

ПОЧВЫ И ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА

Научный журнал

2021

Том 4. Выпуск 4

Свидетельство о регистрации: ЭЛ № ФС 77 - 72325 — сетевое издание от 14 февраля 2018 г.

Учредитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт почвоведения и агрохимии Сибирского отделения Российской академии наук

Адрес издателя и редакции: 630090, Россия, Новосибирская область, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева 8/2, тел.: +7(383) 363-90-35, ИПА СО РАН, e-mail: redactor@soils-journal.ru, сайт: <https://www.soils-journal.ru>

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор

Якименко Владимир Николаевич – доктор биологических наук, зав. лабораторией агрохимии, ФГБУН Институт почвоведения и агрохимии СО РАН

Заместители главного редактора

Дергачева Мария Ивановна – доктор биологических наук, главный научный сотрудник лаборатории биогеоценологии, ФГБУН Институт почвоведения и агрохимии СО РАН (Новосибирск, Россия)

Соколов Денис Александрович – доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории рекультивации почв, ФГБУН Институт почвоведения и агрохимии СО РАН (Новосибирск, Россия)

Члены редколлегии

Андроханов Владимир Алексеевич – доктор биологических наук, ВРИО директора, ФГБУН Институт почвоведения и агрохимии СО РАН (Новосибирск, Россия)

Абакумов Евгений Васильевич – профессор РАН, доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной экологии, ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет

Бойко Василий Сергеевич – доктор сельскохозяйственных наук, доцент, заместитель директора по научной работе, ФГБНУ Омский аграрный научный центр (Омск, Россия)

Будажанов Лубсан-Зонды Владимирович – член-корреспондент РАН, доктор биологических наук, профессор, директор, ФГБНУ Бурятский НИИ сельского хозяйства (Улан-Удэ, Россия)

Гамзиков Геннадий Павлович – академик РАН, доктор биологических наук, профессор, ФГБОУ ВО Новосибирский государственный аграрный университет (Новосибирск, Россия)

Гольева Александра Амуриевна – доктор географических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт географии РАН (Москва, Россия)

Кулижский Сергей Павлович – доктор биологических наук, профессор, проректор по социальным вопросам, ФГБОУ ВО Национальный Исследовательский Томский государственный университет (Томск, Россия)

Колесников Сергей Ильич – доктор сельскохозяйственных наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и природопользования, ФГБОУ ВО Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Россия)

Пузанов Александр Васильевич – доктор биологических наук, профессор, директор, ФГБУН Институт водных и экологических проблем СО РАН (Барнаул, Россия)

Рожков Вячеслав Александрович – член-корреспондент РАН, доктор сельскохозяйственных наук, профессор, главный научный сотрудник, ФГБУН Почвенный институт им.В.В. Докучаева (Москва, Россия)

Седов Сергей Николаевич – кандидат биологических наук, профессор, Институт геологии Национального автономного университета Мексики (Мехико, Мексика)

Сиромля Татьяна Ивановна – доктор биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории биогеохимии почв, ФГБУН Институт почвоведения и агрохимии СО РАН (Новосибирск, Россия)

Сысо Александр Иванович – доктор биологических наук, заместитель директора по науке, ФГБУН Институт почвоведения и агрохимии СО РАН (Новосибирск, Россия)

Убугунов Леонид Лазаревич – доктор биологических наук, профессор, директор, ФГБУН Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН (Улан-Удэ, Россия)

Чевычелов Александр Павлович – доктор биологических наук, заведующий лабораторией генезиса почв и радиоэкологии, ФГБУН Институт биологических проблем криолитозоны СО РАН (Якутск, Россия)

Танасиенко Анатолий Алексеевич – доктор биологических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории почвенно-физических процессов, ФГБУН Институт почвоведения и агрохимии СО РАН (Новосибирск, Россия)

Шарков Иван Николаевич – доктор биологических наук, доцент, руководитель Сибирского НИИ земледелия и химизации СФНЦА РАН (Новосибирск, Россия)

Шпедт Александр Артурович – доктор сельскохозяйственных наук, доцент, директор, ФИЦ Красноярский научный центр СО РАН (Красноярск, Россия)

Якутин Михаил Владимирович – доктор биологических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории биогеоценологии, ФГБУН Институт почвоведения и агрохимии СО РАН (Новосибирск, Россия)

Содержание

Дергачева М.И.

От редакции

e164

Органическое вещество почв

Лодыгин Е.Д., Василевич Р.С.

Молекулярно-массовое распределение гуминовых и фульвокислот таёжных почв

e160

Поляков В.И., Абакумов Е.В.

Особенности гумусообразования в почвах дельты реки Лены

e163

Бажина Н.Л., Дергачева М.И.

Флуоресцентные свойства гуминовых кислот почв разных условий формирования

e167

Ефремова Т.Т., Ефремов С.П.

Гумусовые вещества болотных экосистем таежной зоны Западной Сибири

e159

Алексеева Т.В.

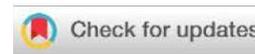
Прочносвязанное органическое вещество почв: характеристика и судьба в диагенезе

e161

Дергачева М.И.

Традиции и новаторство в Учении о гумусе почв

e172



ОТ РЕДАКЦИИ

В настоящем номере журнала «Почвы и окружающая среда» представлены статьи, посвященные разным аспектам Учения о гумусе почв. В них сочетаются традиционные, наиболее распространенные на данный период понятия и методические подходы, используемые в этой области знаний, с новыми методами изучения гумусовых веществ, позволившими представить ценную информацию, и ряд вытекающих из нее новых выводов, так или иначе касающихся проблемы поведения почв в меняющейся естественным или антропогенным путем природной обстановке: вопросам стабильности, устойчивости и изменчивости почв, возможностям использования гумусовых веществ в качестве индикаторов и/или маркеров состояния природной среды не только в современный период, но и в геологически соизмеримые отрезки времени.

В научном сообществе химиков и почвоведов, изучающих гумусовые вещества и использующих их при решении широкого круга проблем, касающихся состояния, поведения и устойчивости их в меняющейся среде, в настоящее время вновь, как это было не однажды на протяжении почти 250-летней истории Учения о гумусе почв, обострилось противостояние двух основных точек зрения на само существование гумусовых веществ, одна из которых признает наличие в разных средах (почвах, палеопочвах, торфах, сапропелях, углях, водах) специфических, не имеющих аналогов среди природных соединений по составу, структуре и свойствам, сенсорных по отношению к природной среде, но при этом относительно наиболее устойчивых во времени природных веществ, другая – отрицает их существование как самостоятельного класса природных веществ, считая их смесью продуктов разложения растительных и микробных остатков.

Это противостояние привело даже к тому, что часть журналов просит (или запрещает) авторов не употреблять термин «гумус» и не использовать некоторые широко распространенные, дающие ценную информацию (особенно при решении прикладных задач) методы изучения этого почвенного компонента, позволяющие получать большие и разнообразные статистически достоверные массивы данных, дающих возможность использовать монофакторные ряды, необходимость анализа которых ощущается при исследовании сложных природных систем, в том числе почв. Вместо того, чтобы как можно чаще печатать обзоры, содержащие разные точки зрения и дискуссионные статьи, попытаться оценить имеющиеся и получаемые вновь материалы изучения гумусовой составляющей почв с разных методологических позиций, убедиться, что любые подходы, методы и методики дают ценную информацию для размышлений, поиска новых путей исследований гумусовой составляющей почв и возможностей сравнения полученной информации для выявления закономерностей поведения ее в меняющейся естественным и антропогенным путями природной обстановке, а также применения наиболее ценной из получаемой информации при решении стоящих перед научным сообществом разных конкретных задач, связанных с сохранением устойчивости биосферы, многие рецензенты и редакторы идут по пути отторжения лежащих за пределами их понимания точек зрения и запрета их опубликования. История развития науки знает, к чему приводят запреты на ту или иную точку зрения, отказы в публикациях, игнорирование мнений, не лежащих в привычные рамки представлений той или иной проблемы. Поэтому в настоящем номере журнала соседствуют статьи, содержащие разные точки зрения на устойчивость, стабильность и поведение гумусовой составляющей почв, торфов и болотных вод, использующих как традиционные, широко распространенные, так и новые, пока еще не имеющие широкого распространения методы. Одна из статей содержит также анализ разных методологических подходов к получению и интерпретации материалов изучения гумусовой составляющей почв, анализирует сочетание традиций и новаторства в истории становления и развития Учения о гумусе, предлагает выделить в этом Учении два направления: химическое и экологическое, каждое из которых имеет свои задачи, пути и специфические подходы к их реализации. Такое выделение двух разделов в Учении о гумусе почв позволяет более четко определить рамки применимости имеющихся и широко распространенных (традиционных) подходов и методов, а также направленность поиска и опробования новых приемов и методов к решению накопившихся в Учении о гумусе почв проблем.

Среди вопросов, решаемых в рамках каждого из разделов Учения о гумусе почв, наиболее острыми и требующими как можно более быстрых однозначных ответов, вновь стоят, с одной стороны, вопросы о доказательствах реального существования гумусовых веществ в разных

природных средах в качестве самостоятельного класса природных углеродистых соединений, а также о механизмах их формирования, с другой – вопросы, связанные с причинами, включающими эти механизмы, а также обуславливающие выполнение гумусовыми веществами широкого круга разного уровня функций, направленных на поддержания устойчивого функционирования биосферы. Первые из обозначенных вопросов представляют особый интерес для исследований в рамках химического направления Учения о гумусе, поскольку гумусовые вещества не укладываются в привычные рамки традиционных химических наук и требуют нетрадиционных подходов к изучению механизмов их образования. Вторые, представляющие предмет исследований в рамках экологического направления, пока еще слабо разработаны, поскольку для изучения сложных природных систем и решения обозначенных задач нужны очень большие базы данных, содержащие сведения как о составе, структуре и свойствах гумусовых веществ, так и информация о локальных условиях формирования и функционирования каждого из объектов, из которых эти вещества были выделены. Только наличие таких баз данных, содержащих полноценные сведения о составе и свойствах гумусовых веществ почв разных условий формирования, разного возраста, сохранности, хозяйственного использования, позволяющих проводить подбор монофакторных рядов и выявлять роль каждого из параметров природной среды в механизмах их формирования, позволят приблизить решение многих вопросов, которые до сих пор остаются дискуссионными.

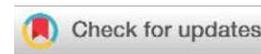
Очень многие несоответствия в получении и понимании информации о составе, структуре и свойствах гумусовых веществ и условий их формирования не позволяют выработать единую точку зрения на механизмы их формирования. Большие трудности в понимании результатов исследований разных авторов вызывают также разногласия в используемых ими понятийных объемах таких терминов, как «гумус», «гумусовые вещества», «гуминовые кислоты», и, особенно, «органическое вещество» почв. Термин «органическое вещество», к сожалению, является полисемантическим, что затрудняет его использование.

Редакция журнала надеется, что дискуссионность, в той или иной мере присутствующая в представленных статьях, повысит интерес читателей к проблемам, связанным с развитием Учения о гумусе почв. Однако следует акцентировать внимание читателей на том, что любые утверждения, сделанные при интерпретации материалов и формулировании выводов, принадлежат исключительно авторам и не всегда совпадают с мнением редакции и рецензентов, к которым была обращена просьба оценить работу с точки зрения возможности ее опубликования, независимо от полного разделения или неприятия взглядов авторов.

М.И. Дергачева,
зам. главного редактора



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



МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ ТАЁЖНЫХ ПОЧВ

© 2021 Е. Д. Лодыгин , Р. С. Василевич 

Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, г. Сыктывкар, 167982, Россия.
E-mail: lodigin@ib.komisc.ru

Цель исследования: выявить влияние гидроморфизма и сельскохозяйственного использования на молекулярно-массовое распределение (ММР) препаратов гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот (ФК), выделенных из почв Европейского северо-востока России. Оценить влияния кислотности среды на ММР ФК.

Место и время проведения. Исследования проведены на территории средней тайги (Максимовский стационар Института биологии ФИЦ КНЦ УрО РАН, расположенный в 8 км к западу от г. Сыктывкар и поле Сыктывкарского совхоза, в 5 км к юго-западу от г. Сыктывкар, на водоразделе рр. Сысола и Важел-ю) и северной тайги (в 3 км к западу от пст. Троицко-Печорск). Объектами исследования послужили гумусовые вещества, выделенные из типичной подзолистой (*Eutric Albic Retisol (Loamic)*), глееподзолистой (*Eutric Albic Stagnic Retisol (Loamic)*), торфянисто-подзолистой поверхностно-оглеенной (*Eutric Albic Stagnic Histic Retisol (Loamic)*) пахотной подзолистой (*arable Eutric Albic Retisol (Loamic)*) почв. Период отбора почв – с 1 по 30 августа 2014 года.

Методы. Количественный анализ ММР препаратов ГК и ФК выполнен с помощью жидкостной эксклюзионной хроматографии (гель-хроматографии) на гелях сефадекс G-25 и G-100 с непрерывной автоматической регистрацией оптической плотности элюата ($\lambda = 280$ нм) в проточной кварцевой кювете, колонка K 9460 см (Pharmacia, Швеция). В качестве элюента использовали дистиллированную воду, 0,05 М раствор NaOH и Tris-HCl-буфер с pH = 8,2.

Основные результаты. Проведены исследования ММР препаратов ГВ. Установлено, что ГК содержат три фракции с разной молекулярной массой: ≥ 150 kDa, 73–80 kDa и 13–23 kDa; ФК – две фракции: ≥ 5 kDa, 1–2 kDa. Невысокая молекулярная масса ФК, в совокупности с более высоким количеством кислородсодержащих функциональных групп, способствует их лучшей растворимости и миграционной способности в почвах. ГК автоморфных почв характеризуются высоким содержанием низкомолекулярных фракций, а доля высокомолекулярной фракции в ГК подстилки в 1,5–2,0 раза выше, чем в ГК подзолистого горизонта, что, возможно, обусловлено миграцией низкомолекулярной фракции вниз по профилю. Высокая доля кислой низкомолекулярной фракции в подзолистом горизонте способствует разложению почвенных минералов и их вымыванию в иллювиальный горизонт. Оценено влияние сельскохозяйственного использования почв на фракционный состав гумусовых соединений. Отмечено резкое увеличение доли высокомолекулярной фракции в препаратах ГК пахотной подзолистой почвы – в 2–4 раза по сравнению с ГК целинных подзолистых почв, что обусловлено окультуренностью пахотного горизонта, природой поступающих растительных остатков и повышенной микробиологической активностью освоенных почв. Изучено влияние кислотности среды на характер хроматограмм препаратов ФК, выделенных из основных типов почв Республики Коми. Показано, что в области высоких значений pH элюента (9–13) отсутствие фракционирования связано с ассоциацией ФК, изменением их конформации и эффектом “сверх-эксклюзии”. Элюирование дистиллированной водой (pH=6,5) позволяет проводить разделение ФК на две фракции с молекулярными массами ≥ 5 kDa и 1–2 kDa.

Ключевые слова: гуминовые кислоты; фульвокислоты; полидисперстность; эксклюзионная хроматография; подзолистые, болотно-подзолистые, пахотные почвы

Цитирование: Лодыгин Е.Д., Василевич Р.С. Молекулярно-массовое распределение гуминовых и фульвокислот таёжных почв // Почвы и окружающая среда. 2021. Том 4. № 4. e160. doi: [10.31251/pos.v4i4.160](https://doi.org/10.31251/pos.v4i4.160)

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших компонентов почв, влияющих на биологические, физические, физико-химические свойства и, в целом, на плодородие почв, является органическое вещество, глубокое и всестороннее изучение которого представляет собой важную задачу в теоретическом и практическом почвоведении (Орлов, 1996; Dergacheva et al., 2016). Гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК) представляют собой полидисперсные смеси сложных по структуре

высокомолекулярных веществ, поэтому их фракционирование является одной из главных проблем химии гумуса (Perminova et al., 2005; Безносиков, Лодыгин, 2010). Изучение фракционного состава ГК и ФК необходимо для определения их роли в процессах почвообразования, в частности, для раскрытия механизмов взаимодействия гумусовых веществ (ГВ) с минеральными соединениями и регулирования агрегатного состава почв (Garcia et al., 2006; Olaetxea et al., 2018; Olk et al., 2019). Кроме того, в последние годы в научном сообществе активно обсуждаются основные концепции молекулярной организации ГВ. Ведутся дискуссии между сторонниками макромолекулярной теории строения ГВ, которые рассматривают их как полимеры (Schulten, Schnitzer, 1993), и супрамолекулярной теории, которая рассматривает ГВ как ассоциаты самоорганизующихся гетерогенных низкомолекулярных соединений (Piccolo, 2001; Piccolo et al., 2019). Во всех этих исследованиях особое внимание уделяется мягким приемам анализа гуминового материала, к которому относится метод гель-хроматографии (Трубецкой, Трубецкая, 2011; Lee, Nur, 2017; Василевич и др., 2019).

Гель-хроматография является эффективным методом разделения, очистки и анализа высокомолекулярных природных и синтетических соединений. Этот метод отличается простотой технических приемов и оборудования, мягкими условиями разделения, поэтому гель-хроматография за последние десятилетия получила широкое распространение в медицине, биологии, биохимии и почвоведении (Saiz-Jiminez et al., 2006; Trubetskoj et al., 2010). С ее помощью разделяют и исследуют самые различные объекты: животные и растительные белки, углеводы, нуклеиновые кислоты и их компоненты, ферменты и др. Гель-хроматография в последнее время находит все большее применение при исследовании органического вещества почвы, в том числе его «неспецифических» (почвенные углеводы, липиды, аминокислоты, нуклеиновые кислоты, пигменты и пр.) и «специфических» компонентов: гуминовых и фульвокислот (Першина и др., 1989; Lodygin, Vasilevich, 2020).

Цель работы – выявить влияние гидроморфизма и сельскохозяйственного использования почв на молекулярно-массовое распределение (ММР) препаратов ГК и ФК, выделенных из почв Европейского северо-востока России. Оценить влияния кислотности среды на ММР ФК.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования гумусовых веществ проведены на типичной подзолистой (Eutric Albic Retisol (Loamic)), глееподзолистой (Eutric Albic Stagnic Retisol (Loamic)), торфянисто-подзолистой поверхностно-оглеенной (Eutric Albic Stagnic Histic Retisol (Loamic)) и пахотной подзолистой (arable Eutric Albic Retisol (Loamic)) почвах.

Разрезы типичной подзолистой и торфянисто-подзолистой поверхностно-оглеенной почв заложены в подзоне средней тайги на территории Максимовского стационара Института биологии ФИЦ КНЦ УрО РАН в 8 км к западу от г. Сыктывкара. Разрез типичной подзолистой почвы был заложен на вершине водораздела с абсолютной высотой 170 м над уровнем моря, на гребне микроповышения высотой около 1,5 м. Березово-еловый лес чернично-зеленомошный, много валежника. Разрез торфянисто-подзолистой поверхностно-оглеенной почвы заложен в 74 м от разреза подзолистой почвы в микролощине между низкими плоскими повышениями. Абсолютная высота над уровнем моря около 160 м. Березово-еловый долгомошно-сфагновый лес.

Участок глееподзолистой почвы заложен в подзоне северной тайги на вершине плоского межручейного увала в 3 км к западу от пст. Троицко-Печорск. Абсолютная высота над уровнем моря около 140 м. Ельник чернично-зеленомошный, в напочвенном покрове черника миртолистная (*Vaccinium myrtillus L.*), зеленые мхи.

Разрез пахотной подзолистой почвы расположен в подзоне средней тайги, на полях бывшего Сыктывкарского совхоза, в 5 км к юго-западу от г. Сыктывкара, на водоразделе рек Важел-ю и Сысола. Абсолютная высота над уровнем моря 145. Рельеф равнинный, с небольшими холмами. Срок сельскохозяйственного использования около 40 лет. Участок осушен крытой дренажной системой, засеян горохово-овсяной смесью.

Морфологическое описание и физико-химические свойства исследованных почв опубликованы ранее (Лодыгин, Безносиков, 2003; Lodygin, Shamrikova, 2021).

Препараты ГК и ФК выделены по методике М.М. Кононовой и Н.П. Бельчиковой (1961). Гель-хроматографирование препаратов ГК и ФК проводили на гелях сефадекс G-25 и G-100 с непрерывной автоматической регистрацией оптической плотности элюата ($\lambda = 280$ нм) в проточной кварцевой кювете, колонка К 9Ч60 см (Pharmacia, Швеция), объем аликвоты растворов ФК

и ГК 200 мкл, чувствительность фотометра ABS = 0,05, скорость элюирования 3 см³/ч, скорость диаграммной ленты самописца 1 см/ч. В качестве элюента использовали дистиллированную воду, 0,05 М раствор NaOH и Tris-HCl-буфер с pH = 8,2 (Досон и др., 1991). Определение рабочей области гелей проводили с использованием растворов голубого декстрана и бихромата аммония с концентрацией 1 мг/см³, градуировку колонки проводили по глобулярным белкам.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При оценке влияния кислотности среды на ММР гумусовых кислот установлено, что хроматограммы ФК разных типов почв в дистиллированной воде и 0,05 М растворе NaOH имеют разную форму: для щелочной среды, как правило, на хроматограммах присутствует один достаточно узкий ярко выраженный пик, а в случае дистиллированной воды хроматограммы размыты в пределах всей рабочей области геля и на них слабо обозначены два пика (рис. 1). Положения единственного пика на хроматограммах для щелочного и первого пика для нейтрального элюентов практически совпадают и близки к объему выхода голубого декстрана, а второй – смещен в область больших объемов элюата.

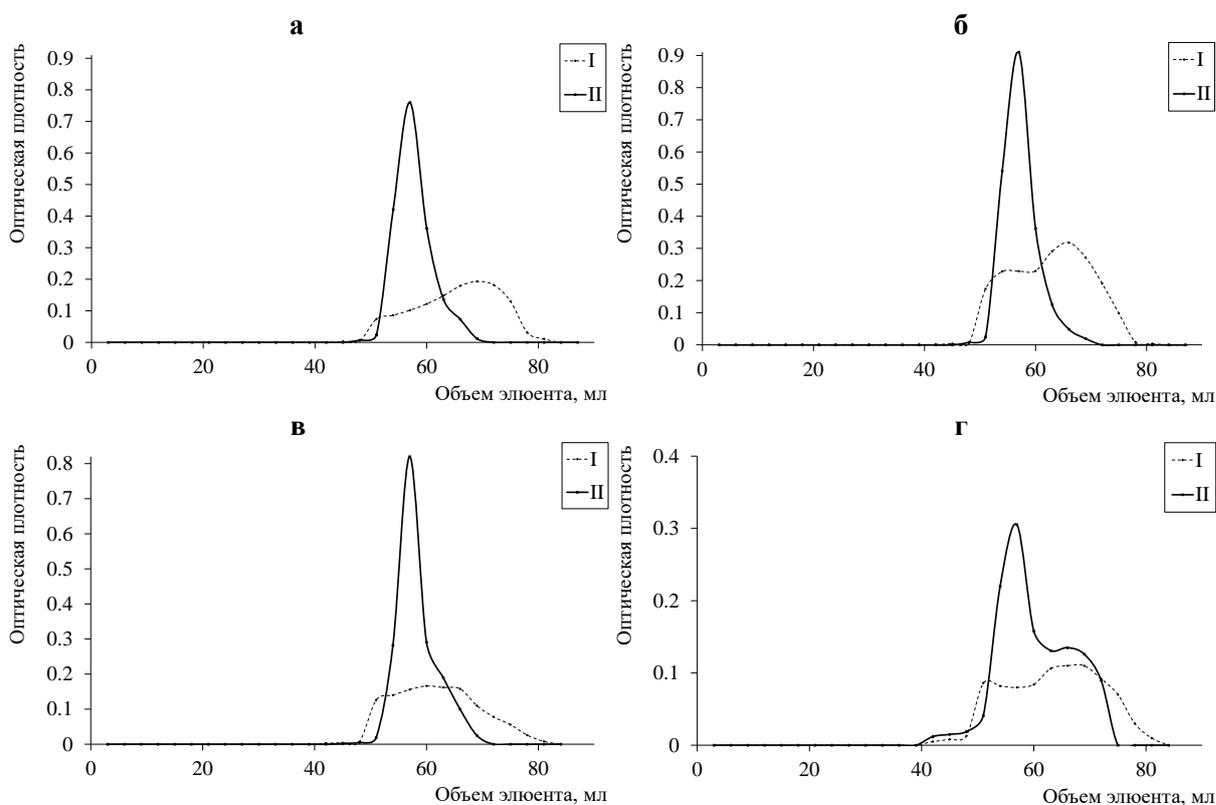


Рисунок 1. Гель-хроматограммы препаратов ФК типичной подзолистой (**а** – гор. А₀, **б** – А₂) и глееподзолистой (**в** – гор. А₀, **г** – А₂g) почв на геле сефадекс G-25. Элюенты: I – H₂O, II – 0,05 М NaOH.

Аналогичные тенденции для хроматограмм фульвокислот природных вод были обнаружены и другими исследователями (Першина и др., 1989). При гель-хроматографическом фракционировании, основанном на различии в размерах молекул, наблюдаемые формы хроматограмм для одних и тех же препаратов ФК могут быть интерпретированы с точки зрения различного характера существования ФК при различных значениях pH. Рост высокомолекулярного максимума по мере смещения pH элюента в щелочную область авторы объясняют ассоциацией ФК, приводящей к уменьшению времени их удерживания (Сироткина и др., 1974; Варшал и др., 1975). Этот же эффект может быть обусловлен и изменением конформации молекул ФК при различных pH: до достижения pK_a карбоксильных групп ФК 4,3–4,7 их молекулы в растворе имеют форму статистических клубков, которая изменяется по мере увеличения pH вследствие электростатического отталкивания ионизированных карбоксильных групп, приводя к увеличению линейных размеров молекул (Лодыгин, Шамрикова, 2021). Кроме того, в области высоких значений pH (9–13) на форму хроматограмм помимо конформационных процессов может оказывать влияние эффект «сверх-эксклюзии», так как сефадекс приобретает

частичный отрицательный заряд, при этом высокозаряженные полианионы ФК «выталкиваются» матрицей геля, снижая их время удерживания.

Таким образом, можно сделать заключение о возможности использования полученных гель-хроматограмм для установления ММР в препаратах фульвокислот. В случае щелочного элюента, использование геля G-25 неэффективно: препараты фульвокислот не фракционируются (монодисперсность препаратов ФК маловероятна в силу их природы) и выходят одним узким пиком, смещенным в высокомолекулярную область, что может быть связано как с эффектом «сверх-эксклюзии», так и с ассоциацией ФК, а также и с увеличением их линейных размеров, что приводит к кажущемуся увеличению молекулярных масс ФК. Если принять последний фактор, то в этих условиях можно добиться фракционирования ФК, используя гель другой марки, например, G-50 или G-75. В среде близкой к нейтральной молекулы ФК слабо ассоциированы и имеют одинаковую форму статистических клубков, размеры которых зависят от молекулярной массы, отсутствует их специфическая сорбция на поверхности матрицы геля за счет образования водородных связей и эффект «сверх-эксклюзии». Подобные условия существования ФК в растворе являются наиболее приемлемыми для определения ММР методом гель-хроматографирования. Использование дистиллированной воды в качестве элюента дало возможность получить слабо выраженные признаки частичного разделения ФК на геле G-25 на две фракции, что позволило в первом приближении сравнить качественный и количественный состав препаратов ФК подзолистых и глееподзолистых почв.

В качестве критерия вклада фракций в ММР принимали процентное соотношение площадей под участками кривой элюирования, соответствующих различным фракциям. Поскольку на полученных нами хроматограммах полного фракционирования ФК нет, то проводили разделение пиков двух фракций I и II. Правое плечо первого пика в области V_0 (фракция I) изображали как симметричное отражение левого плеча относительно вертикали, проходящей через его максимум. Левое плечо второго пика (фракция II) получали как разность между оптической плотностью элюата и оптической плотностью правого плеча первой фракции при одинаковых объемах элюата. Положение максимума первого пика на всех хроматограммах близко к объему выхода голубого декстрана, поэтому средняя молекулярная масса первой фракций ФК более 5 kDa. Результаты ММР для препаратов ФК подзолистых и глееподзолистых почв показывают, что содержание низкомолекулярной фракции во всех препаратах ФК в 2,5–3 раза выше, чем высокомолекулярной (табл. 1).

Таблица 1

Средние молекулярные массы препаратов фульвокислот и их содержание (G-25, элюент – дистиллированная вода)

Горизонт, (глубина, см)	Фракция I		Фракция II	
	M, kDa	Массовая доля, %	M, kDa	Массовая доля, %
Типичная подзолистая				
A ₀ (0–5)	> 5	23,2	1,2	76,8
A ₂ (5–10)	> 5	30,4	1,6	69,6
Глееподзолистая				
A ₀ (0–5)	> 5	36,0	2,2	64,0
A _{2g} (5–10)	> 5	28,0	1,6	72,0

Сравнение ММР препаратов ФК, выделенных из глееподзолистой почвы показало, что доля низкомолекулярной фракции ФК равномерно увеличивается вниз по профилю. В органогенных горизонтах за счет деятельности микроорганизмов происходит деструкция растительных остатков с последующим образованием гуминовых веществ, из которых легкорастворимые в воде низкомолекулярные фракции ФК мигрируют вниз по профилю почвы, что приводит, соответственно, к увеличению их относительного содержания в подзолистом горизонте по сравнению с высокомолекулярной фракцией ФК. По профилю типичной подзолистой почвы содержание низкомолекулярной фракции ФК уменьшается, что, по-видимому, связано с относительным ослаблением массообмена между горизонтами вследствие меньшего увлажнения. Сопоставление ММР ФК типичной подзолистой и глееподзолистой почв показывает, что в подстилочном горизонте A₀ типичной подзолистой почвы доля низкомолекулярной фракции

несколько выше, чем в глееподзолистой почве, а в нижележащем подзолистом горизонте относительное содержание фракций практически совпадает. Данный факт может быть объяснен спецификой растительного опада, гидротермическими и микробиологическими особенностями формирования фульвокислот в исследуемых почвах.

Для выявления особенностей ММР препаратов ГК из верхних генетических горизонтов подзолистых, торфянисто-подзолистых поверхностно-оглеенных и пахотных подзолистых почв были выделены препараты ГК и сняты их хроматограммы на геле G-100 (рис. 2).

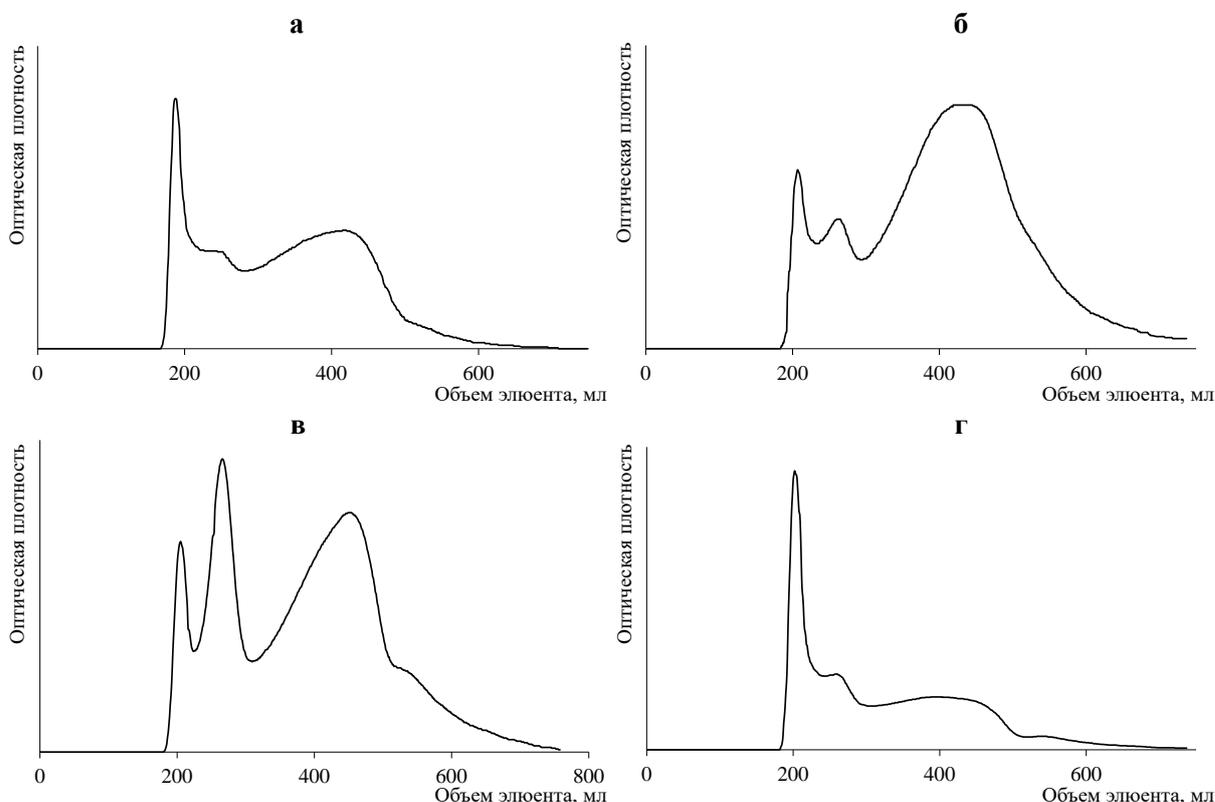


Рисунок 2. Гель-хроматограммы препаратов ГК из типичной подзолистой (**а** – гор. A_0 , **б** – A_2), торфянисто-подзолисто-глеевой (**в** – гор. A_{2hg}) и пахотной подзолистой (**г** – $A_{пах}$) почвы на геле сефадекс G-100. Элюент – Tris-HCl-буфер

Гель-хроматограммы ГК из горизонтов A_0 и A_2 типичной подзолистой почвы имеют три максимума, соответствующие трем фракциям ГК. Положения пиков практически совпадают, а их площади разные, что свидетельствует не только о равенстве средних молекулярных масс соответствующих фракций, но и об их различном относительном содержании в исследуемых образцах (табл. 2). Для гуминовых кислот из обоих горизонтов (A_0 и A_2) типичной подзолистой почвы характерно высокое содержание (60–70%) низкомолекулярной фракции ГК с молекулярными массами 16–17 kDa, доли средних фракций (80 kDa) практически совпадают (16–17%), а доля высокомолекулярных фракций (> 150 kDa) в верхнем горизонте A_0 в 1,5–2 раза выше, чем в горизонте A_2 . На наш взгляд, различие объясняется тем, что в ГК подстилочного горизонта A_0 относительно велика доля прогуминовых кислот. ГК из торфянисто-подзолистой поверхностно-оглеенной почвы отличаются от ГК подзолистой почвы относительно высоким содержанием фракции с молекулярной массой 73 kDa, что свидетельствует о низкой биологической активности гидроморфных болотно-подзолистых почв, по сравнению с автоморфными подзолистыми. Это приводит к накоплению средней фракции ГК, представленной слабогумифицированными соединениями.

При сравнении данных о ММР препаратов ГК из целинных и пахотных подзолистых почв, следует отметить резкое увеличение доли высокомолекулярной фракции ГК в пахотной почве – в 2–4 раза. Это объясняется тем, что при сельскохозяйственном освоении и использовании резко меняется природа поступающих растительных остатков по сравнению с целинными аналогами, а также вносятся органические удобрения (торфо-навозные компосты), чьи гумусовые вещества обогащены новообразованными ГК, возникающими за счет окисления растительных остатков. Кроме того, освоение почв усиливает микробиологическую активность, что в свою очередь

приводит к усилению процессов гумификации и образованию более зрелых, биотермодинамически устойчивых ГК, имеющих большую молекулярную массу и обеспечивающих плодородие почв.

Таблица 2

Средние молекулярные массы фракций препаратов гуминовых кислот и их относительное содержание (G-100, элюент – Tris-HCl-буфер, pH = 8,2)

Горизонт (глубина, см)	Фракция I		Фракция II		Фракция III	
	М, kDa	Массовая доля, %	М, kDa	Массовая доля, %	М, kDa	Массовая доля, %
Типичная подзолистая						
A ₀ (0–5)	>150	21,3	80,2	15,8	16,7	62,9
A ₂ (5–10)	>150	13,0	80,2	17,4	16,4	69,6
Торфянисто-подзолистая поверхностно-оглеенная						
A _{2hg} (12–20)	>150	9,8	73,2	26,8	13,4	63,4
Пахотная подзолистая						
A _{пах} (0–30)	>150	40,0	78,7	13,5	22,8	46,5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования ММР препаратов ГВ. Установлено, что ГК содержат три фракции с разной молекулярной массой: ≥ 150 kDa, 73–80 kDa и 13–23 kDa; ФК – две фракции: ≥ 5 kDa, 1–2 kDa. Невысокая молекулярная масса ФК, в совокупности с большим количеством кислородсодержащих функциональных групп, способствует их лучшей растворимости и миграционной способности в почвах. ГК автоморфных почв характеризуются высоким содержанием низкомолекулярных фракций, а доля высокомолекулярной фракции в ГК подстилки в 1,5–2,0 раза выше, чем в ГК подзолистого горизонта, что, возможно, обусловлено миграцией низкомолекулярной фракции вниз по профилю. Высокая доля кислой низкомолекулярной фракции в подзолистом горизонте способствует разложению почвенных минералов и их вымыванию в иллювиальный горизонт.

Оценено влияние сельскохозяйственного использования почв на фракционный состав гумусовых соединений. Отмечено резкое увеличение доли высокомолекулярной фракции в препаратах ГК пахотной подзолистой почвы – в 2–4 раза по сравнению с ГК целинных подзолистых почв, что обусловлено окультуренностью пахотного горизонта, природой поступающих растительных остатков и повышенной микробиологической активностью освоенных почв.

Установлено влияние кислотности среды на характер хроматограмм препаратов ФК, выделенных из основных типов почв Республики Коми. Показано, что в области высоких значений pH элюента (9–13) отсутствие фракционирования связано с ассоциацией ФК, изменением их конформации и эффектом “сверх-эксклюзии”. Элюирование дистиллированной водой (pH=6,5) позволяет проводить разделение ФК на две фракции с молекулярными массами ≥ 5 kDa и 1–2 kDa.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (№ Гр. АААА-А17-117122290011-5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д. Высокомолекулярные органические соединения в почвах // *Известия Коми Научного Центра УрО РАН*. 2010. № 1. С. 24–30.
2. Варшал Г.М., Инцирвели Л.Н., Сироткина И.С., Колосов И.В. Об ассоциации фульвокислот в водных растворах // *Геохимия*. 1975. № 10. С. 1581–1585.
3. Василевич Р.С., Вежов К.С., Лодыгин Е.Д. Молекулярно-массовое распределение гуминовых кислот мерзлотных бугристых торфяников Европейского Северо-Востока России // *Известия Томского*

- политехнического университета. *Инжиниринг георесурсов*. 2019. Т. 330. № 8. С. 146–154. doi: [10.18799/24131830/2019/8/2220](https://doi.org/10.18799/24131830/2019/8/2220)
4. Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. *Справочник биохимика*. М.: Мир, 1991. 544 с.
5. Кононова М.М., Бельчикова Н.П. Ускоренные методы определения состава гумуса минеральных почв // *Почвоведение*. 1961. № 10. С. 75–87.
6. Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А. Изучение молекулярной структуры гумусовых кислот подзолистых и болотно-подзолистых почв методом ^{13}C -ЯМР спектроскопии // *Почвоведение*. 2003. № 9. С. 1085–1094.
7. Орлов Д.С. *Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации*. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
8. Першина И.В., Вермул В.М., Поленова Т.В., Иванова Е.К. Исследование ММР и спектральных характеристик ФК природных вод // *Вестник МГУ*. 1989. Т. 30. № 2. С. 176–181.
9. Сироткина И.С., Варшал Г.М., Лурье Ю.Ю., Степанова Н.П. Применение целлюлозных сорбентов и сефадексов в систематическом анализе органических веществ природных вод // *ЖАХ*. 1974. Т. 29. № 8. С. 1626–1633.
10. Трубецкой О.А., Трубецкая О.Е. ^{13}C -ЯМР анализ компонентов гуминовой кислоты чернозема и ее фракций различного молекулярного размера и электрофоретической подвижности // *Почвоведение*. 2011. № 11. С. 311–316.
11. Dergacheva M., Fedeneva I., Bazhina N., Nekrasova O., Zenin V. Shestakovo site of Western Siberia (Russia): Pedogenic features, humic substances and paleoenvironment reconstructions for last 20-25 ka, *Quaternary International*, 2016, Vol. 420, p. 199–207. doi: [10.1016/j.quaint.2015.10.087](https://doi.org/10.1016/j.quaint.2015.10.087)
12. Garcia A.C., Souza L.G.A., Pereira M.G., Castro R.N., Garcia-Mina J.M., Zonta E., Lisboa F.J.G., Barbara R.L.L. Structure-property-function relationship in humic substances to explain the biological activity in plants, *Sci. Rep.*, 2006, Vol. 6, p. 20798. doi: [10.1038/srep20798](https://doi.org/10.1038/srep20798)
13. Lee Y.-K., Hur J. Using two-dimensional correlation size exclusion chromatography (2D-COSEC) to explore the size-dependent heterogeneity of humic substances for copper binding, *Environ. Pollut.*, 2017, Vol. 227, p. 490–497. doi: [10.1016/j.envpol.2017.04.099](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.099)
14. Lodygin E., Shamrikova E. Use of the pK spectroscopy method in the study of protolytic properties of humic substances and other soil polyelectrolytes, *Agronomy*, 2021, Vol. 11, No. 6, Art. No. 1051. doi: [10.3390/agronomy11061051](https://doi.org/10.3390/agronomy11061051)
15. Lodygin E., Vasilevich R. Molecular-mass distribution of humic substances from Arctic soils according to size exclusion chromatography, *Polish Polar Res*, 2020, Vol. 41, No. 4, p. 271–287. doi: [10.24425/ppr.2020.134792](https://doi.org/10.24425/ppr.2020.134792)
16. Olaetxea M., De Hita D., Garcia A., Fuentes M., Baigorri R., Mora V., Garica M., Urrutia O., Erro J., Zamarreño A.M., Barbara R.L., Garcia-Mina J.M. Hypothetical framework integrating the main mechanisms involved in the promoting action of rhizospheric humic substances on plant root- and shoot growth, *Appl. Soil. Eco.*, 2018, Vol. 123, p. 521–537. doi: [10.1016/J.APSSOIL.2017.06.007](https://doi.org/10.1016/J.APSSOIL.2017.06.007)
17. Olk D.C., Bloom P.R., Perdue E.M., McKnight D.M., Chen Y., Farenhorst A., Senesi N., Chin Y.-P., Schmitt-Kopplin P., Hertkorn N., Harir M. Environmental and agricultural relevance of humic fractions extracted by alkali from soils and natural waters, *J. Environ. Qua.*, 2019, Vol. 48, No. 2, p. 217–232. doi: [10.2134/jeq2019.02.0041er](https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0041er)
18. Perminova I.V., Hatfield K. *Remediation chemistry of humic substances: theory and implications for technology*, Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. NATO Science Series (Series IV: Earth and Environmental Series), Vol. 52, Dordrecht: Springer, 2005, p. 30–36. doi: [10.1007/1-4020-3252-8_1](https://doi.org/10.1007/1-4020-3252-8_1)
19. Piccolo A. *The supramolecular structure of humic substances*, *Soil Sci.*, 2001, Vol. 166, No. 11, p. 810–832.
20. Piccolo A., Riccardo S., Savy D., Drosos M., Cozzolino V. *The soil humeome: chemical structure, functions and technological perspectives* Sustainable Agrochemistry. Cham: Springer, 2019. doi: [10.1007/978-3-030-17891-8_7](https://doi.org/10.1007/978-3-030-17891-8_7)
21. Saiz-Jiminez C., Hermosin B., Trubetskaya O.E., Reznikova O.I., Afanas'eva G.V., Trubetskoj O.A. Thermochemolysis of genetically different soil humic acids and their fractions obtained by tandem SEC–PAGE, *Geoderma*, 2006, Vol. 131, No. 1–2, p. 22–32. doi: [10.1016/J.GEODERMA.2005.03.001](https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2005.03.001)
22. Schulten H.R., Schnitzer M. A State of the art structural concept for humic substances, *Naturwissenschaften*, 1993, Vol. 80, No.1, p. 29–30. doi: [10.1007/BF01139754](https://doi.org/10.1007/BF01139754)
23. Trubetskoj O.A., Hatcher P.G., Trubetskaya O.E. ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectroscopy of chernozem soil humic acid fractionated by combined size-exclusion chromatography and electrophoresis, *Chem. Ecol.*, 2010, Vol. 26, No. 4, p. 315–325. doi: [10.1080/02757541003785825](https://doi.org/10.1080/02757541003785825)

Поступила в редакцию 23.12.2021

Принята 27.12.2021

Опубликована 30.12.2021

Сведения об авторах:

Лодыгин Евгений Дмитриевич – доктор биологических наук, доцент, ведущий научный сотрудник отдела почвоведения Института биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар, Россия); lodygin@ib.komisc.ru

Василевич Роман Сергеевич – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник отдела почвоведения Института биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар, Россия); vasilevich.r.s@ib.komisc.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/)

MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION OF HUMUS ACIDS OF TAIGA SOILS

© 2021 E. D. Lodygin , R. S. Vasilevich 

Institute of Biology, Komi Science Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 28, Kommunisticheskaya st., Syktyvkar, Russia. E-mail: lodygin@ib.komisc.ru

Purpose of the study: *to reveal the influence of hydromorphism and agricultural use on the molecular-mass distribution (MMD) of humic (HAs) and fulvic acids (FAs) isolated from the soils of the European northeast of Russia. To assess the influence of the acidity of the medium on the MWD of FAs.*

Place and time of the event. *The studies were carried out on the territory of the middle taiga (Maksimovsky station of the Institute of Biology of the Federal Research Center of the KSC UB RAS, located 8 km west of the city of Syktyvkar and the field of the Syktyvkar state farm, 5 km south-west of Syktyvkar, on the watershed of the Sysola and Vazhel-yu rivers) and northern taiga (3 km west of the Troitsko-Pechorsk station). The objects of the study were humic substances isolated from typical podzolic (Eutric Albic Retisol (Loamic)), gleypodzolic (Eutric Albic Stagnic Retisol (Loamic)), peaty-podzolic surface-gleyed (Eutric Albic Stagnic Histic Retisol (Loamic Eutric Albic Retisol (Loamic)) soils. The soil sampling period is from 1 to 30 August 2014.*

Methodology. *Quantitative analysis of the MMD of HA and FA preparations was performed using liquid size exclusion chromatography (gel chromatography) on Sephadex G-25 and G-100 gels with continuous automatic registration of the optical density of the eluate ($\lambda = 280$ nm) in a quartz flow cell, K 9 × 60 cm column (Pharmacia, Sweden). Distilled water, 0.05 M NaOH solution, and Tris-HCl buffer with pH = 8.2 were used as the eluent.*

Main results. *Studies of the MMD of humic substances have been carried out. It was found that HAs contain three fractions with different molecular weights: ≥ 150 kDa, 73–80 kDa, and 13–23 kDa; FAs – two fractions: ≥ 5 kDa, 1–2 kDa. The low molecular weight of FAs, together with a large amount of oxygen-containing functional groups, contributes to their better solubility and migration ability in soils. The HAs of automorphic soils are characterized by a high content of low molecular weight fractions, and the proportion of the high molecular weight fraction in the HAs of the litter is 1.5–2.0 times higher than in the HAs of the podzolic horizon, which may be due to the migration of the low molecular weight fraction down the profile. The high proportion of the acidic low molecular weight fraction in the podzolic horizon promotes the decomposition of soil minerals and their leaching into the illuvial horizon. The influence of agricultural use of soils on the fractional composition of humic compounds is estimated. A sharp increase in the share of the high molecular weight fraction in the preparations of HAs of arable podzolic soil by 2–4 times compared with the HAs of virgin podzolic soils was noted, which is due to the cultivation of the arable horizon, the nature of the incoming plant residues and the increased microbiological activity of the developed soils. The effect of acidity of the medium on the character of chromatograms of FA preparations isolated from the main types of soils of the Komi Republic was studied. It has been shown that in the region of high pH values of the eluent 9–13, the absence of fractionation is associated with the association of FAs, a change in their conformation, and the effect of “over-exclusion”. Elution with distilled water (pH = 6.5) allows the separation of FAs into two fractions with molecular weights ≥ 5 kDa and 1–2 kDa.*

Key words: *humic acids; fulvic acids; polydispersity; size exclusion chromatography; podzolic; bog-podzolic; arable soil*

How to cite: *Lodygin E.D., Vasilevich R.S. Molecular-mass distribution of humus acids of taiga soils // The Journal of Soils and Environment. 2021. 4(4). e160. doi: [10.31251/pos.v4i4.160](https://doi.org/10.31251/pos.v4i4.160) (in Russian with English abstract).*

REFERENCES

1. Beznosikov V.A., Lodygin E.D. High-molecular organic compounds in soils, *News of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*, 2010, No. 1, p. 24–30. (in Russian)
2. Varshal G.M., Intskirveli L.N., Sirotkina I.S., Kolosov I.V. Association of fulvic acids in aqueous solutions, *Geochemistry*, 1975, No. 10, p. 1581–1585. (in Russian)
3. Vasilevich R.S., Vezhov K.S., Lodygin E.D. Molecular-mass distribution of humic acids of permafrost peat mounds from the European North–East of Russia, *Bull. Tomsk Polytech. Univ. Geo Assets Eng.*, 2019, Vol. 330, No. 8, p. 146–154. doi: [10.18799/24131830/2019/8/2220](https://doi.org/10.18799/24131830/2019/8/2220)
4. Dawson R., Elliot D., Elliot W., Jones K. *Biochemist's Handbook*. Moscow: Mir Publ., 1991, 544 p. (in Russian)
5. Kononova M.M., Belchikova N.P. Accelerated methods for determining the composition of humus in mineral soils, *Eurasian Soil Sci.*, 1961, No. 10, p. 75–87. (in Russian)
6. Lodygin E.D., Beznosikov V.A. The ¹³C NMR study of the molecular structure of humus acids from podzolic and bog-podzolic soils, *Eurasian Soil Sci.*, 2003, Vol. 36, No. 9, p. 967–975.
7. Orlov D.S. *Humic substances of soils and general theory of humification*. London: Taylor & Francis, 1995, 325 p.
8. Pershina I.V., Vermul V.M., Polenova T.V., Ivanova E.K. Investigation of MMD and spectral characteristics of PCs in natural waters, *Moscow State University Bulletin*, 1989, Vol. 30, No. 2, p. 176–181. (in Russian)
9. Sirotkina I.S., Varshal G.M., Lurie Yu.Yu., Stepanova N.P. The use of cellulose sorbents and Sephadexes in the systematic analysis of organic substances in natural waters, *Journal of Analytical Chemistry*, 1974, Vol. 29, No. 8, p. 1626–1633. (in Russian)
10. Trubetskoi O.A., Trubetskaya O.E. ¹³C-NMR analysis of components of chernozem humic acids and their fractions with different molecular sizes and electrophoretic mobilities, *Eurasian Soil Sci.*, 2011, Vol. 44, No. 3, p. 281–285. doi: [10.1134/S1064229311030148](https://doi.org/10.1134/S1064229311030148)
11. Dergacheva M., Fedeneva I., Bazhina N., Nekrasova O., Zenin V. Shestakovo site of Western Siberia (Russia): Pedogenic features, humic substances and paleoenvironment reconstructions for last 20–25 ka, *Quatern. Int.*, 2016, Vol. 420, p. 199–207. doi: [10.1016/j.quaint.2015.10.087](https://doi.org/10.1016/j.quaint.2015.10.087)
12. Garcia A.C., Souza L.G.A., Pereira M.G., Castro R.N., García-Mina J.M., Zonta E., Lisboa F.J.G., Barbara R.L.L. Structure-property-function relationship in humic substances to explain the biological activity in plants, *Sci. Rep.*, 2006, Vol. 6, p. 20798. doi: [10.1038/srep20798](https://doi.org/10.1038/srep20798)
13. Lee Y.-K., Hur J. Using two-dimensional correlation size exclusion chromatography (2D-COSEC) to explore the size-dependent heterogeneity of humic substances for copper binding, *Environ. Pollut.*, 2017, Vol. 227, p. 490–497. doi: [10.1016/j.envpol.2017.04.099](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.099)
14. Lodygin E., Shamrikova E. Use of the pK spectroscopy method in the study of protolytic properties of humic substances and other soil polyelectrolytes, *Agronomy*, 2021, Vol. 11, No. 6, Art. No. 1051. doi: [10.3390/agronomy11061051](https://doi.org/10.3390/agronomy11061051)
15. Lodygin E., Vasilevich R. Molecular-mass distribution of humic substances from Arctic soils according to size exclusion chromatography, *Polish Polar Res*, 2020, Vol. 41, No. 4, p. 271–287. doi: [10.24425/ppr.2020.134792](https://doi.org/10.24425/ppr.2020.134792)
16. Olaetxea M., De Hita D., García A., Fuentes M., Baigorri R., Mora V., Garica M., Urrutia O., Erro J., Zamarréño A.M., Barbara R.L., Garcia-Mina J.M. Hypothetical framework integrating the main mechanisms involved in the promoting action of rhizospheric humic substances on plant root- and shoot growth, *Appl. Soil. Eco.*, 2018, Vol. 123, p. 521–537. doi: [10.1016/J.APSSOIL.2017.06.007](https://doi.org/10.1016/J.APSSOIL.2017.06.007)
17. Olk D.C., Bloom P.R., Perdue E.M., McKnight D.M., Chen Y., Farenhorst A., Senesi N., Chin Y.-P., Schmitt-Kopplin P., Hertkorn N., Harir M. Environmental and agricultural relevance of humic fractions extracted by alkali from soils and natural waters, *J. Environ. Qua.*, 2019, Vol. 48, No. 2, p. 217–232. doi: [10.2134/jeq2019.02.0041er](https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0041er)
18. Perminova I.V., Hatfield K. *Remediation chemistry of humic substances: theory and implications for technology*. Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. NATO Science Series (Series IV: Earth and Environmental Series), Vol. 52. Dordrecht: Springer, 2005, p. 30–36. doi: [10.1007/1-4020-3252-8_1](https://doi.org/10.1007/1-4020-3252-8_1)
19. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances, *Soil Sci.*, 2001, Vol. 166, No.11, p. 810–832.
20. Piccolo A., Riccardo S., Savy D., Drosos M., Cozzolino V. *The soil humeome: chemical structure, functions and technological perspectives* Sustainable Agrochemistry. Cham: Springer, 2019. doi: [10.1007/978-3-030-17891-8_7](https://doi.org/10.1007/978-3-030-17891-8_7)
21. Saiz-Jimenez C., Hermosin B., Trubetskaya O.E., Reznikova O.I., Afanas'eva G.V., Trubetskoy O.A. Thermochemolysis of genetically different soil humic acids and their fractions obtained by tandem SEC–PAGE, *Geoderma*, 2006, Vol. 131, No. 1–2, p. 22–32. doi: [10.1016/J.GEODERMA.2005.03.001](https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2005.03.001)
22. Schulten H.R., Schnitzer M. A State of the art structural concept for humic substances, *Naturwissenschaften*, 1993, Vol. 80, No. 1, p. 29–30. doi: [10.1007/BF01139754](https://doi.org/10.1007/BF01139754)
23. Trubetskoy O.A., Hatcher P.G., Trubetskaya O.E. ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopy of chernozem soil humic acid fractionated by combined size-exclusion chromatography and electrophoresis, *Chem. Ecol.*, 2010, Vol. 26, No. 4, p. 315–325. doi: [10.1080/02757541003785825](https://doi.org/10.1080/02757541003785825)

Received 23 December 2021
Accepted 27 December 2021
Published 30 December 2021

About the author(s):

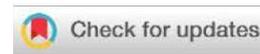
Lodygin Evgeny Dmitrievich – Doctor of Biological Sciences, Associate Professor, Leading Researcher, Department of Soil Science, Institute of Biology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences – a separate subdivision of the Federal Research Center of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Syktyvkar, Russia); lodygin@ib.komisc.ru

Vasilevich Roman Sergeevich – Candidate of Biological Sciences, Senior Researcher, Department of Soil Science, Institute of Biology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences – a separate subdivision of the Federal Research Center of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Syktyvkar, Russia); vasilevich.r.s@ib.komisc.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/)



ОСОБЕННОСТИ ГУМУСООБРАЗОВАНИЯ В ПОЧВАХ ДЕЛЬТЫ РЕКИ ЛЕНЫ

© 2021 В.И. Поляков , Е.В. Абакумов 

Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра прикладной экологии, 16-ая линия ВО, д. 29, Санкт-Петербург, 199178, Россия. E-mail: slavon6985@gmail.com; e_abakumov@mail.ru

Цель исследования: выявить особенности формирования и степени гумификации органических остатков, а также структурно-функциональной организации гумуса в почвах дельты реки Лены.

Место и время проведения. Острова Самойловский и Сардах, дельта реки Лены, Якутия, Россия. Полевые работы проводились в летний полевой сезон 2019 года.

Объекты и методы. Объектами исследования послужили почвы дельты реки Лены: в затопляемой зоне острова Самойловский – стратозем серогумусовый (*Subaquatic Fluvisol (Arenic)*); в незатопляемой зоне острова Сардах – криозем грубогумусированный (*Histic Cryosol (Siltic)*). Использовались общепринятые понятия терминов «органическое вещество почв», «гумус», «гумусовые вещества», сочетание традиционных и новых методов исследования почв и гумуса, в том числе химико-аналитический, седиментационный, микроморфологический, а также CP/MAS ¹³C-ЯМР спектроскопия.

Основные результаты. Были выявлены основные закономерности микроморфологической организации почв, в том числе состояние в них органических остатков и гумуса. Почвы, находящиеся под влиянием поемного процесса, характеризуются наличием грубого аморфного гумуса. В микростроении исследуемых почв, которые формируются вне поемного процесса, отмечено образование пылевато-песчаных микроагрегатов. В таких микроагрегатах гумус закреплён в составе минеральных компонентов, представленных частицами кварца, различных слюд и Mn-Fe конкреций, и находится в стабильном состоянии (физическая стабилизация гумуса). Согласно ¹³C ЯМР спектроскопии в гуминовых веществах почв накапливается до 37% ароматических структурных фрагментов, что может указывать на развитие процесса конденсации при формировании макромолекул гуминовых кислот (ГК) и свидетельствовать об относительно высоком уровне стабилизации гумуса в почвах дельты реки Лены.

Заключение. В результате исследований установлено, что в поемных условиях гумус представлен грубыми аморфными формами, вне влияния поемного процесса он закрепляется в минеральных микроагрегатах. Специфика состава гуминовых кислот в районе исследований определяется сочетанием биоклиматических условий, криогенных процессов и составом прекурсоров гумификации. Наличие высокой доли ароматических структурных фрагментов в гумусовых веществах позволяет предполагать относительно стабильное состояние гумуса в почвах дельты реки Лены в период проводимых исследований, который обусловлен возможным развитием конденсации гуминовых кислот.

Ключевые слова: полярные почвы; гумус; гуминовые вещества; ¹³C ЯМР-спектроскопия; микроморфология почв; дельта реки Лены; Арктика

Цитирование: Поляков В.И., Абакумов Е.В. Особенности гумусообразования в почвах дельты реки Лены // Почвы и окружающая среда. 2021. Том 4. № 4. e163. doi: [10.31251/pos.v4i4.163](https://doi.org/10.31251/pos.v4i4.163)

ВВЕДЕНИЕ

Гумус почвы – это продукт, который аккумулируется в почве в ходе разложения и гумификации разнообразных органических остатков (Пономарева, Плотникова, 1980; Орлов, 1996). Он является ключевым компонентом глобального цикла углерода в атмосфере, педосфере и гидросфере (Тюрин, 1943; Кононова, 1963; Александрова, 1970; Schimel, 1995; Davis, 2001; Dutta et al., 2006). Гумус поддерживает ключевые функции почвы и обеспечивает имплементацию таких экосистемных услуг, как регулирование климата, круговорота питательных веществ и производства первичной продукции, поскольку он имеет решающее значение для стабилизации структуры почвы, регулирования режимов питания растений, а также для обеспечения проникновения воды и ее хранения в почве (Чертов 1966; Добровольский, 2003). Почвы представляют собой крупнейший поверхностный резервуар органического углерода на Земле. Из-за местных геогенных особенностей, климатических условий и землепользования почвы демонстрируют различные уровни стабилизации гумусовых веществ (Dai et al., 2002; Kutzbach et

al., 2004; Voike et al., 2013). Под стабилизацией органического вещества почв мы понимаем увеличение доли ароматических соединений в составе гуминовых веществ, которые являются по отношению к алифатическим соединениям более устойчивыми к биodeградации. По оценкам, наибольшее количество гумуса, в том числе и в виде грубодисперсного материала, аккумулировано в почвах северного полярного биома (выше 50° с.ш.) в составе многолетнемерзлых пород (ММП), в которых содержится более чем 1024 Пг (1 Пг = 10¹³ кг) органических остатков в почвенном слое до 3 м, а также 34 Пг азота (Jones et al., 2010; Zubrzycki et al., 2013; Zubrzycki et al., 2014). Зона влияния ММП в педосфере занимает площадь более 8,6 млн км², что составляет около 27% всей площади суши выше 50° с.ш. В полярных почвах гумус представлен, в основном, в виде грубодисперсных аморфных растительных остатков и из-за низких температур отличается низкой степенью трансформации и медленной деградацией (Cauwet, Sidorov, 1996; Ejarque, Abakumov, 2016). Это приводит к аккумуляции и депонированию преимущественно слабо разложенных органических остатков (Чертов, Надпорожская, 2018). Роль грубодисперсного гумуса в обеспечении стабильности гумусферы оценена лишь поверхностно.

В ходе минерализации растительных остатков и гумуса в атмосферу выделяются парниковые газы. При относительно высоких скоростях этого процесса почвы могут стать основными эмитентами парниковых газов в атмосферу и внести значительный вклад в климатический кризис на нашей планете (Knoblauch et al., 2013).

Для исследования механизмов стабилизации гумуса в почвах используются методы анализа молекулярного состава гуминовых веществ (Lodygin et al., 2014; Chukov et al., 2015; Ejarque, Abakumov, 2016). Гуминовые вещества представляют собой совокупность высоко- и низкомолекулярных соединений, образующихся в результате разложения остатков растений и животных в наземных и водных экосистемах. Биоклиматические условия, содержание и качество компонентов прекурсоров гумификации, а также локальное положение в ландшафте определяют разнообразие состава и свойств гуминовых веществ (Дергачева и др., 2012; Дергачева, 2018; Lodygin et al., 2014; Chukov et al., 2015; Ejarque, Abakumov, 2016). Для исследования гуминовых кислот (ГК) гумуса почв применяются различные методы, помимо классических анализов группового, фракционного состава, также существует много современных инструментальных методов изучения состава ГК (Lodygin et al., 2014; Ejarque, Abakumov, 2016; Yao et al., 2019). Среди информативных и часто применяемых в исследовании гумуса методов выделяются инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье, кросс-поляризация, молекулярная флуоресцентная спектроскопия и спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (Chen et al., 2002; Coccozza et al., 2003). Одним из наиболее информативных методов исследования ГК почв являются одномерные (1D) твердотельные спектры ядерного магнитного резонанса (¹³C ЯМР), которые предоставляют определенную структурную информацию о ГК, включая количественное определение различных типов химических групп (Dai et al., 2002; Lodygin et al., 2014; Chukov et al., 2015; Ejarque, Abakumov 2016; Lupachev et al., 2017). Достоинством метода 1D ЯМР спектроскопии является возможность количественного определения отдельных и структурных фрагментов в гуминовых кислотах. К настоящему времени исследования качества гумуса из почв и отложений полярных регионов показали, что органические молекулы в составе гуминовых кислот содержат большую часть химической природы прекурсоров гумификации (Dziadowiec et al., 1994; Holland, Alam 2006; Cao et al., 2014; Burdelnaya et al., 2014). Биоклиматические условия в полярных регионах определяют почвообразование и специфичность состава ГК, однако высокое разнообразие последних, низкая и неоднозначная степень их изученности в разных регионах, а также использование только классических методов изучения органического вещества не позволяют определить молекулярный состав ГК в полярных почвах с высокой степенью достоверности.

Образование и трансформация ГК – сложный процесс, в который вовлечена группа факторов, таких как климат, состав и активность микробиологического сообщества, качество прекурсоров гумификации, pH и гидрофобность окружающей среды (Schmidt et al., 2011; Lodygin et al., 2014; Ejarque, Abakumov 2016; Lupachev et al., 2017). Это определяет актуальность использования еще одного из методов изучения особенностей формирования гумуса – оптический метод анализа микроорганизации строения почвы (Гагарина 2004; Stolt, Lindbo, 2010). Исходя из микроморфологических характеристик почвы, основанных на форме микросложения, типе ориентации, формах гумуса, можно судить об устойчивости гумуса почв к минерализации (Когут и др., 2016). Данный метод также позволяет выделить степень трансформации почв под действием

различных факторов почвообразования (Szymański et al., 2015; Конищев, Рогов, 1977). В результате низкой степени трансформации растительных остатков, в почве захораниваются их дериваты в виде отдельных растительных тканей, а также остатков растительных клеток (Stolt, Lindbo, 2010). Принято считать, что вовлеченные в микроагрегаты органические остатки в меньшей степени доступны для минерализации, что обусловлено высокими энергетическими затратами микроорганизмов и растений для трансформации органо-минеральных агрегатов (Когут и др., 2016). Таким образом, микроорганизмы и растения в первую очередь будут участвовать в трансформации свободных аморфных растительных скоплений.

Полярные почвы играют ключевую роль в формировании углеродного баланса, поскольку они содержат максимальные запасы гумуса в пределах всей педосферы (Dai et al., 2002; Zubrzycki et al., 2014). Накопление органического углерода в профиле арктических почв связано с процессами образования *in situ* из остатков корней, а также криогенеза и ретинизации гумуса. Большое содержание гумуса в почвах северных широт представляет собой возможную угрозу для климата нашей планеты (Knoblauch et al., 2013), поскольку глобальное повышение температур вызовет деградацию ММП, выход почв из области криогенеза, и увеличение поступлений в атмосферу парниковых газов. С другой стороны, это может привести к тому, что данные почвы в условиях потепления климата постепенно освободятся от влияния мерзлоты, что обусловит новые возможности для вовлечения их в сельскохозяйственное использование. Полярные почвы играют важную роль в процессах изменения климата на нашей планете, т.к. участвуют в формировании углеродного баланса в пределах педосферы, гумификации и депонировании высоко- и низкомолекулярных органических соединений в составе почв и ММП, которые являются наиболее устойчивыми к процессам минерализации и биodeградации (Орлов, 1990; Vasilevich et al., 2018).

Таким образом, цель данного исследования – выявление особенностей формирования и степени гумификации органических остатков и структуры гумуса в почвах дельты реки Лены.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи: 1 – выявить особенности формирования почв на островах Самойловский и Сардах; 2 – исследовать микроморфологическое строение разновозрастных почв дельты реки Лены и выявить микроформы содержащегося в них гумуса; 3 – изучить молекулярный состав гуминовых кислот почв.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования послужили почвы дельты реки Лены, диагностированные по полевому определителю почв России (2008) и WRB (2015): в затопляемой зоне острова Самойловский сформировался стратозем серогумусовый (Subaquatic Fluvisol (Arenic)); в незатопляемой зоне острова Сардах – криозем грубогумусированный (Histic Cryosol (Siltic)). Дельта реки Лены является самой крупной северной речной дельтой в мире, которая расположена в арктическом поясе и имеет площадь около 30000 км². В связи с такой огромной площадью и расположением она оказывает существенное влияние на водный режим Северного Ледовитого океана, так как из дельты поступает большое количество пресной воды в наименее соленый океан нашей планеты. Дельта образовывалась в результате деятельности реки: выноса наносов, эрозии, абразии под влиянием флуктуаций уровня моря и перемещения земной коры (Большаинов и др., 2013). Почвообразующие породы здесь представлены аллювиальными отложениями разного возраста.

Дельта реки Лены находится в зоне с арктическим континентальным климатом. Климатические характеристики приводятся по данным наблюдений с полярных метеостанций Тикси, Столб, Усть-Оленек и НИС «Остров Самойловский». Среднегодовая температура воздуха составляет – 13 °С, средняя температура января снижается до – 32 °С, средняя температура июля не превышает +12°С. Годовое количество осадков – 190 мм. Большая часть суши в районе дельты характеризуется наличием многолетнемерзлых пород на глубине около 1 метра. Глубина сезонно-талого слоя здесь неоднозначна: в конце августа на суглинистых породах она может достигать 30 см, а на породах легкого гранулометрического состава доходить до 1 метра.

Ландшафты дельты реки Лены покрыты разнообразной тундровой растительностью. Основными компонентами являются лишайники, мхи, травы (злаки и осоки), некоторые виды кустарничков (Voike et al., 2013). Преобладают злаково-осоково-моховые ценозы, в понижениях рельефа – гипново-осоковые полигональные болота. Растительный покров не сомкнут и имеет мозаичный характер («пятнистая тундра»). Моховые группировки преобладают на суглинистых, а лишайниковые – на грубоскелетных, каменистых почвах. Также, нередко вблизи озер ледового

происхождения мохово-лишайниковую растительность заменяют осоково-пушицевые группировки. По теплым южным склонам на дренированных породах легкого гранулометрического состава и в долине реки встречаются участки с травянистой растительностью (тундровые луговины и пойменные луга). Почвенные исследования проводились на островах Самойловский и Сардах (рис. 1).



Рисунок 1. Район исследования: дельта реки Лены.

Остров Самойловский расположен в центральной части дельты и занимает площадь около 5 км². Западная часть образована недавними русловыми и эоловыми процессами. Восточная часть представлена ледяными жилами и небольшими термокарстовыми озерами. Острова, состоящие из разнородных отложений, типичны для дельты Лены: это геологическое строение свидетельствует о смене обстановки осадконакопления как в латеральном векторе, так и во времени.

Остров Садах расположен в восточной части дельты реки Лены, он состоит из четвертичных и дочетвертичных пород (миоценовые конгломераты и древние пески с большим количеством окаменевшей древесины), которые имеют признаки ледникового генезиса.

Отбор почвенных образцов. На острове Самойловский был проведен отбор почв на наиболее молодых (затапливаемых) участках (Сам 2-1), которые испытывают влияние реки и подвергаются периодическому затоплению полыми водами. Участок Сам 1-1 не попадает под влияние периодического затопления и имеет возраст около 2230 ± 70 лет (Bolshiyarov et al., 2019). На острове Сардах почвы не подвержены процессам периодического затопления, их возраст составляет $> 50\ 700$ лет (Schirrmeister et al., 2003). Данные почвы являются самыми древними из исследованных.

Лабораторные исследования. Для исследования микроморфологического строения были подготовлены почвенные шлифы. Они изготавливались из сухих почвенных монолитов ненарушенной структуры. Полученные шлифы анализировали с помощью поляризационного микроскопа (Leica DM750P, Германия) в параллельных и скрещенных николях.

Твердотельные спектры гуминовых кислот фиксировались методом CP/MAS ¹³C-ЯМР спектроскопии на ЯМР-спектрометре Bruker Avance 500 в роторе из ZrO₂ 3,2 мм. Скорость вращения под магическим углом составляла 20 кГц, а частота нутации для кросс-поляризации – $u1/2p\ 1/4\ 62,5$ кГц. Задержка повторения составляла 3 секунды. Количество сканирований 6500–51000. Экстракция гуминовых кислот осуществлялась согласно общепринятой методике IHSS:

(1) Пробоподготовка – перед сушкой образца из него максимально тщательно отбирают органические остатки и пропускают через сито 1 мм;

(2) Декальцирование – навеску образца (от 100 до 500 г) заливают 0,05 н H₂SO₄ (соотношение 1:10) и оставляют на ночь;

(3) Экстракция – после фильтрации декальцината образец почвы заливают (смывая и частицы почвы с фильтра) 0,1 н раствором NaOH (соотношение почва:раствор 1:10) и оставляют на 24 часа, щелочной раствор очищают через фильтровальную бумагу (белая лента);

(4) Осаждение – гуминовые кислоты осаждают в очищенном щелочном экстракте постепенным добавлением 1 н. раствора H₂SO₄ и оставляют на ночь;

(6) Диализ – гель ГК после центрифугирования и отделения взвешенных частиц ГК от щелочного раствора, помещают в мешки (пакеты) из диализного целлофана и размещают в емкостях с дистиллированной водой на 7–10 дней;

(7) Сушка – препараты ГК из диализных пакетов переносят в чашки Петри, после чего сушат в вакуумном шкафу над емкостями с сухим CaCl₂ при 40–45 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Особенности формирования почв в дельте реки Лены. Почвы острова Самойловский формируются на первой террасе дельты реки Лены и представлены стратоземами серогумусовыми (Сам 2-1) и криоземами грубогумусированными (Сам 1-1). Почвы первой террасы занимают большую часть дельты реки Лены и формируются в ходе синлитогенеза на аллювиальных отложениях голоценового возраста. Высота первой террасы по данным геодезических исследований колеблется от 1 до 12 метров над урезом реки.

Почвы на острове Сардах развиваются в условиях третьей террасы. Она включает в себя около 23% территории дельты, сложена песчаными фракциями с присутствием льда, характеризуется большим числом термокарстовых озер и практически отсутствием полигональной тундры. Территория отличается криогенными формами рельефа и включает в себя аласы (отрицательные формы рельефа) и булгуньяхи (пинго, или гидролокалитеты, положительные формы рельефа). Исследованная почва на острове Сардах представлена криоземом грубогумусированным. Описание почвенных разрезов представлено в таблице 1.

Таблица 1

Описание исследованных почв в дельте реки Лены

№ почвы	Координаты	Горизонт	Глубина, см	Описание	Граница ММП, см	Название почвы
Сам 1-1	72°22'35,3" N 126°30'20,5" E	Оао	0-20	Органогенный грубогумусированный	40	Криозем грубогумусированный
		CR ₁	20-40	Криогенный, серый, бесструктурный, суглинистый, влажный		
Сам 2-1	72°22'41,6" N 126°31'05,1" E	A _{Yaq}	0-25	Серогумусовый, темно-серый, комковатый, супесчаный	56	Стратозем серогумусовый
		R _{Yaq}	25-50	Стратифицированный, светлый, супесчаный, влажный, бесструктурный		
		D ₁	50-56	Песчаный, темный, мокрый, включения древесины		
Сар 1	72°34'15,5" N 127°13'11,5" E	Оао	0-10	Органогенный грубогумусированный	27	Криозем грубогумусированный
		CR	10-15	Криогенный, серый, бесструктурный, суглинистый, влажный		
		C ₁	15-27	Серо-бурый, бесструктурный, включения органических остатков, плотнее предыдущего		

Отличительной особенностью почв высоких широт является наличие многолетнемерзлых пород, которые часто встречаются в виде слоя ММП. Массивный грунтовый лед действует как непроницаемый слой, который обуславливает застой воды, особенно в летние месяцы, вызывая снижение содержания кислорода в почве, приводя к изменениям в окислительно-восстановительных условиях. Кроме того, криогенные почвы могут проявлять признаки заболачивания и оглеения, вызванных переувлажнением территории в результате таяния ММП. В таких условиях происходит депонирование органических остатков в составе ММП.

Микроморфологическое строение почв разновозрастных островов дельты реки Лены. Первая терраса дельты реки Лены характеризуется молодой формацией ландшафтов в условиях аллювиального накопления вещества. На рисунке 2 представлены почвенные шлифы образцов Сам 2-1 и Сам 1-1. Стрелками указаны грубые формы гумуса и Fe-Mg конкреций.

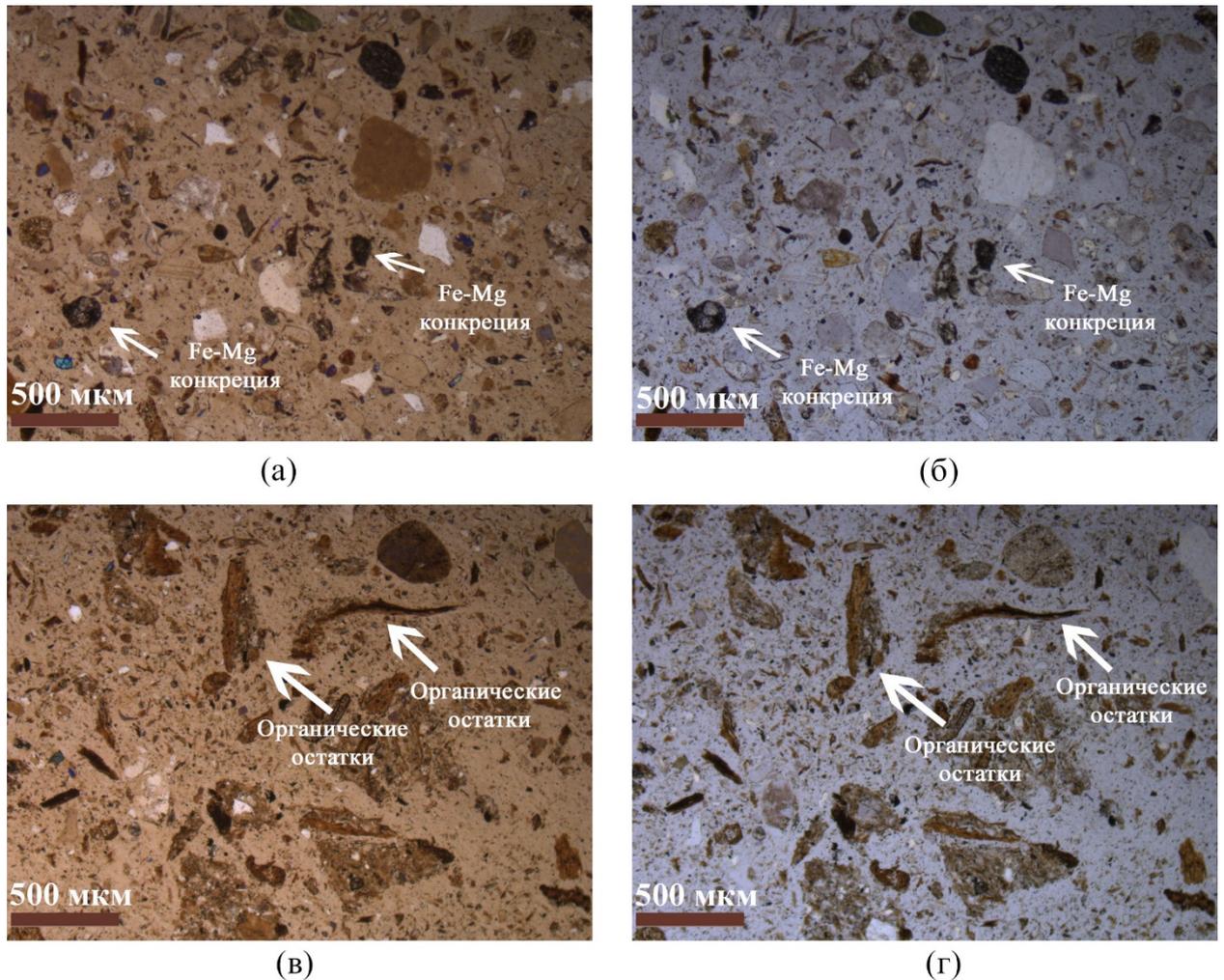


Рисунок 2. Микростроение почвенных шлифов с острова Самойловский: а-б – Сам 2-1; в-г – Сам 1-1. Стрелками указаны грубые формы гумуса и Fe-Mg конкреций. а, в – нескрещенные николи; б, г – скрещенные николи.

Микростроение почвенной массы образцов из почв о. Самойловский представлено плохо сортированным песком с кольцевым типом оптической ориентации почвенной плазмы (что указывает на влияние реки), а также вертикально ориентированными слюдами (мусковит/биотит). Отмечено присутствие Fe-Mn конкреций. Минералогический состав имеет низкую степень трансформации, содержание новообразований – единичное. Низкое содержание первичных минералов в почвах первой террасы связано с низкой степенью трансформации исходного материала. В современных периодически затапливаемых почвах, присутствует грубый гумус, он накапливается в результате действия реки (рис. 2 а-б), представлен фрагментированными растительными остатками. На участках, которые находятся вне области затопления (рис. 2 в-г), присутствуют фрагменты грубого гумуса. Первая терраса дельты реки Лены представлена

легкими по гранулометрическому составу отложениями (затапливаемые участки); они лучше прогреваются, здесь в меньшей степени застаивается влага, что создает предпосылки для активной микробиологической активности и процессов гумификации. Данные грубогумусовые фрагменты могут быть легко вовлечены в биологический цикл углерода. Запасы гумуса в почвах затапливаемых участков достигают 17 кг/м^2 , тогда как в почвах, не подверженных ежегодному затоплению, содержание гумуса в почвах составляет около 5 кг/м^2 . При этом, содержание гумуса в криоземах выше (до 49 г/кг), чем в стратоземах, где оно достигает 18 г/кг .

Остров Сардах сформирован из плейстоценовых материнских пород, верхняя часть острова состоит из древних песков относительного возраста более 50 700 лет (Schirmeister et al., 2003). Почвенные шлифы исследуемых почв о. Сардах представлены на рисунке 3.

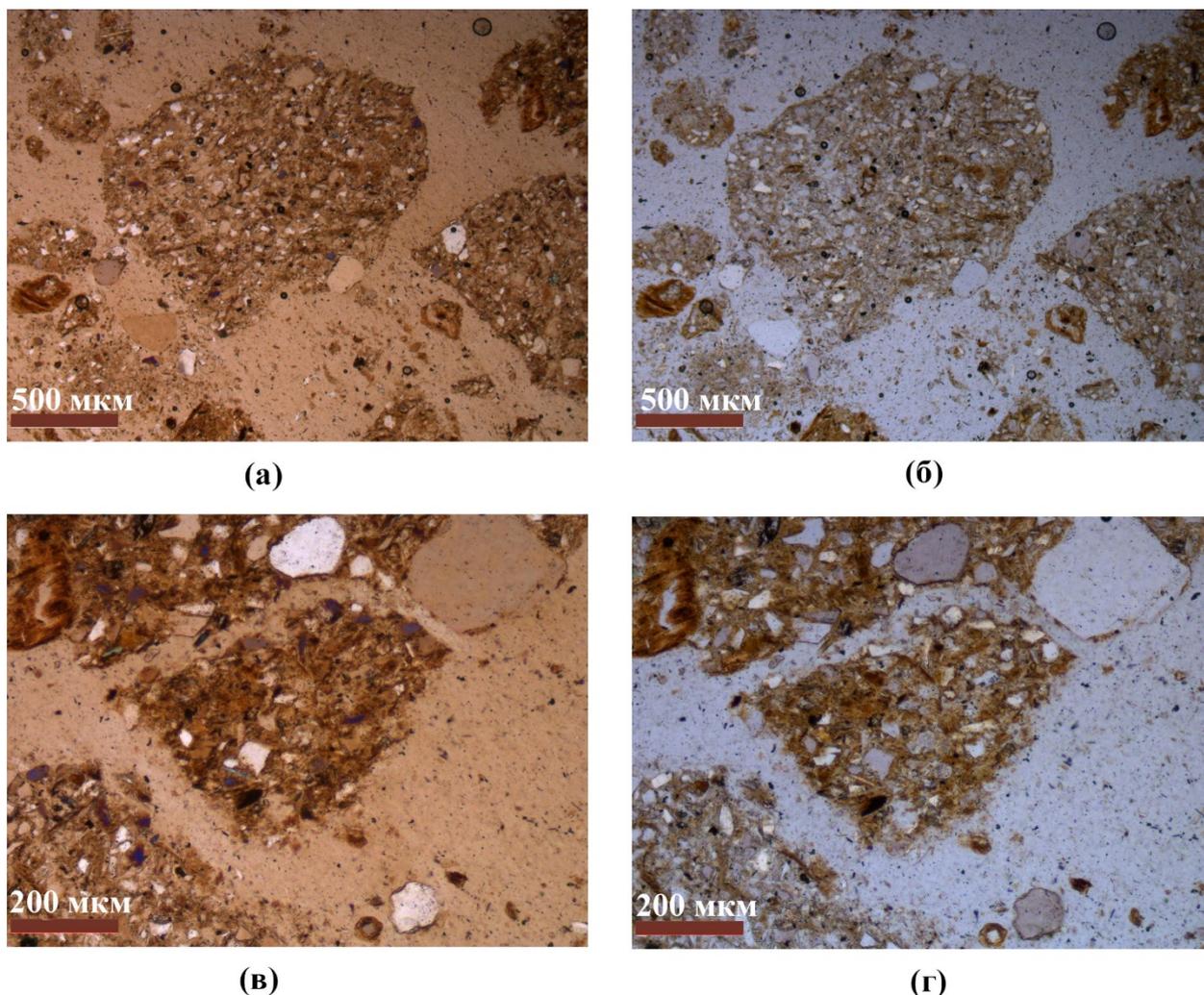


Рисунок 3. Микростроение почвенных шлифов с острова Сардах: а-б – 4-кратное увеличение; в-г – 10-кратное увеличение. а, в – нескрещенные николи; б, г – скрещенные николи.

В изученных шлифах почв острова Сардах наблюдается наличие пылевато-песчаных микроагрегатов. Это связано с физическим выветриванием первичных минералов и дальнейшей адгезией разрушенных частиц с образованием Fe-Mn конкреций. Минералы почв острова Сардах наиболее трансформированы среди изученных. При длительном воздействии процессов промерзания/оттаивания ММП и почвенного выветривания в почвах дельты реки Лены происходит формирование биогенных агрегатов. В таких органо-минеральных микроагрегатах гумус закреплён в составе минеральных компонентов, состоящих из частиц кварца, слюд и Mn-Fe конкреций и находится в стабильном состоянии (физическая стабилизация гумуса) (Когут и др., 2016).

Таким образом, среди изученных разновозрастных почв наиболее разнообразной по составу является почва на о. Сардах, что связано с более длительным почвообразовательным процессом по

сравнению с почвами на острове Самойловский (Pogoyan et al., 2021). Основные типы минералов в них – слюды (мусковит, биотит), гидрослюды (иллит, вермикулит, глауконит) и алюмосиликаты (полевой шпат). Молодые ландшафты на острове Самойловский представлены плохо сортированными окатанными песками с низким содержанием агрегатов и высоким содержанием грубого аморфного гумуса.

¹³C-ЯМР спектроскопия гуминовых кислот, выделенных из почв дельты реки Лены. Методом CP/MAS ¹³C ЯМР-спектроскопии идентифицированы многочисленные фрагменты макромолекул: карбоксил (–COOR), карбонил (–C=O, (–C–OR) спиртов, сложных эфиров, углеводов, фенольные (Ar–OH), хиноновые (Ar=O) и ароматические (Ar–), а также (CH₃–, CH₂–, CH–) алифатические группы, что указывает на большую сложность строения ГК и полифункциональные свойства, обуславливающие их активное участие в почвенных процессах (Lodygin et al., 2014).

Из полученных данных можно выделить три основные группы структурных фрагментов, которые накапливаются в почвах дельты: С, Н – алкилы ((CH₂)_n/CH/C и CH₃), ароматические соединения (C=C/C=N, C=O) и группа OCH (OCH/OCq). Ароматическая группа рассчитана из суммирования площадей химических сдвигов от 110 до 185 ppm, алифатические фрагменты – по сумме площадей в областях от 0 до 110 ppm и от 180 до 200 ppm. Для расчетов AL h,r + AR h,r (общее количество неокисленных атомов углерода) сигналы суммировались по областям 0–46 и 110–160 ppm (частей на миллион), C,H–AL/O,N–AL- сигналы от C,H- алкилов суммировались в диапазоне 0–47 ppm. O,N- алкил в областях 46–60 и 60–110 ppm. Выявлено наличие всех пиков разновидностей углерода, которые необходимы для идентификации исследуемых веществ как ГК (Yao et al., 2019). Содержание структурных фрагментов представлено в таблице 2.

Таблица 2

Содержание структурных фрагментов в исследованных образцах

№ почвы	Химические сдвиги, % от ¹³ C, в диапазонах, ppm						AR*	AL*	AR/AL	Al h,r+ Ar h,r*	C,H–Al/O,N–Al*
	0–47	47–60	60–110	110–160	160–185	185–200					
Сам 1-6	48	11	4	25	11	1	36	64	0,55	74	3,24
Сам 2-1	50	8	3	23	14	1	37	63	0,59	74	4,47
Сap 1	35	10	17	22	15	1	37	63	0,59	57	1,32

Примечание. *AR – сумма ароматических фрагментов; AL – сумма алифатических фрагментов; AL h,r + AR h,r, % – степень гидрофобности; C,H–AL/O,N–AL – степень гумификации.

В изученных гуминовых препаратах преобладают алифатические структурные фрагменты ГК (63–64%), что свидетельствует о дефиците лигнина и лигнин-подобных соединений в составе прекурсоров гумификации. Преобладание алифатических структур характерно для гуминовых веществ, образующихся в восстановительных условиях, в том числе для водных гуминовых веществ, а также в почвах, прекурсорами гумификации которых является типичная тундровая растительность (мхи и лишайники) с преобладанием углеводов (до 80%). Биомасса микробов и водорослей состоит из белков и мембранных липидов, а иногда и из углеводов, это создает все предпосылки для превалирования алифатических структурных фрагментов в изученных почвах. В то же время, по сравнению с другими секторами Арктики (полуостров Ямал, ряд северных островов России в Баренцевом, Карском морях и архипелаге Шпицберген) в почвах накапливается значительное количество ароматических фрагментов (36–37%). Такое соотношение характерно для почв таежной зоны. Значительное количество ароматических фрагментов накапливается в дельте в аллювиальных почвах первой террасы реки (ежегодно затопляемой). Это, видимо, связано с формированием сосудистых растений на затапливаемых участках дельты реки Лены. В химический состав сосудистых растений входят такие компоненты, как танины, флавоноиды и лигнин (арены), гумификация которых связана с образованием ароматических структурных фрагментов (Орлов, 1990).

В ГК, изолированных из почв дельты реки Лены накапливается до 37% ароматических соединений, что может свидетельствовать о процессах стабилизации гумуса в изученных почвах. Однако алифатические фрагменты остаются доминирующими. Уменьшение доли ароматических фрагментов, в первую очередь, связано с низкой микробиологической активностью и прекурсорами гумификации.

В результате изучения состава структурных фрагментов исследуемых почв можно сделать вывод о вкладе растительных сообществ в состав ГК. Так, в образцах, сформированных под сосудистыми растениями с содержанием лигнина около 30%, наблюдается усиление сигналов в интервале 110-160 ppm (Орлов, 1990). Ароматические и карбоксильные фрагменты в структуре ГК образуются в ходе трансформации лигнина, что повышает относительную устойчивость ГК к биodeградации (Семенов и др., 2009). Наибольшее соотношение AR/AL (0,59) наблюдалось в почвах, отобранных с поемной территории и в пробах почв с острова Сардах. Было высказано предположение, что влажные гидрологические условия способствуют образованию растворимых прекурсоров гумификации, а сухие способствуют молекулярной конденсации (Vasilevich et al., 2018). Более того, конденсация макромолекул, по-видимому, связана с климатическими особенностями этого региона. Район дельты Лены сильно отличается от континентальной части Сибири: здесь гораздо более мягкий климат из-за близости моря, а летом теплые воды Лены с температурой до +18 °C также способствуют нагреванию воздуха и, соответственно, почв. Таким образом, влияние реки на этот регион достаточно велико, что способствует развитию почв и образованию ГК с относительно высокой долей ароматических и карбоксильных групп, более устойчивых к биodeградации по сравнению с другими арктическими регионами (п-ов Ямал, а также острова, расположенные в морях, прилегающих к Северному Ледовитому океану).

Для стандартизации количественных характеристик ГК были использованы следующие параметры: отношение углерода ароматических структур к алифатическим, степень гумификации органического вещества почв (C-алкил/O-алкил) и интегральный показатель гидрофобности ГК (AL h,r + AR h,r) (рис. 4).

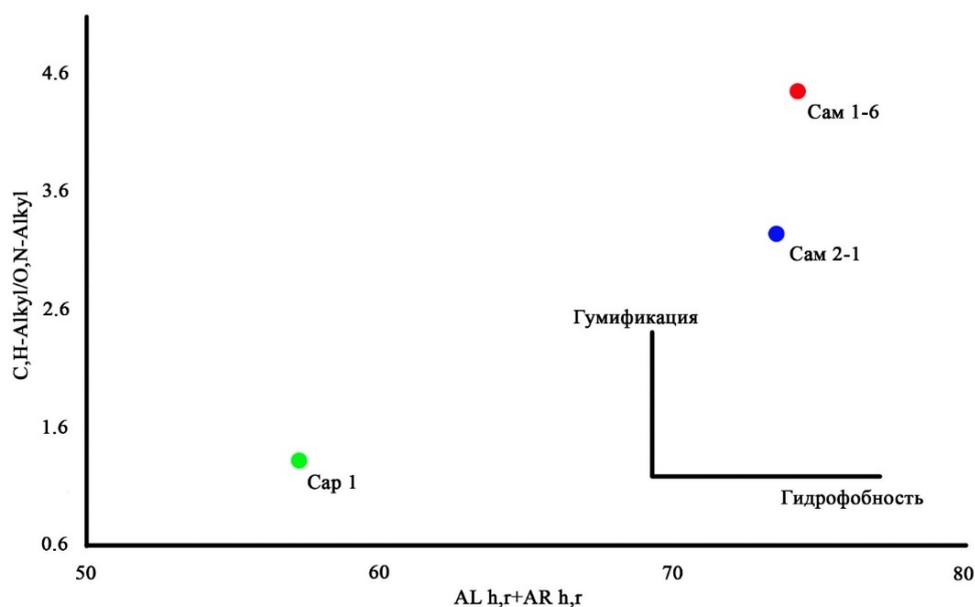


Рисунок 4. Диаграмма интегральных показателей молекулярного состава ГК. AL h,r + AR h,r, % – степень гидрофобности; C,H-AL/O,N-AL – степень гумификации.

На основании полученных данных можно сделать вывод о накоплении алифатических соединений ((CH₂)_n/CH/C и CH₃) и ароматических соединений (C-C/C-H, C-O) в исследованных почвах. В почвах дельты реки Лены, материнским материалом которой являются аллювиальные пески, отмечена низкая криогенная активность. В условиях хорошего дренажа и аэрации почвы происходит быстрый теплообмен с атмосферой, что влияет на уровень микробиологической активности почвы и, тем самым, увеличивает скорость гумификации.

Таким образом, при относительно активных микробиологических процессах в почвах накапливается значительная доля ароматических фрагментов.

На рисунке 4 показано, что наиболее гумифицированные и гидрофобные структуры формируются в молодых ландшафтах дельты реки Лены. Это, в первую очередь, связано с прекурсорами гумификации и термодинамическим эволюционным отбором высокомолекулярных соединений, которые накапливаются на границе ММП (Vasilevich et al., 2018). Увеличение доли ароматических фрагментов ГК приводит к стабилизации органического вещества в почвах дельты реки Лены. Конденсация высокомолекулярных соединений, которые включают ароматические ненасыщенные структуры, фиксируемые между 110–185 ppm, указывает на относительно высокую степень гидрофобности органического вещества почвы и его низкую активность для процессов гидролиза.

ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время существует ряд работ, посвященных изучению таежных и тундровых почв с помощью спектроскопии ^{13}C (CP/MAS) ЯМР (Dai et al., 2002; Lodygin et al., 2014; Ejarque, Abakumov, 2016; Lupachev et al., 2017). Наши данные подтверждаются ранее проведенными почвенными исследованиями в зоне распространения многолетнемерзлых пород (Beznosikov, Lodygin 2010; Vasilevich et al., 2018). Преобладание алифатических фрагментов ГК связано со специфическим составом растительного покрова, микробиологическим составом почвы и климатическими условиями (Орлов, 1990; Lupachev et al., 2017). По составу ГК изученные почвы более схожи с почвами таежной зоны, здесь ароматичность изученных ГК подзолов увеличивается до 44%, а европейской Арктики России – до 50% (Lodygin et al., 2014; Pengerud et al., 2017). Для тундровой и таежной зон характерно преобладание мохово-лишайниковой растительности, являющейся источником углеводов (моно и олигосахариды, целлюлоза) и различных липидов. Таким образом, биоклиматические условия, криогенные процессы и прекурсоры гумификации определяют состав ГК в районе исследований. Преобладание мохово-лишайниковой растительности способствует образованию длинных алифатических цепочек в макромолекулах ГК. Формирование растительных сообществ с доминированием сосудистых растений и чередование влажных и засушливых сезонов способствует конденсации ароматических и карбоксильных фрагментов ГК, что может указывать на устойчивость органического материала к биодеградации (Höfle et al., 2013; Beznosikov, Lodygin 2010; Lodygin et al., 2014).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Почвы дельты реки Лены характеризуются высоким запасом гумуса в составе торфяных и гумусово-аккумулятивных горизонтов, а также в органическом веществе ММП. В дельтовых комплексах действуют сразу несколько почвообразовательных факторов: поемный, глеевый и криогенный (зональный), под действием которых развиваются стратифицированные почвы с признаками криогенеза и стагнафикации. В условиях холодного климата происходит накопление органических соединений гумуса, которые под действием почвенного криогенеза (путем вовлечения в криогенный массообмен и инкорпорации в мерзлотные слои) способны депонироваться в составе многолетнемерзлых пород. В ходе деградации ММП и береговой абразии органоминеральный материал может внести существенный вклад в биогеохимический баланс гидросферных компонентов северного биома.

В ходе интерпретации полученных данных, согласно ^{13}C ЯМР спектроскопии, было выявлено, что в гуминовых кислотах почв дельты реки Лены накапливается до 37% ароматических структурных фрагментов. Преобладание мохово-лишайниковых сообществ, состоящих из материалов почти с полным отсутствием фенил-пропановых и лигнинсодержащих компонентов, приводит к накоплению алифатических фрагментов в составе ГК, которые доминируют в почвах дельты реки Лены. Наибольшая степень гумификации органических веществ выявлены в почвах с острова Самойловский, которые являются относительно молодыми по сравнению с другими участками дельты реки Лены. Относительно высокая степень гумификации органического вещества почв на не затапливаемых участках различных островов дельты реки Лены может быть результатом долгосрочных процессов конденсации и полимеризации в макромолекулах ГК. Для почв с преобладанием на них сосудистых растений характерно повышенное содержание карбоксильных фрагментов в составе ГК, что может свидетельствовать о зрелости гумуса в почвах на затапливаемых территориях.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 19-05-50107.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Л.Н. Процессы гумусообразования в почве // *Зап. Ленингр. с.-х. ин-та*. 1970. Т. 142. С. 26–82.
2. Большианов Д.Ю., Макаров А.С., Шнайдер В., Штоф Г. *Происхождение и развитие дельты реки Лены*. СПб.: АНИИ, 2013. 268 с.
3. Гагарина Э.И. *Литологический фактор почвообразования (на примере Северо-Запада Русской равнины)*. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2004. 260 с.
4. Дергачева М.И., Некрасова О.А., Оконешникова М.В., Васильева Д.И., Гаврилов Д.А., Очур К.О., Ондар Е.Э. Соотношение элементов в гуминовых кислотах как источник информации о природной среде формирования почв // *Сибирский экологический журнал*. 2012. № 5. С. 643–647.
5. Дергачева М.И. *Система гумусовых веществ как основа диагностики палеопочв и реконструкции палеоприродной среды*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 292 с.
6. Добровольский Г.В. *Структурно-функциональная роль почв и почвенной биоты в биосфере*. М.: Наука, 2003. 364 с.
7. Козут Б.М., Яшин М.А., Семенов В.М., Авдеева Т.Н., Маркина Л.Г., Лукин С.М., Тарасов С.И. Распределение трансформированного органического вещества в структурных отдельностях дерново-подзолистой супесчаной почвы // *Почвоведение*. 2016. № 1. С. 52–64.
8. Кононова М.М. *Органическое вещество почвы. Его природа, свойства и методы изучения*. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 314 с.
9. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И. *Органическое вещество почв Российской Федерации*. М.: Наука, 1996. 254 с.
10. Орлов Д.С. *Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации*. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
11. *Полевой определитель почв России*. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2008. 182 с.
12. Пономарева В. В., Плотникова Т. А. *Гумус и почвообразование*. Л.: Наука, 1980. 222 с.
13. Семенов В.М., Иванникова Л.А., Тулина А.С. Стабилизация органического вещества в почве // *Агрехимия*. 2009. № 10. С. 77–96.
14. Тюрин И.В. К характеристике типов гумуса лесных почв // *Почвоведение*. 1943. № 1–2. С. 34–46.
15. Чертов О.Г. Характеристика типов гумусового профиля лесных почв Ленинградской области // *Почвоведение*. 1966. № 3. С. 26–37.
16. Чертов О.Г., Надпорожская М.А. Формы гумуса лесных почв: концепции и классификации // *Почвоведение*. 2018. № 10. С. 1202–1214.
17. Beznosikov V.A., Ladygin E.D. High-molecular organic substances in soils // *Transactions of the Komi Scientific Center of Ural Branch of Russian Academy of Sciences*. 2010. Vol. 1. P. 24–30.
18. Boike J., Kattenstroth B., Abramova K., Bornemann N., Chetverova A., Fedorova I., Fröb K., Grigoriev M., Grüber M., Kutzbach L., Langer M., Minke M., Muster S., Piel K., Pfeiffer E.-M., Stoof G., Westermann S., Wischniewski K., Wille C., Hubberten H.-W. Baseline characteristics of climate, permafrost and land cover from new permafrost observatory in the Lena River Delta, Siberia (1998–2011) // *Biogeosciences*. 2013. Vol. 10. P. 2105–2128.
19. Bolshiyarov D., Grigoriev M., Maksimov G., Straus J., Schneider W., Pushina Z., Molodkov A., Kuksa, K., Petrov A. *Primary Results Of The 66-Meters Borehole Drilling At Samoylov Island In The Lena River Delta*. In book: *Proceedings of Relief and Quaternary deposits of the Arctic, Subarctic and North-West Russia*. (Saint-Petersburg, 17-18 December, 2019). Bolshiyarov D. (ed.). Saint-Petersburg: AARI, 2019. P. 24–31.
20. Burdelnaya N., Bushnev D., Mokeev M., Dobrodumov A. Experimental study of kerogen maturation by solid-state ¹³C NMR spectroscopy // *Fuel*. 2014. Vol. 118. P. 308–315.
21. Cauwet G., Sidorov I. The biogeochemistry of Lena River: organic carbon and nutrients distribution // *Marine Chemistry*. 1996. Vol. 53. P. 211–227.
22. Chen J., Gu B., Leboeuf E., Pan H. and Dai S. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions // *Chemosphere*. 2002. Vol. 48. P. 59–68.
23. Chukov S.N., Abakumov E.V., Tomashunas V.M. Characterization of humic acids from Antarctic soils by nuclear magnetic resonance // *Eurasian Soil Science*. 2015. Vol. 48 (11). P. 1207–1211.
24. Coccozza C., D'orazio V., Miano T.M. And Shotyk W. Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties // *Organic Geochemistry*. 2003. Vol. 34. P. 49–60.
25. Dai X.Y., Ping C.L., Michaelson G.J. Characterizing soil organic matter in Arctic tundra soils by different analytical approaches // *Organic Geochemistry*. 2002. Vol. 33 (4). P. 407–419.
26. Davis T.N. *Permafrost: A Guide to Frozen Ground in Transition*. U.S.A.: University of Alaska Press, 2001. 351 p.

27. Dutta K., Schuur E.A.G., Neff J.C., Zimov S.A. Potential carbon release from permafrost soils of Northeastern Siberia // *Global Change Biology*. 2006. Vol. 12(12). P. 2336–2351.
28. Dziadowiec H., Gonet S., Plichta W. Properties of humic acids of Arctic tundra soils in Spitsbergen // *Polish Polar Research*. 1994. № 15 (1–2). P. 71–81.
29. Ejarque E., Abakumov E. Stability and biodegradability of organic matter from arctic soils of Western Siberia: Insights from ^{13}C -NMR spectroscopy and elemental analysis // *Solid Earth*. 2016. Vol. 7(1). P. 153–165.
30. Holland G.P. and Alam T.M. Multi-dimensional ^1H - ^{13}C HETCOR and FSLG-HETCOR NMR study of sphingomyelin bilayers containing cholesterol in the gel and liquid crystalline states // *Journal of Magnetic Resonance*. 2006. Vol. 181(2). P. 316–326.
31. Höfle S., Rethemeyer J., Mueller C.W., and John S. Organic matter composition and stabilization in a polygonal tundra soil of the Lena Delta // *Biogeosciences*. 2013. Vol. 10. P. 3145–3158.
32. 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. Rome: FAO, 2015. 203 p.
33. Jones A., Stolbovoy V., Tarnocai C., Broll G., Spaargaren O., Montanarella L. *Soil Atlas of the Northern Circumpolar Region*. European Commission. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2010. 144 p.
34. Knoblauch C., Beer C., Sosnin A., Wagner D., Pfeiffer E.-M. Predicting long-term carbon mineralization and trace gas production from thawing permafrost of North-East Siberia // *Global Change Biology*. 2013. Vol. 19 (4). P. 1160–1172.
35. Kutzbach L., Wagner D., Pfeiffer E.-M. Effect of microrelief and vegetation on methane emission from wet polygonal tundra. Lena Delta, Northern Siberia // *Biogeochemistry*. 2004. Vol. 69. P. 341–362.
36. Lodygin E.D., Beznosikov V.A., Vasilevich R.S. Molecular composition of humic substances in tundra soils (^{13}C -NMR spectroscopic study) // *Eurasian Soil Science*. Vol. 47. P. 400–406.
37. Lupachev A., Abakumov E. And Gubin S. The influence of cryogenic mass exchange on the composition and stabilization rate of soil organic matter in Cryosols of the Kolyma Lowland (North Yakutia, Russia) // *Geosciences (Switzerland)*. 2017. Vol. 7. 24 p.
38. Pengerud A., Dignac M.-F., Certini G., Strand L.T., Forte C., Rasse D.P. Soil organic matter molecular composition and state of decomposition in three locations of the European Arctic // *Biogeochemistry*. 2017. Vol. 135 (3). P. 277–292.
39. Pogosyan L., Sedov S., Yurtaev A., Rusakov A., Lessovaia S., Sheinkman V., Pechkin A. Polygenesis of loamy soils in North-West Siberia in the context of environmental history of the Eurasian Arctic region during the Late Quaternary // *Quaternary International*. 2021. In press.
40. Schimel D.S. Terrestrial ecosystems and the carbon cycle // *Global Change Biology*. Vol. 1 (1). P. 77–91.
41. Schirrmeister L., Grosse G., Schwamborn G., Andreev A.A., Meyer H., Kunitsky V.V., Kuznetsova T.V., Dorozhkina M.V., Pavlova E.Y., Bobrov A.A., Oezen D. Late Quaternary history of the accumulation plain north of the Chekanovsky Ridge (Lena Delta, Russia): A multidisciplinary approach // *Polar Geography*. 2003. Vol. 27 (4). P. 277–319.
42. Schmidt M., Torn M., Abiven S., Dittmar T., Guggenberger G., Janssens I.A. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property // *Nature*. 2011. Vol. 478. P. 49–56.
43. Stolt M.H., Lindbo D.L. Soil Organic Matter. In *Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths*, Stoops G., Marcelino V., Mees F. (eds.). Elsevier: Amsterdam, 2010. P. 369–396.
44. Vasilevich R., Lodygin E., Beznosikov V., Abakumov E. Molecular composition of raw peat and humic substances from permafrost peat soils of European North-East Russia as climate change markers // *Science of the Total Environment*. 2018. Vol. 615. P. 1229–1238.
45. Yao S.-H., Zhang Y.-L., Han Y., Han X.-Z., Mao J.-D., Zhang B. Labile and recalcitrant components of organic matter of a Mollisol changed with land use and plant litter management: An advanced ^{13}C -NMR study // *Science of the Total Environment*. 2019. Vol. 660. № 1–10.
46. Zubrzycki S., Kutzbach L., Pfeiffer E.-M. Permafrost-affected soils and their carbon pools with a focus on the Russian Arctic // *Solid Earth*. 2014. Vol. 5. P. 595–609.
47. Zubrzycki, S., Kutzbach, L., Grosse, G., Desyatkin, A., and Pfeiffer, E.-M. Organic carbon and total nitrogen stocks in soils of the Lena River Delta // *Biogeosciences*. 2013. Vol. 10. P. 3507–3524.

Поступила в редакцию 28.12.2021

Принята 29.12.2021

Опубликована 30.12.2021

Сведения об авторах:

Поляков Вячеслав Игоревич – инженер, Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра прикладной экологии (Санкт-Петербург, Россия); slavon6985@gmail.com

Абакумов Евгений Васильевич – доктор биологических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра прикладной экологии (Санкт-Петербург, Россия); e_abakumov@mail.ru

Авторы прочитали и одобрил окончательный вариант рукописи.



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

HUMUS FORMATION IN SOILS OF THE LENA RIVER DELTA

© 2021 V. I. Polyakov , E. V. Abakumov 

Saint-Petersburg State University, Department of Applied Ecology, Saint-Petersburg, Russia.

E-mail: slavon6985@gmail.com; e_abakumov@mail.ru

The aim of the study. Nowadays close attention is paid to polar soils due to the expected landscape transformation rate under the predicted climate crisis. Intensive degradation of permafrost and the release of nutrients from their frozen state can lead to an increase in the emission of greenhouse gases into the atmosphere, as well as the loss of landscapes. The aim of the study was to investigate the peculiarities of organic residues formation and humification degree as well as humus structure and functioning in soil the Lena River Delta.

Location and time of the study. The study was conducted on the Samoylov and Sardakh Islands in the Lena River Delta (Yakutia, Russia). Field studies were performed during the summer of 2019.

Objects and methodology. Soils of the Lena River Delta from the Samoylov Island (flooded area) and Sardakh (non-flooded zone), i.e. Subaquatic Fluvisol (Arenic) and Histic Cryosol (Siltic) were the objects of the study, respectively. To examine the features of humification chemical-analytical, sedimentation, micromorphological methods were used, as well as CP/MAS ¹³C-NMR spectroscopy.

Main results. The data obtained indicate a high diversity of soils and soil formation conditions in the Lena River Delta. Under non-flooded conditions Histic Cryosol (Siltic) were formed in the flooded parts of the Samoylov Island, Subaquatic Fluvisol (Arenic) were formed. These soils play an important role in the global carbon cycle, accumulation, transformation and deposition of condensed high- and low molecular mass organic compounds in the composition of soils and permafrost. The main soil micromorphology features were identified. In the young landscapes the soil microstructure was represented by poorly sorted sand with a circular type of optical orientation of the soil plasma (which indicated the influence of the river), as well as vertically oriented micas (muscovite/biotite). Soils influenced by the floodplain process were characterized by the presence of coarse amorphous humus. Due to the long-term effect of the freezing/thawing processes on the permafrost-affected soils the biogenic aggregates were formed. In such organo-mineral microaggregates humus is fixed in the composition of mineral components consisting of particles of quartz, micas and Mn-Fe nodules and is in a stable state (physical stabilization of humus). To analyze the molecular composition the ¹³C NMR spectroscopy method was used. According to ¹³C NMR spectroscopy data, up to 37% of aromatic structural fragments accumulated in soils, which indicates the process of condensation of molecules in humic acids, thus showing a relatively high level of humus stabilization in the soils of the Lena River delta. From the data obtained, three main groups of chemical structural fragments that accumulate in the delta soils can be distinguished, such as C,H - alkyls ((CH₂)_n/CH/C and CH₃), aromatic compounds (C-C/C-H, C-O) and the OCH group (OCH/OCq). In the studied humic preparations aliphatic structural fragments of HAs (63–64%) predominated, which indicated a deficiency of lignin and lignin-like compounds in the composition of humification precursors. The predominance of aliphatic structures is typical of humic substances formed under reduction conditions, including the aqueous humic substances, as well as in soils, the precursors of humification of which are typical tundra vegetation (mosses and lichens) with a predominance of carbohydrates (up to 80%). A significant amount of aromatic fragments accumulated in the delta in the alluvial soils of the first terrace of the river (flooded zone). This is apparently due to the formation of vascular plants in the flooded areas of the Lena River Delta. The chemical composition of vascular plants includes components such as tannins, flavonoids and lignin (arenas). Thus in the samples formed under vascular plants with a lignin content of about 30%, an increase in signals in the range of 110-160 ppm were observed. Aromatic and carboxyl fragments in the structure of HA were formed during the transformation of lignin, which leads to the resistance of HAs to biodegradation.

Conclusion. Under the floodplain condition humus is represented by coarse amorphous forms, whereas without the influence of flooding humus is fixed in mineral microaggregates. Specific humic acids

composition in the studied regions is determined by bioclimatic conditions, cryogenic processes and the composition of humification precursors. High abundance of aromatic structures in humus substances suggests relatively stable humus status (most likely due to the putative condensation of humic acids) in the Lena River Delta during the study period.

Key words: polar soil; ^{13}C (CP/MAS) NMR spectroscopy; soil micromorphology; Lena River Delta; Arctic

How to cite: Polyakov V.I., Abakumov E.V. Humus formation in soils of the Lena River Delta // *The Journal of Soils and Environment*. 2020. 4(4). e163. doi: [10.31251/pos.v4i4.163](https://doi.org/10.31251/pos.v4i4.163) (in Russian with English abstract).

REFERENCES

- Alexandrova L.N. Processes of humus formation in the soil, *Bill. Leningrad*, 1970. Vol. 142, p. 26–82. (in Russian)
- Bolshiyarov D.Y., Makarov A.S., Schneider V., Shtof G. *Origin and development of the Lena River Delta*. SPb: AARI, 2013, 268 p. (in Russian)
- Gagarina E.I. *Lithological factor of soil formation (on the example of the North-West of the Russian Plain)*. SPb: Publishing house of St. Petersburg University, 2004, 260 p. (in Russian)
- Dergacheva M.I., Nekrasova O.A., Okonshnikova M.V., Vasileva D.I., Gavrilov D.A., Ochur K.O., Ondar E.E. Ratio of elements in humic acids as a source of information on the environment of soil formation, *Contemp Probl Ecol.*, 2012, Vol. 5, p. 497–504. (in Russian)
- Dergacheva M.I. *The system of humic substances as a basis for diagnostics of paleosols and reconstruction of the paleo-natural environment*. Novosibirsk: Publishing house of the SB RAS, 2018, 292 p. (in Russian)
- Dobrovolsky G.V. *Structural and functional role of soils and soil biota in the biosphere*. Moscow: Nauka, 2003, 364 p. (in Russian)
- Kogut B.M., Yashin M.A., Semenov V.M., Avdeeva T.N., Markina L.G., Lukin S.M., and Tarasov S.I. Distribution of transformed organic matter in structural units of loamy sandy soddy podzolic soil, *Eurasian Soil Sci.*, 2019, Vol. 49, p. 45–55. (in Russian)
- Kononova M.M. *Soil organic matter. Its nature, properties and methods of study*. Moscow: Publishing house of the Academy of Sciences of the USSR, 1963, 314 p. (in Russian)
- Orlov D.S., Biryukova O.N., Sukhanova N.I. *Organic matter of soils of the Russian Federation*. Moscow: Nauka, 1996, 254 p. (in Russian)
- Orlov D.S. *Humic acids of soils and the general theory of humification*. Moscow: Moscow State University Publishing House, 1990, 325 p. (in Russian)
- Field Guide for Correlation of Russian Soils*. Moscow: Dokuchaev Soil Science Institute, 2008. (in Russian)
- Ponomareva V.V., Plotnikova T.A. *Humus and soil formation*. L.: Nauka, 1980, 222 p. (in Russian)
- Semenov V.M., Ivannikov L.A., Tulina A.S. Stabilization of organic matter in the soil, *Agrochimia*, 2009, Vol. 10, p. 77–96. (in Russian)
- Tyurin I.V. On the characterization of the types of humus in forest soils, *Pochvovedenie*, 1943, Vol. 1–2, p. 34–46. (in Russian)
- Chertov O.G. Characteristics of the types of humus profile of forest soils in the Leningrad region, *Pochvovedenie*, 1966, Vol. 3, p. 26–37. (in Russian)
- Chertov O.G., Nadporozhskaya M.A. Forms of humus in forest soils: concepts and classifications, *Pochvovedenie*, 2018, Vol. 10, p. 1202–1214. (in Russian)
- Beznosikov V.A., Lodygin E.D. High-molecular organic substances in soils, *Transactions of the Komi Scientific Center of Ural Branch of Russian Academy of Sciences*, 2010, Vol. 1. p. 24–30.
- Boike J., Kattenstroth B., Abramova K., Bornemann N., Chetverova A., Fedorova I., Fröb K., Grigoriev M., Grüber M., Kutzbach L., Langer M., Minke M., Muster S., Piel K., Pfeiffer E.-M., Stoof G., Westermann S., Wischnewski K., Wille C., Hubberten H.-W. Baseline characteristics of climate, permafrost and land cover from new permafrost observatory in the Lena River Delta, Siberia (1998–2011), *Biogeosciences*, 2013, Vol. 10, p. 2105–2128.
- Bolshiyarov D., Grigoriev M., Maksimov G., Straus J., Schneider W., Pushina Z., Molodkov A., Kuksa, K., Petrov A. *Primary Results Of The 66-Meters Borehole Drilling At Samoylov Island In The Lena River Delta*. In book: Proceedings of Relief and Quaternary deposits of the Arctic, Subarctic and North-West Russia. (Saint-Petersburg, 17–18 December, 2019). Bolshiyarov D. (ed.). Saint-Petersburg: AARI, 2019. p. 24–31.
- Burdelnaya N., Bushnev D., Mokeev M., Dobrodumov A. Experimental study of kerogen maturation by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy, *Fuel*, 2014, Vol. 118, p. 308–315.
- Cauwet G., Sidorov I. The biogeochemistry of Lena River: organic carbon and nutrients distribution, *Marine Chemistry*, 1996, Vol. 53, p. 211–227.
- Chen J., Gu B., Leboeuf E., Pan H. and Dai S. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions, *Chemosphere*, 2002, Vol. 48, p. 59–68.
- Chukov S.N., Abakumov E.V., Tomashunas V.M. Characterization of humic acids from Antarctic soils by nuclear magnetic resonance, *Eurasian Soil Science*, 2015, Vol. 48(11), p. 1207–1211.

24. Coccozza C., D'orazio V., Miano T.M., Shotyk W. Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties, *Organic Geochemistry*, 2003, Vol. 34, p. 49–60.
25. Dai X.Y., Ping C.L., Michaelson G.J. Characterizing soil organic matter in Arctic tundra soils by different analytical approaches, *Organic Geochemistry*, 2002, Vol. 33(4), p. 407–419.
26. Davis T.N. *Permafrost: A Guide to Frozen Ground in Transition*. U.S.A., University of Alaska Press, 2001, 351 p.
27. Dutta K., Schuur E.A.G., Neff J.C., Zimov S.A. Potential carbon release from permafrost soils of Northeastern Siberia, *Global Change Biology*, 2006, Vol. 12 (12), p. 2336–2351.
28. Dziadowiec H., Gonet S., Plichta W. Properties of humic acids of Arctic tundra soils in Spitsbergen, *Polish Polar Research*, 1994, Vol. 15 (1–2), p. 71–81.
29. Ejarque E., Abakumov E. Stability and biodegradability of organic matter from arctic soils of Western Siberia: Insights from ^{13}C -NMR spectroscopy and elemental analysis, *Solid Earth*, 2016, Vol. 7 (1), p. 153–165.
30. Holland G.P. and Alam T.M. Multi-dimensional ^1H - ^{13}C HETCOR and FSLG-HETCOR NMR study of sphingomyelin bilayers containing cholesterol in the gel and liquid crystalline states, *Journal of Magnetic Resonance*, 2006, Vol. 181 (2), p. 316–326.
31. Höfle S., Rethemeyer J., Mueller C.W., and John S. Organic matter composition and stabilization in a polygonal tundra soil of the Lena Delta, *Biogeosciences*, 2013, Vol. 10, p. 3145–3158.
32. 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. Rome, FAO, 2015, 203 p.
33. Jones A., Stolbovoy V., Tarnocai C., Broll G., Spaargaren O., Montanarella L. *Soil Atlas of the Northern Circumpolar Region. European Commission*. Luxembourg, Publications Office of the European Union, 2010, 144 p.
34. Knoblauch C., Beer C., Sosnin A., Wagner D., Pfeiffer E.-M. Predicting long-term carbon mineralization and trace gas production from thawing permafrost of North-East Siberia, *Global Change Biology*, 2013, Vol. 19(4), p. 1160–1172.
35. Kutzbach L., Wagner D., Pfeiffer E.-M. Effect of microrelief and vegetation on methane emission from wet polygonal tundra Lena Delta, Northern Siberia, *Biogeochemistry*, 2004, Vol. 69, p. 341–362.
36. Lodygin E.D., Beznosikov V.A., Vasilevich R.S. Molecular composition of humic substances in tundra soils (^{13}C -NMR spectroscopic study), *Eurasian Soil Science*, Vol. 47, p. 400–406.
37. Lupachev A., Abakumov E. And Gubin S. The influence of cryogenic mass exchange on the composition and stabilization rate of soil organic matter in cryosols of the Kolyma Lowland (North Yakutia, Russia), *Geosciences (Switzerland)*, 2017, Vol. 7, 24 p.
38. Pengerud A., Dignac M.-F., Certini G., Strand L.T., Forte C., Rasse D.P. Soil organic matter molecular composition and state of decomposition in three locations of the European Arctic, *Biogeochemistry*, 2017, Vol. 135 (3), p. 277–292.
39. Pogosyan L., Sedov S., Yurtaev A., Rusakov A., Lessovaia S., Sheinkman V., Pechkin A. Polygenesis of loamy soils in North-West Siberia in the context of environmental history of the Eurasian Arctic region during the Late Quaternary, *Quaternary International*, 2021. In press.
40. Schimel D.S. Terrestrial ecosystems and the carbon cycle, *Global Change Biology*, 1995, Vol. 1 (1), p. 77–91.
41. Schirmermeister L., Grosse G., Schwamborn G., Andreev A.A., Meyer H., Kunitsky V.V., Kuznetsova T.V., Dorozhkina M.V., Pavlova E.Y., Bobrov A.A. Late Quaternary history of the accumulation plain north of the Chekanovsky Ridge (Lena Delta, Russia): A multidisciplinary approach, *Polar Geography*, 2003, Vol. 27(4), p. 277–319.
42. Schmidt M., Torn M., Abiven S. Schmidt M., Torn M., Abiven S., Dittmar T., Guggenberger G., Janssens I.A. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property, *Nature*, 2011, Vol. 478, p. 49–56.
43. Stolt M.H., Lindbo D.L. Soil Organic Matter. In *Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths*, Stoops, G., Marcelino, V., Mees, F., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2010, p. 369–396.
44. Vasilevich R., Lodygin E., Beznosikov V., Abakumov E. Molecular composition of raw peat and humic substances from permafrost peat soils of European North-East Russia as climate change markers, *Science of the Total Environment*, 2018, Vol. 615, p. 1229–1238.
45. Yao S.-H., Zhang Y.-L., Han Y., Han X.-Z., Mao J.-D., Zhang B. Labile and recalcitrant components of organic matter of a Mollisol changed with land use and plant litter management: An advanced ^{13}C -NMR study, *Science of the Total Environment*, 2019, Vol. 660, № 1–10.
46. Zubrzycki S., Kutzbach L., and Pfeiffer E.-M. Permafrost-affected soils and their carbon pools with a focus on the Russian Arctic, *Solid Earth*, 2014, Vol. 5, p. 595–609.
47. Zubrzycki, S., Kutzbach, L., Grosse, G., Desyatkin, A., and Pfeiffer, E.-M. Organic carbon and total nitrogen stocks in soils of the Lena River Delta, *Biogeosciences*, 2013, Vol. 10, p. 3507–3524.

Received 28 December 2021
 Accepted 29 December 2021
 Published 30 December 2021

About the authors:

Polyakov Vyacheslav Igorevich – Engineer, Department of Applied Ecology, Faculty of Biology, Saint Petersburg State University (St. Petersburg, Russia); slavon6985@gmail.com

Abakumov Evgeniy Vasilyevich – Doctor of Biological Sciences, Professor, Department of Applied Ecology, Saint Petersburg State University (St. Petersburg, Russia); e_abakumov@mail.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/)



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 Sceletic 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 Sceletic 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 высокосопреженных 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.

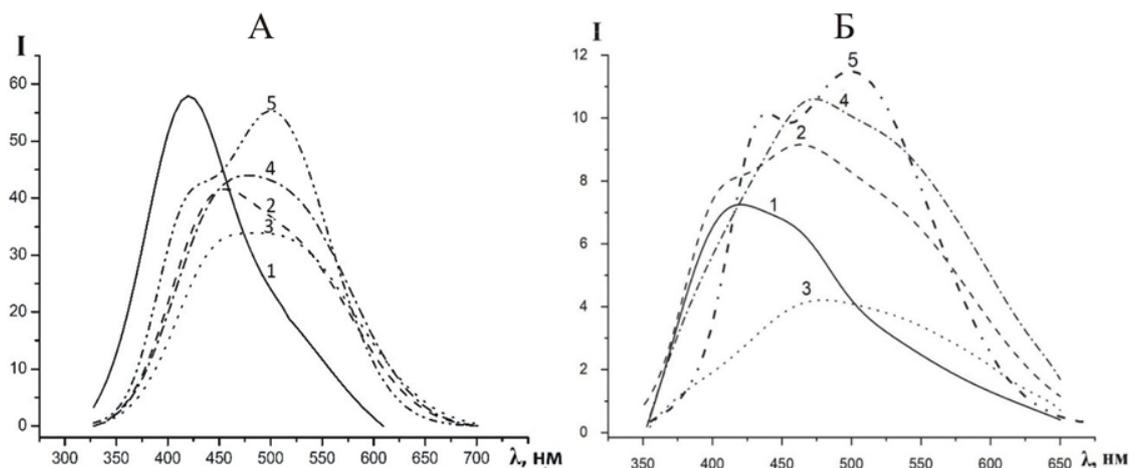


Рисунок 1. Пример визуальных различий спектров флуоресценции гуминовых кислот почв разных условий формирования. А – горной территории Тувы, почвы: 1 – горно-тундровая; 2 – горная тундро-степная; 3 – горно-таежная дерновая; 4 – горно-каштановая; 5 – каштановая криоаридная. Б – равнинных территорий Сибири, 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
Хоронуг-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).

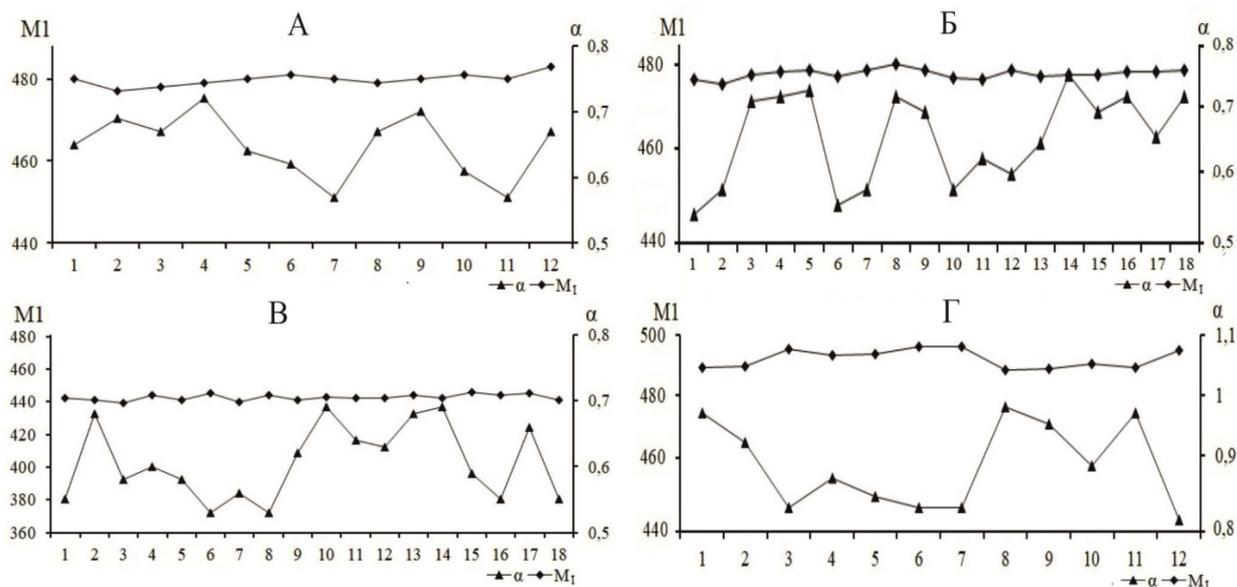


Рисунок 2. Количественные показатели флуоресценции гуминовых кислот: А – сухоторфянистой охристой почвы южной гипоарктической тундры (ключевой участок о. Верхотурова), Б – почв ключевого участка п/о Быковский; В – тундровых примитивных почв ключевого участка Монгун-Тайга; Г – почв территории местонахождения 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 Ыынах								
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 Ыынах								
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 Ыынах								
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).

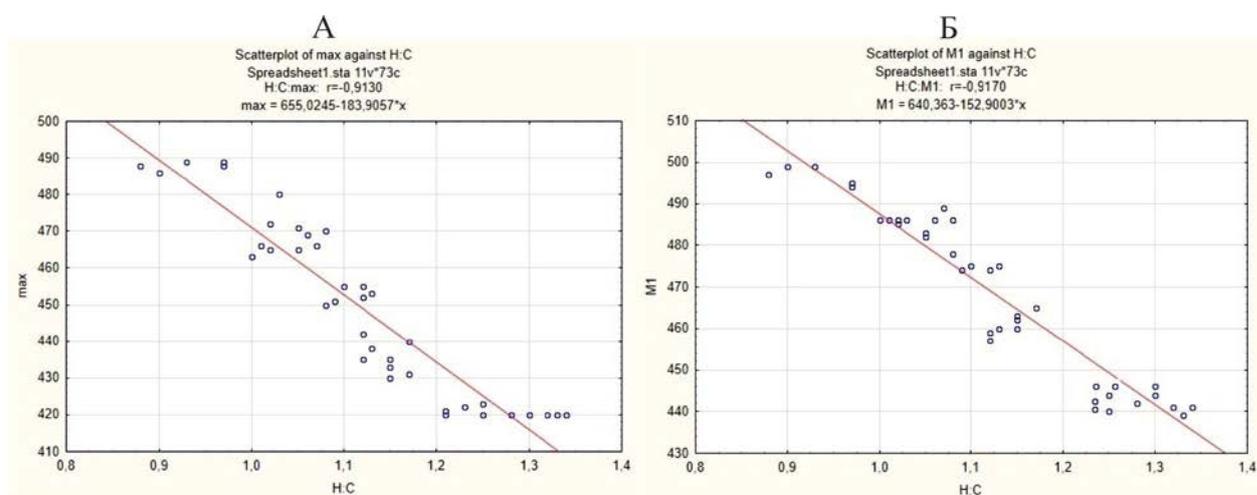


Рисунок 3. Взаимосвязь λ_{\max} (А) и M_1 (Б) с Н:С гуминовых кислот почв Тувы разных условий формирования.

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.

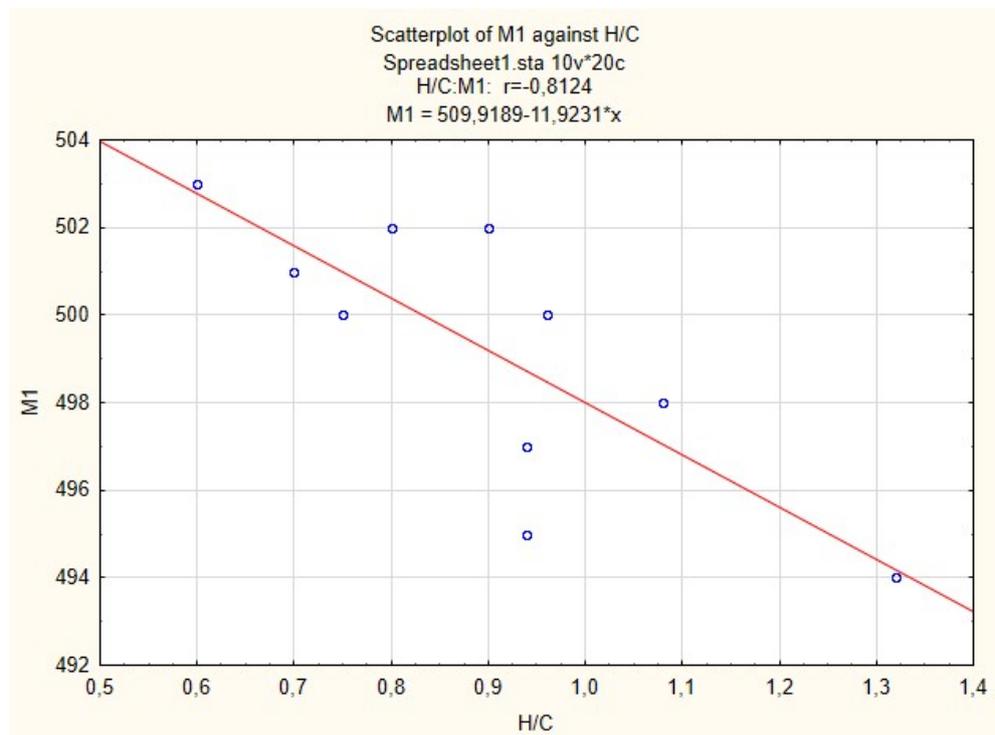


Рисунок 4. Взаимосвязь величин M₁ и H:C гуминовых кислот, выделенных из отложений археологического памятника Оби-Рахмат.

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:

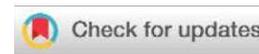
Bazhina Natalia Leonidovna – Candidate of Biological Sciences, Researcher in the Laboratory of Biogeocenology in the Institute of Soil Science and Agrochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russia); bazhina@issa-siberia.ru

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/)



ГУМУСОВЫЕ ВЕЩЕСТВА БОЛОТНЫХ ЭКОСИСТЕМ ТАЕЖНОЙ ЗОНЫ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

© 2021 Т. Т. Ефремова , С. П. Ефремов 

Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,
Академгородок, 50/28, г. Красноярск, 660036, Россия. E-mail: efr2@ksc.krasn.ru

Цель исследования: оценить суммарный запас гумусовых веществ в твердой и жидкой фазе торфяных болот различного генезиса и охарактеризовать на этом экологическом фоне специфику природы гидрофильных гуминовых кислот в составе болотных вод.

Место и время проведения. Бассейн Средней Оби. Многолетние исследования.

Методология. Руководствовались классическим пониманием гумусовых веществ как специфических органических соединений педогенной природы.

Основные результаты. По содержанию гидрофобных гумусовых веществ, аккумулированных в твердой фазе торфа, доминируют эуτροφные торфяники, преимущественно, с гуматным типом гумуса. Минимальными запасами характеризуются олиготрофные залежи с гумусом фульватного типа. Мезотрофные торфяники занимают переходное положение, как по запасам, так и по типу гумуса – гуматно-фульватному. Гидрофильные компоненты водной фазы характеризуются фульватным гумусом вне зависимости от типа болота, но различаются долей вклада в амфифильную систему гумусовых веществ болотных экосистем. Она самая высокая в толще олиготрофного торфяника (почти 31%), немного ниже в мезотрофном – 25% и значительно меньше в эуτροφном – 6%. Выявлены структурные особенности макромолекул гуминовых кислот (ГК) болотных вод различного генезиса. ГК вод мезотрофных болот примыкают к группе восстановленных соединений, они в большей мере, относительно вод олиготрофных болот, обогащены ароматическими структурами и карбоксильными группами. ГК вод олиготрофных болот относятся к группе окисленных соединений, отличаются низкой обогащенностью азотом, содержат больше метоксильного углерода и углеводов (полисахаридов). Эти структурные особенности обусловлены геохимией вод, питающих болота, и специфическими механизмами формирования гуминовых кислот на болотах различного генезиса. Объем выноса растворенного органического углерода с болотных экосистем через систему таежных рек левобережья Средней Оби составляет 805 Кт в год.

Заключение. На примере болотных экосистем различного генезиса развивается экологическая концепция формирования специфических гумусовых соединений. Комбинацией методов ИК-спектроскопии, ¹³C ЯМР и элементного состава получены новые сведения о способности гуминовых кислот водной фазы отражать в составе и структурных особенностях условия водно-минерального питания болот и выполнять функцию хранения информации о внешней среде.

Ключевые слова: олиготрофные, мезотрофные, эуτροφные болота; гидрофильные и гидрофобные фракции гумусовых веществ; структурные особенности гидрофильных гуминовых кислот болотных вод

Цитирование: Ефремова Т.Т., Ефремов С.П. Гумусовые вещества болотных экосистем таежной зоны Западной Сибири // Почвы и окружающая среда. 2021. Том 4. № 4. e159. doi: [10.31251/pos.v4i4.159](https://doi.org/10.31251/pos.v4i4.159)

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных резервуаров органического углерода планетарного масштаба являются торфяные болота Западносибирской равнины. Торфяная залежь естественного ряда развития рассматривается в основном как двухфазная система: твердое органическое вещество плюс вода (Иванов, 1975). На этом основании систему гумусовых веществ торфяных залежей можно рассматривать как многокомпонентную амфифильную систему, четко дифференцированную на гидрофильные и гидрофобные фракции, что соотносится и не противоречит представлениям Е.Ю. Милановского (2009). Гидрофобные компоненты остаются на месте гумификации растительных остатков и накапливаются в торфяной залежи, выполняя аккумулятивную функцию. Гидрофильные компоненты гумусовых веществ концентрируются преимущественно в водной фазе болот и, в зависимости от геохимической обстановки, обладают различной миграционной активностью. Показано, что гумусовые вещества почв болотно-подзолистого и болотного ряда содержат весь набор гидрофильных и гидрофобных фракций (Милановский, Шеин, 2002).

Следовательно, они формируют в природной среде пространственную и структурно-функциональную дифференциацию компонентов.

Общие сведения о системе гидрофобных гумусовых веществ, аккумулированных в торфяных залежах, и гидрофильных – в составе болотных вод таежной зоны Западной Сибири, как и о других их свойствах представлены в целом ряде работ (Ефремова, 1992; Ефремова и др., 1997, 1998; Инишева, Инишев, 2001; Шварцев и др., 2002; Рассказов, 2005; Савичев, 2009, 2010; Иванова и др., 2012; Инишева и др., 2014; Харанжеская и др., 2017; и др.).

Установлено, что в торфяных почвах в зависимости от характера водно-минерального питания наблюдается широкий диапазон отношений Сгк/Сфк, тогда как в болотных водах растворенный органический углерод представлен преимущественно фульвокислотами. Согласно Д.С. Орлову (1990), фульвокислоты являются непрерывный ряд или группу соединений, одновременно существующих в любых почвенных условиях вследствие того, что не обладают резко обособленными специфическими признаками. Если о свойствах водных фульвокислот еще можно составить определенное представление, то природа гуминовых кислот болотных вод (в классическом понимании) остается практически неизученной. Показано, что именно гуминовые кислоты определяют длительность существования органических компонентов в природной среде, благодаря строению макромолекул, устойчивость которых возрастает с увеличением в них доли ароматических структур. Само же понятие устойчивости, согласно Д.С. Орлову (1990), должно базироваться не только на молекулярных формулах ГК, но и учитывать экологическую ситуацию. В границах бассейна Средней Оби более 37% территории занято болотами (Савичев, 2010), а общие запасы болотных вод составляют в Западносибирском регионе 863,1 км³. В их составе аккумулировано 54,7 млн т органического углерода (Ефремова и др., 1997). Более высокая его доля сосредоточена в водах олиготрофных болот – 58,1%, в мезотрофных она составляет 38,6%, в евтрофных – 3,3%.

Цель работы: оценить в болотах различного генезиса суммарный запас и соотношение гумусовых веществ гидрофобных (торфяные почвы) и гидрофильных (водная фаза) фракций, а также охарактеризовать на этом экологическом фоне специфику природы гидрофильных гуминовых кислот болотных вод.

Такого рода сведения важны в решении целого ряда научных проблем – геохимии органического вещества, общей теории гумификации, балансовых расчетов потоков углерода в осадочной оболочке Земли, корректной оценки путей трансформации углерода в условиях глобального изменения климата и т.д.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования послужили 88 базовых и 387 вспомогательных гидроморфных комплексов, расположенных в северной части междуречья Оби и Томи, а также в левобережном секторе Обского бассейна на водоразделах рек Васюгана – Чижалки – Парабели – Шудельки – Чай – Шегарки – Иксы – Бакчара – Андармы – Парбига и их притоков, на плакорных и прибрежных местоположениях которых развиты различные типы открытых болот, заболоченных и болотных лесов, а также бессточных биогеотопов, включая грядово-мочажинные ямы дистрофного облика и внутриболотные озера (рис. 1). Общая площадь болот на рассматриваемой территории составляет 116153 км², в том числе олиготрофных – 53492 км², мезотрофных – 48934 км², евтрофных – 13727 км² (Савичев, 2010).

Пробы вод преимущественно в меженный период отбирались зачерпыванием с водной поверхности смотровых колодцев, внутриболотных озер, водотоков и осушительных каналов. Для осаждения гуминовых кислот водной фазы отбирались пробы в объеме 5–6 л на семи объектах, включающих олиготрофные и мезотрофные болота как наиболее богатые растворенным органическим веществом. Три из них представлены мезотрофными массивами: Большое Еловочное болото (пробная площадь (пр. пл.) 14) – сосняк с примесью березы осоково-сфагново-кустарничковый (географические координаты 56°23'186"N, 084°32'519"E), бессточный болотный массив «76-й квартал» (пр. пл. 16), сосняк с примесью березы с преобладанием осоко-гипновых, осоковых и осоково-кустарничковых ассоциаций (56°22'968"N, 084°34'880"E), бессточный болотный массив «Покосный» (пр. пл. 18) – комплекс безлесных осоково-сфагновых и осоково-вейниковых луговин, перемежающихся группировками сосны и березы (56°22'822"N, 084°33'838"E). На выпуклом олиготрофном Киргизном болоте, покрытом сосняком кустарничково-сфагновым, пробы вод отобраны на вершине (пр. пл. 4а – 56°21'741"N,

084°34'230"E), северном склоне (пр. пл. 3а – 56°21'911"N, 084°34'030"E) и восточном склоне (пр. пл. 5а – 56°21'760"N, 084°34'423"E). Суходол-мезотрофное болото, расположенного на стыке суходола и Большого Еловочного болота (географические координаты 56°23'141"N, 084°32'575"E) характеризуется по водам, собираемым обводным (ловчим) каналом (индекс 11).

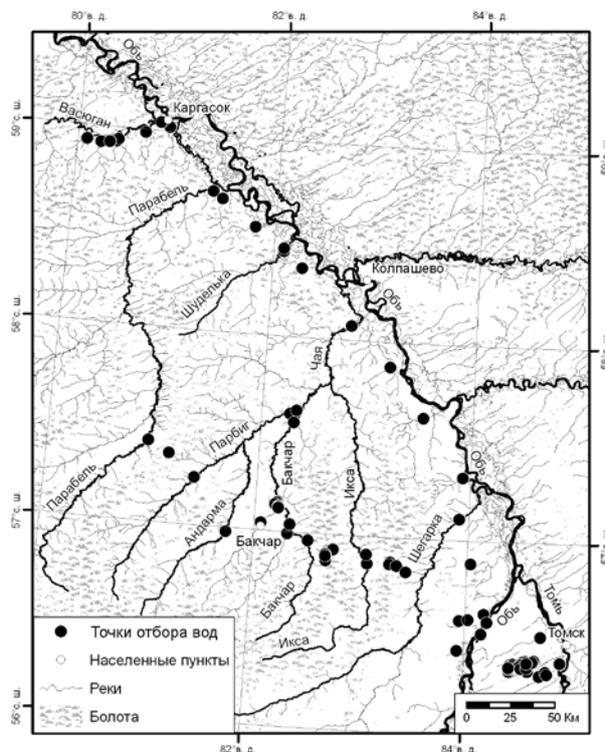


Рисунок 1. Карта-схема расположения объектов исследования.

Определение органического углерода и выделение препаратов гуминовых кислот выполняли, используя стандартные приемы (Унифицированные методы..., 1973). Элементный состав (С, Н, О, N) определялся на элементном анализаторе FLASHTM1112 (производитель Thermo Quest Italia). Регистрацию ИК спектров проводили на ИК Фурье спектрометре Tensor-27, фирмы Bruker (Германия) в области 4000-400 см⁻¹. Интерпретация спектров проводилась с использованием работ (Беллами, 1964; Орлов, Гришина, 1981; Орлов, 1990). Спектры ¹³С-ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance III с рабочей частотой 150 МГц для ядер ¹³С. В качестве внутреннего стандарта химических сдвигов использовался сигнал дейтерия от D₂O (4,7 м.д.). Интегральные интенсивности отмечены в интервалах химических сдвигов предполагаемых функциональных фрагментов в изложении Д.С. Орлова (1990).

Запасы углерода гумусовых веществ (ГК, ФК) в деятельной метровой толще торфяной залежи рассчитывались по формуле:

$$C = h \times p \times c, \quad (1)$$

где: C – запасы углерода гумусовых веществ, т/га; h – мощность заданного слоя торфа, см; p – объемная масса торфа, г/см³; c – содержание углерода гумусовых соединений в торфе, масс.%.

Запасы водорастворимого углерода в торфяной толще рассчитывались по формуле:

$$C_w = W \times C_w / 1000, \quad (2)$$

где: C_w – запасы водорастворимого углерода в торфяной залежи, т/га; W – запасы воды в заданной толще торфяника, т/га; C_w – содержание водорастворимого углерода, мг/л.

Запасы воды в торфяной залежи рассчитывались по формуле:

$$W = M \times w / 100, \quad (3)$$

где: W – запасы воды, т/га; M – масса абсолютно сухого торфа в заданном слое, т/га; w – весовая влажность торфа, %.

Общие запасы торфа рассчитывались по формуле:

$$M = h \times p \times s, \quad (4)$$

где: M – запасы абсолютно сухого торфа, т/га; h – заданная мощность торфяной толщи, см; p – объемная масса торфа, г/см³; s – площадь, га.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Среднегодовалые данные некоторых водно-физических и биохимических показателей твердой и водной фаз различных типов болот, на основании которых выполнены расчеты запасов органического углерода различной степени мобильности, приведены в табл. 1. Несмотря на существенные различия в содержании органического вещества, все воды, в соответствии с геохимической систематикой (Перельман, Касимов, 1999), относятся к одному роду – вод, богатых растворенным органическим веществом гумусового ряда. На основании многолетних исследований предлагаем уточняющие градации для болотных и речных вод таежной зоны Западной Сибири. Содержание углерода >40 мг/л – очень богатые, 39–25 – богатые, 24–6 мг/л – обогащенные. Тогда воды олиготрофных и мезотрофных болот попадают в род очень богатых, эвтрофных болот – обогащенных растворенным органическим веществом гумусовой природы.

Таблица 1

Некоторые водно-физические и биохимические показатели
твердой и жидкой фазы болот различных типов

Показатели	Типы болот		
	олиготрофные	мезотрофные	евтрофные
Твердая фаза (торфяной субстрат)*			
Весовая влажность, %	92	91	90
Объемная масса, г/см ³	0,06	0,08	0,12
Сумма гумусовых кислот, % на навеску:	11,52	16,96	26,77
гуминовые кислоты	4,68	8,82	17,68
фульвокислоты	6,84	8,14	9,09
Отношение Сгк/Сфк	0,68	1,08	1,94
Жидкая фаза			
Сумма водорастворимых гумусовых кислот, мг/л:	55,42	63,49	20,72
гуминовые кислоты	7,74	9,41	3,22
фульвокислоты	47,68	54,08	17,5
Отношение Сгк/Сфк	0,16	0,17	0,18

Примечание. *Средневзвешенные данные.

Как следует из табл. 2, которая составлена по многолетним данным изучения состава органического вещества торфяных болот (Ефремова, 1975, 1988, 1992; Ефремова и др., 1997, 2006), наибольшие запасы гидрофобных гумусовых веществ аккумулируются в метровой толще эвтрофных (низинных) торфяных залежей и составляют 321 т/га. Это в 2,4 раза больше, чем в мезотрофных (переходных) и в 4,7 раза больше, чем в олиготрофных (верховых) торфяниках. В составе гидрофобных компонентов эвтрофных болот доминируют гуминовые кислоты: отношение Сгк/Сфк приближается к 2,0. В мезотрофных болотах этот показатель свидетельствует о практически равном соотношении закрепленных в торфяной толще гуминовых и фульвокислот: Сгк/Сфк – 1,08. В составе гумусовых веществ олиготрофных торфяников в качестве доминирующих гидрофобных компонентов выступают фульвокислоты: отношение Сгк/Сфк – 0,68.

Концентрация гидрофильных компонентов в различных типах торфяных залежей, по сравнению с гидрофобными, протекает иначе. Максимальное количество органического углерода (46,3 т/га) сосредоточено в водах мезотрофных болот. В эвтрофных оно ниже в 2,13 раза, в олиготрофных болотах в 1,5 раза. Гидрофильные компоненты всех типов торфяных болот однотипны по составу гумусовых компонентов и характеризуются преобладанием фульвокислот, на долю которых приходится 85–87% водорастворимого углерода.

Таблица 2

Запасы углерода гидрофобных и гидрофильных гумусовых веществ в экосистемах болот

Гумусовые кислоты	Запасы углерода гумусовых веществ в метровой толще торфяных залежей				сумма, т/га	Гидрофильные компоненты, % к сумме
	гидрофобные компоненты (торфяной субстрат)		гидрофильные компоненты (болотные воды)			
	т/га	%	т/га	%		
Олиготрофные болота						
Сумма гумусовых кислот:	69,2	100	30,6	100	99,8	30,7
гуминовые кислоты	28,1	40,6	4,3	14,0	32,4	4,3
фульвокислоты	41,1	59,4	26,3	86,0	67,4	26,4
Мезотрофные болота						
Сумма гумусовых кислот:	135,7	100	46,3	100	182,0	25,4
гуминовые кислоты	70,6	52,0	6,9	14,8	77,5	3,8
фульвокислоты	65,1	48,0	39,4	85,2	104,5	21,6
Эвтрофные болота						
Сумма гумусовых кислот:	321,3	100	21,7	100,0	343,0	6,3
гуминовые кислоты	212,2	66,0	3,5	16,0	215,7	1,0
фульвокислоты	109,1	34,0	18,9	87,2	128,0	5,5

Итак, в системе гумусовых веществ торфяных залежей преобладают гидрофобные компоненты, которые в зависимости от характера водно-минерального питания характеризуются различными запасами и типом гумуса. По содержанию доминируют эвтрофные торфяники с гуматным типом гумуса. Минимальными запасами отличаются олиготрофные залежи с гумусом фульватного типа. Мезотрофные торфяники занимают переходное положение, как по запасам гидрофобных компонентов, так и по типу гумуса – гуматно-фульватному. Гидрофильные компоненты характеризуются фульватным гумусом вне зависимости от типа болота, но подобно гидрофобным компонентам различаются содержанием и долей вклада в систему гумусовых веществ. Она самая высокая в толще олиготрофного торфяника (почти 31%), немного ниже в мезотрофном – 25% и значительно меньше в эвтрофном – 6%.

Таким образом, различный характер водно-минерального питания болот определяет соотношение гидрофильных и гидрофобных компонентов в амфифильной системе гумусовых веществ, обуславливает разнотипность гумуса гидрофобных компонентов и не влияет на групповой состав гидрофильных.

Водообмен болотных экосистем с прилегающей территорией левобережной части Обского бассейна осуществляется через систему внутриболотных водотоков и связанных с ними таежных рек малого и среднего порядков. Площади водосбора таежных рек 2000–50000 км² и объем стока по данным многолетних наблюдений – 2,02–7,91 л/(с·км²) взяты из монографии О.Г. Савичева (2010). Исходя из среднемноголетнего содержания водорастворимого углерода – 21,2 мг/л, подсчитали, что реки левобережья бассейна Средней Оби совокупно выносят 805 Кт гидрофильного органического вещества в год преимущественно фульватной природы (рис. 2). В суммарном стоке углерода наибольшая доля (62,3%) принадлежит четырем рекам: Кети, Тыму, Васюгану и Большому Югану. Как видим, объем выноса органического углерода составляет значительную величину, но, как правило, не находит отражения при расчетах баланса углерода в болотных экосистемах.

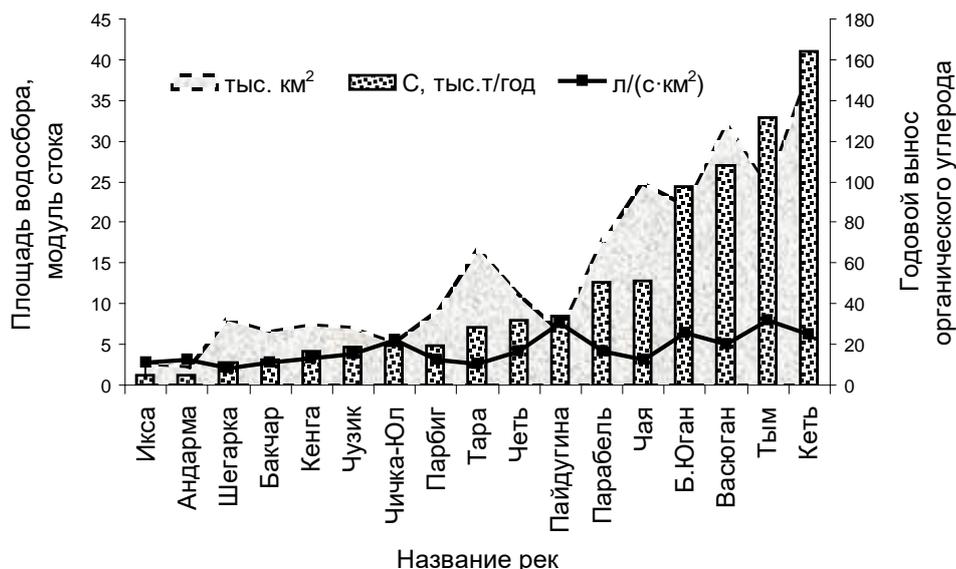


Рисунок 2. Годовой вынос органического углерода водами таежных рек бассейна Средней Оби.

Элементный состав препаратов водных гуминовых кислот. Для объективной оценки элементного состава гуминовых кислот болотных вод (табл. 3) выполнено формализованное разбиение ГК методом древовидной кластеризации в модуле «Кластерный анализ» программы STATISTICA 6.

Таблица 3

Элементный состав препаратов гуминовых кислот водной фазы болот

Индексы	Массовая доля, %				Атомные проценты				Атомные отношения			ω
	C	H	O	N	C	H	O	N	H/C	O/C	C/N	
Вершина олиготрофного Киргизного болота												
4а	47,06	4,32	47,11	1,51	34,84	38,02	26,18	0,96	1,09	0,75	36,37	0,41
Склоны олиготрофного Киргизного болота												
3а	51,47	3,71	43,05	1,81	39,74	34,11	24,95	1,20	0,86	0,63	33,26	0,40
5а	50,95	3,87	43,04	2,15	38,85	35,12	24,63	1,40	0,90	0,63	27,68	0,36
\bar{x}	51,21	3,79	43,05	1,98	39,29	34,61	24,79	1,30	0,88	0,63	30,47	0,38
Ловчий канал (суходол-мезотрофное болото)												
11	51,78	4,18	39,72	4,32	38,36	36,81	22,09	2,74	0,96	0,58	13,98	0,19
Мезотрофные болота												
14	53,05	5,36	38,07	3,52	35,76	42,95	19,26	2,03	1,20	0,54	17,58	-0,12
16	53,47	5,55	38,84	2,13	35,53	43,89	19,37	1,21	1,24	0,55	29,31	-0,14
18	52,11	5,34	39,63	2,92	35,23	42,96	20,12	1,69	1,22	0,57	20,84	-0,08
\bar{x}	52,88	5,42	38,85	2,86	35,51	43,26	19,58	1,65	1,22	0,55	22,58	-0,11

Примечание. ω – степень окисленности, \bar{x} – среднее в кластерах.

Как следует из рис. 3, выделено четыре осмысленных (поддающихся объяснению) класса. В самостоятельный кластер объединены гуминовые кислоты восточного и северного склонов олиготрофного Киргизного болота (препараты 5а и 3а), а также ГК всех мезотрофных болот (14, 16, 18). Гуминовые кислоты вершины болота (4а) и ловчего канала (11) выделены в отдельные кластеры. О высоком качестве разделения свидетельствуют: лямбда-критерий Уилкса = 0,0267, F-критерий = 72,8, p-уровень < 0,0007.

Гуминовые кислоты вод вершины олиготрофного болота, образуя самостоятельный кластер, отличаются повышенной степенью окисленности ($\omega = 0,41$), наименьшим содержанием углерода (округленно – 35%), наибольшим кислорода (26%) и самой низкой обогащенностью азотом C/N – 36.

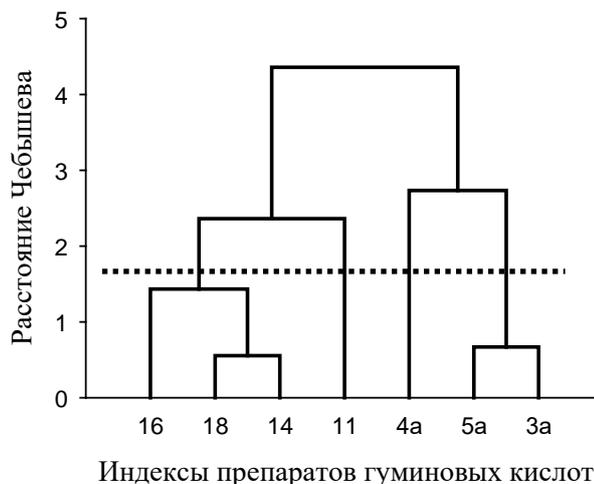


Рисунок 3. Дендрограмма объединения водных гуминовых кислот в кластеры по данным элементного анализа. Условные обозначения препаратов ГК: олиготрофное болото: 4а – вершина, 3а – северный склон, 5а – восточный склон; 11 – суходол-мезотрофное болото, 14, 16, 18 – мезотрофные болота. Пунктирная линия – уровень объединения.

В таком качестве они сближаются с фульвокислотами: средний для ФК уровень окисленности составляет в большинстве случаев около + 0,33 (Орлов, 1990). Объединенные в один кластер гуминовые кислоты склоновых вод, будучи также окисленными, характеризуются самым высоким содержанием углерода 39% и самым низким водорода – 35%. Сгруппированные гуминовые кислоты вод мезотрофных болот относятся к восстановленным соединениям, что отличает их от ГК других условий формирования. Гуминовые кислоты ловчего канала – окисленные, своеобразной чертой которых, как самостоятельного кластера, является высокая обогащенность азотом C/N – 14.

Такая группировка, вероятнее всего, объясняется геоморфологическими особенностями современной фазы развития болотных массивов: формами фитогенного рельефа поверхности и направлением стока вод. Мезотрофные болота характеризуются ровным рельефом, который представляет собой плоскую поверхность (Иванов, 1975). Вследствие этого на всей площади массивов устанавливаются сходные параметры проточности вод, которые очень малы. Благодаря этому водная среда на большей территории практически выравнивается. Олиготрофные болота характеризуются куполообразной формой поверхности. В результате воды получают обратные уклоны от центра к периферии массивов в виде ограниченных концентрических окружностей, в которых соблюдаются условия постоянства (в пространстве) степени проточности и увлажненности деятельного слоя. Центральная же, выпуклая часть болот (вершина) находится в условиях только атмосферного питания.

Инфракрасные спектры препаратов гуминовых кислот. Водные ГК различного генезиса содержат полосы поглощения (п.п.), характерные для гуминовых кислот почв (Орлов, Гришина, 1981; Орлов, 1990). Однотипность ИК-спектров кластера гуминовых кислот водной фазы мезотрофных болот и вершины олиготрофного болота говорит об общем мотиве их построения (рис. 4 А, Б, В).

В ИК-спектрах всех препаратов присутствует интенсивная широкая полоса поглощения в области 3300–3500 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями гидроксильных групп ОН, преимущественно связанных межмолекулярными водородными связями. Триплет полос при 2960, 2925 и 2854 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям алифатических СН₃– и СН₂– групп, свидетельствует о наличии алифатических структур в составе исследуемых препаратов. Присутствие сильной полосы при 1725 см⁻¹, характерной для валентных колебаний группы С=О, в совокупности с п.п. в области 1100–1030 см⁻¹ может служить доказательством наличия альдегидов, кетонов и карбоновых кислот в составе гуминовых кислот болотных вод.

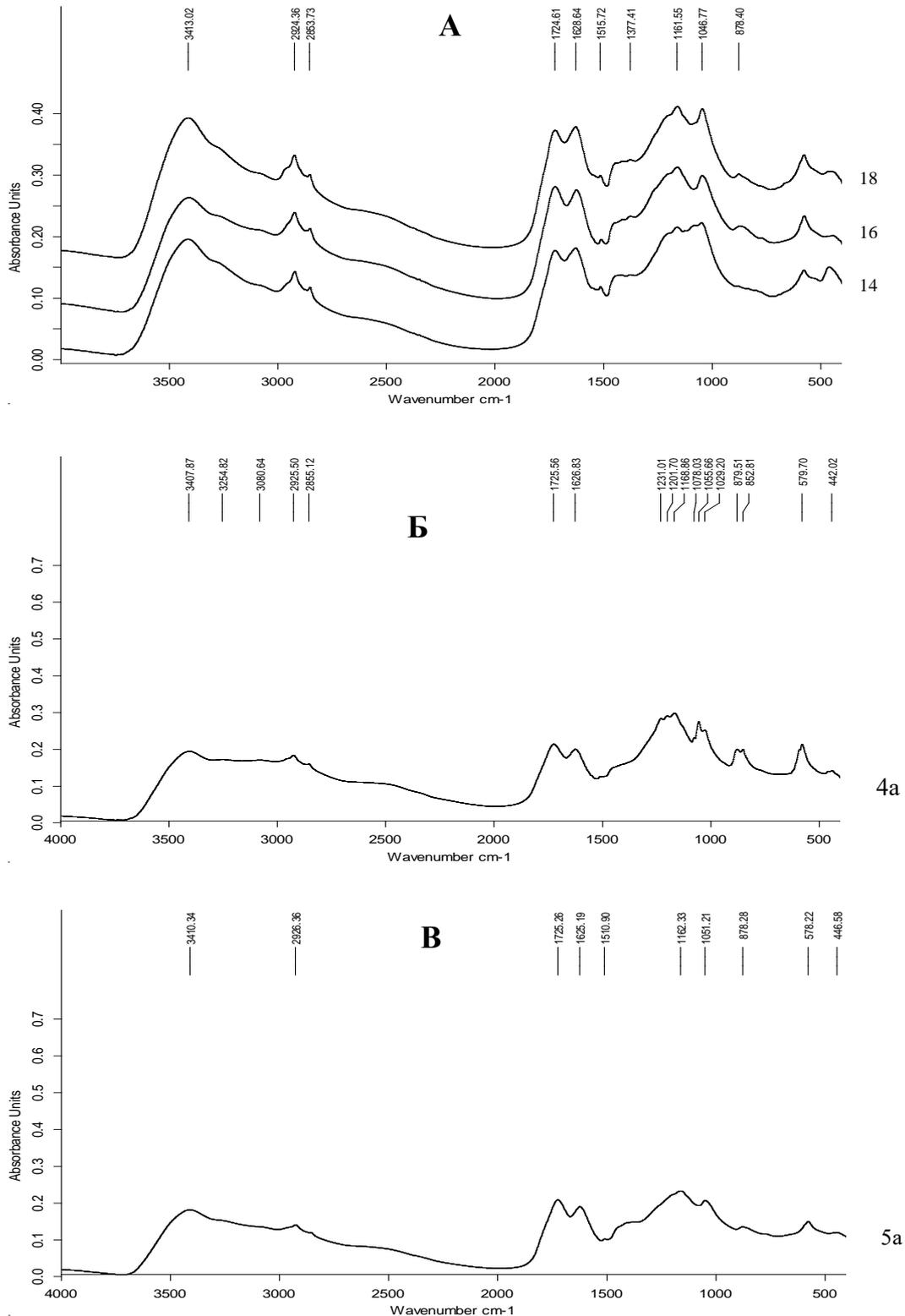


Рисунок 4. Инфракрасные спектры препаратов водных гуминовых кислот, сгруппированных в кластеры по данным элементного состава: А – мезотрофные болота, Б – вершина олиготрофного болота, В – восточный склон олиготрофного болота.

В гумусовых кислотах эта полоса обусловлена в основном карбоксильными группами. Совокупность полос поглощения в области $\sim 3300\text{ см}^{-1}$, 1620, 1510 и 770 см^{-1} свидетельствует о присутствии ароматических структур в составе ГК. Низкая интенсивность полос при 3300 см^{-1} , 1510 и 770 см^{-1} свидетельствует о невысоком количестве этих структур.

Высокая интенсивность п.п. около 1620 см^{-1} обусловлена наложением двух полос поглощения: деформационного колебания адсорбированной воды и валентного колебания $\text{C}=\text{C}$ связей. Однако в трактовке области $1625\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ существует некоторая неопределенность, которая обусловлена сложным и противоречивым поведением при различных воздействиях на гумусовые кислоты (Орлов, 1990). Непосредственно ароматические $\text{C}=\text{C}$ ответственны за полосу, максимум которой лежит при 1610 см^{-1} , а поглощение воды действительно проявляется около 1625 см^{-1} , содержание которой, как отмечает Д.С. Орлов, трудно контролировать. В случае гуминовых кислот, осажденных из болотных вод преимущественно фульватного состава, интенсивность полосы 1625 см^{-1} может соответствовать представлениям о свойствах ГК, образованных с помощью свободнорадикального механизма из продуктов деструкции биополимеров и фульвокислот, способных взаимодействовать с химически подобными соединениями, образуя супраструктуры диффузно проницаемых для малых молекул воды (Князев и др., 2009). В области $1150\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ имеется две хорошо выраженные полосы 1158 и 1050 см^{-1} , происхождение которых обязано спиртовым гидроксилам. Аналогичная полоса характерна для углеводов. Спектр гуминовых кислот вершины олиготрофного болота (препарат 4а) в области $4000\text{--}1480\text{ см}^{-1}$ идентичен спектрам ГК склонов этого болота (рис. 3 Б). Величина интеграла в интервале $3000\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ составляет 2,9.

На фоне общности ИК-спектров водных гуминовых кислот выявлены и некоторые особенности строения ГК, объединенных по элементному составу в кластеры.

Различия просматриваются, главным образом, в области $1400\text{--}816\text{ см}^{-1}$. Наиболее показательна п.п. около 1100 см^{-1} , где наблюдаются достаточно интенсивные полосы поглощения при 1050 и 1080 см^{-1} , свойственные полисахаридам. Колебания в этой области относятся к наиболее характерным признакам ИК-спектров фульвокислот. Возможность образования в природных водах ГК из фульвокислот с помощью свободнорадикальной конденсации при действии ультрафиолета солнечного света показана в работе Ю. Скурлатова и Г. Дука (цит. по: Князев и др., 2009). Близость гуминовых кислот вод вершины олиготрофного болота к фульвокислотам на основании высокой степени их окисленности отмечалась при обсуждении элементного состава ГК. В спектре водной гуминовой кислоты с вершины болотного массива имеется две достаточно интенсивные полосы около 900 см^{-1} , которые объясняются деформационными колебаниями $\text{C}\text{--}\text{H}$ в ароматических кольцах. Это свидетельствует о сравнительно невысоком содержании ароматических компонентов в составе макромолекулы.

Различия в структуре ГК выделенных кластеров касаются, преимущественно, содержания углеводных фрагментов (полисахаридов) и ароматических структур, что подтверждается данными ^{13}C -ЯМР (рис. 5). В водных ГК мезотрофных болот и ловчего канала (по периметру мезотрофного болота) доминируют ароматические фрагменты, в гуминовых кислотах вершины олиготрофного болота – полисахариды. В структуре ГК склоновых участков (препарат 5а) сохраняется определенное своеобразие, обусловленное локальными факторами. Прежде всего – формой рельефа поверхности болота, направлением стока вод и, возможно, влиянием пирогенных более гумифицированных прослоек (Ефремова и др., 2006) на глубине $30\text{--}40\text{ см}$, то есть в деятельном горизонте торфяной залежи, который характеризуется интенсивным влагообменом с атмосферой и окружающими болото территориями (Иванов, 1975).

Выявленные структурные особенности макромолекул водорастворимых ГК различного генезиса, вероятнее всего, определяются несколькими причинами. Во-первых, геохимическими особенностями вод, питающими болота, которые, наряду со степенью минерализации и реакцией среды, определяют их окислительно-восстановительный потенциал в зависимости от содержания органических веществ и растворенных газов. Основным источником водного питания олиготрофных болот служат, как известно, атмосферные осадки, обогащенные кислородом воздуха. Мезотрофные болота, помимо атмосферной влаги, питаются и мягкой грунтовой из глеевых водоносных пластов, характерным признаком которых является присутствие метана, водорода, разнообразных углеводородов и восстановленного железа (Перельман, Касимов, 1999). Во-вторых, структурные особенности и своеобразие элементного состава ГК может быть обусловлено специфическими механизмами синтеза гуминовых кислот. В почвах мезотрофных болот, которые по численности, биомассе, групповому и видовому составу биоты богаче олиготрофных, преимущественное значение имеет, по всей видимости, биохимический механизм гумусообразования.

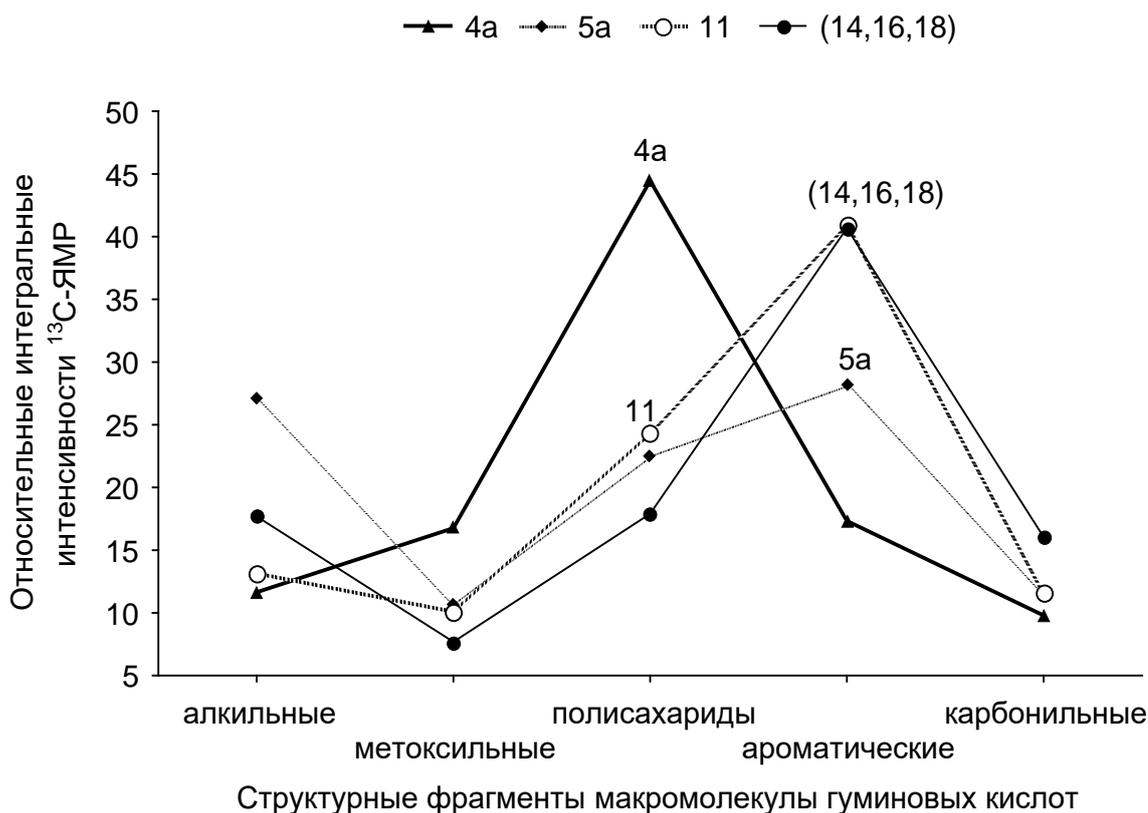


Рисунок 5. Структурные фрагменты кластеров водных гуминовых кислот. Условные обозначения препаратов ГК см. рис. 3.

Гуминовые кислоты вод мезотрофных болот, идентифицированные по элементному составу как бурые ГК, формируются в процессе гумификации растений-торфообразователей преимущественно в верхнем, деятельном слое – зоне современного почвообразования (Ефремова, 1992). При разложении подстилки или торфа в поверхностных горизонтах почв образуются гумусовые вещества, обладающие, прежде всего, гидрофильными свойствами (Милановский, Шеин, 2002). Вследствие низкого содержания минеральных компонентов в торфе, то есть при дефиците катионов, продукты гумификации остаются ненасыщенными и активно поступают в водную среду.

В олиготрофных болотах, где роль животных в разложении торфов невелика, а жизнедеятельность микроорганизмов в условиях сильноокислой среды подавлена (Козловская, 1976), вероятнее всего, доминирует химический путь формирования гуминовых кислот (Ефремова, 1988). Согласно концепции (Князев и др., 2009), в качестве таких процессов выступают свободно-радикальные реакции поликонденсации продуктов деструкции биополимеров, низкомолекулярных органических соединений и фульвокислот. Реакции поликонденсации вызываются в основном доминантным в наземных водах и верхнем слое почвы гидроксильным радикалом ОН, а также другими продуктами воздействия ультрафиолетового излучения, выпадающими с атмосферными осадками.

Таким образом, гуминовые кислоты болотных вод, формирующиеся в различных условиях водно-минерального питания, специфичны по элементному составу, атомным отношениям Н/С, О/С, С/Н, окисленности и структурным особенностям, согласно данным ИК-спектров и ¹³С-ЯМР. Следовательно, наряду с транспортной функцией, гуминовые кислоты болотных вод, выполняют, подобно гумусовым веществам почв, согласно М.И. Дергачевой (2018), функцию хранения информации об условиях формирования в виде каких-либо признаков: количественных соотношений элементов, в структурных перестройках, появлении новых свойств и т.д. Это новый аспект изучения природы гуминовых кислот болотных вод. Другой, не менее важный итог: формирование кластеров гуминовых кислот на основании воспроизводимости их свойств в водах территориально обособленных болот, но сходных режимом водно-минерального питания, то есть состоянием формирующей среды, подтверждает, в очередной раз, несомненную специфичность и самостоятельность гумусовых веществ как особого класса природных органических соединений.

ВЫВОДЫ

1. Гумусовые вещества торфяных болот несут ярко выраженные черты многокомпонентной амфифильной системы. По содержанию гидрофобных компонентов доминируют эвтрофные торфяники с гуматным типом гумуса. Минимальными запасами характеризуются олиготрофные залежи с гумусом фульватного типа. Мезотрофные торфяники занимают переходное положение, как по запасам гидрофобных компонентов, так и по типу гумуса – гуматно-фульватному. Гидрофильные компоненты характеризуются фульватным гумусом вне зависимости от типа болота, но различаются содержанием и долей вклада в систему гумусовых веществ. Она самая высокая в толще олиготрофного торфяника (почти 31%), немного ниже в мезотрофном – 25% и значительно меньше в эвтрофном – 6%.

2. Выявлены структурные особенности макромолекул водорастворимых гуминовых кислот различного генезиса. Показано, что водные гуминовые кислоты мезотрофных болот примыкают к группе восстановленных соединений, в большей мере обогащены карбоксильными группами, алифатическим углеродом и ароматическими структурами относительно ГК олиготрофных болот, то есть характеризуются сравнительно глубокой биохимической трансформацией и более высокой устойчивостью. Гуминовые кислоты в составе вод олиготрофных болот относятся к группе окисленных соединений, отличаются самой низкой обогащенностью азотом, содержат больше метоксильного углерода и углеводов (полисахаридов), что сближает их со свойствами фульвокислот, наиболее лабильных гумусовых компонентов.

3. Структурные особенности и своеобразие элементного состава водных гуминовых кислот могут быть обусловлены геохимическими особенностями вод, питающих болота, и специфическими механизмами синтеза гуминовых кислот. Гуминовые кислоты вод в условиях мезотрофных болот формируются в процессе гумификации растений-торфообразователей преимущественно биохимическим путем. В олиготрофных болотах, где жизнедеятельность микроорганизмов вследствие сильноокислой среды подавлена, вероятно, доминирует химический путь формирования гуминовых кислот.

4. Объем стока гидрофильного (водорастворимого) органического углерода с болотных экосистем левобережной части Обского бассейна через систему таежных рек составляет 805 Кт в год. Наибольшая доля (62,3%) принадлежит шести рекам – Кети, Тыму, Васюгану и Большому Югану.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. М.: Изд-во Иностран. лит-ра, 1964. 590 с.
2. Дергачева М.И. *Система гумусовых веществ как основа диагностики палеопочв и реконструкции палеоприродной среды*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 292 с.
3. Ефремова Т.Т. *Формирование почв при естественном облесении осушенных болот*. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1975. 124 с.
4. Ефремова Т.Т. Гумусное состояние лесных почв верховых болот в связи с микрорельефом // *Известия СО АН СССР (серия биологическая)*. 1988. Вып. 1. С. 38–44.
5. Ефремова Т.Т. Почвообразование и диагностика торфяных почв болотных экосистем // *Почвоведение*. 1992. № 12. С. 25–35.
6. Ефремова Т.Т., Ефремов С.П., Мелентьева Н.В. Запасы и содержание соединений углерода в болотных экосистемах России // *Почвоведение*. 1997. № 12. С. 1470–1477.
7. Ефремова Т.Т., Ефремов С.П., Мелентьева Н.В. Водные ресурсы болот России и оценка их химического состава // *География и природные ресурсы*. 1998. № 2. С. 79–84.
8. Ефремова Т.Т., Ефремов С.П. Пирогенная трансформация органического вещества почв лесных болот // *Почвоведение*. 2006. № 12. С. 1441–1445.
9. Иванов К.Е. *Водообмен в болотных ландшафтах*. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
10. Иванова Е.С., Харанжевская Ю.А., Воистинова Е.С. Многолетняя динамика содержания гуминовых веществ в водах низинного болота в южно-таежной подзоне Западной Сибири // *Вестник ТГУ. Биология*. 2012. № 2 (18). С. 7–16.
11. Инишева Л.И., Юдина Н.В., Соколова И.В., Ларина Г.В. Характеристика гуминовых кислот представительных видов торфов // *Химия растительного сырья*. 2014. № 4. С. 179–185.
12. Инишева Л.И., Инишев Н.Г. Элементы водного баланса и гидрохимическая характеристика олиготрофных болот южно-таежной подзоны Западной Сибири // *Водные ресурсы*. 2001. № 4. С. 410–417.
13. Князев Д.А., Фокин А.Д., Очкин А.В. Свободно-радикальная конденсация как естественный механизм образования гуминовых кислот // *Почвоведение*. 2009. № 9. С. 1061–1065.

14. Козловская Л.С. *Роль беспозвоночных в трансформации органического вещества болотных почв*. Л.: Наука, 1976. 211 с.
15. Милановский Е.Ю. *Гумусовые вещества как природные гидрофобно-гидрофильные соединения*. М.: ГЕОС, 2009. 186 с.
16. Милановский Е.Ю., Шейн Е.В. Функциональная роль амфифильных компонентов гумусовых веществ в процессах гумусо-структурообразования и в генезисе почв // *Почвоведение*. 2002. № 10. С. 1201–1213.
17. Орлов Д.С. *Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации*. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
18. Орлов Д.С., Гришина Л.А. *Практикум по химии гумуса*. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 272 с.
19. Перельман А.И., Касимов Н.С. *Геохимия ландшафта*. М.: Астрель, 1999. 768 с.
20. Рассказов Н.М. Основные особенности химического состава болотных вод (на примере юго-восточной части Западной Сибири) // *Известия Томского политехнического университета*. 2005. Т. 308. № 4. С. 55–58.
21. Савичев О.Г. Химический состав болотных вод на территории Томской области (Западная Сибирь) и их взаимодействие с минеральными и органоминеральными соединениями // *Известия Томского политехнического университета*. 2009. Т. 314. № 1. С. 72–77.
22. Савичев О.Г. *Водные ресурсы Томской области*. Томск: Изд-во ТГУ, 2010. 248 с.
23. *Унифицированы методы анализа вод*. Под ред. д-ра хим. наук Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1973. 376 с.
24. Шварцев С.Л., Рассказов Н.М., Сидоренко Т.Н., Здвижков М.А. *Геохимия природных вод района Большого Васюганского болота* // Большое Васюганское болото. Современное состояние и процессы развития. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2002. С. 139–149.
25. Харанжевская Ю.А., Иванова В.С., Воистинова Е.С. Многолетняя динамика содержания гуминовых веществ в водах осушенного верхового болота Западной Сибири // *Водное хозяйство России*. 2017. № 1. С. 20–36.

Поступила в редакцию 23.12.2021

Принята 27.12.2021

Опубликована 30.12.2021

Сведения об авторах:

Ефремова Тамара Тимофеевна – доктор биологических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник, Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (Красноярск, Россия); efr2@ksc.krasn.ru

Ефремов Станислав Петрович – доктор биологических наук, профессор, главный научный сотрудник, Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (Красноярск, Россия); efr2@ksc.krasn.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/)

HUMUS SUBSTANCES IN THE SWAMP ECOSYSTEMS OF TAIGA ZONE OF WESTERN SIBERIA

© 2021 T. T. Efremova , S. P. Efremov 

*Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”,
Akademgorodok, 50/28, Krasnoyarsk, Russia. E-mail: efr2@ksc.krasn.ru*

Eutrophic peatlands with a predominantly humate type of humus is dominated according to content of hydrophobic humus substances accumulated in the solid phase of peat. Oligotrophic peatlands with fulvate type of humus are characterized by minimal storages. Mesotrophic peatlands occupy a transitional position, both in terms of storage and in terms of the humus type – humate-fulvate. Hydrophilic components of the water phase are characterized by fulvate humus, regardless of the type of peatland, but differ in the proportion of the contribution of humus substances in the amphiphilic system of swamp ecosystems. It is the highest in the thickness of the oligotrophic peatland almost 31%, slightly lower in the mesotrophic – 25% and much less in the eutrophic – 6%. Structural features of macromolecules of humic acids of swamp waters of various genesis are determined. The humic acids of mesotrophic waters are adjacent to the group of reduced compounds, they are more enriched with aromatic structures and carboxyl groups in relation to oligotrophic waters. The humic acids of oligotrophic waters belong to a group of oxygenated compounds, have low enrichment of nitrogen, contain more methoxyl carbon and carbohydrates (polysaccharides). These structural features are caused by geochemistry of waters feeding the peatlands and specific mechanisms of

humic acids synthesis on the swamps of different genesis. The volume of dissolved organic carbon stock from wetland ecosystems through system of taiga rivers of left bank of Middle Ob is 805 kt per year.

Key words: oligotrophic, mesotrophic, eutrophic swamps; humic substances; humic acids of swamp waters

How to cite: Efremova T.T., Efremov S.P. Humus substances in the swamp ecosystems of taiga zone of Western Siberia // *The Journal of Soils and Environment*. 2021. 4(4). e159. doi: [10.31251/pos.v4i4.159](https://doi.org/10.31251/pos.v4i4.159) (in Russian with English abstract).

REFERENCES

1. Bellamy L. *Infra-red spectra of complex molecules*. Moscow: Foreign Literature Publ. House, 1964, 590 p. (in Russian)
2. 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: Publ. House SB RAS, 2018, 292 p. (in Russian)
3. Efremova T.T. *Soils formation under natural afforestation of drained swamps*. Novosibirsk: Nauka Publ., Siberian Branch, 1975, 124 p. (in Russian)
4. Efremova T.T. Humus state of forest soils of bogs in connection with microrelief, *Izvestiya SO AN SSSR (biological series)*, 1988, Iss. 1, p. 38–44. (in Russian)
5. Efremova T.T. Pedogenesis and diagnosis of peaty soils of marsh ecosystema, *Eurasian Soil Sci.*, 1992, V. 25, No. 5, p. 28–37.
6. Efremova T.T., Efremov S.P., Melent'eva N.V. The reserves and forms of carbon compounds in bog ecosystems of Russia, *Eurasian Soil Sci.*, 1997, Vol. 30, No. 12, p. 1318–1327.
7. Efremova T.T., Efremov S.P., Melent'eva N.V. Water resources of Russian peatlands and assessment of their chemical composition, *Geografiya i prirodnye resursy*, 1998, No. 2, p. 79–84. (in Russian)
8. Efremova T.T., Efremov S.P. Pyrogenic transformation of organic matter in soils of forest bogs, *Eurasian Soil Sci.*, 2006, Vol. 39, No. 12, p. 1297–1305.
9. Ivanov K.E. *Water exchange in bog landscapes*. Leningrad: Gidrometeoizdat Publ., 1975, 280 p. (in Russian)
10. Ivanova E.S., Kharanzhevskaya Yu.A., Voistinova E.S. Long-term dynamics of the content of humic substances in the waters of a low-lying bog in the southern taiga subzone of Western Siberia, *Tomsk State University Journal of Biology*, 2012, No. 2 (18), p. 7–16.
11. Inisheva L.I., Yudina N.V., Sokolova I.V., Larina G.V. Characteristics of humic acids of representative peat species, *Chemistry of vegetable raw materials*, 2014, No. 4, p. 179–185.
12. Inisheva L.I. and Inishev N.G. Elements of Water Balance and Hydrochemical Characteristic of Oligotrophic Bogs in the Southern Taiga Subzone of Western Siberia, *Water resources*, 2001, Vol. 28, No. 4, p. 371–377.
13. Knyazev D.A., Fokin A.D., Ochkin A.V. Free-Radical Condensation as a Natural Mechanism of the Formation of Humic Acids, *Eurasian Soil Sci.*, 2009, Vol. 42, No. 9, p. 984–988.
14. Kozlovskaya L.S. *The role of invertebrates in the transformation of organic matter in bog soils*. Leningrad: Nauka Publ., 1976, 211 p. (in Russian)
15. Milanovskij E.Yu. *Humic substances as natural hydrophobic-hydrophilic compounds*. Moscow: GEOS Publ., 2009, 186 p. (in Russian)
16. Milanovskii E.Yu., Shein E.V. Functional role of amphiphilic humus components in humus structure formation and soil genesis, *Eurasian Soil Sci.*, 2002, Vol. 35, No. 10, p. 1064–1075.
17. Orlov D.S. *Humic substances of soils and general theory of humification*. Moscow: Publ. House of MSU, 1990, 325 p. (in Russian)
18. Orlov D.S., Grishina L.A. *Workshop on humus chemistry*. Moscow: Publ. House of MSU, 1981, 272 p. (in Russian)
19. Perel'man A.I., Kasimov N.S. *Landscape geochemistry*. Moscow: Astreya Publ., 1999, 768 p. (in Russian)
20. Rasskazov N.M. Basic features of chemical composition of swamp waters (on the example of the southeastern part of Western Siberia), *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2005, V. 308, No. 4, p. 55–58. (in Russian)
21. Savichev O.G. Chemical composition of bog waters of Tomsk region (Western Siberia) and interaction with mineral and organic-mineral compounds, *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, Vol. 314, No. 1, p. 72–77. (in Russian)
22. Savichev O.G. *Water resources of the Tomsk region*. Tomsk: Publ. House of TSU, 2010, 248 p. (in Russian)
23. *Unified methods of water analysis*. Edited by Dr. Yu. Yu. Lurie, Doctor of Chemical Sciences. Moscow: Himiya Publ., 1973, 376 p. (in Russian)
24. Shvartsev S.L., Rasskazov N.M., Sidorenko T.N., Zdvizhkov M.A. Geochemistry of natural waters of the Bolshoy Vasyugansky Bog area, Bolshoy Vasyugansky Bog. Current state and development processes. Tomsk: Publ. House of the Institute of Atmospheric Optics SB RAS, 2002, p. 139–149. (in Russian)
25. Kharanzhevskaya Yu.A., Ivanova V.S., Voistinova E.S. Long-term dynamics of the content of humic substances in the waters of a dried raised bog in Western Siberia, *Water Industry of Russia*, 2017, No. 1, p. 20–36.

Received 23 December 2021

Accepted 27 December 2021

About the author(s):

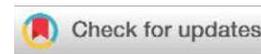
Tamara Timofeevna Efremova – Doctor of Biological Sciences, Senior Researcher, Leading Researcher, Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» (Krasnoyarsk, Russia); efr2@ksc.krasn.ru

Stanislav Petrovich Efremov – Doctor of Biological Sciences, Professor, Chief Researcher, Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» (Krasnoyarsk, Russia); efr2@ksc.krasn.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/)



ПРОЧНОСВЯЗАННОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ПОЧВ: ХАРАКТЕРИСТИКА И СУДЬБА В ДИАГЕНЕЗЕ

© 2021 Т. В. Алексеева 

ФГБУН Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН – обособленное подразделение ФИЦ ПНЦБИ РАН, ул. Институтская, 2/2, г. Пушкино, 142290, Россия. E-mail: alekseeva@issp.serpukhov.su

Цель исследования. В статье кратко изложены результаты экспериментальных работ имеющих целью: 1 – продемонстрировать наличие селективности в адсорбции органических веществ (ОВ) минералами с принципиально различными физико-химическими характеристиками; 2 – на примере ОВ илистых фракций (природных органо-минеральных комплексов – ОМК) разновозрастных погребенных под курганными насыпями палеопочв второй половины голоцена изучить судьбу прочносвязанного ОВ в диагенезе; 3 – охарактеризовать ОВ гуминов почв разного генезиса и его судьбу в диагенезе на примере палеопочв плейстоцена и голоцена.

Методология. В работе используются наиболее распространенные понятия терминов, в том числе «органические вещества почв», «гумификация», «гумус», «гумин», термины «органическое вещество» и «органический углерод» используются как синонимы. Аналитические характеристики почв получены традиционными методами. Илистые фракции (<2 мкм) выделены методом отмучивания, их минеральный состав изучен методом рентгеновской дифрактометрии. Элементный состав препаратов гуминовых кислот и ОВ ОМК определен методом сухого сжигания. Их структурно-групповой состав исследован методами ИК-спектроскопии и твердофазной ЯМР спектроскопии на ядрах ^{13}C , изотопный состав – методом масс-спектрометрии.

Основные результаты. Результаты проведенных исследований продемонстрировали, что свойства прочносвязанного ОВ почв зависят от кристаллохимических особенностей минеральной составляющей ОМК, которая выступает в роли своеобразного фильтра, а также влияет на последующую судьбу ОВ, определяя, как долго, в каком количестве и качестве ОВ будет сохраняться. Экспериментально показано, что палыгорскит сорбирует преимущественно О-алкилы, которые образуют с решеткой минерала прочные химические связи. Как результат, возраст прочносвязанного ОВ фульватного типа в палыгорскитовых почвах может достигать 300 млн лет. В отличие от палыгорскитовых палеопочв ОВ ОМК ископаемых почв такого же возраста со смектитовым минеральным составом представлено преимущественно ароматическими структурами. Прочносвязанное ОВ ОМК изученных погребенных почв голоцена содержит больше углерода алкилов и карбоксильных групп, характеризуется меньшей ароматичностью и большей степенью гумификации ОВ по сравнению с ОВ этих почв. Характерной особенностью состава прочносвязанного ОВ является его обогащенность соединениями азота. Будучи представленными смесью компонентов растительного и микробного происхождения, они имеют повышенное химическое сродство к минеральным поверхностям и обеспечивают устойчивость ОВ ОМК к внешним воздействиям (например, окислению ОВ раствором перекиси водорода), в ходе которых отмечается рост величины отношения С/Н. Прочносвязанное ОВ погребенных голоценовых почв сохраняет низкие величины отношения С/Н (7–14 против 14–21 для ОВ почв). Изотопный состав $\delta^{15}\text{N}$ илистых фракций погребенных почв тяжелее изотопного состава азота валовых образцов (5–11 ‰ и 6–9 ‰ соответственно). Отмеченная тенденция объясняется накоплением в ОМК относительно более тяжелого микробального N, а также ростом степени гумификации ОВ в целом – потерями алифатических фрагментов, ростом ароматичности. Гумины являются важной составляющей почвенного гумуса. Показано, что гумины почв и ОМК, как правило, обогащены углеродом О-алкилов и ацетальных групп. Фракция гумина не однородна и объединяет две принципиально различные группы органических веществ: прочносвязанное ОВ в составе ОМК и

слаборазложившиеся растительные остатки (полисахариды, целлюлоза и др.). Как следствие, содержание фракции гумина в составе ОМК ниже, чем в почвенных образцах.

Заключение. Сделан вывод о том, что ОВ ОМК и ОВ гуминов – динамичные фракции почвенного гумуса, равно как и почвенный гумус в целом.

Ключевые слова: органо-минеральные комплексы; гумин; палеопочвы; ^{13}C ЯМР-спектроскопия; изотопный состав углерода; изотопный состав азота; минеральный состав почв

Цитирование: Алексеева Т.В. Прочносвязанное органическое вещество почв: характеристика и судьба в диагенезе // Почвы и окружающая среда. 2021. Том 4. № 4. e161. doi: 10.31251/pos.v4i4.161

ВВЕДЕНИЕ

Сохранение и приумножение содержания органического вещества (ОВ) в почве является важной стратегией по снижению выбросов парниковых газов в атмосферу, устойчивому развитию сельского хозяйства, его адаптации к изменениям климата. Процессы, обеспечивающие стабилизацию почвенного ОВ, находятся под контролем целого ряда биотических и абиотических факторов (Wiesmeier et al., 2019; Haddix et al., 2020). Среди последних главенствуют органо-минеральные взаимодействия, в результате которых часть ОВ оказывается прочносвязанной с минеральными поверхностями (образует «пассивный пул»). По данным (Mikutta et al., 2019) доля такого ОВ составляет $88 \pm 11\%$ от Сорг и еще больше – $93 \pm 9\%$ от Норг. ОВ органо-минеральных комплексов (ОМК) представлено компонентами как растительного, так и микробиального происхождения (Mikutta et al., 2010, 2019; Arachchige et al., 2018; Possinger et al., 2020). Прочносвязанное ОВ является самым «старым»: его возраст в почвах голоцена по данным разных авторов превышает 1000 лет (Guggenberger, Haider, 2002; Chilom, Rice, 2009; и др.). Изучение ОВ ОМК ископаемых почв палеозоя показало, что его возраст может достигать 300 и более млн лет (Алексеева и др., 2009, 2010).

Показано, что минеральная компонента ОМК является активной составляющей комплексов, своего рода фильтром, который обеспечивает различия в свойствах адсорбированного ОВ и его стабильности (Алексеева и др., 2013; Simpson et al., 2006; Kogel-Knabner et al., 2008; Possinger et al., 2020; и др.). В работах последних лет (Aufdenkampe et al., 2001; Mikutta et al., 2010, 2019; Possinger et al., 2020; и др.) делается акцент на различия в сродстве к минеральным поверхностям компонентов ОВ, о более высоком сродстве компонентов богатых азотом (аминокислоты, аминоксахара, фенолы лигнинов). Показано, что адсорбированные азотсодержащие компоненты выполняют роль «контактных материалов», создавая новые адсорбционные позиции (active sites) с самыми разнообразными характеристиками. Как следствие, ОВ ОМК характеризуется снижением величины отношения C/N. Если для водно-растворимого ОВ эта величина колеблется в пределах 26–55, то для ОМК почв она составляет 7–14 и ниже (Aufdenkampe et al., 2001).

К прочносвязанному ОВ почв традиционно относят и группу гумусовых веществ, не извлекаемых щелочными растворами – гумин (или негидролизуемая часть ОВ). Содержание органического углерода гумина в почвах существенно и в среднем составляет 50% от органического углерода почвы (Алексеева, Золотарева, 2019; Rice, 2001). Имеющиеся в литературе сведения об этой части почвенного ОВ скудны и противоречивы. По мнению Д.С. Орлова (1990) гумины являются специфической формой существования гумусовых кислот в почве, имея в виду их прочную связь с минеральной частью почвы. М.М. Кононова (1963) обращала внимание на то, что не во всех случаях фракция гумина представлена исключительно гуминовыми кислотами, но может содержать большую примесь неполностью гумифицированных растительных остатков, а также меланина. М.И. Дергачева (1989) рассматривает гумины как одну из форм существования гумусовых веществ, которые прочно (но обратимо) связаны с минеральной частью почв. Судьба гумина в диагенезе мало изучена. Исследователи органического вещества ископаемых почв, преимущественно голоцена и плейстоцена, отмечают недостаток сведений о его содержании и свойствах (Чичагова, 1985; Дергачева, Зыкина, 1988; Чуков, 2001; Иванов и др., 2009).

В данной статье кратко изложены результаты экспериментальных работ имеющих целью: 1 – продемонстрировать наличие селективности в адсорбции органических веществ минералами с принципиально различными физико-химическими характеристиками; 2 – на примере ОВ илестых

фракций (природных ОМК) разновозрастных погребенных под курганными насыпями палеопочв второй половины голоцена изучить судьбу прочносвязанного ОВ в диагенезе; 3 – охарактеризовать ОВ гуминов почв разного генезиса и его судьбу в диагенезе на примере палеопочв плейстоцена и голоцена.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования описаны в соответствующих разделах. Аналитические характеристики почв получены традиционными методами (Аринушкина, 1970). Илистые фракции (< 2 мкм) выделены методом отмучивания, их минеральный состав изучен методом рентгеновской дифрактометрии. Элементный состав препаратов гуминовых кислот и ОВ ОМК исследован методом сухого сжигания (Elementar Vario EL III), их структурно-групповой состав изучен методами ИК-спектроскопии (DR NIR-FTIR, Nicolet 6700) и твердофазной ЯМР спектроскопии на ядрах ^{13}C (спектрометр ЯМР AVANCE-II NMR 400, фирма Bruker), изотопный состав – методом масс-спектрометрии. Ограничением метода твердофазной ЯМР является низкое содержание Сорг в препарате и малая доля изотопа ^{13}C , составляющая 1% от всего углерода. Для увеличения концентрации Сорг в образцах они обрабатывались 10% раствором HF. Распределение атомов С по структурным фрагментам определяли интегрированием соответствующих спектральных областей. В спектрах делали следующие отнесения согласно Ковалевскому (1998): 0–50 ppm (сигналы алифатических атомов углерода); 50–100 ppm (сигналы алифатических атомов углерода, связанных простой связью с гетероатомом – кислородом или азотом, в основном, принадлежащие фрагментам карбогидратов); 100–110 ppm (сигналы ацетальных атомов углерода, связанных простыми связями с двумя атомами кислорода, в основном, в циклических полисахаридах); 110–160 ppm (сигналы С-, Н-, О-замещенных ароматических атомов углерода); 160–190 ppm (сигналы атомов углерода карбоксильных, сложноэфирных и амидных групп); 190–230 ppm (сигналы атомов углерода кетонных и хинонных групп).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. *Адсорбция органических веществ минералами с принципиально разными физико-химическими характеристиками.* Минеральная компонента ОМК несет многосторонние функции, выступая в качестве сорбента, фильтра, катализатора, защищает и преобразует ОВ. Как следствие, характеристики сформированного ОМК во многом обусловлены физико-химическими свойствами минеральных поверхностей. Механизмы органо-минеральных взаимодействий определяют различия в устойчивости ОВ к диагенезу, способствуют решению вопросов о том, будет ли адсорбция органических соединений обратимой, частично обратимой либо необратимой, а также формируют зональность строения ОВ ОМК, их пространственную и функциональную комплексность (Алексеева, Золотарева, 2013; Kleber et al., 2007, 2021; Possinger et al., 2020).

В проведенном эксперименте «фильтрующая» функция минералов была изучена методом адсорбции препаратов ГК чистыми минералами: монтмориллонитом (Вайоминг, США) и палыгорскитом (Коломенский район, Московская обл.). Препараты ГК были выделены методом щелочной экстракции, используемым в России (Орлов, Гришина, 1981) с некоторыми дополнениями, рекомендованными ИНHS, из образцов гумусово-аккумулятивных горизонтов чернозема выщелоченного (Воронеж) – 1ГК и каштановой почвы (Волгоград) – 2ГК. Таблица 1 содержит сведения о количестве ГК, сорбированной минералами при использовании максимальной концентрации ГК (200 мг/л), элементный состав препаратов гуминовых кислот (% на беззольное вещество) и ГК в составе полученных в ходе эксперимента ОМК.

Результаты показывают, что в ходе адсорбции величина С/Н сформированных ОМК имеет тенденцию уменьшения по сравнению с препаратами ГК для обоих минералов, однако в большей степени данная тенденция характерна для комплексов ГК с палыгорскитом. Полученные результаты могут указывать на более алифатический характер ОВ в составе ОМК и/или на сродство N-содержащих групп к поверхностям глинистых минералов. Факт, что органическое вещество органо-минеральных комплексов характеризуется более низкими значениями отношения С/Н по сравнению с почвенным органическим веществом в целом, отмечается многими авторами, о чем шла речь выше. Известно чрезвычайное сродство аминокислот к минеральным поверхностям, которое связано с широким спектром свойств белковых молекул: заряд варьирует от положительного до отрицательного, молекулы могут быть как полярными (гидрофильными), так и крайне гидрофобными (Quiquampoix, Burns, 2007).

Таблица 1

Количество гуминовых кислот, сорбированных минералами и их элементный состав
(Алексеева, Золотарева, 2013)

Образец	ГК сорбированная, мг/г минерала (мг/м ² поверхности)	C	N	S	C/N
		атомные %			
1ГК (чернозем)		47,10	3,70	6,00	14,91
1ГК + монтмориллонит	27 (0,12)	1,20	0,12	0,36	11,80
1ГК + палыгорскит	27 (2,17)	0,56	0,11	0,26	5,96
2ГК (каштановая)		35,70	4,40	6,83	9,55
2ГК + монтмориллонит	23 (2,14)	0,86	0,12	0,25	8,39
2ГК + палыгорскит	17 (6,42)	1,21	0,18	0,37	7,87

По имеющимся сведениям, около 22% Сорг гуминовых кислот имеет полипептидную природу (Keeler et al., 2006). Благодаря множественным механизмам взаимодействий N-содержащих компонентов ОВ с минеральными поверхностями, формируется прочно удерживаемый внутренний органический слой ОМК. В связи с этим, показательными являются результаты общепринятой в почвоведении обработки раствором 10% H₂O₂, направленной на окисление ОВ. В работе (Leifeld, Kogel-Knabner, 2001) показано, что потери С при этом существенно больше потерь N, и величина отношения C/N остаточного ОВ заметно снижается. Изучение влияния обработки ОВ вертисоли раствором H₂O₂ методом ¹³C ЯМР-спектроскопии показало, что эта обработка носит селективный характер: окисляется преимущественно углерод карбоксильных и карбонильных групп, остаточное ОВ обогащается С ароматических структур, для него характерно снижение величины отношения C/N с 9 до 7 (Alekseeva et al., 2014).

Изучение ГК и ОВ из ОМК, полученных в ходе проведенного эксперимента методом ¹³C ЯМР-спектроскопии, в частности, показало, что в процессе взаимодействия ГК с минералами имеет место избирательная адсорбция отдельных компонентов ГК. Ее результаты контролируются свойствами минеральных поверхностей. В экспериментах с палыгорскитом имеет место преимущественная сорбция О-алкилов, обнаружены сигналы углерода метиловых групп, возможно, относящиеся к белкам и воскам. Монтмориллонит сорбирует, прежде всего, алкилы (линейные полиметилены). Взаимодействия неполярных алкильных групп ГК со слоистыми минералами относят, как правило, к слабым (Ван-дер-Ваальсовым, гидрофобным) и обратимым (Alekseeva, 2011; Kleber et al., 2021). Изучение ОМК методом ИК-спектроскопии показало, что спектры второй производной ИК-спектров демонстрируют видимые отличия между спектрами ОМК и исходного палыгорскита в области колебания Si–ОН групп (3700 см⁻¹) (Gionis et al., 2006). На спектрах комплексов интенсивная полоса 3700 см⁻¹ замещает две полосы меньшей интенсивности (3708 и 3688 см⁻¹), характерные для спектра этого минерала (рис. 1).

На основании результатов этих исследований полагаем, что в экспериментах с палыгорскитом, дополнительно к слабым Ван-дер-Ваальсовым и гидрофобным взаимодействиям неполярных алкильных групп, ГК формируют и прочные химические связи с этим минералом, в которые вовлечены Si–ОН группы палыгорскита и, скорее всего, О-алкилы гуминовых кислот. Как следствие, ОВ ОМК на базе палыгорскита должно обладать существенной устойчивостью в диагенезе. Этот факт подтверждается обнаружением в ископаемых аридных палыгорскитовых палеопочвах среднего карбона (~300 млн лет) гуминовых веществ фульватного типа, где углерод в равных долях представлен алкилами, О-алкилами и ароматическими компонентами (Алексеева и др., 2009, 2010). Свойство палыгорскитовой решетки химически связывать органическое вещество и, при этом, обеспечивать его высокую устойчивость (без преобразований), было известно представителям древних цивилизаций. Например, голубой пигмент древних Майя, обладающий непревзойденной устойчивостью во времени, а также устойчивостью к фото-, биodeградации, воздействию кислот и других агрессивных реагентов, содержит растительный краситель индиго (*Indigofera suffruticosa*) и волокнистые силикаты палыгорскит/сепиолитовой группы (Hubbard et al., 2003). В отличие от палыгорскитовых палеопочв, ОВ ОМК ископаемых почв карбона со смектитовым минеральным составом представлено преимущественно ароматическими структурами (углефицировано).

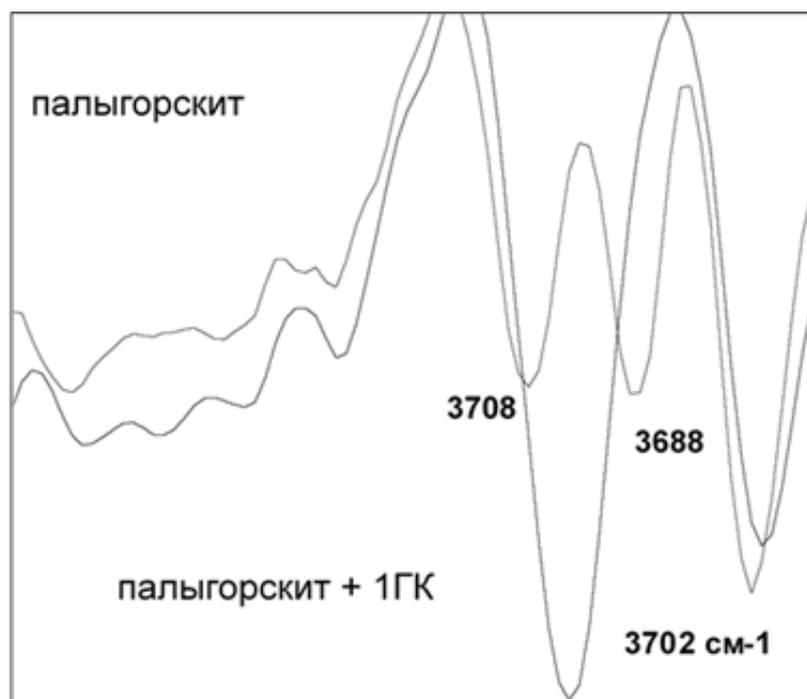


Рисунок 1. Вторая производная области ИК-спектров исходного палыгорскита и ОМК – продукта взаимодействия палыгорскита и 1ГК (Алексеева, Золотарева, 2013).

2. Поведение в диагенезе прочносвязанных гумусовых веществ в составе природных органико-минеральных комплексов (ОМК) погребенных под курганами палеопочв второй половины голоцена. Объектом исследования было органическое вещество палеопочв, погребенных под курганными насыпями на территории Иловлинского района Волгоградской области (курганная группа «Авилов», разрезы Д-505, Д-504, Д-509, Д-503, Д-510, Д-534, Д-538) и южной части Приволжской возвышенности в пределах республики Калмыкия (курганная группа «Калмыкия», разрезы Б-210, Л-4, Д-530, Б-3, Б-17, Б-1, Д-529) (табл. 2).

Таблица 2

Базовые характеристики образцов из горизонтов А почв и палеопочв курганных групп «Авилов» и «Калмыкия»

Горизонт	Глубина, см	рН (H ₂ O)	СаСО ₃ , %	СаSO ₄ , %	Содержание частиц (мм), %		MS*, ед. СИ
					<0,001	<0,01	
1	2	3	4	5	6	7	8
Разрез Д-505, современная каштановая слабосолонцеватая глубокосолончаковая почва							
A ₁	0–10	7,3	0	0	12,0	69,0	38
Разрез Д-504, каштановая остаточносолонцеватая глубокосолончаковая почва (700 л.н.)							
A ₁	0–12	8,6	0	0	13,9	65,0	74
Разрез Д-509, каштановая среднесолонцеватая солончаковая почва (1750 л.н.)							
A ₁	0–10	8,7	4,9	0,8	21,0	63,0	46
Разрез Д-503, каштановая слабосолонцеватая глубокосолончаковая почва (1900 л.н.)							
A ₁	0–13	8,1	0	0	19,0	57,0	76
Разрез Д-510, каштановидная карбонатная почва (4000 л.н.)							
A ₁	0–12	8,3	4,9	1,8	22,4	64,0	34
Разрез Д-534, каштановая слабосолонцеватая солончаковая почва (4900 л.н.)							
A ₁	0–9	8,3	3,1	0,6	13,3	65,0	46
Разрез Д-538, каштановая слабосолонцеватая глубокосолончаковая почва (5100 л.н.)							
A ₁	0–9	8,3	2,4	0,2	14,4	70,0	58
Разрез Б-210, современная светло-каштановая глубокосолончаковая почва							
A ₁	0–20	7,3	1,7	0,1	21,9	31,9	56

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8
Курган 4, каштановая остаточно-солонцеватая глубокосолончаковая почва (600 л.н.)							
A ₁	0–5	9,3	1,6	0,1	10,7	16,9	63
Разрез Д-530, каштановидная карбонатная несолонцеватая солончаковая почва (3960±40 л.н.)							
A ₁	0–7	8,9	5,5	0,4	16,8	24,8	31
Разрез Б-3, светло-каштановая слабосолонцеватая солончаковая почва (4120±70 л.н.)							
A ₁	0–8	8,2	н.о.	н.о.	11,0	28,0	31
Разрез Б-17, светло-каштановая слабосолонцеватая солончаковая почва (4260±120 л.н.)							
A ₁	0–10	7,9	н.о.	н.о.	7,2	14,2	40
Разрез Б-1, светло-каштановая слабосолонцеватая глубокозасоленная почва (4410±100 л.н.)							
A ₁	0–7	7,9	н.о.	0,3	8,8	20,6	43
Разрез Д-529, светло-каштановая солонцеватая солончаковая почва (5100±50 л.н.)							
A ₁	0–10	7,4	0	0	9,6	28,0	39

*MS – магнитная восприимчивость, $10^{-8} \cdot \text{м}^3 \text{кг}^{-1}$

Районы исследования относятся к зоне сухих степей и пустынно-степной зоне со среднегодовым количеством осадков 350 мм/год и 300–350 мм/год соответственно. В современном почвенном покрове первой территории преобладают каштановые солонцеватые засоленные почвы на покровных лёссовидных суглинках, второй – светло-каштановые солонцеватые почвы и солонцы на лёссовидных карбонатных засоленных суглинках. Изученные педохроноряды имеют возраст от 5100 лет до современности. Детали этих исследований даны в работах (Татьянченко, Алексева, 2012; Татьянченко и др., 2013). Базовые характеристики органогенных горизонтов почв даны в табл. 2.

Все почвы имеют близкий минеральный состав. В составе илистой фракции присутствуют смешанослойный минерал слюда-сметит, гидрослюда, каолинит, хлорит, кварц. Содержание смектитовой фазы составляет около 30%. Реконструкция величин среднегодовых атмосферных осадков проведена по средневзвешенному приросту величины магнитной восприимчивости в почвенном профиле относительно почвообразующей породы (Алексеев и др., 2003; Alekseeva et al., 2007). Результаты расчетов показали, что величины атмосферных осадков на данной территории в обозначенный период времени колебались в пределах 330–420 мм/год (табл. 3).

Таблица 3

Характеристика органического вещества фоновых почв, погребенных почв и их илистых фракций (курганские группы «Авилов» и «Калмыкия»)

Разрез (глубина. см)	Возраст, лет назад	Осадки в год, мм	C _{орг.} , %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	N _{орг.} , %	$\delta^{15}\text{N}$, ‰	C/N
Д-505 (0-10)	0	376	2,01	-25,31	0,17	7,02	13,48
Д-504 (0-12)	700	420	1,07	-24,93	0,08	6,26	14,92
Д-509 (0-10)	1750	352	0,99	-24,02	0,08	7,22	14,59
Д-503 (0-13)	1900	401	1,14	-24,63	0,09	6,44	14,19
Д-510 (0-12)	4000	327	0,73	-24,37	0,05	6,77	16,15
Д-534 (0-9)	4900	355	0,87	-25,15	0,05	6,45	20,79
Д-538 (0-9)	5100	410	0,59	-24,99	0,05	6,60	13,56
Б-210 (0-20)	0	420	1,57	-25,80	0,14	8,30	12,87
К4 (0-5)	600	416	1,23	-25,97	0,10	8,93	14,43
Б-209 (0-12)	3000	327	0,72	-25,06	0,05	6,21	16,47
Д-530 (0-7)	3960	338	0,99	-25,90	0,06	7,37	19,28
Б-3 (0-8) <2 мкм	4100	344	1,54	-27,20	0,18	10,68	9,90
Б-17 (0-10) <2 мкм	4250	354	1,37	-26,29	0,21	9,45	7,65
Б-1 (0-7) <2 мкм	4400	354	1,47	-26,36	0,21	7,97	8,16
Д-529 (0-10) <2 мкм	5100	372	1,94	-26,64	0,21	8,91	10,96

Общее содержание органического углерода (Сорг) в валовых образцах гумусовых горизонтов изученных современных почв составляет 1,57–2,01%, содержание органического N – 0,14–0,17 % (табл. 3). Илистые фракции этих почв обогащены органическим углеродом и азотом по сравнению с валовыми образцами (2,20–2,91% Сорг и 0,33–0,37% Норг), как следствие, для них имеет место снижение величины отношения C/N (7,7–9,1 по сравнению с 12,9–13,5 для валовых образцов). Органическое вещество валовых образцов и илистых фракций имеет близкий изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$, который составляет –25... (–26)‰. Эти значения характерны для растений с C3-типом фотосинтеза. Изотопный состав $\delta^{15}\text{N}$ органического вещества валовых образцов составляет 7–8‰, для илистых фракций этот показатель может отличаться как в сторону утяжеления, так и облегчения (табл. 3).

С увеличением промежутка времени, прошедшего с момента погребения, в валовых образцах отмечается снижение общего содержания как Сорг до 0,6–0,9% (R= –0,84; N=15), так и Норг до 0,05% (R= –0,87; N=15). Потери азота при этом превышают потери органического углерода: отмечается рост величины отношения C/N остаточного ОВ до 13,6–21 (R=0,70; N=15).

В ОМК палеопочв с увеличением промежутка времени, прошедшего с момента погребения, также имеют место потери ОВ. Величина отношения C/N находится в пределах 7–14, но не зависит ни от возраста погребения, ни от увлажненности (климата). Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ илистых фракций погребенных почв практически идентичен таковому валовых образцов. Изотопный состав $\delta^{15}\text{N}$ илистых фракций погребенных почв тяжелее изотопного состава азота валовых образцов и изменяется в несколько более широких пределах (5–11‰) по сравнению с валовыми образцами (6–9‰). Отмеченная тенденция может быть связана с накоплением относительно более тяжелого микробного N (Макаров и др., 2019, 2021), а также с ростом степени гумификации ОВ в целом (Liao et al., 2006).

Результаты сравнительного изучения ^{13}C -ЯМР спектров валовых образцов и илистых фракций современной каштановой почвы и погребенных голоценовых почв курганной группы «Авилов» даны в таблице 4.

Таблица 4

Характеристика ^{13}C -ЯМР спектров органического вещества разных образцов из современных и голоценовых почв курганной группы «Авилов»

Образец	Область спектра, ppm						AR*, %
	0–50	50–100	100–110	110–160	160–190	190–230	
Д-505, 0-10 см, современная почва							
Валовой образец	25	36	7	19	11	2	22
Илистая фракция	27	35	7	17	14	1	19
Вытяжка NaOH	31	25	1	31	14	0	36
Д-504, 0–12 см, 700 л.н.							
Илистая фракция	23	34	7	20	15	2	24
Д-510, 0–12 см, 4000 л.н.							
Илистая фракция	30	34	8	13	14	2	15
Д-538, 0–9 см, 5100 л.н.							
Валовой образец	23	35	5	25	11	1	28
Илистая фракция	23	33	6	20	18	1	24
Вытяжка NaOH	28	28	6	28	10	0	32

*AR = (aryl/alkyl+O-alkyl+acetal+aryl) · 100 %

В качестве общей черты органического вещества изученных почв можно назвать преобладание углерода алкилов и О-алкилов и низкую степень ароматичности гумуса (AR), составляющую 15–28%. Проведенное сравнение результатов неразрушающего метода изучения ОВ (твердофазная ^{13}C -ЯМР спектроскопия образца) и метода щелочной (NaOH) экстракции, показало селективность экстракции. ОВ щелочной вытяжки более ароматично (AR= 32–36%), содержит больше углерода арилов и углерода алкилов и заметно меньше углерода О-алкилов (50–100 ppm) (рис. 2).

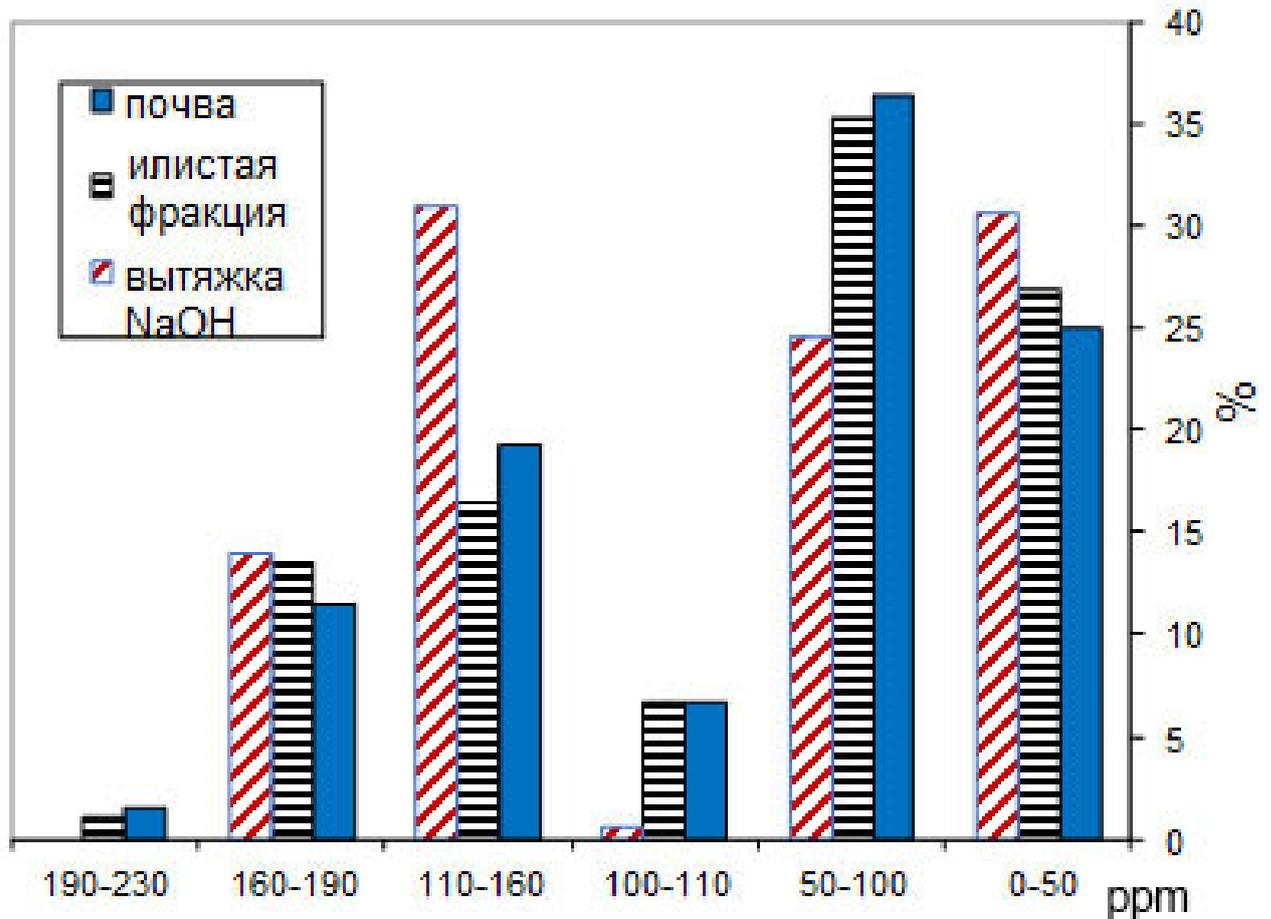


Рисунок 2. Сравнительное содержание функциональных групп в органическом веществе из горизонта А каштановой почвы (курганная группа «Авилов» разрез Д-505), илистой фракции и щелочной вытяжки по данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Прочносвязанное ОВ илистых фракций по сравнению с валовыми образцами содержит больше С алкилов и С карбоксильных групп, характеризуется меньшей ароматичностью и большей степенью гумификации ОВ. С увеличением промежутка времени, прошедшего с момента погребения, прочносвязанное ОВ демонстрирует снижение вкладов алифатических фрагментов (алкилов и О-алкилов), рост ароматичности, остаточное накопление углерода наиболее прочносвязанных карбоксильных групп. Эти тенденции, однако, отмечены только для палеопочв влажных эпох (700 и 5100 лет назад, реконструированная величина среднегодовых осадков 410–420 мм). Ранее Золотарева и Демкин (2013) обнаружили, что в погребенных почвах в ходе диагенеза имеет место не только снижение содержания гумуса, но и изменение его качественного состава. В условиях дефицита свежих органических остатков, быстрее всего происходит разложение легкогидролизуемых компонентов, которыми обогащены фульвокислоты. Гуминовые кислоты, как биотермодинамически более устойчивые, относительно накапливаются. Как следствие, величина соотношения Стк/Сфк в погребенных почвах, как правило, выше. Чуковым (2001) отмечен рост ароматичности ОВ погребенных почв. Однако, Дергачева (2018) описала случаи, когда ароматичность гумусовых веществ не возрастает со временем, прошедшим с момента погребения, а разновозрастные палеопочвы имеют широкие пределы характеристик состава и свойств гуминовых веществ (в том числе ароматичности), обусловленных не возрастом, а экологическими условиями их формирования, с которыми эти характеристики имеют тесные связи. Мысль, что возраст, по-видимому, имеет слабое влияние на структуру и состав ГК и ФК, выделенных из палеопочв Южной Италии возрастом от 6 до 29 тыс. лет, высказывали Кальдерони и Шнитцер (Calderoni, Schnitzer, 1984).

3. Органические вещества гуминов современных почв разного генезиса, палеопочв плейстоцена и голоцена: их судьба в диагенезе. Обобщены результаты изучения группового состава гумуса около 200 почв разного генезиса, представляющих разные климатические зоны и

экосистемы (литературные и собственные экспериментальные данные). Показано, что $50 \pm 15\%$ от общего содержания Сорг в них составляет негидролизуемый остаток (гумин). Содержание Сорг гумина пропорционально содержанию Сорг ($R = 0,93$) (Алексеева и др., 2019). Обработка данных выявила существование обратной зависимости между содержанием гумина и ГК. При этом связь между содержанием гумина и ФК не обнаружена (рис. 3).

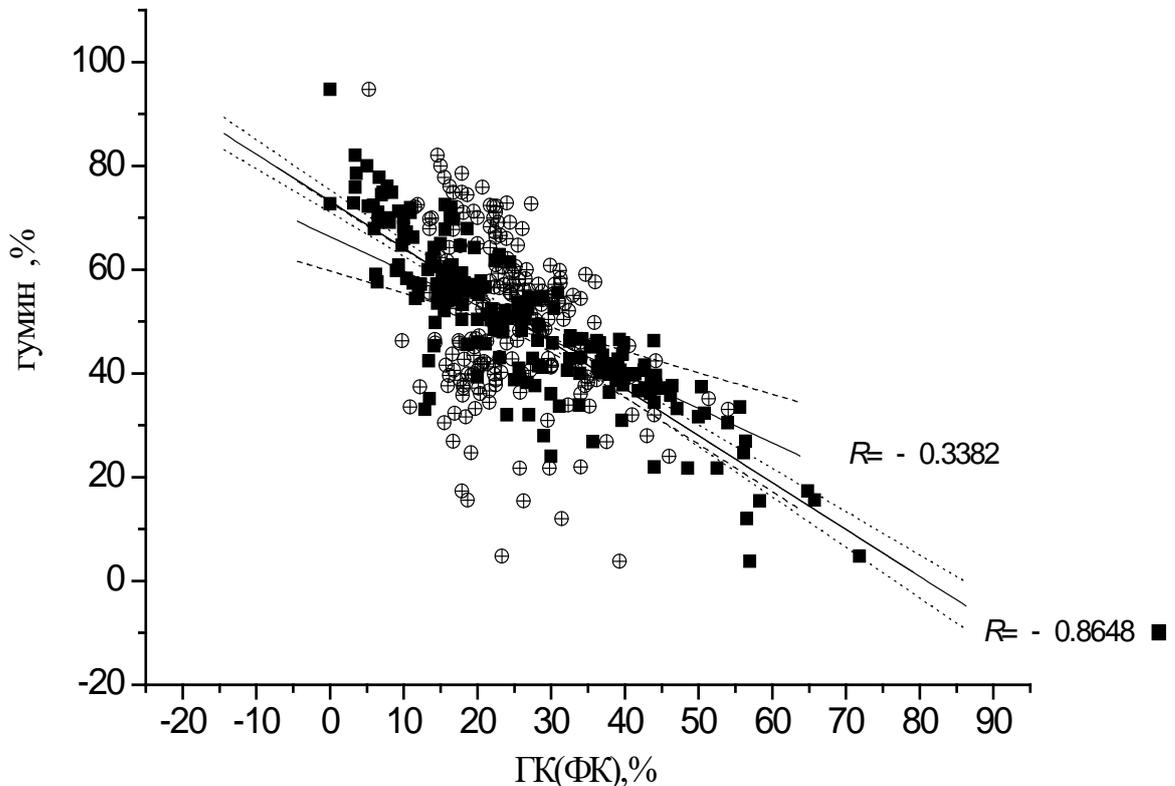


Рисунок 3. Графики зависимости между содержанием гумина, гуминовых (■) и фульвокислот (○) (%) в профилях современных почв разного генезиса. Доверительные интервалы рассчитаны с вероятностью 95% (Алексеева и др., 2019).

Отсутствие такой зависимости говорит о существовании более тесных генетических взаимосвязей между гумином и ГК, чем между гумином и ФК. К аналогичному выводу пришли Райс и Маккарти (Rice, MacCarthy, 1991), базируясь на результатах статистической обработки элементного состава большой выборки ГК, ФК и гуминов (более 600). Содержание гумина в илстых фракциях изученных в работе степных почв (ОМК), как правило, ниже по сравнению с валовыми образцами почв ($36 \pm 21\%$ против $60 \pm 15\%$).

Обработка данных группового состава гумуса 129 образцов палеопочв голоцена и плейстоцена (Дергачева, Зыкина, 1988; Золотарева и др., 2009; Золотарева, Демкин, 2013; Дергачева, 2018; Алексеева и др., 2019) показала, что среднее содержание гумина в изученных палеопочвах составляет $54 \pm 21\%$ от Сорг., что сравнимо с его содержанием в современных почвах. Таким образом, можно предположить, что в палеопочвах гумин не накапливается, а подвержен минерализации и/или трансформации. В палеопочвах сохраняется прямая зависимость между содержанием Сорг гумина и Сорг почвы в целом ($R = 0,95$). Рассмотрение зависимостей внутри системы гуминовых веществ (ГВ) погребенных почв показало, что отклик на диагенез у разных компонентов ГВ различается. Достоверно ($R = -0,83$) сохраняется обратно пропорциональная зависимость между содержанием гумина и ГК. Для пары гумин–ФК зависимость становится существенно более тесной ($R = -0,82$) по сравнению с современными почвами ($R = -0,34$) (рис. 4).

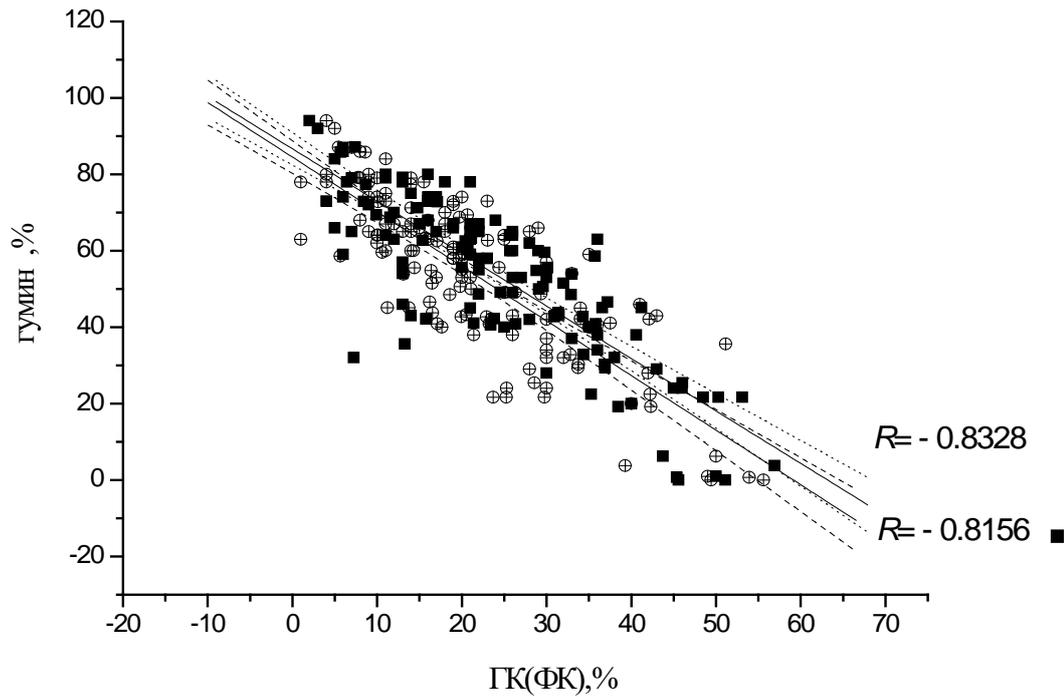


Рисунок 4. Графики зависимости между содержанием гумина, гуминовых (■) и фульвокислот (○) (%) в профилях палеопочв плейстоцена и голоцена. Доверительные интервалы рассчитаны с вероятностью 95% (Алексеева и др., 2019).

Все вышесказанное может свидетельствовать в пользу несинхронной (инконгруэнтной) потери Сорг в диагенезе разными компонентами ГВ и позволяет предположить, что гумус палеопочв, скорее всего, не сохраняет свой исходный групповой состав. Сравнение данных ^{13}C ЯМР-спектроскопии, полученных для валовых образцов из горизонтов А почв различного генезиса (чернозем, вертисоль, серая лесная, желтозем, краснозем, бурая полупустынная) и их гуминов показало, что гумины, чаще всего, обогащены углеродом О-алкилов и ацетальных групп (рис. 5).

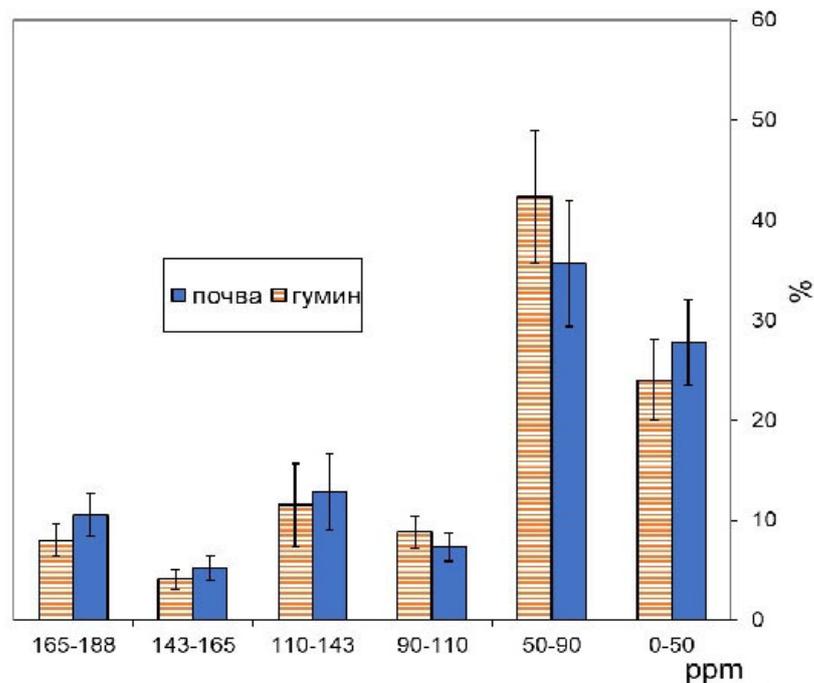


Рисунок 5. Усредненные данные ^{13}C ЯМР-спектроскопии валовых образцов из горизонтов А почв различного генезиса (чернозем, вертисоль, серая лесная, желтозем, краснозем, бурая полупустынная) и их гуминов.

Валовые образцы почв, напротив, содержат больше С ароматических структур и С карбоксильных групп. Гумины илистых фракций (ОМК), также как и гумины почв, обогащены углеродом О-алкилов и ацетальных групп. Фракция гумина в отличие от фракций ГК и ФК менее однородна и объединяет, по крайней мере, две принципиально различные группы органических веществ: прочносвязанное ОВ в составе ОМК (негидролизуемое, будучи химически связанным) и слабо разложившиеся растительные остатки (полисахариды, целлюлоза и др.) – устойчивые к гидролизу в силу своей природы. Как следствие, содержание гуминов в ОМК ниже, чем в валовых образцах. ОВ гуминов характеризуется, также, более низкой степенью гумификации (величина отношения алкилы/О-алкилы) по сравнению с ОВ валовых почв и составляет $0,45 \pm 0,10$ против $0,74 \pm 0,16$.

ВЫВОДЫ

1. Результаты проведенных исследований показали, что свойства прочносвязанного ОВ почв зависят от кристаллохимических особенностей минеральной составляющей ОМК, которая выступает в роли своеобразного фильтра, а также влияет на последующую судьбу ОВ: как долго, в каком количестве и качестве ОВ будет сохраняться. Например, экспериментально показано, что палыгорскит сорбирует преимущественно О-алкилы, которые образуют с решеткой минерала прочные химические связи. Как результат, возраст прочносвязанного ОВ фульватного типа в палыгорскитовых почвах может достигать 300 млн лет. В отличие от палыгорскитовых палеопочв ОВ ОМК ископаемых почв такого же возраста со смектитовым минеральным составом представлено преимущественно ароматическими структурами.

2. Прочносвязанное ОВ ОМК содержит больше углерода алкилов и углерода карбоксильных групп, характеризуется меньшей ароматичностью и большей степенью гумификации по сравнению с ОВ почв. Характерной особенностью состава прочносвязанного ОВ является его обогащенность соединениями азота. Будучи представленными смесью компонентов растительного и микробного происхождения, они демонстрируют повышенное сродство к минеральным поверхностям и обеспечивают устойчивость ОВ ОМК к внешним воздействиям, таким, например, как окисление ОВ раствором перекиси водорода, в ходе которой отмечен рост величины отношения С/Н. Для погребенных голоценовых почв разного возраста прочносвязанное ОВ остается обогащенным азотом с величиной отношения С/Н = 7–14. Изотопный состав $\delta^{15}\text{N}$ илистых фракций погребенных почв тяжелее изотопного состава азота валовых образцов. Отмеченная тенденция объясняется накоплением в ОМК относительно более тяжелого микробного N, а также ростом степени гумификации ОВ в целом – потерями алифатических фрагментов, ростом ароматичности.

3. Гумины – важная составляющая почвенного гумуса. Данные ^{13}C ЯМР-спектроскопии свидетельствуют, что гумины почв и ОМК, как правило, обогащены углеродом О-алкилов и ацетальных групп. Фракция гумина не однородна и объединяет, по крайней мере, две принципиально различные группы органических веществ: прочносвязанное ОВ в составе ОМК (негидролизуемое, будучи химически связанным) и слабо разложившиеся растительные остатки (полисахариды, целлюлоза и др.) – устойчивые к гидролизу в силу своей природы. Как следствие, содержание фракции гумина в составе ОМК в изученных почвах ниже, чем в почвенных образцах. Показано, что гумины – динамичная фракция почвенного гумуса, равно как ОВ ОМК и почвенный гумус, в целом. В погребенных плейстоценовых и голоценовых почвах его содержание сравнимо с современными почвами. Другой пример, подтверждающий этот вывод, приведен в работе (Alekseeva et al., 2006), авторы которой экспериментально показали, что в илистых фракциях, выделенных из копролитов кольчатых червей *Aporrectodea giardi*, за две недели накапливается до 40% фракции гумина.

БЛАГОДАРНОСТИ

Глубокая благодарность в.н.с., д.с.-х.н. Б.Н. Золотаревой (1937–2018), в сотрудничестве с которой на протяжении многих лет выполнялись отдельные части данного исследования. ^{13}C -ЯМР спектры ОВ получены Ю.Г. Колягиным (с.н.с., химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова), соавтором ряда публикаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев А.О., Алексеева Т.В., Махер Б.А. Магнитные свойства и минералогия соединений железа степных почв // *Почвоведение*. 2003. № 1. С. 62–74.
2. Алексеева Т.В., Кабанов П.Б., Золотарева Б.Н., Алексеев А.О., Алексеева В.А. Гуминовые вещества в составе палыгорскитового органо-минерального комплекса из ископаемой почвы верхнего карбона южного Подмосковья // *ДАН*. 2009. № 425 (2). С. 265–270.
3. Алексеева Т.В., Золотарева Б.Н., Колягин Ю.Г. Фракционирование гуминовых кислот при взаимодействии с глинистыми минералами по данным ^{13}C ЯМР спектроскопии // *ДАН*. 2010. № 434 (5). С. 712–717.
4. Алексеева Т.В., Золотарева Б.Н. Фракционирование гуминовых кислот в ходе адсорбции на монтмориллоните и палыгорските // *Почвоведение*. 2013. № 6. С. 658–671. doi: 10.7868/S0032180X13060014
5. Алексеева Т.В., Золотарева Б.Н., Колягин Ю.Г. Негидролизующий остаток органического вещества современных и погребенных почв // *Почвоведение*. 2019. № 6. С. 687–699. doi: 10.1134/S0032180X19060029
6. Аринушкина Е.В. *Руководство по химическому анализу почв*. М.: Изд-во МГУ, 1970. 486 с.
7. Дергачева М.И. *Система гумусовых веществ почв*. Новосибирск: Наука, 1989. 155 с.
8. Дергачева М.И. *Система гумусовых веществ как основа диагностики палеопочв и реконструкции палеоприродной среды*. Новосибирск: Наука, 2018. 292 с.
9. Дергачева М.И., Зыкина В.С. *Органическое вещество ископаемых почв*. Новосибирск: Наука, 1988. 128 с.
10. Золотарева Б.Н., Фоминых Л.А., Холодов А.Л., Ширшова Л.Т. Состав гумуса разновозрастных погребенных почв тундровой зоны // *Почвоведение*. 2009. № 5. С. 540–550. doi: 10.1134/S1064229309050044
11. Золотарева Б.Н., Демкин В.А. Гумус палеопочв археологических памятников сухих степей Волго-Донского междуречья // *Почвоведение*. 2013. № 3. С. 291–301. doi: 10.7868/S0032180X13030143
12. Иванов И.В., Хохлова О.С., Чичагова О.А. Природный радиоуглерод и особенности гумуса современных и погребенных черноземов // *Известия Российской Академии Наук. Серия Географическая*. 2009. № 6. С. 46–58.
13. Ковалевский Д.В. *Исследование структуры гумусовых кислот методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C* . Дис. ... канд. хим. наук. М., 1998.
14. Кононова М.М. *Органическое вещество почвы: его природа, свойства и методы изучения*. М.: АН СССР, 1963. 315 с.
15. Макаров М.И., Малышева Т.И., Меняйло О.В. Изотопный состав азота и трансформация азотсодержащих соединений в горно-луговых альпийских почвах // *Почвоведение*. 2019. № 9. С. 1039–1048. doi: 10.1134/S0032180X19090053
16. Макаров М.И., Кадулин М.С., Малышева Т.И. Изотопный состав азота микробной биомассы почв альпийских и тундровых экосистем // *Почвоведение*. 2021. № 6. С. 735–746. doi: 10.31857/s0032180x21060101
17. Орлов Д.С. *Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации*. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
18. Орлов Д.С., Гришина Л.А. *Практикум по химии гумуса*. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 272 с.
19. Татьяначенко Т.В., Алексеева Т.В. Вещественный состав разновозрастных палеопочв курганной группы «Авилов» как отражение динамики климата на территории Русской равнины во второй половине голоцена // *Вестник ВГУ*. 2012. № 1. С. 38–50.
20. Татьяначенко Т.В., Алексеева Т.В., Калинин П.И. Минералогический и химический составы разновозрастных подкурганых палеопочв южных Ергеней и их палеоклиматическая интерпретация // *Почвоведение*. 2013. № 4. С. 379–392. 341–354. doi: 10.7868/S0032180X1304014X
21. Чичагова О.А. *Радиоуглеродное датирование гумуса почв*. М.: Наука, 1985. 159 с.
22. Чуков С.Н. *Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия*. Санкт Петербург: Из-во Санкт-Петербургского Университета, 2001. 216 с.
23. Alekseeva T., Alekseev A., Maher B.A., Demkin V. Late Holocene climate reconstructions for the Russian steppe, based on mineralogical and magnetic properties of buried paleosols // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2007. Vol. 249. P. 103–127.
24. Alekseeva T.V. *Clay minerals and organo-mineral associates*. Encyclopedia of Agrophysics. Jan Glinski, Józef Horabik, Jerzy Lipiec (eds). Springer Verlag, 2011. 900 p.
25. Alekseeva T., Besse P., Binet F., Delort A-M., Forano C., Josselin N., Sancelme M., Tixier C. Effect of earthworm activity (*Aporrectodea giardi*) on atrazine adsorption and biodegradation // *European Journal of Soil Science*/ 2006. Vol. 57. P. 295–307.
26. Alekseeva T., Kolyagin Y., Sancelme M., Besse-Hoggan P. Effect of soil properties on pure and formulated mesotrione adsorption onto Vertisol (Limagne plane, Puy-de-Dome, France) // *Chemosphere*. 2014. Vol. 111. P. 177–183.
27. Arachchige P.S.P., Hettiarachchi G.M., Rice C.W. et al. Sub-micron level investigation reveals the inaccessibility of stabilized carbon in soil microaggregates // *Nature. Scientific Reports*. 2018. 8:16810. doi: 10.1038/s41598-018-34981-9
28. Aufdenkampe A, Hedges J, Richey J, Krusche A, Llerena C. Sorptive fractionation of dissolved organic nitrogen and amino acids onto fine sediments within the Amazon Basin // *Limn Ocean*. 2001. 46. P. 1921–1935.

29. Calderoni G., Schnitzer M. Effects of age on the chemical structure of paleosol humic acids and fulvic acids // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1984. Vol. 48 (10). P. 2045–2051.
30. Chilom G., Rice J.A. *Organo-clay complexes in soils and sediments*. Biophysico-Chemical processes involving natural nonliving organic matter in environmental systems. Eds. N. Senesi, B. Xing, P.M. Huang. John Wiley and Sons, 2009. P. 111–145.
31. Gionis V., Kacandes G.H., Kastritis I.D., Chryssikos G.D. On the structure of palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy // *American Mineralogist*. 2006. Vol. 91. P. 1125–1133.
32. Guggenberger G., Haider K.M. *Effect of mineral colloids on biogeochemical cycling of C, N, P and S in soil*. Interactions between Soil Particles and Microorganisms. Eds. Huang P.M., Bollag J.-M., Senesi N. John Wiley and Sons, 2002. P. 268–322.
33. Haddix M.L., Gregorich E.G., Helgason B.L., Janzen H., Ellert B. H., Cotrufo M.F. Climate, carbon content, and soil texture control the independent formation and persistence of particulate and mineral-associated organic matter in soil // *Geoderma*. 2020. Vol. 363. P. 114–160.
34. Hubbard B., Kuang W., Moser A., Facey G.A., Detellier C. Structural study of Maya Blue: textural, thermal and solid-state multinuclear magnetic resonance characterization of the palygorskite-indigo and sepiolite-indigo adducts // *Clays and Clay minerals*. 2003. Vol. 51 (3). P. 318–326.
35. Keeler C., Kelly E.F., Maciel G.E. Chemical-structural information from solid – state ¹³C-NMR studies of a suite of humic materials from a lower montane forest soil, Colorado, USA // *Geoderma*. 2006. Vol. 130. P. 124–140.
36. Kleber M., Sollins P., Sutton R. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces // *Biogeochemistry*. 2007. 85. P. 9–24.
37. Kleber M., Bourg I.C., Coward E.K., Hancel C.M., Satish C.B. Dynamic interactions at the mineral-organic matter interface // *Nature Reviews. Earth and Environment*. 2021. Vol. 2. P. 402–421. doi: [10.1038/s43017-021-00162-y](https://doi.org/10.1038/s43017-021-00162-y)
38. Kogel-Knabner I., Guggenberger G., Kleber M., Kandeler E., Kalbitz K., Scheu S., Eusterhues K. Leinweber P. Organo-mineral associations in temperate soils: integrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2008. Vol. 171. P. 61–82.
39. Leifeld J., Kogel-Knabner I. Soil organic matter fractions as early indicators for carbon stock changes under different land use? // *Geoderma*. 2005. Vol. 124. P. 143–155.
40. Liao J.D., Boutton T.W., Jastrow J.D. Organic matter turnover in soil physical fractions following woody plant invasion of grassland: Evidence from natural ¹³C and ¹⁵N // *Soil Biology and Biochemistry*. 2006. 38 (11). P. 3197–3210.
41. Mikutta R., Kaiser K., Dörr N., Vollmer A., Chadwick O.A., Chorover J., Kramer M.G., Guggenberger G. Mineralogical impact on organic nitrogen across a long-term soil chronosequence (0.3–4100 kyr) // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2010. Vol. 74 (7). P. 2142–2164.
42. Mikutta R., Turner S., Schippers A., Gentsch N. et al. Microbial and abiotic controls on mineral-associated organic matter in soil profiles along an ecosystem gradient // *Nature. Scientific reports*. 2019. 9. 10294. doi: [10.1038/s41598-019-46501-4](https://doi.org/10.1038/s41598-019-46501-4)
43. Possinger A.R., Zachman M.J., Enders A., Levin B.D.A. et al. Organo-organic and organo-mineral interfaces in soil at the nanometer scale // *Nature Communications*. 2020. 11:6103. doi: [10.1038/s41467-020-19792-9](https://doi.org/10.1038/s41467-020-19792-9)
44. Quiquampoix H., Burns R.G. Interactions between proteins and soil mineral surfaces: environmental and health consequences // *Elements*. 2007. Vol. 3. P. 401–406.
45. Rice J.A. Humin // *Soil Science*. 2001. 166 (1). P. 848–856.
46. Rice J.A., MacCarthy P. Statistical evaluation of the chemical composition of humic substances // *Org. Geochem*. 1991. 17 (5). P. 635–648.
47. Simpson A.J., Simpson M. J., Kingery W. L., Lefebvre B. A., Moser A., Williams A J., Kvasha M., Kelleher B. P. The application of ¹H high-resolution magic-angle spinning NMR for the study of clay–organic associations in natural and synthetic complexes // *Langmuir*. 2006. Vol. 22 (10). P. 4498–4503.
48. Wiesmeier M., Urbanski L., Hobbey E., Lang B., von Lützow M., Marin-Spiotta E., van Wesemael B., Rabot E., Ließ M., Garcia-Franco N., Wollschläger U., Vogel H.J., Kögel-Knabner I. Soil organic carbon storage as a key function of soils - A review of drivers and indicators at various scales // *Geoderma*. 2019. Vol. 333. P. 149–162. doi: [10.1016/j.geoderma.2018.07.026](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.07.026)

Поступила в редакцию 24.12.2021

Принята 27.12.2021

Опубликована 30.12.2021

Сведения об авторах:

Алексеева Татьяна Викторовна – доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН (Пущино, Россия); E-mail: alekseeva@issp.serpukhov.su

**MINERAL-ASSOCIATED SOIL ORGANIC MATTER: CHARACTERISTICS AND BEHAVIOR UNDER DIAGENESIS**

© 2021 T. V. Alekseeva

Institute of Physical Chemical and Biological Problems of Soil Science RAS, Pushchino, Moscow region, Russia. E-mail: alekseeva@issp.serpukhov.su

The main part of soil organic matter (OM) is mineral-associated: $88 \pm 11\%$ of C and even more – $93 \pm 9\%$ of N. The aims of the given study were: 1 – to demonstrate experimentally the adsorption selectivity of organic compounds towards minerals with different physico-chemical properties (palygorskite vs montmorillonite); 2 – to characterize mineral-associated OM of buried Late Holocene palaeosols and estimate its diagenetic transformations; 3 – to investigate the OM of humin from modern soils of different genesis and Pleistocene and Holocene palaeosols and estimate its diagenetic transformations. The basic soil properties were determined using standard methods. Clay fractions ($<2 \mu\text{m}$) – natural organo-mineral complexes (OMC) were obtained by sedimentation, their mineralogy was studied by XRD. The elemental composition of OM was studied with CNS-analyzer. The structural characteristics of organic matter were determined with the solid-state ^{13}C -NMR-spectroscopy and FTIR-spectroscopy, isotopic composition of C and N – by mass-spectrometry. The obtained results show that the characteristics of mineral-associated OM depends on the properties of mineral “filter” as well as the fate of OM under diagenesis: how long, in what quantity and quality it will persist. It was shown that palygorskite adsorbed predominantly O-alkyls, which are chemically strongly bound. As a result, the age of fulvic type humus in palygorskite palaeosols can reach 300 My. From other side humus of smectitic paleosols of the same age is present by deeply transformed aromatic structures (“coal”). Mineral-associated OM of buried under kurgans Holocene palaeosols contains more alkyls and carboxylic groups, is less aromatic in a comparison with OM of the respective soils. The specific feature of mineral-associated OM is its enrichment in N-compounds. The later are present by both vegetal and microbial compounds, and demonstrate the large affinity towards the mineral surfaces. The formation of chemical bounds between them provides the persistence of OM in OMC. E.g. H_2O_2 treatment results in preferential destruction of C-rich compounds and oxidized OM demonstrates larger C/N values. Mineral-associated OM of buried Holocene soils keeps the decreased values of C/N ($7\text{--}14$ vs $14\text{--}21$ for OM of whole soils). Additionally they are characterized by heavier isotopic composition of $\delta^{15}\text{N}$ in a comparison with the respective soils ($5\text{--}11\text{‰}$ vs $6\text{--}9\text{‰}$). It could be explained either by the accumulation of microbial N, or increasing of the humification degree – the loss of aliphatic C and increasing of aromaticity. Humin is the considerable part of soil humus. Experimentally shown that OM of humins both of soils and OMC is enriched in O-alkyls and C of acetal groups. OM of humins are not homogeneous, and consists from at least two groups: mineral-associated OM and partly mineralized plant fragments. As a consequence, the content of humin in OMC is smaller in a comparison with respective soils. It is concluded that mineral-associated OM and humin as well as soil humus represent dynamic soil systems.

Key words: mineral-organic matter associations; humin; palaeosols; ^{13}C -NMR spectroscopy; isotopic composition of organic carbon; isotopic composition of nitrogen; soil mineralogy

How to cite: Alekseeva T.V. Mineral-associated soil organic matter: characteristics and behavior under diagenesis // *The Journal of Soils and Environment*. 2021. 4(4). e161. doi: [10.31251/pos.v4i4.161](https://doi.org/10.31251/pos.v4i4.161) (in Russian with English abstract).

REFERENCES

1. Alekseev A.O., Alekseeva T.V., Maher B.A. Magnetic properties and mineralogy of iron compounds in steppe soils, *Eurasian Soil Sci*, 2003, No. 36 (1), p. 59–70.

2. Alekseeva T.V., Kabanov P.B., Zolotareva B.N., Alekseev A.O., Alekseeva V.A. Humic substances of the late carboniferous palygorskitic paleosol from the southern Moscow region, Russia, *Dokl. Biol. Sci.*, 2009, No. 425, p. 128–132.
3. Alekseeva T.V., Zolotareva B.N., Kolyagin Yu.G. Fractionation of humic acids by clay minerals assayed by ^{13}C -NMR spectroscopy, *Dokl. Biol. Sci.*, 2010, No. 434, p. 341–346.
4. Alekseeva T.V., Zolotareva B.N. Fractionation of humic acids upon adsorption on montmorillonite and palygorskite, *Eurasian Soil Sci.*, 2013, 46, No. 6, p. 622–634. doi: [10.1134/S106422931306001X](https://doi.org/10.1134/S106422931306001X)
5. Alekseeva T.V., Zolotareva B.N., Kolyagin Y.G. Nonhydrolyzable part of soil organic matter in buried and modern soils, *Eurasian Soil Sci.*, 2019, Vol. 52, No. 6, p. 632–643. doi: [10.1134/S1064229319060024](https://doi.org/10.1134/S1064229319060024)
6. Arinushkina E.V. *Procedures for soil analysis*. M.: Moscow State University press, 1970, 486 p. (in Russian)
7. Dergacheva M.I. *System of soil humic substances*. Novosibirsk: Nauka Publ., 1989, 155 p. (in Russian)
8. Dergacheva M.I. *System of humic substances as the base for diagnostics of palaeosols and reconstruction of palaeoenvironment*. Novosibirsk: Nauka Publ., 2018, 292 p. (in Russian)
9. Dergacheva M.I., Zykina V.S. *Organic Matter of Buried Soils*. Novosibirsk: Nauka Publ., 1988, 128 p. (in Russian)
10. Zolotareva B.N., Fominykh L.A., Kholodov A.L., Shirshova L.T. Composition of humus in chronosequences of buried soils in the tundra zone, *Eurasian Soil Sci.*, 2009, Vol. 42, No. 5, p. 496–506. doi: [10.1134/S1064229309050044](https://doi.org/10.1134/S1064229309050044)
11. Zolotareva B.N., Demkin V.A. Humus in paleosols of archaeological monuments in the dry steppes of the Volga-Don interfluvium, *Eurasian Soil Sci.*, 2013, Vol. 46, No. 3, p. 262–272. doi: [10.1134/S1064229313030149](https://doi.org/10.1134/S1064229313030149)
12. Ivanov I.V., Khokhlova O.S., Chichagova O.A. Natural radiocarbon and humus of modern and buried chernozems, *Izv. Ross. Akad. Nauk, Ser. Geogr.*, 2009, No. 6, p. 46–58.
13. Kovalevskii D.V. *Investigation of the Structure of Humic Acids by ^1H and ^{13}C NMR methods*. Diss. ... Cand. of Chem. Sci. Moscow, 1998. (in Russian)
14. Kononova M.M. *Soil Organic Matter: Nature, Properties, and Study Methods*. Moscow: Academy of Sciences of the USSR, 1963, 315 p. (in Russian)
15. Makarov M.I., Malysheva T.I., Menyailo O.V. Isotopic composition of nitrogen and transformation of nitrogen compounds in meadow-alpine soils, *Eurasian Soil Sci.*, 2019, Vol. 52, No. 9, p. 1028–1037. doi: [10.1134/S1064229319090059](https://doi.org/10.1134/S1064229319090059)
16. Makarov M.I., Kadulin M.S., Malysheva T.I. Natural abundance of soil microbial biomass in alpine and tundra ecosystems, *Eurasian Soil Sci.*, 2021, Vol. 54, No. 6, p. 907–917. doi: [10.1134/S1064229321060107](https://doi.org/10.1134/S1064229321060107)
17. Orlov D.S. *Humic Acids of Soils and General Theory of Humification*. Moscow: Moscow State Univ. press, 1990, 325 p. (in Russian)
18. Orlov D.S., Grishina L.A. *Practicum on Humus Chemistry*. Moscow: Mosk. Gos. Univ. press, 1981, 272 p. (in Russian)
19. Tatianchenko T.V., Alekseeva T.V. Mineral composition of Late Holocene buried soils as a reflection of climate dynamics on the territory of Russian steppe zone ("Avilov" kurgan group), *Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology*, 2012, 1, p. 38–50. (in Russian)
20. Tatyanchenko T.V., Alekseeva T.V., Kalinin P.I. Mineralogical and chemical compositions of the paleosols of different ages buried under kurgans in the Southern Ergeni region and their paleoclimatic interpretation, *Eurasian Soil Sci.*, 2013, Vol. 46, No. 4, p. 341–354. doi: [10.1134/S1064229313040145](https://doi.org/10.1134/S1064229313040145)
21. Chichagova O.A. *Radiocarbon Dating of Soil Humus*. Moscow: Nauka Publ., 1985, 159 p. (in Russian)
22. Chukov S.N. *Structural and Functional Parameters of Soil Organic Matter under Anthropogenic Impact*. St. Petersburg: St. Petersburg State Univ. Publ., 2001. 216 p. (in Russian)
23. Alekseeva T., Alekseev A., Maher B.A., Demkin V. Late Holocene climate reconstructions for the Russian steppe, based on mineralogical and magnetic properties of buried paleosols, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, Vol. 249, p. 103–127.
24. Alekseeva T.V. *Clay minerals and organo-mineral associates*. Encyclopedia of Agrophysics. Jan Glinski, Józef Horabik, Jerzy Lipiec (eds). Springer Verlag, 2011, 900 p.
25. Alekseeva T., Besse P., Binet F., Delort A.-M., Forano C., Josselin N., Sancelme M., Tixier C. Effect of earthworm activity (*Aporrectodea giardi*) on atrazine adsorption and biodegradation, *European Journal of Soil Sci.*, 2006, Vol. 57, p. 295–307.
26. Alekseeva T., Kolyagin Y., Sancelme M., Besse-Hoggan P. Effect of soil properties on pure and formulated mesotrione adsorption onto Vertisol (Limagne plane, Puy-de-Dome, France), *Chemosphere*, 2014, Vol. 111, p. 177–183.
27. Arachchige P.S.P., Hettiarachchi G.M., Rice C.W. et al. Sub-micron level investigation reveals the inaccessibility of stabilized carbon in soil microaggregates, *Nature. Scientific Reports*, 2018, 8:16810. doi: [10.1038/s41598-018-34981-9](https://doi.org/10.1038/s41598-018-34981-9)
28. Aufdenkampe A., Hedges J., Richey J., Krusche A., Llerena C. Sorptive fractionation of dissolved organic nitrogen and amino acids onto fine sediments within the Amazon Basin, *Limn Ocean*, 2001, Vol. 46, p. 1921–1935.
29. Calderoni G., Schnitzer M. Effects of age on the chemical structure of paleosol humic acids and fulvic acids, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, Vol. 48 (10), p. 2045–2051.

30. Chilom G., Rice J.A. *Organo-clay complexes in soils and sediments*. Biophysico-Chemical processes involving natural nonliving organic matter in environmental systems. Eds. N. Senesi, B. Xing, P.M. Huang. John Wiley and Sons, 2009, p. 111–145.
31. Gionis V., Kacandes G.H., Kastritis I.D., Chryssikos G.D. On the structure of palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy, *American Mineralogist*, 2006, Vol. 91, p. 1125–1133.
32. Guggenberger G., Haider K.M. *Effect of mineral colloids on biogeochemical cycling of C, N, P and S in Soil*. Interactions between Soil Particles and Microorganisms. Eds. Huang P.M., Bollag J.-M., Senesi N. John Wiley and Sons, 2002, p. 268–322.
33. Haddix M.L., Gregorich E.G., Helgason B.L., Janzen H., Ellert B. H., Cotrufo M.F. Climate, carbon content, and soil texture control the independent formation and persistence of particulate and mineral-associated organic matter in soil, *Geoderma*, 2020, Vol. 363, p.114–160. doi: [10.1016/j.geoderma.2019.114160](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114160)
34. Hubbard B., Kuang W., Moser A., Facey G.A., Detellier C. Structural study of Maya Blue: textural, thermal and soil-state multinuclear magnetic resonance characterization of the palygorskite-indigo and sepiolite-indigo adducts, *Clays and Clay minerals*, 2003, Vol. 51 (3), p. 318–326.
35. Keeler C., Kelly E.F., Maciel G.E. Chemical-structural information from solid – state ^{13}C -NMR studies of a suite of humic materials from a lower montane forest soil, Colorado, USA, *Geoderma*, 2006, Vol. 130, p. 124–140.
36. Kleber M., Sollins P., Sutton R. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces, *Biogeochemistry*, 2007, 85, p. 9–24.
37. Kleber M., Bourg I.C., Coward E.K. Hancel C.M., Satish C.B. Dynamic interactions at the mineral-organic matter interface, *Nature Reviews. Earth and Environment*, 2021, Vol. 2, p. 402–421. doi: [10.1038/s43017-021-00162-y](https://doi.org/10.1038/s43017-021-00162-y)
38. Kogel-Knabner, I., Guggenberger, G., Kleber, M., Kandeler, E., Kalbitz, K., Scheu, S., Eusterhues, K. Leinweber P. Organo-mineral associations in temperate soils: intergrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 2008, Vol. 171, p. 61–82.
39. Leifeld J., Kogel-Knabner I. Soil organic matter fractions as early indicators for carbon stock changes under different land use? *Geoderma*, 2005, Vol. 124, p. 143–155.
40. Liao J.D., Boutton T.W., Jastrow J.D. Organic matter turnover in soil physical fractions following woody plant invasion of grassland: Evidence from natural ^{13}C and ^{15}N , *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, 38 (11), p. 3197–3210.
41. Mikutta R., Kaiser K., Dörr N., Vollmer A., Chadwick O.A., Chorover J., Kramer M.G., Guggenberger G. Mineralogical impact on organic nitrogen across a long-term soil chronosequence (0.3–4100 kyr), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, Vol., 74 (7), p. 2142–2164.
42. Mikutta R., Turner S., Schippers A., Gentsch N. et al. Microbial and abiotic controls on mineral-associated organic matter in soil profiles along an ecosystem gradient, *Nature. Scientific reports*, 2019, 9, 10294. doi: [10.1038/s41598-019-46501-4](https://doi.org/10.1038/s41598-019-46501-4)
43. Possinger A.R., Zachman M.J., Enders A., Levin B.D.A. et al. Organo-organic and organo-mineral interfaces in soil at the nanometer scale, *Nature Communications*, 2020, 11, 6103. doi: [10.1038/s41467-020-19792-9](https://doi.org/10.1038/s41467-020-19792-9)
44. Quiquampoix H., Burns R.G. Interactions between proteins and soil mineral surfaces: environmental and health consequences, *Elements*, 2007, Vol. 3, p. 401–406.
45. Rice J.A. Humins, *Soil Science*, 2001, No.166 (1), p. 848–856.
46. Rice J.A., MacCarthy P. Statistical evaluation of the chemical composition of humic substances, *Org. Geochem*, 1991, No. 17 (5), p. 635–648.
47. Simpson A.J., Simpson M. J., Kingery W.L., Lefebvre B.A., Moser A., Williams A.J., Kvasha M., Kelleher B.P. The application of ^1H high-resolution magic-angle spinning NMR for the study of clay-organic associations in natural and synthetic complexes, *Langmuir*, 2006, Vol. 22 (10), p. 4498–4503.
48. Wiesmeier M., Urbanski L., Hobbey E., Lang B., von Lützow M., Marin-Spiotta E., van Wesemael B., Rabot E., Ließ M., Garcia-Franco N., Wollschläger U., Vogel H.J., Kögel-Knabner I. Soil organic carbon storage as a key function of soils - A review of drivers and indicators at various scales, *Geoderma*, 2019, Vol. 333, p. 149–162. doi: [10.1016/j.geoderma.2018.07.026](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.07.026)

Received 24 December 2021

Accepted 27 December 2021

Published 30 December 2021

About the author:

Alekseeva Tatiana Viktorovna – Doctor of geology-mineralogical Sciences, Leading researcher, Institute of Physical Chemical and Biological Problems of Soil Science RAS (Pushchino, Russia); E-mail: alekseeva@issp.serpukhov.su

The author read and approved the final manuscript



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



ТРАДИЦИИ И НОВАТОРСТВО В УЧЕНИИ О ГУМУСЕ ПОЧВ

© 2021 М. И. Дергачева

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

Цель работы. Настоящая статья не претендует на полный обзор проблем, имеющих в настоящее время в Учении о гумусе почв и отражающихся в многочисленных публикациях, а ставит своей целью изложить авторское видение ряда аспектов, касающихся возможностей сочетания традиций и новаторства – одного из общенаучных методологических приемов – в развитии этого научного направления.

Методология. Рассматривается развитие и современное состояние двух направлений в изучении гумусовых веществ почв – химического и экологического. Подчеркивается, что в рамках химического направления, для доказательства специфичности химической структуры гумусовых веществ как самостоятельной группы природных углеродистых соединений, требуется поиск новых (дополнительных) приемов и методов. На данном этапе исследований наиболее перспективным выглядит рассмотрение механизма формирования гумусовых веществ с позиций супрамолекулярной химии. Методологической основой интерпретации материалов исследования в разделе, посвященном экологическому направлению, являются системный подход и теоретические положения экологии почв.

Предлагается при решении проблем в рамках экологического направления сохранить традиционные понятия терминов, в том числе и термина гумус, в рамках химического направления – уточнить понятийные объемы некоторых терминов, используемых при решении проблем, связанных с механизмом формирования системы гумусовых веществ, их химической структуры и свойств как природных веществ особого специфичного класса химических соединений. В настоящей статье при рассмотрении вопросов, связанных с пониманием совокупности гумусовых веществ как системы, термины гумус и система гумусовых веществ используются как синонимы.

Основные результаты и заключение. Предлагается рассматривать гумус и гумусовые вещества с позиций разных направлений, выделенных в Учении о гумусе почв. В рамках химического направления этот почвенный компонент может рассматриваться как субстанция и как природная открытая система. В первом случае, гумус и гумусовые вещества изучаются на основе редукционистского подхода и интерпретируются на основе законов, принципов и правил традиционных химических направлений, в том числе химии природных соединений и химии полимеров. Прослежено возникновение на разных этапах развития Учения о гумусе почв от истоков до современного времени фактов, положений, выводов, которые до сих пор не потеряли своей значимости и могут относиться к традиционным. Парадигма XX в., которая до сих пор не вытеснена другими концепциями, является господствующей и в современное время. Эта парадигма, относящая гумусовые вещества с устойчивой структурной организацией к углеродистым соединениям с переменным составом, считается традиционной. Рассмотрение совокупности гумусовых веществ как сложной природной самоорганизующейся и саморегулируемой системы требует других подходов к изучению и интерпретации получаемых материалов. Они должны быть основаны на системном подходе, предопределяющем сравнение монофакторных рядов, в каждом из которых объекты исследования отличаются только каким-то одним условием, свойством, химической структурой или функцией. Необходимо продолжить изучение влияния щелочного экстрагирования на состояние гумусовых кислот, уже применяемыми ранее и новыми методами, используя как можно более широкое разнообразие монофакторных рядов почв разнообразных естественных и антропогенных условий формирования, а когда накопится критический уровень материалов, можно будет сделать однозначный вывод и определить те условия, при которых щелочное экстрагирование должно исключаться.

Ключевые слова: гумус; гуминовые кислоты; система гумусовых веществ; химическое направление; экологическое направление; традиционные понятия и методы; новые подходы и методы

Цитирование: Дергачева М.И. Традиции и новаторство в Учении о гумусе почв // Почвы и окружающая среда. 2021. Том 4. № 4. e172. doi: [10.31251/pos.v4i4.172](https://doi.org/10.31251/pos.v4i4.172)

ВВЕДЕНИЕ

История Учения о гумусе почв, которая насчитывает уже около 250 лет, в течение всего периода характеризовалась появлением кардинально противоположных точек зрения на существование в природе специфических углеродистых соединений – гумусовых веществ (ГВ): от признания их в качестве особых природных соединений, не имеющих аналогов, до полного отрицания их существования. Дискуссии по вопросам реальности существования, нативности

выделяемых из почв гумусовых веществ, причин накопления и сохранения их в почвах, специфичности как природных веществ почвенного происхождения время от времени сильно обострялись, когда некоторые исследователи были не в состоянии принять и понять их необычность. Гумусовые вещества не укладывались в привычные рамки химических, биологических, физических, геологических представлений и все попытки объяснения тех или иных связанных с гумусом или гумусовыми веществами вопросов не приводили к появлению их однозначных решений, а скорее порождали накопление противоречий во взглядах на их происхождение, природу, строение и свойства.

Дискуссионное состояние Учения о гумусе почв вновь обострилось в последние десятилетия, начиная с конца XX в., а особенно после выхода в свет статьи Лехмана и Клебера (Lehmann, Kleber, 2015). В этой работе было предложено рассматривать гумус как континуум продуктов разложения органических веществ на разной стадии этого процесса, запретить употребление термина гумус и считать артефактами изучаемые гумусовые вещества, выделяемые при щелочном экстрагировании и разделении на гуминовые кислоты и фульвокислоты при подкислении растворов до самых низких значений pH. Точка зрения этих авторов вызвала только усиление противостояния исследователей, поддерживающих признание существования специфических почвенных веществ, что привело к увеличению интенсивности и разнообразию исследований в этой области знаний, как научного, так и прикладного значения.

Природные вещества, которые впервые выделил в 1786 году Ахард (Achard, 1786, цит. по: История учений о перегное, 1940), определив начало непрекращающегося повышенного к ним интереса, практически всегда находились в области борьбы разных подходов, понимания их сущности, методических и методологических разногласий. Но, несмотря на смену господствующих в определенные периоды представлений о гумусе и гумусовых веществах, понимания их сущности и природы, подходов и методов их изучения, попыток объяснения различных феноменов в области изучения этих своеобразных природных углеродистых веществ, периодически появляющихся идей, отрицающих сам факт самостоятельности существования этих природных образований, а также терминологические трудности, постепенно накопились факты и сведения об этом компоненте почв как об особых природных углеродистых соединениях, играющих существенную роль в разных почвенных процессах. Появление и развитие новых естественнонаучных направлений, новых методов и приемов изучения этих природных образований, способствовало расширению понимания важной роли гумуса в целом и отдельных составных его компонентов в природных процессах. Менялись методология познания, методические подходы к выделению и исследованию их строения, состава и роли в природных процессах, принципы интерпретации материалов исследования, что порождало некоторую трансформацию самого понимания сущности гумуса и его компонентов, приводивших к смене парадигм – совокупности фундаментальных научных установок, представлений и терминов, господствующих в течение определенного исторического периода в научном сообществе.

Так, в XVIII в. и большую часть XIX в. преобладало представление о перегное (гумусе) как о простых химически индивидуальных соединениях; в последней трети XIX в. стал обсуждаться и распространяться взгляд на образование гумуса как продукта, получающегося в *результате сочетания двух природных процессов: разложения разных растительных остатков или их смеси и синтеза сложных по своей природе гумусовых веществ*. Но господствующее положение взгляды на гумусовые вещества как на *реально существующие природные образования, представляющие собой продукт двухфазного процесса (разложения и синтеза) и образующиеся в процессе конденсации (полимеризации) ароматических соединений с азотсодержащими органическими молекулами* заняли позднее – в первой половине XX в.

Во второй половине XX в., особенно последней его четверти, стало преобладать понимание *гумусовых веществ как особых природных углеродистых соединений с переменным составом*. В XXI веке пока ни одна из концепций не стала общепринятой, а господствующее положение в системе взглядов на гумус и гумусовые вещества до сих пор занимают взгляды, очень хорошо описанные в фундаментальных монографиях Д.С. Орлова (1974; 1990) и Ф. Стивенсона (Stevenson, 1982; 1994).

Однако, как выяснилось при анализе публикаций и систематизации взглядов на гумус и гумусовые вещества, кроме химических вопросов, касающихся механизмов их образования, состава, структуры и свойств как природных веществ, от самых истоков изучения (и даже раньше) ученых интересовали вопросы другой направленности: каковы *причины* формирования этих

веществ и их отличий от уже известных соединений, встречающихся в почвах; какую роль они играют в природных процессах, то есть, по сути, какие функции они выполняют в почвах. В настоящий период развития экологии почв эти вопросы входят в ее компетенцию. По этим причинам было принято решение выделить в Учении о гумусе почв кроме химического направления, еще и экологическое направление, для которого проследить истоки возникновения, появления фактов и выводов, историю развития взглядов.

Несмотря на эволюцию взглядов о гумусе и гумусовых веществах, на каждом этапе развития Учения о гумусе почв появлялись факты и выводы, которые внесли существенный вклад в формирование современных представлений о природе и химическом состоянии этих своеобразных природных углеродистых соединений, не потерявших свою актуальность и в настоящее время.

Рассмотрим эти два направления в развитии Учения о гумусе почв.

1. ХИМИЧЕСКОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В УЧЕНИИ О ГУМУСЕ ПОЧВ

1.1. Взгляды, факты, выводы, относимые к категории традиционных. Обратим внимание на установленные факты и/или сделанные исследователями выводы, которые просуществовали очень длительное время, дав импульс к развитию разных положений Учения о гумусе почв, до сих пор не потерявшие свою значимость, то есть перешедшие в категорию традиционных.

Впервые выявлено, что гумус представляет собой не однородное вещество, а смесь разных веществ, которые могут быть легко разделены; он образуется из мертвых растений под влиянием воздуха и влаги, *богаче углеродом и беднее водородом и кислородом по сравнению с исходными растительными остатками* (Saussure, 1804, цит. по: История учений о перегное, 1940).

Сформулировано положение, что гумус *«представляет собою очень сложное тело, составные части которого зависят от состава растений и животных, участвующих в его образовании»* (Sprengel, 1837).

Впервые *предложен и описан метод выделения и количественного определения гуминовой кислоты* (Sprengel, 1826; 1837).

Установлена *кислотная природа гуминовых веществ*, выявлены их свойства и свойства их солей (*гуматов*), определена *растворимость в воде* (Sprengel, 1837).

Введено понятие *«гумусовый уголь»* и установлено, что *почва более плодородна там, где гумус растворим в большей степени и в нем меньше «гумусового угля»* (Sprengel, 1837).

Выявлено *присутствие в гумусе креновой и апокреновой кислот* (Berzelius, 1833; 1839, цит. по: История учений о перегное, 1940) и предложен *термин «фульвокислоты»*, их объединяющий (Oden, 1919).

Установлено, что *азот не является примесью, а представляет собой конституционный элемент гумусовых веществ* (Герман, 1836; 1837).

Впервые обосновано *различие между понятиями гуминовые вещества и гуминовые кислоты (ГК)*, применено для изучения гуминовых кислот *потенциометрическое титрование*, объяснена кислотная природа почвенного гумуса наличием водородных ионов, отдиссоциируемых гуминовыми кислотам (Oden, 1912).

Впервые на основе разносторонних исследований сделан вывод, что гуминовые кислоты представляют собой не индивидуальные химические соединения, а *группу соединений с переменным составом, обладающих общими чертами строения* (Шмук, 1930).

Впервые экспериментально доказана *ароматическая природа гуминовых кислот*, наличие в них *бензольного ядра* (главным источником которого считался лигнин), *функциональных (карбоксильных и гидроксильных) групп, органических азотсодержащих соединений микробного происхождения* (Шмук, 1924; 1930).

Впервые сформулировано представление о *гуминовых кислотах как о высокодисперсных суспензиях* (Шмук, 1930).

Высказана *гипотеза*, развивавшаяся в течение большей части XX в., *об образовании темноокрашенных сложных продуктов – гумусовых веществ*, в основе которого лежит превращение ароматических соединений через окисление их ферментами микроорганизмов до хинонов с дальнейшей конденсацией последних (Трусов, 1914; 1916).

Показана *реальность существования гумусовых веществ с использованием лизиметрического метода* (Вильямс, 1904, цит. по: Вильямс, 1914).

Высказана идея о существенной роли в формировании гумуса лигнино-протеинового комплекса (Ваксман, 1937).

Предложена *система оригинальных взглядов на состав, процессы превращения органических остатков в почвах и их роль в почвообразовании и плодородии*, а также новые идеи, взгляды на химические свойства, природу и реальность существования гумусовых веществ (Тюрин, 1937). Работы И.В. Тюрина на долгие годы определили направление последующих исследований, оказав влияние на развитие Учения о гумусе почв не только в России, но и за рубежом.

Почвенный гумус рассматривается как группа высокомолекулярных веществ специфической природы, образование которых связано с биохимическими процессами, протекающими в почвах; содержание, состав и природа гумусовых веществ в почвах разных условий формирования обуславливают своеобразие свойств почв и их роль в природных процессах (Тюрин, 1937).

Предложен *метод определения содержания органического углерода (гумуса) по окисляемости*, используемый до настоящего времени при массовых анализах почв (Тюрин, 1936).

Выделены *фульвокислоты*, рассматриваемые как один из компонентов специфических гумусовых веществ, на основе метода, разработанного И.В. Тюриным и модифицированного В.В. Пономаревой; получены их препараты, на основании изучения которых сделан вывод, что они представляют собой *оксикарбоновые азотсодержащие кислоты*, отличающиеся от гуминовых кислот *меньшим содержанием углерода, растворимостью в минеральных кислотах и воде, способностью к кислотному гидролизу и комплексообразованию с полуторными оксидами, а также обладающие высокой ёмкостью обмена* (Тюрин, 1940; Пономарева, 1947). Предложен *метод выделения фульвокислот с применением активированных углей* (Forsyth, 1947). Эти исследования послужили доказательством реальности существования специфических гумусовых веществ.

Установлены *географические закономерности гумусообразования* (Тюрин, 1949).

Опубликована *оригинальная методика изучения группового и фракционного состава гумуса, основанная на разной связи гумусовых кислот с минеральной частью почв* и, в связи с этим, разным отношении их к экстрагентам (Тюрин, 1951), неоднократно модифицированная В.В. Пономаревой и Т.В. Плотниковой (Николаевой); последняя из модификаций (Пономарева, Плотникова, 1968) до сих пор широко используется в почвоведении и смежных науках, позволяя получать очень ценную информацию для решения прикладных задач.

К середине XX века изучение гумуса вновь интенсифицировалось, чему способствовали существенные расхождения взглядов на его природу и происхождение. Во второй половине прошлого столетия появились новые подходы, взгляды и методы изучения. С развитием химических наук и почвоведения как теоретической науки, интерпретация стала более глубокой; объединяемые этими направлениями гумусовые вещества стали рассматривать как высокомолекулярные полимеры с уникальными химическими структурами переменного состава, которые в своей совокупности образуют особый класс веществ с переменным составом. Подходы к изучению основывались на позициях *классической химии, в том числе химии высокомолекулярных соединений и химии полимеров*. Новые подходы и методы привели к появлению очень большого эмпирического материала, который требовал обобщений и интерпретации с позиций *состояния науки второй половины XX века*.

Усиление внимания к проблемам гумуса привело к появлению во второй половине XX века серии обобщающих работ, написанных как российскими, так и зарубежными учеными. Среди них особо выделяются хорошо известные монографии и оригинальные работы М.М. Кононовой, Л.Н. Александровой, В.В. Пономаревой, Д.С. Орлова, Л.А. Гришиной, М.И. Дергачевой, А.Д. Фокина, И.Д. Комиссарова, И.И. Лиштвана, Флайга (W. Flaig), Дюшофура (Ph. Ducharfour), Стивенсона (F.J. Stevenson), Хана (S.U. Khan), Кумады (K. Kumada), Шнитцера (M. Schnitzer), Хейса (M.X.V. Hayes), Тейта (R.L. Tate) и многих других ученых. Каждая из монографий, с одной стороны, пронизана единой авторской концепцией, а с другой – представляет собой доступно написанную сводку о гумусе, обобщающую (на момент их выхода в свет) не только оригинальные, но и литературные материалы. Оригинальные статьи дают представление об уровне проводимых экспериментов, решении частных, но важных для развития взглядов на гумусовые вещества вопросов, а также новых материалах и выводах.

Методические работы по изучению механизмов формирования, структурных особенностей новообразованных и зрелых гумусовых кислот проводились большинством исследователей

отечественной и зарубежной науки второй половины XX века (Кононова, 1951; 1963; Орлов, 1974; 1990; Гуминовые препараты, 1971; Новые методы ..., 1972; Schnitzer, Khan, 1972; Лиштван и др., 1976; Алиев, 1978; Александрова, 1980; Орлов, Гришина, 1981; Martin et al., 1979; Schnitzer, 1978; Stevenson, 1982; 1994; Swift, 1996; и многие другие), что привело к появлению многочисленных материалов по химии гумусовых веществ и созданию большого количества гипотез и концепций в этой области знаний.

Остановим внимание только на этапных работах и исследованиях этого периода, а также выводах, внесших значительный вклад в развитие Учения о гумусе почв.

Впервые проведено *экспериментальное сопряженное изучение изменений*, происходящих с растительными тканями, подвергавшимися гумификации, *их морфологии, химического состава, природы новообразующихся гумусовых веществ*, а также участвовавшей в этом процессе микрофлоры (Кононова, 1951).

Разработано представление о *гумусовых веществах как продуктах конденсации или полимеризации фенолов и азотсодержащих органических соединений, участии в этом процессе окислительных ферментов микробного происхождения*. Несмотря на некоторые расхождения во взглядах, в конечном итоге авторы сошлись во мнении, что первоисточниками структурных единиц гумусовых кислот могут быть любые компоненты продуктов распада растительных тканей и/или метаболитов почвенных микроорганизмов, которые в результате конденсации или полимеризации превращаются в гумусовые кислоты (Кононова, 1963; 1972; Flaig, 1964; 1971; Kononova, 1966; Flaig et al., 1975). Работы этих авторов сыграли положительную роль в развитии взглядов на гумусовые вещества, выступив стимулятором интенсификации исследований, решающих проблему механизмов их формирования.

Получило развитие *функциональное* направление в познании гумуса почв, в задачу которого входило «изучение гумуса как специфически почвенного новообразования, продукта превращения мертвых органических остатков, агента сложных превращений минеральной почвенной массы, дифференциации почвенных профилей на горизонты, источника и средства минерального питания растений, комплекса специфических биохимических продуктов, определяющих эдафические свойства почв» (Пономарева, Плотникова, 1980, с. 6).

Впервые предложен перечень функциональных свойств гуминовых кислот и дано их подробное описание (Пономарева, Плотникова, 1980).

Разработаны *методы и приемы моделирования процессов гумификации*; высказаны *принципиально новые взгляды на механизм гумификации*, который представлен как сложный биофизико-химический процесс трансформации промежуточных высокомолекулярных продуктов разложения органических остатков в специфичные углеродистые соединения – гумусовые вещества (Александрова, 1980).

Экспериментально обосновано наличие основных элементарных звеньев гумификации: окислительное кислотообразование, формирование азотистой части молекулы, фракционирование и дальнейшая трансформация новообразованных гумусовых кислот, проявляющаяся в их дальнейшей ароматизации и гидролитическом расщеплении, сорбции и конденсации, а также процессы взаимодействия с минеральной частью почвы (Александрова, 1980, с. 133). Первый этап – окислительное кислотообразование – был подтвержден работами многих авторов (например, Visser, 1964; Dell' Agnola, Ferrari, 1971; Shiroya, Kumada, 1976; Swift, Posner, 1972; и др.).

Обстоятельно *охарактеризованы природа, свойства и классификация органо-минеральных производных* (Александрова, 1980), что до сих пор используется специалистами разного профиля, применяющими сведения о гумусовых веществах.

Предпринята попытка объяснить образование в процессе гумификации гумусовых кислот, различие которых может обуславливаться *разными типами процесса гумификации*, среди которых выделены *абиотический и биохимический тип* (Дюшофур, 1970).

Дана *сводка совокупности микропроцессов*, которые могли иметь место при формировании гумусовых веществ, причем обращалось внимание, что образование свободных радикалов, нуклеофильное и электрофильное замещения, окисление и восстановление, свойственные замещенным аренам, могут происходить также с участием ароматических и хиноидных структур, находящихся в составе полимеров, а при формировании ядра главная роль принадлежит ароматическим соединениям из лигнина (Гришина, 1986).

Экспериментально доказано, что *при различных естественных условиях и путях формирования и обновления образуется относительно устойчивый комплекс специфических гумусовых веществ*, характеризующихся, в известных пределах, общими чертами строения и свойствами; выявлено, что полный цикл гумификации от исходных веществ до формирования системы гумусовых соединений, осуществляется на начальных стадиях формирования почвы, а сформированные гумусовые вещества в зависимости от условий, в которых происходило их формирование и функционирование, *обновляются за счет матричной достройки или путем молекулярного обменно-сорбционного обновления* (Фокин, 1974; 1975; 1978).

Обосновано выделение *гумусовых веществ в особый класс природных соединений с переменным составом*, предложены критерии для этой процедуры, схема строения гуминовой кислоты, а также гипотеза об устойчивости гумусовых веществ за счет отбора термодинамически устойчивых соединений, имеющих общий тип строения (Орлов, 1974; 1977; 1990).

Детально исследованы инфракрасные спектры гумусовых кислот, выявлены основные важнейшие атомные группы, типы связей, присущие гуминовым кислотам и фульвокислотам, и предложены *таблицы*, способствующие расшифровке их ИК-спектров; с использованием этого метода, в частности, было показано присутствие многозамещенных ароматических колец, карбонильных и карбоксильных групп, метильных и метиленовых группировок (Орлов, 1974; 1990), что подтверждают исследования гумусовых кислот, выполненные другими методами (Schnitzer, Khan, 1972; Stevenson, 1982; 1994).

Предложена и экспериментально обоснована *модель макромолекулы гуминовой кислоты торфов и углей*, относящаяся к наиболее хорошо проработанной с точки зрения химически выделяемых фрагментов и физических параметров и, наряду со схемой Орлова (1990), широко востребованной (Комиссаров, 1971, цит. по: Комиссаров, Логинов, 1993).

Во второй половине XX в. разными исследователями предложено наибольшее количество схем или моделей строения гумусовых кислот почв, среди которых (кроме названных выше) следует обратить внимание на блок-схему В. Мистерски и В. Логинова (1959), гипотетический вид структурного фрагмента гумусовых кислот, предложенный Kleinhempel (1970), а также блок-схемы и модели Pauli (1967), Манской и Кодиной (1968), Schnitzer, Khan (1972), Schnitzer (1978; 1991), Felbeck (1971), Stevenson (1982), Wershaw (1993), Schulten (1995), Schulten, Schnitzer (1997; 1998); и др.

Предложена концепция, рассматривающая гумус как совокупность взаимосвязанных гумусовых веществ, представляющих собой *природную открытую саморегулируемую систему*, в которой все компоненты являются подобными системами более низкого иерархического уровня; обоснованы системные свойства этой функционирующей совокупности и показано, что она подчиняется всем законам функционирования открытых систем (Дергачева, 1984; 1989). На основе опубликованных материалов Дергачевой с помощью математического аппарата Лотки-Вольтерры *подтверждено*, что совокупность гумусовых веществ действительно является *открытой природной системой*, поскольку к ней *приложимы все предикаты диссипативных систем* (Ионенко, 1986).

Предложено *концептуальное понятие гумусового профиля почв*, показано, что он более рефлексивен, чем почвенный, отражает историю формирования почв и содержит информацию о смене природных условий за период его образования (Дергачева, 1984; Каллас, 1998, цит. по: Каллас, 2004).

Таким образом, к концу XX в., относительно структуры, состава и свойств гумусовых веществ, сложились вполне устойчивые представления. Взгляды, которые описываются в большинстве обобщающих статей, сборников, монографий как российской, так и зарубежной науки можно отнести к традиционным, поскольку они являются общепринятыми. Выявлено, что гумусовые вещества не имеют аналогов, представляют собой гетерогенную полидисперсную систему высокомолекулярных азотосодержащих ароматических соединений кислотной природы, которым присущи нерегулярность структуры, нестехиометричность элементного состава, гетерогенность структурных единиц и полидисперсность молекулярных масс, что к ним нельзя применить традиционный химический способ описания количественных параметров строения: определить число атомов в макромолекулах, а также типы связей между ними; установлено, что все *гуминовые вещества имеют единый принцип строения, независимо от источника гумификации*, что все они имеют так называемое ядро, представляющее собой ароматический

углеродный скелет, замещенный функциональными карбоксильными, гидроксильными, метоксильными и алкильными группами, и периферию, обогащенную полипептидными, полисахаридными и другими фрагментами.

Подходы к изучению гумусовых веществ как *природных химических веществ с переменным составом*, как *химической субстанции*, основывались на позициях классической химии, в том числе *химии высокомолекулярных соединений и химии полимеров*, а методологической основой был редуционистский подход, при котором исследуемое соединение сначала «разбиралось» на составные части, а затем из них моделировалась структура искомого вещества. В основе такого подхода лежит принцип сведения суммы частного к общему. Этот подход позволил накопить очень большой массив информации о составных частях гумуса (фрагментах, функциональных группах, индивидуальных биогенных веществах, т.е. о так называемых строительных единицах, формирующих гумусовые вещества), и на основе этой информации пытаться моделировать структуру этих сложнейших природных соединений.

Система взглядов, с наибольшей полнотой отраженная в монографических работах Д.С. Орлова (1974; 1990) и F. Stevenson (1982; 1994), заняла в последней четверти XX в. господствующее положение, однако уже в этот период гумусовые вещества начали рассматривать с разных методологических позиций: *как химическую субстанцию и как природную систему*.

Поскольку в XXI веке среди предлагаемых исследователями разных концепций пока ни одна не стала общепринятой, не заняла господствующее положение в системе взглядов на гумус и гумусовые вещества, говорить о парадигме начала XXI века преждевременно. На фоне борьбы различных мнений, традиционные взгляды, наиболее полно изложенные Д.С. Орловым и F. Stevenson, по-прежнему широко используются в исследованиях начала XXI в.

1.2. Состояние Учения о химии гумуса почв в XXI веке. Борьба мнений о статусе гумуса и гумусовых веществ не только продолжилась, но и обострилась в XXI в. Как и прежде, часть исследователей признавала гумусовые вещества, считая их главными и *специфическими продуктами гумификации единого принципа строения*, другие продолжали попытки доказывать, что гумусовых веществ специфической природы не существует, на самом деле они представляют собой сложную смесь природных органических веществ растительного и животного происхождения разной степени разложенности, а всё, что другие исследователи относят к этим веществам, является артефактом.

Публикации, появившиеся и появляющиеся в XXI в., количество которых, согласно данным Dou et al. (2020), постоянно увеличивается, можно условно разделить на несколько массивов: те, которые признают существование гумусовых веществ, используют традиционные методы их извлечения из природных сред, направлены на выявление новых фактов и частных закономерностей, с использованием новых методов и подходов; те, которые отражают дискуссию, относящуюся к реальности существования этих своеобразных природных веществ; и те, которые содержат новые взгляды на происхождение, химическую структуру и поведение их в природной среде.

Взгляды, отрицающие представление о гумусовых веществах как специфических природных соединениях, имеются в работах Glaser et al. (2001), Burdon (2001), Kögel-Knabner et al. (2008), Schmidt et al. (2011), Kleber (2015), Lehmann, Kleber (2015), Kleber, Lehmann (2019) и др., осмысление и подробное обсуждение которых, а также аргументы за и против их принятия приводятся в ряде работ последних 5–7 лет (Семенов, Когут, 2015; Piccolo, 2016; Иванов и др., 2017; Gerke, 2018; Hayes, Swift, 2018; 2020; Olk et al., 2019; Piccolo et al., 2019; Dou et al., 2020; Заварзина и др., 2021; и др.).

Продолжают появляться публикации, где даются характеристики гумусовых веществ как специфичных почвенных углеродистых соединений, которые расширяют и уточняют имеющиеся о них сведения (Перминова, 2000; 2008; Чуков, 2001; Попов, 2004; Холодов и др., 2011; 2015; Мильхеев, 2017; Schulten, Leinweber, 1996; 2000; Wershaw, 2004; Hsu, Hatcher, 2005; Albers et al., 2008; Ukalska-Jaruga et al., 2021; и др.). Публикуются работы, доказывающие существование в почвах гумусовых веществ как самостоятельного своеобразного естественного природного тела с традиционных позиций (Gerke, 2018; Hayes, Swift, 2018; 2020; Olk et al., 2019; Dou et al., 2020; и др.).

Традиционная полимерная гипотеза формирования гумусовых веществ имела положительное значение для развития Учения о гумусе почв, но она не давала ответы на очень многие вопросы, что направило энергию исследователей в русло поиска других механизмов этого процесса.

В начале нашего века была предложена новая супрамолекулярная концепция структурного состояния гумусовых веществ и возможного пути их формирования (Piccolo, 2001; 2002): гумусовые вещества – супрамолекулярные системы, «самосборка» которых приводит к формированию наночастиц, представляющих собой суперструктуры, собранные из относительно малых гетерогенных молекул, скрепляемых, главным образом, гидрофобными дисперсионными силами, или системы биомолекул, ассоциированные за счет межмолекулярных взаимодействий. Пикколо обращал внимание, что гумусовые вещества как супрамолекулярные ассоциации разнородных гетерогенных и относительно небольших молекул (не более 400–1000 Да), самоорганизуются в структуры с явно большими молекулярными размерами под действием слабых дисперсионных сил (ван-дер-ваальсовых, π - π , π -СН). Позднее, вслед за Пикколо, многие исследователи гумусовых веществ рекомендовали рассматривать их как агрегат макромолекул или как супрамолекулярные самоорганизующиеся системы образующихся из продуктов разложения растительных, микробных и животных остатков (Sutton, Sposito, 2005; Kelleher, Simpson, 2006; Baigorri et al., 2007; Wells, 2019; и др.). Взгляд на гумусовые вещества как на супрамолекулярную систему, экспериментально доказанную Пикколо (Piccolo, 2001; 2002; Nebbioso, Piccolo, 2011; Nuzzo, Piccolo, 2013; Piccolo et al., 2019), уже начинает признаваться исследователями, которые не только признают, но и используют для объяснения ряда процессов, происходящих в почвах (Федотов, Шоба, 2013; 2015; Sutton, Sposito, 2005; Schaumann, 2006; Sirucek et al., 2021; и др.).

Параллельно обсуждаются разные аспекты проблемы, которые могут пролить свет на сущность гумусовых веществ, механизмы их происхождения и специфичность химического строения: амфифильность (Милановский, 2009), коллоидность (Федотов, Добровольский, 2007; Федотов и др., 2011; Федотов, Шоба, 2013), углерод-анионные координационные взаимодействия (Кудеярова, 2007), то есть с позиций, которые входят как составные части в основы супрамолекулярной химии (Лен, 1998). Пикколо с соавторами (Piccolo et al., 2019) дали подробный анализ имеющихся взглядов на структурное состояние гумусовых веществ и предложили новый аналитический прием – поэтапное отделение молекул от сложной объемной суперструктуры путем последовательного расщепления сложных эфиров и эфирных связей, и определения характеристик разделенных молекул с помощью спектральных и хроматографических методов. Концептуальный подход к последовательному фракционированию суперструктуры гумусовых веществ был опубликован не только в этой работе, но и ранее (Nebbioso, Piccolo, 2011).

Приведем пример еще некоторых публикации этого периода, в которых высказываются авторские оригинальные точки зрения на механизмы образования и трансформации гумусовых веществ, в частности работы Шинкарева, Гневашова (2001), Князева и др. (2009), Кудеяровой (2007), Федотова, Шобы (2015).

В первой работе авторы, обсудив проблему химического строения гумусовых веществ почв, пришли к выводу, что в реальных условиях гумусовые вещества могут представлять собой невалентно и валентно связанную совокупность, которая является частью пространственно структурированных органоинеральных систем, причем, как ими утверждается, «минимуму свободной энергии всей структурированной системы в целом может отвечать неопределенное множество возможных конформаций макромолекул гумусовых веществ» (Шинкарев, Гневашов, 2001, с. 1074). В другой работе обсуждается гипотеза, по которой в виде обязательных при осуществлении механизма формирования гуминовых кислот имеют место свободно-радикальные реакции поликонденсации низкомолекулярных органических соединений, источником которых выступают как фульвокислоты, так и различные продукты разложения почвенной биоты (Князев и др., 2009). Авторы показали, что возможность реального протекания свободно-радикальной конденсации органических соединений при формировании гуминовых кислот вполне вероятна потому, что различные природные источники свободных радикалов-гидроксидов, согласно их расчетам, вполне могут обеспечить течение этих процессов. Кудеярова (2007) предложила возможность понимания механизмов формирования и изменчивости гумусовых веществ с позиций координационной и органической химии, описав вероятные механизмы координационных связей и основные типы реакций. Она подчеркнула, что зольные элементы в ГВ следует рассматривать как структурные части почвенного гумуса, определяющие их трансформацию, и показала роль Fe и P в процессах преобразования гумусовых веществ. Федотов и Шоба (2015) предложили обобщить супрамолекулярный и макромолекулярный подходы, поскольку новообразованные макромолекулы, имеющие микроразмеры, могут входить в состав надмолекулярных систем.

Из анализа литературы также следует, что при изучении гумусовых веществ существенно расширился круг применяемых для характеристики гумусовых веществ методов и новых методических подходов. Можно отметить, например, повышенное внимание к разнообразным спектральным методам (^{15}N и ^{13}C ЯМР, ИК-спектроскопии Фурье, флуоресцентной спектроскопии), активного использования пиролизной масс-спектрометрии, возможности, достоинства и недостатки которых обсуждаются в разных оригинальных и обобщающих работах последних десятилетий (например, Перминова, 2000; 2008; Чуков, 2001; Тихова и др., 2004; Ширшова и др., 2004; 2013; Лодыгин, Безносиков, 2006; Холодов и др., 2011; 2018; Чуков и др., 2018; Preston, 2001; Šmejkalova, Piccolo, 2008; Abakumov et al., 2015; Gerke, 2018; Man-Man Xia et al., 2020; и др.). Большое распространение получило определение амфифильности ГВ (Степанов, 2008; Милановский, 2009; Матвеева и др., 2021; и др.), молекулярной массы и полидисперсности гумусовых веществ (Мамонтов и др., 2009; Василевич и др., 2015; Лодыгин и др., 2012; Perminova et al., 2003) и другие методы, которые, как правило, применяются в сочетании с традиционными методами, имеющимися в активе исследователей длительные периоды времени (например, Холодов и др., 2018; Шевцова и др., 2020). Имеются сведения, что применялась трансмиссионная электронная микроскопия (Baalousha et al., 2005) для выявления возможности самопроизвольного формирования упорядоченной организации фрагментов ГВ, новый метод изучения структурных параметров вещества – C_{1s} NEXAFS-спектроскопия (Schumacher et al., 2005) и многие другие методы. Приведенные примеры применения новых методов или активного обсуждения в публикациях пригодности уже используемых, служат хорошей иллюстрацией непрекращающегося поиска подходов к решению разных проблем, связанных с гумусовыми веществами, проводимого исследователями в последние десятилетия.

Среди проблем, лежащих в области химического изучения гумусовых веществ, очень активно обсуждаются вопросы о влиянии их выделения щелочными растворами, соответствия получаемых препаратов их нативному состоянию в почвах и, в связи с этим, признания реальности существования их в природных средах. Несмотря на обилие публикаций, в которых дается анализ имеющихся аналитических, экспериментальных исследований и обобщение высказанных мнений (например, Семенов, Когут, 2015; Холодов и др., 2015; Заварзина и др., 2021; Schaeffer et al., 2015; Gerke, 2018; Heyes, Swift, 2020; Olk et al., 2019; Durek et al., 2021), однозначного ответа на обозначенные выше вопросы так и не получено; при этом большинство исследователей считает, что если и есть определенное влияние на выделяемые гумусовые вещества, то оно несущественно или избирательно. Так что *традиционное щелочное экстрагирование ГВ*, просуществовавшее и активно используемое исследователями для выделения их из почв и других природных сред не одно столетие, позволившее установить ряд неопровержимых фактов о химическом составе, строении и свойствах этих уникальных углеродистых соединений, определить их роль в абсолютном большинстве почвенных процессов и, главное, выявить практически весь круг осуществляемых ими функций, *может и должно использоваться как универсальный метод выделения гумусовых веществ*. При этом *надо продолжать* изучение влияния щелочного экстрагирования на состояние гумусовых кислот, используя как можно большее разнообразие почв разных условий формирования, а когда накопится критический уровень материалов, можно будет сделать однозначный вывод, *определив те вопросы, объекты и условия их распространения, при которых щелочное экстрагирование должно исключаться*.

2. ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В УЧЕНИИ О ГУМУСЕ ПОЧВ

Приведенный выше анализ сложной истории развития Учения о гумусе почв касался проблем, связанных с пониманием химической сущности этого природного компонента почв (и других природных сред): их химической структуры, механизмов образования и методов изучения. Но круг решаемых проблем не ограничивается вопросами, касающимися химической природы и происхождения этих уникальных веществ, не имеющих аналогов среди других природных соединений. На протяжении всей длительной истории этого Учения, гумус и гумусовые вещества вызвали повышенный интерес не только со стороны учёных естественнонаучных направлений, но и практиков, поскольку этот природный компонент играет значительную роль в генезисе, экологии и эволюции почв, обеспечении целого ряда экологических и глобальных природных функций, устойчивости биосферы и её отдельных подсистем (от почвы до живых организмов), миграции и аккумуляции веществ, формировании основных почвенных свойств, обеспечении и поддержании плодородия почв, а также в реализации многих других разного уровня и

направленности функций, которые выполняются почвой. Выполняя в биосфере широкий круг функций, гумусовые вещества в конечном итоге обеспечивают устойчивое существование жизни на Земле.

Систематизация взглядов, а также экспериментальных и аналитических материалов, относящихся к изучению гумуса и гумусовых веществ, привела к пониманию, что кроме вопросов, решаемых в пределах химического направления (как формируются гумусовые вещества и какова их химическая структура и реакционная способность? сохраняется ли нативность химической структуры ГВ при выделении их из природных сред? и каковы допустимые пределы ее изменчивости при анализах, связанных с их деструкцией? и т. п.), есть очень много вопросов другой направленности. К ним, прежде всего, относится необходимость познания *природных (экологических) причин*, которые определяют *появление и направленность механизмов формирования гумусовых компонентов* почв с вполне определенным составом, структурными особенностями и свойствами, определяющими специфику их поведения в меняющейся разными путями природной обстановке и выполнения функций разного уровня. Все эти проблемы, требуют совершенно других методологических и методических подходов, принципов интерпретации материалов и поэтому их лучше рассматривать в рамках другого направления в Учении о гумусе почв – экологического.

2.1. История развития экологического направления в XVIII–XX вв. Истоки экологического направления можно отнести к 60-м годам XVIII века, когда Валериус (Wallerius, 1761, цит. по: История учений о перегное, 1940) из данных химического анализа растений вывел, что гумус почвы является для них существенным питательным элементом. В своем первом руководстве по агрономической химии «*Agriculturae fundamenta chemical*» он соотнес понятие «гумус» с разложившимся органическим веществом и обозначил его как «перегной». Он также впервые упомянул экологическую роль гумуса, а именно важность перегноя как пищи для растений. Практически после этого указания Валериуса, перегной (гумус) начали представлять как важнейший источник питания растений.

Таким образом, в 60-е годы XVIII века впервые было обращено внимание на одну из важнейших функций гумуса почв – как источника питательных веществ для растений – и связи этой функции с природными условиями. Вопросы, связанные с этой функцией гумуса почв, имеют самую длительную историю развития в рамках экологического направления Учения о гумусе почв.

После упоминавшейся выше работы Валериуса (Wallerius, 1761, цит. по: История учений о перегное, 1940) в 1789 г. была опубликована книга русского ученого И.И. Комова «О земледелии» (1788), где автор рассмотрел роль перегноя в плодородии почв, обратил внимание на связь с ним водно-физических свойств и богатства почв питательными веществами. В книге Комова уже содержатся элементы гумусовой теории питания растений, развитой позднее Тэером (Thaer, 1809, цит. по: История учений о перегное, 1940).

Основываясь на обобщении информации, имеющейся к началу века в литературе, и опираясь на свой обширный практический опыт, свои многочисленные химические исследования разных видов почв и удобрений, Тэер, по сути, рассматривал питательные функции перегноя (гумуса). Он выдвинул и широко пропагандировал идею, что перегной почвы и плодородие – это синонимы и что именно гумус (перегной) доставляет пищу растениям. Он дал как химическую, так и агрономическую характеристику перегноя. Благодаря авторитету А. Тэера (Thaer, 1808; 1809, цит. по: История учений о перегное, 1940), положение о том, что гумус является существенным элементом питания растений, на долгие годы вошло в научный обиход, получив значение господствующей идеи в начале XIX в. Гумусовая теория питания растений не выдержала проверки временем и практически оказалась несостоятельной, ибо позднее появилась органоминеральная теория питания Л. Грандо (Grandeau, 1878, цит. по: История учений о перегное, 1940), согласно которой в *питании растений участвуют минеральные соединения*; однако благоприятное влияние гумусовых веществ на усвоение зольных элементов, например, железа, оказалось вполне доказанным фактом. При этом было установлено, что гумус служит источником минерального питания растений, вещества для которого высвобождаются в результате его разложения под влиянием деятельности микроорганизмов. Гумус обеспечивает более постоянное выделение этих необходимых растениям веществ и, в то же время, предохраняет их от потери из почвы.

Ни Шпренгель (Sprengel, 1826, цит. по: История учений о перегное, 1940), который считал, что перегной может служить прямой пищей для растений (хотя и не абсолютизировал это положение), ни ранее Дэви (Davy, 1814, цит. по: Ваксман, 1936), ни позднее Буссенго

(Boussingault, 1841, цит. по: История учений о перегное, 1940) не опровергали, в принципе, гумусовую теорию питания растений, но считали, что для растений необходимы также минеральные вещества. Шпренгель (Sprengel, 1837, цит. по: История учений о перегное, 1940), изучив химический состав гуминовой кислоты и её солей и обобщив эти сведения, предложил стройную систему представлений о значении их в плодородии почвы, обосновав ряд агрикультурных и агрохимических приемов.

Во второй половине XIX столетия представления о природе, происхождении гумусовых веществ и их роли в почве отличались неясностью и противоречивостью. Но в это время происходило активное развитие естественнонаучных направлений, что привело к появлению новых идей, новых направлений, концепций и теорий, в том числе и в Учении о гумусе почв, в развитии его экологического направления. Так, большое значение в развитии последнего сыграли работы Луи Пастера, основателя науки о биохимии микроорганизмов. Вслед за его открытиями, уже в последней четверти XIX века, трудами крупнейших ученых было установлено, что образование перегноя является не химическим или физическим процессом, а представляет собой процесс биологический, являющийся следствием разнообразной деятельности микроорганизмов, простейших, а также землероев, червей, насекомых (Post, 1862, цит. по: История учений о перегное, 1940; Дарвин, 1882; Костычев, 1886; Muller, 1887, цит. по: История учений о перегное, 1940; Ramann, 1888, цит. по: История учений о перегное, 1940; и др.). Были предприняты специальные исследования, где разложение органических веществ в почве изучалось как биологический и биохимический процесс. Было выявлено влияние на интенсивность этого процесса условий температуры, влажности, аэрации, физических свойств почвы, т.е. проводились, по сути, экологические исследования возможных источников гумуса и условий его образования, сведения о чем дают, кроме вышеназванных, также классические работы Шлезинга (Schloesing, 1876; 1902, цит. по: История учений о перегное, 1940), Костычева (1886; 1889; 1890), Вольни (Wollny, 1886; 1897, цит. по: История учений о перегное, 1940), Дегерена (Deherain, 1888, цит. по: История учений о перегное, 1940), Дегерена и Демусси (Deherain, Demussi, 1896, цит. по: История учений о перегное, 1940) и других. Именно этими работами окончательно было установлено, что перегной является для растения источником питательных элементов (в первую очередь, азота), переходящих в процессе разложения в усвояемые формы. В этих работах была установлена роль перегноя в создании структуры почвы, обеспечивающей в ней наиболее благоприятные воздушный и водный режимы.

Возникновение этого нового биологического, а по сути своей, *экологического* направления в изучении почвенного перегноя имело тем большее значение и было тем более перспективным, поскольку в тот же период В.В. Докучаевым были заложены основы учения о почве как о природном теле, образующемся в результате совокупной деятельности природных факторов-почвообразователей, среди которых исключительная роль принадлежит биологическому фактору – растительности и деятельности живых организмов. Согласно воззрениям В.В. Докучаева и П.А. Костычева, перегной рассматривался как важнейшая часть почвы, которая имеет огромное значение в почвообразовании, обуславливает почвенное плодородие, а наличие его в почве является тем качественным признаком, который отличает почву от мертвой материнской породы.

Труды В.В. Докучаева «Русский чернозем» (1883) и П.А. Костычева «Почвы черноземной области России» (1886) были началом нового периода в истории изучения почвенного перегноя и именно его функций. Докучаев и Костычев установили исключительную роль в образовании чернозема биологического фактора – многолетней травянистой растительности, корневые системы которой, ежегодно отмирающие в толще почвы, являются источником гумуса в корнеобитаемом слое. Большую ценность в развитии экологического направления в Учении о гумусе почв имеют исследования Костычева по гумификации растительных остатков и влиянию на этот процесс экологических условий: микроорганизмов, животных, температуры, аэрации, физических и химических свойств почвы. Поставив и пытаясь решить вопрос о причинах накопления перегноя в черноземе, Костычев установил прямую связь между его накоплением под покровом многолетней травянистой растительности и физическими свойствами почвы, обеспечивающими сохранение в ней влаги, тем самым практически расширив список функций, выполняемых гумусом почв. Идеи В.В. Докучаева и П.А. Костычева получили развитие в многочисленных работах их учеников и последователей, таких как Н.М. Сибирцев, П.Ф. Бараков, И.Ф. Леваковский, П.Р. Слѣзкин, И. Налетов, основательно изучивших вопрос о взаимодействии гумусовых веществ с минеральной частью почвы и ряд других частных вопросов.

Новое – биологическое – направление в изучении почвенного перегноя, обязанное появлению и развитию новых дисциплин – микробиологии и почвоведения – оказало существенное влияние на развитие Учения о гумусе, и, несомненно, сыграло значительную роль в становлении экологического направления в рамках этого учения.

В последние два десятилетия XIX в. и первые годы XX в. имели место многочисленные исследования по разложению растительных остатков и выяснению их роли в образовании гумуса. В соответствии с новыми представлениями о биологической основе процесса гумусообразования (и в отличие от искусственного воспроизведения этого процесса путем обработки растительных веществ кислотами или щелочами), ученые проводили свои опыты в условиях, обеспечивающих нормальную биологическую деятельность, хотя, как правило, они использовали изолированные растительные вещества. Работы Гоппе-Зейлера (Hoppe-Seyler, 1889), Омелянского (1899; 1906), Ван-Итерсона (Van-Iterson, 1904, цит. по: История учений о перегное, 1940), касающиеся разложения целлюлозы, внесли свой вклад в познание процесса образования гумуса, однако не ответили однозначно на вопрос о роли целлюлозы в формировании гумусовых веществ, поскольку были проведены с изолированным материалом. Подобным недостатком отличались работы Снайдера (Snyder, 1898, цит. по: История учений о перегное, 1940), Сузуки (Suzuki, 1906–1908, цит. по: История учений о перегное, 1940) и других исследователей, изучавших гумификацию изолированных углеводов, жиров, белков и других веществ. В этот период представление о том, что гумусовые вещества являются сложными соединениями, образующимися из продуктов разложения растительных остатков, и что в их формировании может участвовать не одно какое-то, а два или несколько веществ, только зарождалось.

Практически весь XIX в. и большую часть XX в. экологическое направление характеризовалось накоплением эмпирических материалов о роли гумусовых веществ в природных процессах, но более всего рассматривалось их значение в плодородии почв, а также и в разнообразных почвообразовательных процессах. К середине XX в. актуальность в рамках экологического направления приобрело накопление информации об обусловленности специфики состава, структуры и свойств гумусовых веществ условиями природной среды, в которой они формировались.

Среди исследователей XX века, сыгравших выдающуюся роль в изучении *экологической роли гумуса* и его компонентов в природных процессах, а также природной обусловленности их специфичности, преобладали российские ученые. Это вполне объяснимо, поскольку в основе их исследований лежало Докучаевское представление о почвах как природном теле, являющемся продуктом совокупного влияния факторов почвообразования; учет экологических условий формирования почв был неизбежным. С.А. Ваксман (1937) в своем предисловии к русскому изданию монографии «Гумус: происхождение, химический состав и значение его в природе» писал: «Вклад, сделанный русскими исследователями в науку о почве, вообще, и о гумусе, в частности, имеет такое большое значение и является настолько общепризнанным, что на этом моменте нет необходимости останавливаться» (с. 9). Это подтверждается, например, и тем, что монография М.М. Кононовой, переведенная и опубликованная за рубежом вскоре после ее выхода в свет (Кононова, 1966) до сих пор встречается в списках используемой литературы в зарубежных публикациях.

Такие авторы, как В.Р. Вильямс, И.В. Тюрин, М.М. Кононова, В.В. Пономарева, Л.Н. Александрова, Д.С. Орлов и др., рассматривая разнообразные аспекты формирования гумуса почв, его природы, состава и свойств, неизменно давали анализ роли гумуса в почвообразовании и плодородии, по сути, подвергали анализу вопросы, связанные с экологическими функциями почв и их природной обусловленностью. О большом внимании исследователей гумуса к вопросам, связанным с его функциями в процессах почвообразования и плодородии почв, говорит наличие в монографиях разных авторов разделов, посвященных роли гумуса в этих процессах, вынесенных в ряде случаев в заголовки (Ваксман, 1937; Тюрин, 1937; Кононова, 1951; 1963; Александрова, 1980; Кононова, 1966; и др.).

К 80–90-м годам XX столетия уже были сформированы представления об участии ГВ в основных природных процессах: в перераспределении и запасании вещества и энергии, произведенных растительностью в процессе фотосинтеза, формировании профиля почв и почвенной структуры, обеспечении и специфике водного, теплового и питательного режимов, а также плодородия почв, в выветривании минералов, аккумуляции, депонировании и миграции макро- и микроэлементов, стимуляции роста и развития растений, связывании вредных для живых

организмов минеральных и органических веществ (экотоксикантов) и многих других процессах и явлениях, как на уровне почв, так и биосферы в целом.

После оформления в 80-х годах XX в. Г.В. Добровольским и Е.Д. Никитиным «Учения о функциях почв» в качестве самостоятельного научного направления (Добровольский, Никитин, 1986), обобщение эмпирических материалов о роли гумусовых веществ в природных процессах и акцентирование внимания исследователей на определении, описании и систематизации экологических функций гумуса существенно интенсифицировалось. Вскоре Д.С. Орловым (Орлов, 1993) впервые был предложен список основных функций гумусовых веществ почв и краткая их характеристика. Были выделены *аккумулятивная, транспортная, регуляторная, протекторная и физиологическая* функции.

Все перечисленные функции крайне важны в функционировании почв, экосистем, биосферы в целом и поддержании жизни на Земле, поэтому их изучение относится к одной из самых актуальных проблем Учения о гумусе почв. Но среди работ экологической направленности, связанных с гумусом и гумусовыми веществами почв, есть проблема, результаты изучения которой крайне нужны специалистам (как ученым, так и практикам), использующим сведения об этом компоненте почв – это поведение их во времени, в постоянно меняющейся в процессе эволюции или антропогенных воздействий природной обстановке. Для этого необходимо знать *причины и количественные взаимосвязи* имеющей место специфичности гумусовых веществ и выполняемых ими функций с особенностями природной среды, в которой они формировались и функционируют. Чтобы прогнозировать поведение гумуса и гумусовых веществ в природной обстановке, меняющейся естественным путем или при антропогенном воздействии, нужны ответы на вопросы: каковы причины различий гумусовых веществ, сформированных в разных условиях? и каковы причины разного проявления и сочетания выполняемых ими при этом функций?

Наиболее всестороннее изучение вопроса о *причинах специфичности содержания, состава гумуса и отдельных его компонентов в почвах разных условий формирования* можно найти в монографических работах российских ученых-почвоведов, чьи исследования составляют основу экологического направления Учения о гумусе почв: И.В. Тюрина, М.М. Кононовой, В.В. Пономаревой, Л.Н. Александровой, Д.С. Орлова, А.Д. Фокина, Л.А. Гришиной, М.И. Дергачевой, О.С. Безугловой, Г.Д. Чимитдоржиевой, Б.М. Клёнова, С.Н. Чукова, Т.Т. Ефремовой, В.А. Безносикова, а также в более частных оригинальных публикациях их учеников и последователей. Это не значит, что нет зарубежных работ такой направленности, но основу решения обозначенной выше проблемы в XX в. составили работы советских и российских ученых.

К настоящему времени установлено, что почвы разного генезиса (то есть разных природных условий и механизмов образования) имеют неодинаковый уровень содержания гумуса, специфичный для каждого из типов почв его состав, а также различающиеся, но относительно постоянные пределы параметров состава, структурных особенностей и свойств гуминовых кислот. Материалов, показывающих особенности состава, структуры и свойств гуминовых кислот, их соотношения с другими компонентами гумуса для разных природных объектов, в отечественной и зарубежной литературе очень много, но их обобщение и выведение *количественных закономерностей* зачастую затруднено из-за разнообразия приемов, условий их выделения, выполнения аналитических и инструментальных определений и даже детальности отбора почвенных проб в полевых условиях.

На *качественном и полуколичественном* уровне различия состава гумуса и гуминовых кислот почв разных условий формирования были установлены во второй половине XX века. К этому времени уже имелись отдельные опубликованные работы, показывающие *количественные связи* запасов и состава гумуса почв, в основном с периодом биологической активности (Бирюкова, Орлов, 1978; Морозов, 1993; Орлов и др., 1996; 1997; Шамшин, Рыжова, 2000). В одной из первых работ по этой теме (Бирюкова, Орлов, 1978) были описаны тесные положительные корреляции глубины гумификации (под которой авторы понимали величину отношения $C_{гк}:C_{фк}$) с продолжительностью периода биологической активности (ПБА – число дней в году со среднесуточной температурой выше $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ при запасе продуктивной влаги не менее 1–2%) для гумусовых горизонтов автоморфных почв континентальной фации умеренного климата. Позднее А.И. Морозов (1993) предпринял попытку дать свое видение этой связи, описав ее системой уравнений. Было показано, что для территории Восточно-Европейской равнины имеются тесные связи ($r=0,93$) между величиной отношения $C_{гк}:C_{фк}$ и ПБА (Орлов и др., 1996) и между запасами гумуса и этой же характеристикой климата (Орлов и др., 1997). Имеется работа в

материалах конференции, в которой дана постановка этой проблемы в приложении к изучению палеопочв и представлена связь типов гумуса современных и палеопочв с условиями сочетания тепло- и влагообеспеченности в виде матрицы (Дергачева, 1995).

Таким образом, к концу XX в. вопрос о различиях гумуса и гумусовых веществ почв, сформированных в разных биоклиматических условиях получил вполне однозначный ответ: в разных природных обстановках состав, структурные особенности и свойства этих веществ обладают своеобразием; в настоящее время он не является дискуссионным, хотя сведений о количественных связях параметров и свойств гумусовых веществ с экологическими условиями их формирования на локальном уровне пока недостаточно, чтобы выявить и описать универсальные и своеобразные свойства этого почвенного компонента, важные для прогнозных выводов.

Что касается влияния природных условий на особенности выполняемых гумусовыми веществами функций, то этот вопрос на конец XX в. находился в стадии накопления данных. Выводы при изучении частных аспектов этой проблемы оказывались часто противоречивыми, так что сформулировать какие-то обобщающие положения в этом направлении, выявить и установить какие-либо общие закономерности не представлялось возможным.

Расширенное и основательное изучение *количественных закономерностей причин специфичности параметров состава, строения и свойств гумусовых веществ (а также их соотношений) в связи с экологическими условиями формирования (назовем их для краткости эколого-гумусовые связи) не только на глобальном, но и региональном, а также локальном уровне, получает развитие уже в XXI веке.*

Таковы наиболее важные – этапные – работы ученых в рамках экологического направления Учения о гумусе почв за период от момента его зарождения до конца XX века, когда вопросы, связанные с проблемами выделения, описания, обоснования функций гумусовых веществ, заняли одно из ведущих мест в этом Учении. Следует ещё раз подчеркнуть, что изучение *вопросов генезиса химического состава, строения и свойств гумусовых веществ, а также механизмов их формирования не* относятся к экологическому направлению Учения о гумусе почв, тогда как познание *природных (экологических) причин, обуславливающих формирование компонентов гумуса и гумусовых веществ с вполне определенным составом, структурными особенностями и свойствами, их роль в природных процессах, а также специфика поведения в меняющейся по разным причинам природной обстановке и выполнения гумусовыми веществами функций* разного уровня должны решаться в рамках экологического направления Учения о гумусе почв.

2.2. Состояние экологического направления в Учении о гумусе почв в XXI в. Прежде чем приступить к обсуждению наиболее актуальных и наименее изученных вопросов, касающихся состояния экологического направления в Учении о гумусе почв в первые два десятилетия текущего века, хотелось бы обратить внимание на ряд обстоятельств. Первое касается освещенности в печати вопросов, связанных с выполнением гумусом и гумусовыми веществами своих многочисленных функций. Тот факт, что ГВ представляют собой полифункциональные природные образования, уже давно не вызывает сомнений. Публикаций по выполняемым ГВ функциям так много, освещают они такое громадное количество *частных* вопросов, охватывают не меньшее количество объектов и, главное, методик, что требуют отдельного анализа и обобщения. Больше всего работ среди российских и зарубежных публикаций посвящено физиологической и протекторной функциям ГВ, участию гумуса в образовании структуры и плодородия почв, а также отдельным вопросам, касающимся их регуляторной роли в экосистемах и биосфере. В первые годы текущего века был выделен еще ряд экологических функций гумусовых веществ (Dergacheva, 2001) и на данный момент времени основной их круг включает функции аккумуляции, депонирования, мобилизации и иммобилизации, физиологической стимуляции, ингибирования, а также миграционно-транспортную, протекторную и меморатную (хранителя информации). Каждая из перечисленных функций имеет большое значение в существовании биосферы и поддержании жизни на Земле, но при этом все они взаимосвязаны, представляют собой систему, целостным свойством которой и является осуществление регуляции функционирования экосистем любого уровня организации, вплоть до биосферы. Это определяет, в том числе, их ведущую роль в сохранении биоразнообразия и устойчивого развития жизни, ибо они только как целостная взаимосвязанная совокупность способны обеспечивать их регуляцию. Однако работ, содержащих обобщенный анализ всех функций или детальные характеристики отдельных из них, пока немного (Чуков, 2001; Дергачева, 2001а; 2003; Семенов, Когут, 2015;

Orlov, Sadovnikova, 2005; Murphy, 2014; de Melo et al., 2016; Olk et al., 2019; Gautam et al., 2021; и др.).

Второе обстоятельство касается изученности причин, обуславливающих специфичность параметров этих уникальных веществ и связей их состава, строения и свойств с экологическими условиями формирования и функционирования. Анализ специальных публикаций, посвященных этой сложной проблеме, показал, что и в этой области обсуждается очень много частных вопросов. При этом многочисленность самых разнообразных объектов, разных приемов и применяемых методик их изучения, а также различных решаемых задач, получаемых материалов и неоднозначных выводов пока не дают возможность провести обобщение имеющихся опубликованных работ. Хочется напомнить, что гумус и гумусовые вещества – динамичные (функционирующие) образования, свойства которых в течение года, сезона или любого более короткого промежутка времени могут меняться. На динамичность состояния системы гумусовых веществ почв и на необходимость подходить к отбору почвенных образцов с учетом поставленных задач и сроков указывалось еще в 1984 году, причем вывод этот был сделан на материалах сопоставления характеристик гумуса в статике и динамике (Дергачева, 1984). В названной публикации обсуждаются сроки, в которые лучше отбирать образцы при решении разных задач. Надо понимать, что результаты и выводы могут характеризовать состояние гумусовых веществ или их соотношение в данный конкретный момент времени. Отбор образцов из одной и той же точки спустя, например, полмесяца или месяц, может не позволить получить тот же самый вывод, сделанный на основе анализа при другом сроке отбора образцов. Так что необходимо обязательно учитывать сроки взятия образцов на анализы, как и приемы их отбора.

Отбор почвенных образцов, пожалуй, является одним из самых важных обстоятельств в изучении поведения гумуса и гумусовых веществ во времени: от того, каким образом сформирован образец, который будет подвергаться анализу, зависят выводы. Например, отбираете ли вы средний образец из всего почвенного горизонта, или образец из его центральной части, или сплошной колонкой. Надо помнить, что почвы формируются согласно разным моделям за разные промежутки времени, так что образцы из верхней, средней и нижней части горизонтов (образование которых могло происходить не одну тысячу лет) могут отражать разное состояние и смену природных условий во время формирования гумусовых веществ.

Часто материалы исследования гуминовых веществ (решения каких бы проблем они ни касались) невозможно обобщать и сравнивать потому, что некоторые исследователи подвергают их жесткой очистке от зольных элементов при помощи $\text{HF}+\text{HCl}$ или 6 н. HCl , другие – исключают эту процедуру, основываясь на том, что эти воздействия, как убедительно показано Тиховой и др. (2008), изменяют основные характеристики гуминовых кислот, что зольные элементы в ГВ представляют собой структурные элементы, определяющие их трансформацию (Кудеярова, 2007), а их общее содержание и состав в ГК отражают специфику природной зоны, в которой они формируются (Dergacheva, 2000). Кроме того, как подчеркивает Gerke (2018), ряд элементов может выступать в качестве катализаторов при процессах их формирования, а также влиять на конформацию химической структуры ГВ. Все обозначенное выше может быть причиной часто встречаемой противоречивости выводов разных авторов.

Третье обстоятельство касается интерпретации материалов изучения ГВ, каких бы аспектов она ни касалась. Дело в том, что даже при признании этого компонента почв и его составляющих самостоятельными природными углеродистыми веществами, в настоящее время анализ материалов основывается на разных методологических и методических позициях. Одни авторы традиционно рассматривают все аспекты существования, поведения и выполнения функций гумусовыми веществами, считая их почвенной субстанцией, подчиняющейся химическим законам существования и поведения природных высокомолекулярных соединений или полимеров. Другие – рассматривают гумус как систему гумусовых веществ (СГВ) специфического состава, строения и свойств, имеющую все свойства открытых природных систем, одной из подсистем которых являются гуминовые кислоты. Эти системы обладают *саморегуляцией* и могут *восстанавливать* свою структуру.

Системные свойства взаимосвязанных природных объектов описаны многими авторами, анализирующими разные природные тела с позиций системного подхода. Что касается гумуса почв, то концепция, рассматривающая гумус как совокупность взаимосвязанных гумусовых веществ, представляющих собой *природную открытую саморегулируемую систему*, в которой все компоненты являются подобными системами более низкого иерархического уровня, была

предложена автором в 80-е годы прошлого столетия (Дергачева, 1984; 1989). Были обоснованы свойства гумуса как системы гумусовых веществ, показано, что она является открытой природной системой, характеризуется упругой устойчивостью организации, цикличностью превращений, эмерджентностью, иерархичностью составляющих ее элементов, которые представляют собой аналогичные открытые (под)системы. Особое внимание было уделено возможности самоорганизации системы, которая, согласно принципам термодинамики неравновесных систем, представляет собой возникновение упорядоченных макросостояний или, так называемых, диссипативных структур, характеризующихся наименьшей величиной энтропии при неминимальном значении свободной энергии системы. Тогда же В.И. Ионенко (1986) с помощью математического аппарата Лотки-Вольтерры было доказано, что совокупность гумусовых веществ действительно обладает всеми признаками диссипативных систем.

В 80-х годах прошлого века – в период обоснования концепции о гумусе как системе гумусовых веществ, обладающей всеми свойствами открытых природных систем, понятие «самоорганизация» не было дано точного объяснения, хотя сам термин «самоорганизующаяся система» был предложен еще в 1947 году У. Эшби (1947, цит по: Эшби, 1969). Это понятие использовалось, скорее, на интуитивном уровне и под ним понималась «способность системы сохранять свою целостность при активном взаимодействии с окружающей средой и в процессе возникновения внутренней согласованности, внутренней упорядоченности макросостояний, выбирать одну из возможных линий поведения, т.е. достижения конечного состояния» (Дергачева, 1989, с. 42). Особо следует подчеркнуть, что способность к самоорганизации имеют только открытые системы, которые за счет поступления энергии извне способны противостоять возрастанию энтропии, а самоорганизация возникает в них спонтанно (Васильев, Романовский, 1984). Позднее этому понятию было уделено повышенное внимание, а после появления новой химической науки – супрамолекулярной химии (Лен, 1998), понятия «самосборка», «самоорганизация», «самовосстановление» приобрели химический смысл. Только системы, обладающие самоорганизацией и самовосстановлением способны выполнять определенные функции в биосфере, тогда как любая смесь – случайная совокупность механически собранных веществ, не имеющих тесных связей между составляющими ее компонентами, не может выполнять функции, поскольку для этого требуются сильные внутренние связи между составляющими их компонентами и преобладание их по силе над внешними, а также повторяемость внешних условий в определенные промежутки времени (Садовский, 1974).

Положение о том, что гумус почв является самоорганизующейся и саморегулируемой системой гумусовых веществ получило подтверждение в виде установления в полевом эксперименте возможности самовосстановления системы, когда разными методами наглядно было показано, что почвы, существенно изменившие характеристики гумусовых веществ при их освоении (богара), в процессе орошения в течение 5, 13 и 20 лет постепенно меняли эти показатели в сторону сближения их с целинными вариантами (Дергачева, 2001б). В пользу того, что гумус представляет собой систему, говорят также экспериментальные исследования, показавшие возможности структурных достроек гуминовых веществ (Фокин, 1974; 1975; 1978).

Одной из особенностей гумусовых веществ почв как природных систем является способность отражать формирующую их природную среду и её изменения в своих внутренних состояниях. Это находит выражение в соответствии их состава, структуры и свойств условиям, в которых они образуются, а также в возможности количественных изменений разнообразных признаков состава и свойств, структурных перестройках, появлении новых свойств и т.п. Изменения, происходящие в ответ на внешние воздействия природной среды, могут быть разные: одни, появляются на короткий срок влияния изменяющихся условий, другие – отражают постоянное длительное действие, вызывая вполне адекватные трансформации состава, структуры и свойств, которые сохраняются во времени. Наиболее специфичными по отношению к природной среде являются гуминовые кислоты, которые в своем составе и свойствах несут информацию о состоянии СГВ, почв и экосистем, а также их соотношение с другими компонентами гумуса. Это вызывает повышенный интерес к изучению разнообразных параметров состава, структуры и свойств гуминовых кислот с целью выявления признаков, формирующихся в них как ответ на разной длительности воздействия (возмущения) природной среды и использование их при оценке трансформационных процессов, происходящих в почвах. Таким образом, гуминовые кислоты могут не только фиксировать состояние природной среды своего формирования, но и использоваться при изучении состояний природной среды в периоды разной длительности,

отражающихся в свойствах почв, а также для выявления особенностей поведения СГВ в меняющейся природной обстановке.

Преимуществом использования системного подхода при интерпретации материалов, касающихся поведения системы гумусовых веществ в меняющейся природной обстановке как под влиянием естественных причин, так и в процессе антропогенных воздействий, является, прежде всего, возможность выделять любую совокупность взаимодействующих и взаимосвязанных гумусовых веществ в систему, рассматривать ее взаимоотношение с внешней средой и поведение при изменении последней, а также решать самые важные вопросы, касающиеся реагирования СГВ на любые внешние воздействия. Системный подход к анализу состояний сложных природных систем дает возможность *вычленять влияние какого-то одного фактора* через подбор, сравнение и анализ *монофакторных рядов* (т.е. с одной переменной). При этом, что очень важно, можно выявлять изменчивость или сохранность системы гумусовых веществ, не изучая химические превращения, которые возникают в ответ на внешние воздействия, а использовать понятие «черный ящик», интегральные характеристики которого могут быть маркерами происходящих изменений и их направленности или индикаторами состояния СГВ и почв. Кроме того, *применение системного подхода* при изучении поведения системы гумусовых веществ во времени с целью использования этой информации при прогнозных оценках состояния почв и природной среды, их формирующей, *помогает сократить время на проведение исследований*, поскольку понимание взаимосвязанной совокупности ГВ как системы исключает проверку и верификацию тех ее характеристик, которые присущи всем природным открытым системам. Обоснованное применение понятия «система» к совокупности гумусовых веществ при решении любых задач *априори подразумевает, что они обладают такими признаками как наличие обратных связей, самовосстановления состояний, целостных свойств, которые не адекватны свойствам каждого отдельного компонента, а также имеют возможность выполнения функций в биосфере*. Все это может использоваться при интерпретации материалов и не требует верификации другими методами.

К сожалению, очень много разночтений в выводах, основанных на одинаковых материалах, но интерпретируемых, с одной стороны, на основе признания гумусовых веществ как химической субстанции (полимеров), подчиняющейся законам традиционных химических направлений: органической химии, химии природных соединений или химии полимеров, и, с другой, на основе системного подхода. Если подходить с позиций традиционной химии, то предположение о том, что ГВ должны терять со временем свою алифатическую периферию при действии на них микроорганизмов, становится более ароматичными и, как утверждают стоящие на таких позициях исследователи, более стабильными, кажется вполне логичным. Если проводить интерпретацию этих же материалов с позиций системного анализа, то увеличение ароматичности гуминовых кислот в глубоких горизонтах почв или в более древних почвах может означать, что СГВ могла формироваться в иных, более оптимальных для гумусообразования условиях. Могут иметь место обстоятельства, когда почвенный профиль формировался не по постлитогенной модели, когда условия в течение формирования его горизонтов изменялись от более древнего к современному времени, например, в сторону похолодания. О том, что основные характеристики ГК сохраняются во времени из-за присущей им способности к самовосстановлению и что их состав и структура зависят от природных условий в период их формирования, а не от возраста, свидетельствуют очень большие статистически достоверные материалы по сравнению СГВ почв с датированными горизонтами в пределах одного профиля и диагностированные параллельно другими методами палеопочвоведения и палеогеографии, которые имеют самые разные характеристики гуминовых кислот, соответствующие условиям их образования от тундры и тайги до степи и полупустыни. Имеются эмпирические материалы по характеристике многослойных плиоцен-голоценовых отложений с признаками влияния педогенеза в виде гумусовых и других палеогоризонтов, среди которых не выявлена связь увеличения ароматичности ГК с их возрастом, но показана связь с условиями их формирования. Такие материалы имеются, в частности, в обобщающих монографиях, в том числе вышедших не только в 80–90 годах прошлого столетия (Дергачева, 1984; 1989; 1997), но и появившихся в текущем веке (Дергачева и др., 2000; 2006; Память почв ..., 2008; Дергачева, 2018; и др.). На отсутствие связи состава и структуры ГВ с возрастом почв указывали также Calderoni and Schnitzer (1984).

Поскольку наиболее надежные и сопоставимые обобщения требуют, прежде всего, использования унифицированных аналитических приемов и методических подходов к получению

и интерпретации материалов, обращаем внимание, что все материалы, начиная с 1975 года, публикуемые в работах автора, ее учеников и единомышленников, получены в идентичных условиях, начиная от *отбора образцов* (с учетом времени, зависящего от решаемых задач, а также сплошной колонкой с учетом видимых границ горизонтов каждые 5–10 см или меньше), *выделения гуминовых кислот из почв* (из щелочной вытяжки после предварительного их декальцирования и осаждения при $\text{pH}=2$ в процессе выполнения анализа по составу гумуса по методу Пономаревой-Плотниковой в модификации 1968 г., без проведения обеззоливания жесткими методами с применением $\text{HF}+\text{HCl}$ или 6 н. HCl , и при высушивании их на водяной бане при t не выше $40\text{ }^\circ\text{C}$), и заканчивая *анализом препаратов аналитическими и инструментальными методами* (элементный анализ, спектральные методы, гельхроматография, датирование AMS и радиоуглеродными методами, анализ микроэлементного состава методом РФА-СИ и др.). Таким способом было выделено около 10 тысяч образцов гуминовых кислот из почв и палеопочв разного возраста и условий формирования, анализ которых позволил выявить ряд устойчивых закономерностей поведения почв в пространстве и во времени (Дергачева, 2018).

Эти материалы представляют интерес, поскольку позволяют оценивать поведение системы гумусовых веществ почв во времени и при влиянии на них изменений природной среды, происходящих по разным причинам, в том числе при наблюдающемся потеплении климата.

Для оценки состояния СГВ и выявления направленности и причин ее изменчивости в процессе эволюции почвообразования и антропогенных воздействий, первоначально был использован широкий круг показателей, характеризующий состав, структуру и свойства ГВ, которые могли бы служить маркерами или индикаторами изменения ГВ и отражаемых в них условий природной среды. Эта оценка показала, что *наиболее надежными и тесно связанными между собой показателями ГК, которые коррелируют со средними многолетними параметрами климата (температура воздуха, количество осадков, актуальные температуры больше $10\text{ }^\circ\text{C}$) и могут служить индикаторами состояния или трансформации гуминовых кислот, являются, прежде всего, три показателя: соотношение двух основных структурообразующих элементов (Н:С), первый момент спектров флуоресценции по Паркеру (M_1) и коэффициент экстинкции по Орлову (E^{TK})*. Эти показатели варьируют незначительно, во всяком случае, их величины не выходят за пределы среднестатистических характеристик, выявленных для почв определенных условий формирования и функционирования (Дергачева, 2018). Изучение ГК почв одинаковых условий образования, распространенных в разных регионах, дает аналогичные показатели. Например, сравнение тундровых почв территорий ключевых участков Монгун-Тайга (Тува) и Укок (Горный Алтай), имеющих практически идентичные параметры климата, показало большое сходство их ГК (Бажина и др., 2019). Обнаружено также, что гуминовые кислоты горно-тундровых почв Тувы и тундровых почв северных районов Сибири имеют аналогичные диапазоны колебаний Н:С, но различающиеся – О:С (Дергачева, 2018). Первые имеют климатогенную обусловленность, вторые зависят от гранулометрического состава и степени аэрации почв. Показано, что почвы, формирующиеся в условиях тундры северных районов России и горных тундр юга Сибири при одинаковых диапазонах колебаний Н:С, резко отличаются величинами О:С; последние в хорошо аэрируемых дресвянистых почвах горных районов юга Сибири имеют величины этого показателя в 1,5–2 раза выше, чем в почвах северных районов этого региона, испытывающих переувлажнение; гуминовые кислоты почв разных типов, имеющих одинаковый гранулометрический состав, как правило, имеют близкие диапазоны изменений О:С при резко различных величинах Н:С. Установлены связи величин этих показателей (Н:С, M_1 и E^{TK}) с количественными параметрами климата. На основе этих связей рассчитаны возможные условия формирования датированных палеопочв разного геологического возраста (Дергачева, 2018). Примеры поведения ГК почв разных условий формирования, индицируемые показателем M_1 , приведены также в статье Бажиной и Дергачевой (2021) в настоящем номере журнала.

Анализ имеющихся материалов изучения разных количественных параметров, характеризующих ГК почв, позволил также выявить, что показатели, соответствующие отношению алифатической периферии и ароматической части ГК, в том числе, коэффициент цветности по Welte ($E_4:E_6$), коэффициент α , показывающий соотношение интенсивностей флуоресценции в длинноволновой к коротковолновой частях спектра испускания при одной длине возбуждения, а также величина соотношения ароматической и алифатической частей по результатам ^{13}C ЯМР-спектроскопии обладают более широким варьированием, чем перечисленные выше показатели, однако это варьирование происходит внутри диапазонов,

характерных для ГВ почв разных условий формирования. Один из примеров можно обнаружить в статье Бажиной и Дергачевой (2021), остальные – в перечисленных выше монографиях.

Имеющиеся многочисленные материалы изучения разных аспектов состояния и поведения СГВ широкого разнообразия почв (Дергачева, 1997; 2018; Дергачева и др., 2000; 2006) показывают, что:

- выделение гумусовых веществ щелочными экстрагентами и гуминовых кислот подкислением растворов до сильнокислой реакции среды не влияет существенно на общий характер химического строения последних, о чем свидетельствуют несущественное варьирование этих показателей состава гуминовых кислот и компактные непересекающиеся поля распределений показателей $H:C$, M_1 , E^{FK} каждой исследуемой нами почвы на уровне типа и подтипа;

- среди структурообразующих элементов и их соотношений, наиболее устойчивыми, статистически достоверным и надежным индикатором состояния природной среды в длительные промежутки времени является климатогенно обусловленная величина $H:C$, которая имеет тесные связи с климатическими показателями условий формирования почв, как на географо-территориальном уровне, так и локальном;

- ряд признаков состава, структурных особенностей и свойств гумусовых веществ и, как одного из их компонентов – гуминовых кислот, являются относительно устойчивыми в геологических масштабах времени: диагностированные комплексом методов палеопочвоведения и палеогеографии палеопочвы характеризуются и соответствующими величинами показателей состава, структуры и свойств ГК, о чем свидетельствуют массовые эмпирические материалы, показывающие аналогичные современным диапазоны изменений параметров ГК, а также многочисленные реконструкции, проведенные на объектах плиоцен–голоценового возраста разных условий распространения; без реконструкции ретроспективных трендов изменения природной среды невозможно разрабатывать прогнозы ее поведения при глобальном потеплении климата, а использование характеристик-индикаторов СГВ может способствовать решению этой проблемы.

Нельзя не остановиться еще на одном вопросе, от которого зависит интерпретация материалов и взаимопонимание работ друг друга разными исследователями – это разночтения в понятиях многих терминов. Ученые, занимающиеся разными проблемами Учения о гумусе почв, используют разные понятийные объемы большинства терминов, говорят на разных научных языках об одних и тех же характеристиках, свойствах, процессах, явлениях, связанных с гумусовыми веществами, и не могут понять друг друга. Сейчас понятия органическое вещество, перегной, гумус, а также гуминовые кислоты, фульвокислоты и гумин не имеют однозначных понятийных нагрузок. Этот вопрос обстоятельно обсужден в одной из последних обзорных работ, посвященных проблемам гуминовых веществ (Заварзина и др., 2021), поэтому здесь только обратим внимание на возможность и необходимость сохранения общепринятых понятий при решении вопросов в рамках экологического направления в Учении о гумусе почв, для которых требуются обобщения очень больших и разнообразных массивов данных, полученных и получаемых с применением традиционных методов, что обуславливает необходимость употребления традиционно используемых терминов. Что касается химического направления в Учении о гумусе почв, то дискуссионность большинства вопросов, разночтение многих терминов, обуславливает необходимость уточнения их при публикации материалов и их обсуждении. Вероятно, введение в статьи понятий, вкладываемых авторами в используемые термины, может облегчить восприятие материалов исследований разных авторов. В итоге, нужно сохранить традиционные понятия терминов (в том числе, и термина гумус) при решении проблем в рамках экологического направления, и уточнять понятийные объемы некоторых терминов, используемых при решении проблем, связанных с механизмом формирования системы гумусовых веществ, их химической структуры и свойств как природных веществ особого специфического класса химических соединений

У исследователей гумуса и гумусовых веществ еще много нерешенных вопросов, которые можно решать с традиционных позиций, но поиск новаторских подходов в аспекте методической составляющей исследований, безусловно, нужен. Как подчеркивают Baveye and Wander (2019), нужны междисциплинарные исследования, в частности, по их мнению, усилия микробиологов. Действительно, кооперация традиционных подходов с новыми методами и подходами из сопредельных наук естественнонаучного класса может дать возможность решения многочисленных проблем, стоящих перед исследователями в рамках экологического направления

в Учении о гумусе почв. Наибольшие перспективы, на наш взгляд, при решении большинства проблем и химического, и экологического направлений, имеет применение системного подхода, представляющего собой общенаучную парадигму. Кроме обозначенных в статье проблем, с этих позиций могут рассматриваться также наименее изученные вопросы, связанные со спецификой осуществления системой гумусовых веществ функций в разных условиях природной среды.

Основная биосферная функция гумуса, как и почвы в целом, заключается в создании условий менее зависимого от внешней среды и более устойчивого функционирования растительных сообществ, хотя эта целостная регуляторная функция может рассматриваться как совокупность функций более низкого порядка (аккумулятивной, депонирующей, иммобилизационной, физиологической и т.д.), которые в своей совокупности направлены на обеспечение устойчивости экосистем и биосферы в целом.

Информация о закономерностях поведения системы гумусовых веществ в меняющейся природной обстановке и реализации ими функций крайне нужна для управления состоянием экосистем и составления обоснованных прогнозов поведения почв и природной среды во времени, а потому унифицирование решений этих проблем остается актуальным и в XXI в.

В принципе, в Учении о гумусе почв намечается еще одно направление, которое включает широкий круг вопросов, отражающих возможности использования гумусовых веществ в промышленности, медицине и сельском хозяйстве. Но этот вопрос находится за пределами поставленных нами задач.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Статья выполнена по государственному заданию ИПА СО РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Л.Н. *Органическое вещество почвы и процессы его трансформации*. Л.: Наука, 1980. 288 с.
2. Алиев С.А. *Экология и энергетика биохимических процессов превращения органического вещества почв*. Баку: Изд-во ЭЛМ, 1978. 253 с.
3. 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)
4. Бажина Н.Л., Захарова Е.Г., Дергачева М.И. Сравнительный анализ гумусовой составляющей тундровых почв Тувы и Горного Алтая, сформировавшихся в одинаковых экологических условиях // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки*. 2019. Том 43. № 4. С. 337–347. DOI:10.18413/2075-4671-2019-43-4-337-347
5. Бирюкова О.Н., Орлов Д.С. Период биологической активности и его связь групповым составом гумуса // *Биологические науки*. 1978. № 4. С. 115–119
6. Вакман С.А. *Гумус. Происхождение, химический состав и значение его в природе*. М.: Огиз-Сельхозгиз, 1937. 471 с.
7. Василевич Р.С., Лодыгин Е.Д., Безносиков В. А. Молекулярно-массовое распределение гумусовых веществ тундровых почв европейского северо-востока России // *Вестники Санкт-Петербургского университета. Сер. 3*. 2015. Вып. 4. С. 103–111.
8. Васильев В.А., Романовский Ю.М. *Процессы самоорганизации и проблемы моделирования* // Термодинамика и регуляция биологических процессов. М.: Наука, 1984. С. 184–204.
9. Вильямс В.Р. *Почвоведение*. Вып. 1. М.: Кн-во студентов Моск. с.-х. ин-та, 1914. 115 с.
10. Герман Р. О химическом исследовании черноземных почв, для определения различных свойств их, в южных губерниях // *Земледельческий журнал Московского общества сельского хозяйства*. 1836. № 5.
11. Герман Р. Химические исследования о черноземе, находящемся в южных губерниях России // *Земледельческий журнал Московского общества сельского хозяйства*. 1837. № 1.
12. Гришина Л.А. *Гумусообразование и гумусное состояние почв*. М.: Изд-во МГУ, 1986. 243 с.
13. *Гуминовые препараты*. Научные труды / М-во сельск. хоз-ва СССР. Тюмен. с.-х. ин-т. Т. 14. 1971. 265 с.
14. Дарвин Ч. *Образование почвенного слоя дождевыми червями и наблюдениями над их образом жизни* / Пер. с 5-го англ. Изд. М. Линдеман. М.: Изд. тип. С.П. Архипова, 1882. 204 с.
15. Дергачева М.И. *Новые подходы к реконструкции экологических условий обитания древних цивилизаций* // Россия и Восток: Проблемы взаимодействия: материалы Междунар. конф. Ч. 5. Кн. 2. Челябинск, 1995. С. 138–141.
16. Дергачева М.И. *Органическое вещество почв: статика и динамика*. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1984. 155 с.
17. Дергачева М.И. *Система гумусовых веществ почв (пространственные и временные аспекты)*. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1989. 113 с.
18. Дергачева М.И. *Археологическое почвоведение*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997. 231 с.

19. Дергачева М.И. *Эволюция регуляторной функции гумуса в процессе становления почвы как естественноисторического тела* // Почва как связующее звено функционирования природных и антропогенно-преобразованных экосистем: материалы Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 70-летию образования каф. почвоведения Иркутского гос. ун-та. Иркутск, 2001а. С. 36–38.
20. Дергачева М.И. *Гумус почвы: к вопросу поведения в меняющейся обстановке* // Экология и почвы. Избранные лекции X Всероссийской школы. Том IV. Пушино: ОНТИ ПНЦ РАН, 2001б. С. 29–39.
21. Дергачева М.И. *Экологические функции системы гумусовых веществ* // Вестник Томского государственного университета. Сер. Биологические науки (биология, почвоведение, лесоведение). 2003. № 8. С. 61–67.
22. Дергачева М.И. *Система гумусовых веществ как основа диагностики палеопочв и реконструкции палеоприродной среды*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 292 с.
23. Дергачева М.И., Вашукевич Н.В., Гранина Н.И. *Гумус и голоцен-плиоценовое почвообразование в Предбайкалье*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. 204 с.
24. Дергачева М.И., Дервянко А.П., Феденева И.Н. *Эволюция позднелайстоцен-голоценового времени в Горном Алтае (реконструкция по педогенным признакам)*. Новосибирск: Изд-во ИАиЭт СО РАН, 2006. 144 с.
25. Добровольский Г.В., Никитин Е.Д. *Экологические функции почвы*. М.: Изд-во МГУ, 1986. 136 с.
26. Докучаев В.В. *Русский чернозем*. Том 1. СПб. 1883. 376 с.
27. Дюшофур Ф. *Основы почвоведения. Эволюция почв*. М.: Прогресс, 1970. 591 с.
28. Заварзина А.Г., Данченко Н.Н., Демин В.В., Артемьева З.С., Козут Б.М. *Гуминовые вещества – гипотезы и реальность (обзор)* // Почвоведение. 2021. Том 12. С. 1449–1480.
29. Иванов А.Л., Козут Б.М., Семенов В.М., Тюрина Оберландер М., Ваксман Шанбахер Н. *Развитие учения о гумусе и почвенном органическом веществе: от Тюрина и Ваксмана до наших дней* // Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева. 2017. Вып. 90. С. 3–38.
30. *История учений о перегное* / Сб. важнейших работ. Сост. доц. Н.И. Саввиновым. Москва, Ленинград: Изд-во Акад. наук СССР, 1940. 416 с.
31. Ионенко В.И. *Колебательные процессы фракционного состава гумуса. Гумус как диссипативная система* // Тезисы докл. 2-го съезда почвоведов и агрохимиков УССР: пленарн. докл. почвоведов, мелиораторов. Харьков, 1986. С. 120.
32. Каллас Е.В. *Гумусовые профили почв озерных котловин Чулымо-Енисейской впадины*. Новосибирск: Изд-во «Гуманитарные технологии», 2004. 170 с.
33. Князев Д.А., Фокин А.Д., Очкин А.В. *Свободно-радикальная конденсация как естественный механизм образования гуминовых кислот* // Почвоведение. 2009. № 9. С. 1061–1065.
34. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. *Молекулярная структура и реакционная способность ГК* // Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. С. 36–45.
35. Комов И.М. *О земледелии*. М.: Типография Пономарева, 1788. 378 с.
36. Кононова М.М. *Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения*. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 390 с.
37. Кононова М.М. *Органическое вещество почвы*. Москва: Изд-во АН СССР, 1963. 315 с.
38. Кононова М.М. *Проблема органического вещества почвы на современном этапе*. В кн.: Органическое вещество целинных и освоенных почв. М.: Наука. 1972. С. 7–29.
39. Костычев П.А. *Почвы черноземной области России, их происхождение, состав и свойства*. СПб.: Издание А.Ф. Девриена, 1886. 231 с.
40. Костычев П.А. *Образование и свойства перегноя* // Труды С.-Петербургского общества естествоиспытателей. 1889. Том 20. С. 123–168.
41. Костычев П.А. *О некоторых свойствах и составе перегноя* // Сельское хозяйство и лесоводство. 1890. № 10. С. 115–134.
42. Кудеярова А.Ю. *Приложение фундаментальных положений химии к пониманию механизмов образования и трансформации гумусовых веществ (обзор литературных и собственных экспериментальных данных)* // Почвоведение. 2007. № 9. С. 1048–1063.
43. Лен Ж.М. *Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы*. Новосибирск: Наука, 1998. 334 с.
44. Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. *Физико-химическая механика гуминовых веществ*. Минск: Наука и техника, 1976. 263 с.
45. Лодыгин, Е.Д., Безносиков В.А. *Структурно-функциональные характеристики высокомолекулярных соединений почв по данным ¹³C-ЯМР и ЭПР спектроскопии* // Журнал прикладной химии. 2006. Том 79. № 9. С. 1494–1500.
46. Лодыгин, Е.Д., Безносиков В.А., Василевич Р.С. *Изучение полидисперсности гумусовых веществ методом гель-хроматографии* // Доклады Россельхозакадемии. 2012. № 4. С. 24–27.
47. Мамонтов В.Г., Сюняев Н.К., Афанасьев Р.А. *Молекулярно-массовый состав гуминовых кислот обыкновенного чернозема при орошении* // Плодородие. 2009. № 3(48). С. 28–29.
48. Манская СМ., Кодина Л.А. *Ароматические структуры лигнина и их роль в образовании гуминовых кислот* // Почвоведение. 1968. № 8. С. 8–10.

49. Матвеева Н.В., Милановский Е.Ю., Рогова О.Б. Изменение гидрофобно-гидрофильных свойств органического вещества черноземов Каменной Степи // *Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева*. 2021. Вып. 106. С. 49–76. DOI: 10.19047/0136-1694-2021-106-49-76
50. Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: ГЕОС, 2009. 188 с.
51. Мильхеев Е.Ю. Количественная спектроскопия ^{13}C -ЯМР гуминовых кислот почв дельты р. Селенги // *Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика*. 2017. № 4. С. 55–58.
52. Мистерски В., Логинов В. Исследование некоторых физико-химических свойств гуминовых кислот // *Почвоведение*. 1959. № 2. С. 39–51.
53. Морозов А.И. О связи периода биологической активности и глубины гумификации // *Почвоведение*. 1993. № 5. С. 118–120.
54. Новые методы исследования гуминовых кислот / Отв. ред. чл.-кор. АН СССР Г.Б. Еляков. Владивосток: АН СССР. Дальневост. науч. центр. Ин-т биол. активных веществ, 1972. 135 с.
55. Омелянский В.Л. О водородном брожении целлюлозы // *Архив биологических наук*. 1899. Том. VII. С. 423–449.
56. Омелянский В.Л. О применении бактериологического метода при химическом исследовании // *Архив биологических наук*. 1906. Том. XII. Вып. 3. С. 221–245.
57. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974. 334 с.
58. Орлов Д.С. Кинетическая теория гумификации и схема вероятного строения гумусовых кислот // *Биологические науки*. 1977. № 9. С. 5.
59. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
60. Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ. В книге: Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. С. 16–27.
61. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И. Органическое вещество почв Российской Федерации. М.: Наука, 1996. 258 с.
62. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Рыжова И.М. Зависимость запасов гумуса от продолжительности периода биологической активности почв // *Почвоведение*. 1997. № 7. С. 818–822.
63. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 273 с.
64. Память почв: почва как память биосферно-геосферно-антропоферных взаимодействий. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 692 с.
65. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гуминовых кислот. Автореф. дисс. ... д.х.н. М., 2000. 50 с.
66. Перминова И.В. Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века // *Химия и жизнь*. 2008. № 1. С. 50–55.
67. Пономарева В.В. О методах выделения и химической природе фульвокислот // *Почвоведение*. 1947. № 12. С. 714–723.
68. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения). Л.: Наука, 1980. 222 с.
69. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Методика и некоторые результаты фракционирования гумуса черноземов // *Почвоведение*. 1968. № 11. С. 104–117.
70. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. 248 с.
71. Садовский В.Н. Основания общей теории систем. Логико-методологический анализ. М.: Наука, 1974. 279 с.
72. Семенов В.М., Когут Б.М. Почвенное органическое вещество. М.: ГЕОС, 2015. 233 с.
73. Степанов А.А. Получение амфифильных фракций гуминовых кислот и их характеристика // *Вестник Московского университета*. 2008. Том 17. № 3. С. 29–32.
74. Тихова В.Д., Фадеева В.П., Шакиров М.М., Юдина Н.В. Метрологические аспекты анализа гуминовых кислот // *Аналитика и контроль*. 2004. Том 8. № 4. С. 370–378.
75. Тихова В.Д., Фадеева В.П., Дергачева М.И., Шакиров М.М. Использование кислотного гидролиза для анализа состава гуминовых кислот разного генезиса // *Журнал прикладной химии*. 2008. Т. 81. № 11. С. 1841–1846.
76. Трусов А.Г. Гумификация соединений, входящих в состав растительных организмов. Петроград: Типография М.М. Стасюлевича, 1914. 34 с.
77. Трусов А.Г. О некоторых химико-биологических процессах, совершающихся при гумификации растительных остатков // *Журнал опытной агрономии*. 1916. Том. 17. С. 45–51.
78. Тюрин И.В. Материалы по сравнительному изучению методов определения органического углерода в почвах // *Проблемы современного почвоведения*. 1936. № 2. С. 212–150.
79. Тюрин И.В. Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии. Учение о почвенном гумусе. М.–Л.: Сельхозгиз, 1937. 287 с.
80. Тюрин И.В. К вопросу о природе фульвокислот почвенного гумуса // *Труды Почвенного института АН СССР*, 1940. Т. 23. С. 21–33.

81. Тюрин И.В. *Географические закономерности гумусообразования*. В кн.: Труды юбилейной сессии, посвященной 100-летию со дня рождения В.В. Докучаева. М.: Изд-во АН СССР, 1949. С. 85–101.
82. Тюрин И.В. К методике анализа для сравнительного изучения состава почвенного перегноя или гумуса // *Труды Почвенного института имени В.В. Докучаева АН СССР*. 1951. Т. 38. С. 5–21.
83. Федотов Г.Н., Добровольский Г.В. Гумус как основа коллоидной составляющей почв // *Доклады Академии наук РФ*. 2007. Т. 415. № 6. С. 767–771.
84. Федотов Г.Н., Росете И.С., Рудометкина Т.Ф. Структурная организация гумусовых веществ в почвенных гелях // *Экологические системы и приборы*. 2011. № 11. С. 19–21.
85. Федотов Г.Н., Шоба С.А. Существующие представления о возможных путях формирования гумусовых веществ в почвах. // *Почвоведение*. 2013. № 12. С. 1523–1529.
86. Федотов Г.Н., Шоба С.А. О природе гуминовых веществ // *Почвоведение*. 2015. № 12. С. 1424–1432.
87. Фокин А.Д. Включение органического вещества и продуктов их разложения в гумусовые вещества почва // *Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии*. 1974. Вып. 6. С. 99–110.
88. Фокин А.Д. Динамическая характеристика гумусового профиля подзолистой почвы // *Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии*. 1975. Вып. 4. С. 80–88.
89. Фокин А.Д. Участие различных соединений растительных остатков в формировании и обновлении гумусовых веществ почвы. В кн.: Проблемы почвоведения. М.: Наука, 1978. С. 60–65.
90. Холодов В.А., Константинов А.И., Кудрявцев А.В., Перминова И.В. Строение гуминовых кислот почв зонального ряда по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C // *Почвоведение*. 2011. № 9. С. 1064–1073.
91. Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Константинов А.И., Перминова И.В. Препаративный выход и свойства гуминовых кислот при последовательных щелочных экстракциях // *Почвоведение*. 2015. № 10. С. 1222–1231.
92. Холодов В.А., Фарходов Ю.Р., Жеребкер А.Я., Ярославцева Н.В. Оценка возможности применения аналитического двухстадийного пиролиза с хроматомасс-спектрометрией для изучения гуминовых веществ in situ // *Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева*. 2018. № 94. С. 3–18. DOI: 10.19047/0136-1694-2018-94-3-18.
93. Чуков С.Н. *Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия*. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2001. 217 с.
94. Чуков С.Н., Лодыгин Е.Д., Абакумов Е.В. Использование ^{13}C ЯМР-спектроскопии в исследовании органического вещества почв (обзор) // *Почвоведение*. 2018. № 8. С. 952–964. DOI: 10.1134/S0032180X18080026
95. Шамшин А.А., Рыжова И.М. Зависимость гумусного состояния почв высокогорного профиля от климата // *Вестник Московского государственного университета. Сер. 17. Почвоведение*. 2000. № 1. С. 18–25.
96. Шевцова Л.К., Черников В.А., Беличенко М.В., Рухович О.В., Иванова О.И. Термическая характеристика и применение пиролитической масс-спектрометрии для исследования изменений свойств и структуры гуминовых кислот почв под влиянием удобрений. Сообщение 2 // *Агрохимия*. 2020. № 11. С. 3–13. DOI: 10.31857/S0002188120110095
97. Шинкарев А.А., Гневашов С.Г. О химическом строении гумусовых веществ почв // *Почвоведение*. 2001. № 9. С. 1074–1082.
98. Ширинова 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.
99. Ширинова Л.Т., Хомутова Т.Э., Ермолаев А.М. Исследование гуминовых веществ почвы методом флуоресцентной спектроскопии // *Агрохимия*. 2004. № 4. С. 78–85.
100. Шмук А.А. К вопросу о химической природе органического вещества почвы // *Бюллетень почвоведца*. 1930. № 5–7. С. 35–80.
101. Шмук А.А. *Исследования по биологической и агрономической химии*. Москва: Пищепромиздат, 1951. Т. 2. С. 271–309.
102. Эшби У. *Общая теория систем как новая научная дисциплина*. Исследования по общей теории систем: сб. переводов. М.: Прогресс, 1969. С. 125–142.
103. Abakumov E., Lodygin E., Tomashunas V. ^{13}C NMR and ESR characterization of humic substances isolated from soils of two Siberian Arctic Islands // *International Journal of Ecology*. 2015. Vol. 2015. Article ID 390591. P. 1–7.
104. Albers C.N., Banta G.T., Jacobsen O.S., Hansen P.E. Characterization and structural modelling of humic substances in field soil displaying significant differences from previously proposed structures // *European Journal of Soil Science*. 2008. Vol. 59. P. 693–705. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2008.01036.x>
105. Baalousha M., Motelica-Heino M., Galaup S., Le Coustumer P. Supramolecular structure of humic acids by TEM with improved sample preparation and staining // *Microscopy Research Technique*. 2005. Vol. 66. P. 299–306. DOI: <https://doi.org/10.1002/jemt.20173>
106. Baigorri R., Fuentes M., Gonzfilez-Gaitano G., Garcia-Mina J.M. Simultaneous presence of diverse molecular patterns in humic substances in solution // *Journal of Physical Chemistry B*. 2007. Vol. 111. P. 10577–10582. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0738154>

107. Baveye Ph.C., Wander M. The (bio)chemistry of soil humus and humic substances: why is the “New view” still considered novel after more than 80 years? // *Frontiers in Environmental Science*. 2019. Vol. 7. P. 27. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00027>
108. Burdon J. Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? // *Soil Science*. 2001. Vol. 166. P. 752–769. DOI: [10.1097/00010694-200111000-00004](https://doi.org/10.1097/00010694-200111000-00004)
109. Calderoni G., Schnitzer M. Effect of age on the Chemical structure of Paleosol Humic Acids and Fulvic Acids // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1984. Vol. 48. P. 2045–2051. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90385-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90385-5)
110. de Melo B.A.G., Motta F.L., Santana M.H.A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments (review) // *Materials Science and Engineering: C*. 2016. Vol. 62. P. 967–974. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001>
111. Dell’Agnola G., Ferrari G. Effect of Humic acids on anion Uptake by excised Barley roots // *Proceedings of the International Symposium Humus et Planta V. Prague*. 1971. P. 567–570.
112. Dergacheva M. *Humic acids of soils of different age and genesis* // 10th International Meeting of the International Substances Society. Toulouse (France). 2000. P. 267–270.
113. Dergacheva M.I. Ecological Functions of Soil Humus // *Eurasian Soil Science*. 2001. Vol. 34. Suppl. 1. P. S100–S105.
114. Dou S., Shan J., Song X., Cao R., Wu M., Li Ch., Guan S. Are humic substances soil microbial residues or unique synthesized compounds? A perspective on their distinctiveness // *Pedosphere*. 2020. Vol. 30(2). P. 159–167.
115. Durek M., Labaz B., Kabala C. Comparison of sequential extraction techniques and fractional composition of humic substances in chernozems and phaeozems of Poland – a review // *Soil Science Annual*. 2021. Vol. 72(1)132235. P. 1–11. DOI: <https://doi.org/10.37501/soilsa/132235>
116. Felbeck G. T. Structural hypotheses of soil humic acids // *Soil Science*. 1971. Vol. III. No. 1. P. 42–48.
117. Flaig W. Chemische Untersuchungen an Humusstoffen // *Zeitschrift für Chemie*. 1964. Bd. 4. No. 7. P. 253–265.
118. Flaig W. Organic compounds in soil // *Soil Science*. 1971. Vol. 111. No. 1. P. 19–33.
119. Flaig W., Beutelspacher H., Rietz E. Chemical composition and physical properties of humic substances // *Soil Components*. Vol. 1. N.Y.: Springer-Verlag, 1975. P. 1–211.
120. Forsyth W.G.C. Studies on the more soluble complexes of soil organic matter // *Biochemical Journal*. 1947. Vol. 41. No. 2. P. 176–181.
121. Gautam R.K., Navaratna D., Muthukumar S., Singh A., More I.N. *Humic Substances: Its Toxicology, Chemistry and Biology Associated with Soil, Plants and Environment* // In book: Humic substances. Ed. by A. Makan. 2021. Ch. 6. P. 97–107. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.98518>
122. Gerke J. Concepts and misconceptions of humic substances as the stable part of soil organic matter: A review // *Agronomy*. 2018. Vol. 8(5). P. 76. DOI: <https://doi.org/10.3390/agronomy8050076>
123. Glaser B., Haumeier L., Guggenberger G., Zech W. The Terra preta phenomenon: A model for sustainable agriculture in the humid tropics // *Naturwissenschaften*. 2001. Vol. 88. P. 37–41.
124. Hayes M.H.B., Swift R.S. An appreciation of the contribution of Frank Stevenson to the advancement of studies of soil organic matter and humic substances // *Journal of Soils and Sediments*. 2018. Vol. 18 (4). P. 1212–1231. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1636-6>
125. Hayes M.H.B., Swift R.S. Vindication of humic substances as a key component of organic matter in soil and water // *Advances in Agronomy*. 2020. Vol. 163. P. 1–37. DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2020.05.001>
126. Hoppe-Seyley F. Über Huminsubstanzen, ihre Entstehung und ihre Eigenschaften // *Ztschr. Physiol. Chem*. 1889. No. 13. P. 66–121.
127. Hsu P.-H., Hatcher P. Covalent coupling of peptides to humic acids: Structural effects investigated using 2D NMR spectroscopy // *Organic Geochemistry*. 2005. No. 12. P. 1694–1704.
128. Kelleher B.P., Simpson A.J. Humic substances in soils: are they really chemically distinct? // *Environmental Science & Technology*. 2006. Vol. 40. P. 4605–4611.
129. Kleber M. The contentious nature of soil organic matter // *Nature*. 2015. Vol. 528. P. 60–68. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature16069>
130. Kleber M., Lehmann J. Humic substances extracted by alkali are invalid proxies for the dynamics and functions of organic matter in terrestrial and aquatic ecosystems // *Journal of Environmental Quality*. 2019. Vol. 48. P. 207–216. DOI: [10.2134/jeq2019.01.0036](https://doi.org/10.2134/jeq2019.01.0036)
131. Kleinhempel D. Molecular structures of the humic substances // *Albrecht-Traer-Archiv*. 1970. Vol. 14. No. 1. P. 3–10.
132. Kögel-Knabner I., Guggenberger G., Kleber M., Kandeler E., Kalbitz K., Scheu S., Eusterhues K., Leinweber P. Organo-mineral associations in temperate soils: Integrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry // *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 2008. Vol. 171. P. 61–82. DOI: <https://doi.org/10.1002/jpln.200700048>
133. Kononova M.M. *Soil Organic Matter; Its Nature, Its Role in Soil Formation and in Soil Fertility*. Pergamon Press Ltd., Oxford, NY., 1966. 544 p.
134. Lehmann J., Kleber M. The contentious nature of soil organic matter // *Nature*. 2015. Vol. 528. P. 60–68. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature16069>

135. 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: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128428>
136. Martin R.P., Schneller J.M., Stahl J.C., Dirheimer G. Import of nuclear deoxyribonucleic acid coded lysine-accepting transfer ribonucleic acid (anticodon C-U-U) into yeast mitochondria // *American Chemical Society*. 1979. Vol. 21. P. 4600–4605.
137. Murphy B.W. *Soil organic matter and soil function – review of literature and underlying data*. Department of the Environment. Canberra. Australia, 2014. 155 p.
138. Nebbioso A., Piccolo A. Basis of a humeomics science: chemical fractionation and molecular characterization of humic biosuprastructures // *Biomacromolecules*. 2011. Vol. 12. No. 4. P. 1187–1199. DOI: <https://doi.org/10.1021/bm101488e>
139. Nuzzo A., Piccolo A. Oxidative and photo-oxidative polymerization of humic suprastructures by heterogeneous biomimetic catalysis // *Biomacromolecules*. 2013. Vol. 14. No. 5. P. 1645–1652. DOI: <https://doi.org/10.1021/bm400300m>
140. Oden S. Zur Kenntnis der Humussaure des Sphagnumtorfes. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft // *Ztschr. Chem. Indust. Kolloid*. 1912. No. 10. P. 320–321.
141. Oden S. *Die Huminsauren*. Kolloidchem. Beihefte, 1919. Bd. 11. P. 3–9.
142. Olk D.C., Bloom P.R., Perdue E.M., McKnight D.M., Chen Y., Fahrenhorst A., Senesi N. Environmental and agricultural relevance of humic fractions extracted by alkali from soils and natural waters // *Journal of Environmental Quality*. 2019. Vol. 48. P. 217–232. DOI: [10.2134/jeq2019.02.0041](https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0041)
143. Orlov D.S., Sadovnikova L.K. *Soil Organic Matter and Protective Functions of Humic Substances in the Biosphere* // In book: Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice. Eds: Perminova I.V., Hatfield K., Hertkorn N. NATO Science Series IV: Earth and Environmental Sciences: SPRINGER. 2005. 53. P. 37–52.
144. Perminova I.V., Frimmel F.H., Kudryavtsev A.V., Kulikova N.A., Abbt-Braun G., Hesse S. Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation // *Environmental Science & Technology*. 2003. Vol. 37. No. 11. P. 2477–2485. DOI: <https://doi.org/10.1021/es0258069>
145. Pauli F.W. *Soil Fertility: a biodynamical approach*. London: Hilger. 1967. 240 p.
146. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances // *Soil Science*. 2001. Vol. 166. Is. 11. P. 810–832.
147. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil sciences // *Advances in Agronomy*. 2002. Vol. 75. P. 57–134. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(02\)75003-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(02)75003-7)
148. Piccolo A. In memoriam Prof. F.J. Stevenson and the Question of humic substances in soil // *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. 2016. Vol. 3 (23). P. 1–3. DOI: <https://doi.org/10.1186/s40538-016-0076-2>
149. Piccolo A., Spaccini R., Savy D., Drosos M., Cozzolino V. *The Soil Humeome: Chemical Structure, Functions and Technological Perspective* // In book: Sustainable Agrochemistry, 2019. P. 183–222.
150. Preston C.M. Carbon-13 solid-state NMR of soil organic matter – Using the technique effectively // *Canadian Journal of Soil Science*. 2001. Vol. 81(3). P. 255–270. DOI: <https://doi.org/10.4141/S00-074>
151. Schaeffer A., Nannipieri P., Kästner M., Schmidt B., Botterweck J. From humic substances to soil organic matter – microbial contributions. In honour of Konrad Haider and James P. Martin for their outstanding research contribution to soil science // *Journal of Soils and Sediments* 2015. Vol. 15 (9). P. 1865–1881. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1177-4>
152. Schaumann G.E. Soilorganic matter beyond molecular structure. Part 1: Macromolecular and supramolecular characteristics // *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 2006. Vol. 169. P. 145–156. DOI: <https://doi.org/10.1002/jpln.200521785>
153. Schmidt M.W.I., Torn M.S., Abiven S., Dittmar T., Guggenberger G., Janssens I.A., Kleber M. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property // *Nature*. 2011. Vol. 478. P. 49–56.
154. Schnitzer M. Humic Substances: Chemistry and Reactions // *Developments in Soil Science*. 1978. Vol. 8. P. 1–64.
155. Schnitzer M. Soil organic matter: The next 75 years // *Soil Science*. 1991. Vol. 151. P. 41–58.
156. Schnitzer M., Khan S.U. *Humic Substances in the Environment*. N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 1972. 327 p.
157. Schulten H.R. *A chemical structure for humic acid. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and pyrolysis-soft ionization mass spectrometry evidence* // In book: Humic substances in the global environment and implications on human health / Senesi N., Miano T.M. (eds). Amsterdam: Elsevier Science, 1994. P. 43–56.
158. Schulten H.R. The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1995. Vol. 351. P. 62–73. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00324293>
159. Shulten H. R., Schnitzer M. Chemical model structures for soil organic matter and soils // *Soil Science*. 1997. Vol. 162. No. 2. P. 115–130.

160. Schulten H.R., Schnitzer M. The chemistry of soil organic nitrogen: a review // *Biology and Fertility of Soils*. 1998. No. 26. P. 1–15. DOI: <https://doi.org/10.1007/s003740050335>
161. Schulten R., Leinweber P. Characterization of humic and soil particles by analytical pyrolysis and computer modeling // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1996. Vol. 38. Iss. 1–2. P. 1–53. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(96\)00954-0](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(96)00954-0)
162. Schulten H.-R., Leinweber P. New insights into organic-mineral particles: composition, properties and models of molecular structure // *Biology and Fertility of Soils*. 2000. Vol. 30. P. 399–432. DOI: <https://doi.org/10.1007/s003740050020>
163. Schumacher M., Christ I., Scheinos A., Jacobsen C., Kretzschmar R. Chemical Heterogeneity of Organic Soil Colloids Investigated by Scanning Transmission X-ray Microscopy and C-1s NEXAFS Microspectroscopy // *Environmental Science & Technology*. 2005. Vol. 39. No. 23. P. 9094–9100. DOI: <https://doi.org/10.1021/es050099f>
164. Schaumann G. Soil organic matter beyond molecular structure. Part I: Macromolecular and supramolecular characteristics // *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 2006. Vol. 169 (2). P. 145–156. DOI: <https://doi.org/10.1002/jpln.200521785>
165. Sirucek D., Kalina M., Klučáková M. Study of supramolecular structure of humic acids / Conference Proceedings, 30th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2021). Sep. 2021 // *European Association of Geoscientists & Engineers*. 2021. Vol. 2021. P. 1–2. DOI: <https://doi.org/10.3997/2214-4609.202134364>
166. Šmejkalová D., Piccolo A. Aggregation and Disaggregation of Humic Supramolecular Assemblies by NMR Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY-NMR) // *Environmental Science & Technology*. 2008. Vol. 42. No. 3. P. 699–706. DOI: <https://doi.org/10.1021/es071828p>
167. Sprengel C. Ueber Pflanzenhumus, Humussaure und humussaure Salze // *Archiv für die Gesamte Naturlehre*. 1826. Vol. 8. P. 145–220.
168. Sprengel C. *Die Bodenkunde oder die Lehre vom Boden: Analyse von 170 chemisch untersuchten Bodenarten aus Deutschland, Belgien, England, Frankreich, der Schweiz, Ungarn, Russland, Schweden, Ostindien, Westindien*. Leipzig, 1837. 576 p.
169. Stevenson F.J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. New York: John Wiley & Sons, 1982. 443 p.
170. Stevenson F.J. *Humus chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. 2nd ed. New York; Chichester: John Wiley, 1994. 496 p.
171. Shiroya R., Kumada K. Combination reaction between humic acid and calcium ions // *Soil Science and Plant Nutrition*. 1976. Vol. 22 (3). P. 345–349.
172. Sutton R., Sposito G. Molecular structure in humic substances: The new view // *Environmental Science & Technology*. 2005. Vol. 39. P. 9009–9015. DOI: <https://doi.org/10.1021/es050778q>
173. Swift R.S. *Organic matter characterization*. Methods of soil analysis. P. 3. Chemical methods. Book Series: SSSA, Madison, WI. 1996. P. 1011–1069. DOI: <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c35>
174. Swift R.S., Posner A.M. Autoxidation of humic acid under alkaline conditions // *Journal of Soil Science* 1972. Vol. 23 (4). P. 381–393. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1972.tb01669.x>
175. Ukalska-Jaruga A., Bejger R., Debaene G., Smreczak B. Characterization of Soil Organic Matter Individual Fractions (Fulvic Acids, Humic Acids, and Humins) by Spectroscopic and Electrochemical Techniques in Agricultural Soils // *Agronomy*. 2021. Vol. 11 (6). P. 1–17. DOI: <https://doi.org/10.3390/agronomy11061067>
176. Visser S.A. A Physico-Chemical Study of the Properties of Humic Acids and their changes during Humification // *Journal of Soil Science*. 1964. Vol. 15. P. 202–210. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1964.tb02219.x>
177. Wells M.J.M. Supramolecular answers to the organic matter controversy // *Journal of Environmental Quality*. 2019. Vol. 48. P. 1644–1651. DOI: <https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0089>
178. Wershaw R.L. Model for humus in soils and sediments // *Environmental Science & Technology*. 1993. Vol. 27 (5). P. 814–816. DOI: <https://doi.org/10.1021/es00042a603>
179. Wershaw R.L. *Evaluation of conceptual models of natural organic matter (humus) from a consideration of the chemical and biochemical processes of humification*. Scientific Investigations Report 2004-5121, U.S. Geological Survey. Reston, Virginia, 2004. 44 p.

Поступила в редакцию 21.02.2022

Принята 23.02.2022

Опубликована 02.03.2022

Сведения об авторе:

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

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.



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

TRADITIONS AND INNOVATIONS IN SOIL HUMUS DOCTRINE

© 2021 M. I. Dergacheva 

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

The purpose of the work. This article does not claim to be a complete review of the problems currently existing in the Doctrine of Soil Humus and reflected in numerous publications, but aims to present the author's vision of a number of aspects related to the possibilities of combining traditions and innovation - one of the general scientific methodological techniques - in the development of this scientific direction.

Methodology. The development and current state of two directions in the study of humus substances of soils – chemical and ecological - are considered. It is emphasized that within the framework of the chemical direction, the search for new (additional) techniques and methods is required to prove the specificity of the chemical structure of humus substances as an independent group of natural carbonaceous compounds. At this stage of research, the most promising may be the consideration of the mechanism of humus substances formation from the standpoint of supramolecular chemistry. The methodological basis for the interpretation of the research materials in the section devoted to the ecological direction is a systematic approach and theoretical provisions of soil ecology. It is proposed to preserve the traditional concepts of terms, including the term humus, when solving problems within the framework of the ecological direction, and to clarify the conceptual scope of some terms used in solving problems related to the mechanism of humus substances system formation, their chemical structure and properties as natural substances of a special specific class of chemical compounds within the framework of the chemical direction. In this article, when considering issues related to the understanding of the humus substances totality as a system, the terms humus and the system of humus substances are used as synonyms.

Main results and conclusions. It is proposed to consider humus and humus substances from the standpoint of different directions identified in the Doctrine of Soil Humus. Within the framework of the chemical direction, this soil component can be considered as a substance and as a natural open system. In the first case, humus and humus substances are studied on the basis of a reductionist approach and are interpreted on the basis of the laws, principles, and rules of traditional chemical fields, including the chemistry of natural compounds and polymer chemistry. The emergence of facts, statements, conclusions (which have not yet lost their significance and can relate to traditional ones) is traced at different stages of the development of the Doctrine of soil humus from the origins to the present time. The paradigm of the 20th century, which has not yet been supplanted by other concepts and dominant in modern times, classifies humus substances with a stable structural organization as carbon compounds with a variable composition and is considered as traditional. Consideration of humus substances totality as a complex natural self-organizing and self-regulating system requires other approaches to the study and interpretation of the materials obtained, which are based on a systematic approach that determines the comparison of monofactorial soil series, in each of which the objects of research differ in only one condition, property, chemical structure or function. It is necessary to continue studying the effect of alkaline extraction on the state of humic acids by previously applied and new methods, using the widest possible variety of monofactorial soil series of various natural and anthropogenic conditions of formation, and when a critical level of materials accumulates, it will be possible to draw an unambiguous conclusion and determine those conditions under which alkaline extraction should be excluded.

Key words: humus; humic acids; system of humus substances; chemical direction; ecological direction; traditional concepts and methods; new approaches and methods

How to cite: Dergacheva M.I. Traditions and innovations in soil humus doctrine // *The Journal of Soils and Environment*. 2021. 4(4). e172. doi: [10.31251/pos.v4i4.172](https://doi.org/10.31251/pos.v4i4.172) (in Russian with English abstract).

REFERENCES

1. Aleksandrova L.N. *Soil organic matter and processes of its transformation*. Leningrad: Nauka, 1980, 288 p. (in Russian)
2. Aliev S.A. *Ecology and energetics of biochemical processes of transformation of soil organic matter*. Baku: ELM Publishing House, 1978, 253 p. (in Russian)
3. 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)
4. Bazhina N.L., Zakharova E.G., Dergacheva M.I. Comparative analysis of tundra soil humus component of Tuva and mMountain Altai formed in the same environmental conditions, *Belgorod State University Scientific Bulletin. Natural sciences*, 2019, Vol. 43, No. 4, p. 337–347. DOI: [10.18413/2075-4671-2019-43-4-337-347](https://doi.org/10.18413/2075-4671-2019-43-4-337-347) (in Russian)
5. Biryukova O.N., Orlov D.S. The period of biological activity and its connection with the group composition of humus, *Biology*, 1978, No. 4, p. 115–119. (in Russian)

6. Waksman S. *Humus. Origin, chemical composition and its significance in nature*. Moscow: SEL'KHOZGIZ, 1937, 470 p. (in Russian)
7. Vasilevich R.S., Lodygin E.D., Beznosikov V.A. Molecular-mass distribution of tundra soils humic substances from the European Northeast of Russia, *Vestnik of Saint Petersburg University, Ser. 3, 2015, Vol. 4, p. 103–111*. (in Russian)
8. Vasil'ev V.A., Romanovsky Yu.M. *Self-organization processes and modeling problems*. In book: Thermodynamics and regulation of biological processes. Moscow: Nauka, 1984, p. 184–204. (in Russian)
9. Williams W.R. *Soil science*. Iss. 1. Moscow: Book Publishing house of students of the Moscow Agricultural Institute, 1914, 115 p. (in Russian)
10. Herman R. On the chemical study of chernozem soils, to determine their various properties, in the southern provinces, *Agricultural Journal of the Moscow Society of Agriculture, 1836, No. 5*. (in Russian)
11. Herman R. Chemical research on the chernozem located in the southern provinces of Russia, *Agricultural journal of the Moscow Society of Agriculture, 1837, No. 1*. (in Russian)
12. Grishina L.A. *Humus formation and humus state of soils*. Moscow: Publishing House of Moscow State University, 1986, 243 p. (in Russian)
13. *Humic preparations. Scientific works / Ministry of agriculture. economy of the USSR*. Tyumen. agricultural institute, Vol. 14, 1971, 265 p. (in Russian)
14. Darwin Ch. *Formation of the soil layer by earthworms and observations of their way of life / Per. from the 5th English*. Ed. M. Lindeman. Moscow: ed. a type. S.P. Arkhipova, 1882, 204 p. (in Russian)
15. Dergacheva M.I. *New approaches to the reconstruction of the ecological conditions of ancient civilizations / Russia and the East: Problems of interaction: Proceedings of the International Conference. Part 5. Book. 2*. Chelyabinsk. 1995, p. 138–141. (in Russian)
16. Dergacheva M.I. *Soil organic matter: statics and dynamics*. Novosibirsk: Nauka, Sib. department, 1984, 155 p. (in Russian)
17. Dergacheva M.I. *The system of humic substances in soils*. Novosibirsk: Nauka, Sib. Department, 1989, 113 p. (in Russian)
18. Dergacheva M.I. *Archaeological pedology*. Novosibirsk: Publishing House of SB RAS, 1997, 231 p. (in Russian)
19. Dergacheva M.I. *Evolution of the regulatory function of humus in the process of formation of the soil as a natural-historical body*. In book: Soil as a connecting link in the functioning of natural and anthropogenically transformed ecosystems: Proceedings of the Intern. Scientific-practical. Conf., dedicated 70th anniversary of the formation of the department. soil science Irkut. State. university Irkutsk, 2001a, p. 36–38. (in Russian)
20. Dergacheva M.I. *Soil humus: on the issue of behavior in a changing environment*. Ecology and soils. Selected lectures of the X Russian School. Vol. IV. Pushchino: ONTI PNT RAS, 2001b, p. 29–39. (in Russian)
21. Dergacheva M.I. Ecological functions of the system of humic substances, *Tomsk State University Journal. Ser. Biological sciences (biology, soil science, forest science), 2003, No. 8, p. 61–67*. (in Russian)
22. 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)
23. Dergacheva M.I., Vashukevich N.V., Granina N.I. *Humus and Holocene-Pleocene soil formation in Predbaikalia*. Novosibirsk: Publishing House of SB RAS, 2000, 204 p. (in Russian)
24. Dergacheva M.I., Derevianko A.P., Fedeneva I.N. *Evolution of the Late Pleistocene-Holocene time in Gornyy Altai (reconstruction based on pedogenic features)*. Novosibirsk: SB RAS, 2006, 144 p. (in Russian)
25. Dobrovolsky G.V., Nikitin E.D. *Ecological functions of the soil*. Moscow: Publishing House of Moscow State University, 1986, 136 p. (in Russian)
26. Dokuchaev V.V. *Russian black earth*. Vol. 1. St. Petersburg, 1883, 376 p. (in Russian)
27. Dushofur F. *Fundamentals of soil science. Soil evolution*. Moscow: Progress, 1970, 591 p. (in Russian)
28. Zavarzina A.G., Danchenko N.N., Demin V.V., Artemyeva Z.S., Kogut B.M. Humic Substances – Hypotheses and Reality (Review), *Pochvovedenie, 2021, Vol. 12, p. 1449–1480*. (in Russian)
29. Ivanov A.L., Kogut B.M., Semenov V.M., Tyurina Oberlander M., Vaksman N. The development of theory on humus and soil organic matter: from Turin and Waksman to present day, *Dokuchaev Soil Bulletin, 2017, Iss. 90, p. 3–38*. (in Russian)
30. *The history of the doctrine of humus. Book of the most important works. Comp. Assoc. N.I. Savvinov. Moscow, Leningrad: Acad. sciences of the USSR, 1940, 416 p.* (in Russian)
31. Ionenko V.I. *Oscillatory processes of the fractional composition of humus. Humus as a dissipative system*, Abstracts of reports. 2nd Congress of Soil Scientists and Agrochemists of the Ukrainian SSR: Plenar. report soil scientists, land reclaimators. Kharkov, 1986, p. 120. (in Russian)
32. Kallas E.V. *Humus soil profiles lake basins Chulym-Yenisei depression*. Novosibirsk: “Humanitarian Technologies”, 2004, 170 p. (in Russian)
33. Knyazev D.A., Fokin A.D., Ochkin A.V. Aree-radical condensation as a natural mechanism of the formation of humic acids, *Pochvovedenie, 2009, Vol. 42, No. 9, p. 984–988*. (in Russian)
34. Komissarov, I.D. Loginov L.F. *Molecular structure and reactivity of HA*. In book: Humic substances in the biosphere. Moscow: Nauka, 1993, p. 36–45. (in Russian)

35. Komov I.M. *About agriculture*. Moscow: Printing House, 1788, 378 p.
36. Kononova M.M. *The problem of soil humus and modern problems of its study*. Moscow: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, 1951, 390 p. (in Russian)
37. Kononova M.M. *Soil organic matter*. Moscow: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, 1963, 315 p. (in Russian)
38. Kononova M.M. *The problem of soil organic matter at the present stage*. In book: Organic substance of virgin and developed soils. Moscow: Nauka, 1972, p. 7–29. (in Russian)
39. Kostychev P.A. *Soils of the chernozem region of Russia, their origin, composition and properties*. St. Petersburg: A.F. Devrien, 1886, 231 p. (in Russian)
40. Kostychev P.A. Formation and properties of humus, *Proceedings of the St. Petersburg Society of Naturalists, 1889, Vol. 20, p. 123–168*. (in Russian)
41. Kostychev P.A. On some properties and composition of humus, *Agriculture and Forestry, 1890, No. 10, p. 115–134*. (in Russian)
42. Kudayarova A.Yu. Application of the fundamental principles of chemistry to understanding the mechanisms of formation and transformation of humic substances (a review of the literature and our own experimental data), *Pochvovedenie, 2007, No. 9, p. 1048–1063*. (in Russian)
43. Len J.M. *Supramolecular chemistry: concepts and perspectives*. Novosibirsk: Nauka, 1998, 334 p. (in Russian)
44. Lishtvan I.I., Kruglitsky N.N., Tretinnik V.Yu. *Physical and chemical mechanics of humic substances*. Minsk: Science and technology, 1976, 263 p. (in Russian)
45. Lodygin E.D., Beznosikov V.A. ^{13}C NMR and ESR study of structural and functional group characteristics of macromolecular compounds of soils, *Russian Journal of Applied Chemistry, 2006, Vol. 79, No. 9, p. 1478–1484*. (in Russian)
46. Lodygin E.D., Beznosikov V.A. The study of the polydispersity of humic substances by gel chromatography, *Reports of the Russian Agricultural Academy, 2012, No. 4, p. 24–27*. (in Russian)
47. Mamontov V.G., Sunyaev N.K., Afanasiev R.A. Molecular and mass composition of humic acids of ordinary chernozem under irrigation, *Plodorodie, 2009, No. 3 (48), p. 28–29*. (in Russian)
48. Manskaya S.M., Kodina L.A. Aromatic structures of lignin and their role in the formation of humic acids, *Pochvovedenie, 1968, No. 8, p. 8–10*. (in Russian)
49. Matveeva N.V., Milanovsky E. Yu., Rogova O.B. Hanges in the hydrophobic-hydrophilic properties of the organic matter of the chernozems of the kamennaya steppe, *Dokuchaev Soil Bulletin, 2021, Iss. 106, p. 49–76*. DOI: 10.19047/0136-1694-2021-106-49-76 (in Russian)
50. Milanovsky E.Yu. *Soil humus substances as natural hydrophobic-hydrophilic compounds*. Moscow: GEOS, 2009, 188 p. (in Russian)
51. Milheev E.Yu. Quantitative ^{13}C -NMR spectroscopy of humic acids in soils of the delta of the river. Selengi, *Bulletin of Buryat State University. Chemistry. Physics, 2017, No. 4, p. 55–58*. (in Russian)
52. Misterski V., Loginov V. Investigation of some physicochemical properties of humic acids, *Pochvovedenie, 1959, No. 2, p. 39–51*. (in Russian)
53. Morozov A.I. On the relationship between the period of biological activity and the depth of humification, *Pochvovedenie, 1993, No. 5, p. 118–120*. (in Russian)
54. *New methods for the study of humic acids*. Ed. ed. Corresponding Member Academy of Sciences of the USSR G.B. Elyakov. Vladivostok: USSR Academy of Sciences. Far East. scientific Centre. Institute of Biol. active substances, 1972, 135 p. (in Russian)
55. Omelyansky V.L. On hydrogen fermentation of cellulose, *Archive of Biological Sciences, 1899, Vol. VII, p. 423–449*. (in Russian)
56. Omelyansky V.L. On the application of the bacteriological method in chemical research, *Archive of Biological Sciences, 1906, Vol. XII, Iss. 3, p. 221–245*. (in Russian)
57. Orlov D.S. *Soil humic acids*. Moscow: Publishing House of Moscow University, 1974, 334 p. (in Russian)
58. Orlov D.S. Kinetic theory of humification and the scheme of the probable structure of humic acids, *Biology, 1977, No. 9, p. 5*. (in Russian)
59. Orlov D.S. *Soil humic acids and the general theory of humification*. Moscow: Publishing House of Moscow University, 1990, 325 p. (in Russian)
60. Orlov D.S. *Properties and functions of humic substances*. In book: Humic substances in the biosphere. Moscow: Nauka, 1993, p. 16–27. (in Russian)
61. Orlov D.S., Biryukova O.N., Sukhanova N.I. *Organic matter of soils of the Russian Federation*. Moscow: Nauka, 1996, 258 p. (in Russian)
62. Orlov D.S., Biryukova O.N., Ryzhova I.M. Dependence of humus reserves on the duration of the period of soil biological activity, *Pochvovedenie, 1997, No. 7, p. 818–822*. (in Russian)
63. Orlov D.S., Grishina L.A. *Workshop on the chemistry of humus*. Moscow: Publishing House of Moscow University, 1981, 273 p. (in Russian)
64. *Soil Memory: Soil as a Memory of Biosphere-Geosphere-Anthroposphere Interactions*. Moscow: LKI Publishing House, 2008, 692 p. (in Russian)

65. Perminova I.V. *Analysis, classification and prediction of the properties of humic acids*: Abstract of Dissertation ... Doc. of Chem. Sci. Moscow, 2000, 50 p. (in Russian)
66. Perminova I.V. Humic substances – a challenge to chemists of the XXI century, *Chemistry and Life*, 2008, No. 1, p. 50–55. (in Russian)
67. Ponomareva V.V. On the methods of isolation and chemical nature of flvic acids, *Pochvovedenie*, 1947, No. 12. p. 714–723. (in Russian)
68. Ponomareva V.V., Plotnikova T.A. *Humus and soil formation (methods and results of the study)*. Leningrad: Nauka, 1980, 222 p. (in Russian)
69. Ponomareva V.V., Plotnikova T.A. Method and some results of chernozem humus fractionation, *Pochvovedenie*, 1968, No. 11, p. 104–117. (in Russian)
70. Popov A.I. *Humic substances: properties, structure, formation*. St. Petersburg: Publishing House of St. Petersburg University, 2004, 248 p. (in Russian)
71. Sadovsky V.N. *Foundations of the general theory of systems. Logical and methodological analysis*. Moscow: Nauka, 1974, 279 p. (in Russian)
72. Semenov V.M., Kogut B.M. *Soil organic matter*. Moscow: GEOS, 2015, 233 p. (in Russian)
73. Stepanov A.A. Eparating and characterizing of the amphiphilic fractions of humic acids, *Bulletin of Moscow University*, 2008, Vol. 17, No. 3, p. 29–32. (in Russian)
74. Tikhova V.D., Fadeeva V.P., Shakirov M.M., Yudina N.V. Metrological aspects of the analysis of humic acids, *Analytics and Control*, 2004, Vol. 8, No. 4, p. 370–378. (in Russian)
75. Tikhova V.D., Fadeeva V.P., Dergacheva M.I., Shakirov M.M. The use of acid hydrolysis to analyze the composition of humic acids of different genesis, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, Vol. 81, No. 11, p. 1841–1846. (in Russian)
76. Trusov A.G. *Humification of compounds that make up plant organisms*. Petrograd: Printing house M.M. Stasyulevich type. MM. Stasyulevich, 1914, 34 p. (in Russian)
77. Trusov A.G. On some chemical and biological processes occurring during the humification of plant residues, *Journal of Experimental Agronomy*, 1916, Vol. 17, p. 45–51. (in Russian)
78. Tyurin I.V. Materials on the comparative study of methods for determining organic carbon in soils, *Problems of Modern Soil Science*, 1936, No. 2, p. 212–150. (in Russian)
79. Tyurin I.V. *Organic matter of soils and its role in soil formation and fertility. The doctrine of soil humus*. Moscow –Leningrad: Sel'khozgiz, 1937, 287 p. (in Russian)
80. Tyurin I.V. To the question of the nature of fulvic acids in soil humus, *Tr. Soil Institute of the Academy of Sciences of the USSR*, 1940, Vol. 23, p. 21–33. (in Russian)
81. Tyurin I.V. *Geographic patterns of humus formation*. In book: Proceedings of the anniversary session, dedicated. 100th anniversary of the birth of V.V. Dokuchaev. Moscow: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, 1949, p. 85–101. (in Russian)
82. Tyurin I.V. To the method of analysis for comparative study of the composition of soil humus or humus, *Tr. Soil institute V.V. Dokuchaev Academy of Sciences of the USSR*, 1951, Vol. 38, p. 5–21. (in Russian)
83. Fedotov G.N., Dobrovolsky G.V. Humus as the basis of the colloidal component of soils, *Doklady Akademii Nauk of the Russian Federation*, 2007, Vol. 415, No. 6, p. 767–771. (in Russian)
84. Fedotov G.N., Rosete I.S., Rudometkina T.F. Structural organization of humic substances in soil gels, *Ecological Systems and Devices*, 2011, No. 11, p. 19–21. (in Russian)
85. Fedotov G.N., Shoba S.A. Existing ideas about possible ways of formation of humic substances in soils, *Pochvovedenie*, 2013, No. 12, p. 1523–1529. (in Russian)
86. Fedotov G.N., Shoba S.A. On the nature of humic substances, *Pochvovedenie*, 2015, No. 12, p. 1424–1432. (in Russian)
87. Fokin A.D. *Incorporation of organic matter and their decomposition products into soil humic substances*, *Izvestiya of Timiryazev Agricultural Academy*, 1974, Iss. 6, p. 99–110. (in Russian)
88. Fokin A.D. Dynamic characteristics of the humus profile of podzolic soil, *Izvestiya of Timiryazev Agricultural Academy*, 1975, Iss. 4, p. 80–88. (in Russian)
89. Fokin A.D. *Participation of various compounds of plant residues in the formation and renewal of soil humic substances*. In book: Problems of Soil Science. Moscow: Nauka, 1978, p. 60–65. (in Russian)
90. Kholodov V.A., Konstantinov A.I., Kudryavtsev A.V., Perminova I.V. Structure of humic acids in zonal soils according to ¹³C NMR spectroscopy data, *Pochvovedenie*, 2011, No. 9, p. 1064–1073. (in Russian)
91. Kholodov V.A., Yaroslavtseva N.V., Konstantinov A.I., Perminova I.V. Preparative yield and properties of humic acids in successive alkaline extractions, *Pochvovedenie*, 2015, No. 10, p. 1222–1231. (in Russian)
92. Kholodov V.A., Farkhodov Yu.R., Zherebker A.Ya., Yaroslavtseva N.V. Evaluation of the possibility of using analytical two-stage pyrolysis with chromato-mass spectrometry for the study of humic substances in situ, *Dokuchaev Soil Bulletin*, 2018, No. 94, p. 3–18. DOI: 10.19047/0136-1694-2018-94-3-18. (in Russian)
93. Chukov S.N. *Structural and functional parameters of soil organic matter under anthropogenic impact*. St. Petersburg: St. Petersburg State University, 2001, 217 p. (in Russian)
94. Chukov S.N., Lodygin E.D., Abakumov E.V. Application of ¹³C NMR spectroscopy to the study of soil organic, *Pochvovedenie*, 2018, No. 8, p. 952–964. DOI: 10.1134/S0032180X18080026 (in Russian)

95. Shamshin A.A., Ryzhova I.M. Dependence of the humus state of high-mountain soils on climate, *Bulletin of Moscow State University. Ser. 17. Soil Science*, 2000, No. 1, p. 18–25. (in Russian)
96. Shevtsova L.K., Chernikov V.A., Belichenko M.V., Rukhovich O.V., Ivanova O.I. Thermal characterization and application of pyrolytic mass spectrometry to study changes in the properties and structure of soil humic acids under the influence of fertilizers. *Message 2, Agrokhimia*, 2020, No. 11, p. 3–13. DOI: 10.31857/S0002188120110095 (in Russian)
97. Shinkarev A.A., Gnevashov S.G. The chemical structure of humic substances soils, *Pochvovedenie*, 2001, No. 9, p. 1074–1082. (in Russian)
98. Shirshova L.T., Gilichinskiy D.A., Ostroumova N.V., Ermolaev A.M. Application of optical spectroscopy methods for the study of humic substances in frozen strata, *Earth's Cryosphere*, 2013, Vol. 17, No. 4, p. 94–104. (in Russian)
99. Shirshova L.T., Khomutova T.E., Ermolaev A.M. Study of soil humic substances by fluorescence spectroscopy, *Agrokhimia*, 2004, No. 4, p. 78–85. (in Russian)
100. Shmuk A.A. On the question of the chemical nature of soil organic matter, *Bulletin of a soil scientist*, 1930, No. 5–7, p. 35–80. (in Russian)
101. Shmuk A.A. *Studies in biological and agronomic chemistry*. Moscow: Pishchepromizdat, 1951, Vol. 2, p. 271–309. (in Russian)
102. Ashby W. *General systems theory as a new scientific discipline*. Studies in General Systems Theory: Sat. translations. Moscow: Progress, 1969, p. 125–142. (in Russian)
103. Abakumov E., Lodygin E., Tomashunas V. ¹³C NMR and ESR characterization of humic substances isolated from soils of two Siberian Arctic Islands, *International Journal of Ecology*, 2015, Vol. 2015, Article ID 390591, p. 1–7.
104. Albers C.N., Banta G.T., Jacobsen O.S., Hansen P.E. Characterization and structural modelling of humic substances in field soil displaying significant differences from previously proposed structures, *European Journal of Soil Science*, 2008, Vol. 59, p. 693–705. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2008.01036.x>
105. Baalousha M., Motelica-Heino M., Galaup S., Le Coustumer P. Supramolecular structure of humic acids by TEM with improved sample preparation and staining, *Microscopy Research Technique*, 2005, Vol. 66, p. 299–306. DOI: <https://doi.org/10.1002/jemt.20173>
106. Baigorri R., Fuentes M., Gonzfilez-Gaitano G., Garcia-Mina J.M. Simultaneous presence of diverse molecular patterns in humic substances in solution, *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, Vol. 111, p. 10577–10582. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0738154>
107. Baveye Ph.C., Wander M. The (bio)chemistry of soil humus and humic substances: why is the “New view” still considered novel after more than 80 years? *Frontiers in Environmental Science*, 2019, Vol. 7, p. 27. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00027>
108. Burdon J. Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? *Soil Science*, 2001, Vol. 166, p. 752–769. DOI: [10.1097/00010694-200111000-00004](https://doi.org/10.1097/00010694-200111000-00004)
109. Calderoni G., Schnitzer M. Effect of age on the Chemical structure of Paleosol Humic Acids and Fulvic Acids, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, Vol. 48, p. 2045–2051. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90385-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90385-5)
110. de Melo B.A.G., Motta F.L., Santana M.H.A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments (review), *Materials Science and Engineering: C*, 2016, Vol. 62, p. 967–974. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001>
111. Dell'Agnola G., Ferrari G. Effect of Humic acids on anion Uptake by excised Barley roots, *Proceedings of the International Symposium Humus et Planta V. Prague*, 1971, p. 567–570.
112. Dergacheva M. *Humic acids of soils of different age and genesis*, 10th International Meeting of the International Substances Society, Toulouse (France), 2000. p. 267–270.
113. Dergacheva M.I. Ecological Functions of Soil Humus, *Eurasian Soil Science*, 2001, Vol. 34, Suppl. 1, p. S100–S105.
114. Dou S., Shan J., Song X., Cao R., Wu M., Li Ch., Guan S. Are humic substances soil microbial residues or unique synthesized compounds? A perspective on their distinctiveness, *Pedosphere*, 2020, Vol. 30(2), p. 159–167.
115. Durek M., Labaz B., Kabala C. Comparison of sequential extraction techniques and fractional composition of humic substances in chernozems and phaeozems of Poland – a review, *Soil Science Annual*, 2021, Vol. 72(1)132235, p. 1–11. DOI: <https://doi.org/10.37501/soilsa/132235>
116. Felbeck G. T. Structural hypotheses of soil humic acids, *Soil Science*, 1971, Vol. III, No. 1, p. 42–48.
117. Flaig W. Chemische Untersuchungen an Humusstoffen, *Zeitschrift für Chemie*, 1964, Bd. 4, No. 7, p. 253–265.
118. Flaig W. Organic compounds in soil, *Soil Science*, 1971, Vol. 111, No. 1, p. 19–33.
119. Flaig W., Beutelspacher H., Rietz E. Chemical composition and physical properties of humic substances, *Soil Components*, Vol. 1, N.Y.: Springer-Verlag, 1975, p. 1–211.
120. Forsyth W.G.C. Studies on the more soluble complexes of soil organic matter, *Biochemical Journal*, 1947, Vol. 41, No. 2, p. 176–181.

121. Gautam R.K., Navaratna D., Muthukumar S., Singh A., More I.N. *Humic Substances: Its Toxicology, Chemistry and Biology Associated with Soil, Plants and Environment*. In book: Humic substances. Ed. by A. Makan, 2021, Ch. 6, p. 97–107. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.98518>
122. Gerke J. Concepts and misconceptions of humic substances as the stable part of soil organic matter: A review, *Agronomy*, 2018, Vol. 8(5), p. 76. DOI: <https://doi.org/10.3390/agronomy8050076>
123. Glaser B., Haumeier L., Guggenberger G., Zech W. The Terra preta phenomenon: A model for sustainable agriculture in the humid tropics, *Naturwissenschaften*, 2001, Vol. 88, p. 37–41.
124. Hayes M.H.B., Swift R.S. An appreciation of the contribution of Frank Stevenson to the advancement of studies of soil organic matter and humic substances, *Journal of Soils and Sediments*, 2018, Vol. 18 (4), p. 1212–1231. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1636-6>
125. Hayes M.H.B., Swift R.S. Vindication of humic substances as a key component of organic matter in soil and water, *Advances in Agronomy*, 2020, Vol. 163, p. 1–37. DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2020.05.001>
126. Hoppe-Seyler F. Über Huminsubstanzen, ihre Entstehung und ihre Eigenschaften, *Ztschr. Physiol. Chem.*, 1889, No. 13, p. 66–121.
127. Hsu P.-H., Hatcher P. Covalent coupling of peptides to humic acids: Structural effects investigated using 2D NMR spectroscopy, *Organic Geochemistry*, 2005, No. 12, p. 1694–1704.
128. Kelleher B.P., Simpson A.J. Humic substances in soils: are they really chemically distinct? *Environmental Science & Technology*, 2006, Vol. 40, p. 4605–4611.
129. Kleber M. The contentious nature of soil organic matter, *Nature*, 2015, Vol. 528, p. 60–68. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature16069>
130. Kleber M., Lehmann J. Humic substances extracted by alkali are invalid proxies for the dynamics and functions of organic matter in terrestrial and aquatic ecosystems, *Journal of Environmental Quality*, 2019, Vol. 48, p. 207–216. DOI: [10.2134/jeq2019.01.0036](https://doi.org/10.2134/jeq2019.01.0036)
131. Kleinhempel D. Molecular structures of the humic substances, *Albrecht-Traer-Archiv*, 1970, Vol. 14, No. 1, p. 3–10.
132. Kögel-Knabner I., Guggenberger G., Kleber M., Kandeler E., Kalbitz K., Scheu S., Eusterhues K., Leinweber P. Organo-mineral associations in temperate soils: Integrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2008, Vol. 171, p. 61–82. DOI: <https://doi.org/10.1002/jpln.200700048>
133. Kononova M.M. *Soil Organic Matter; Its Nature, Its Role in Soil Formation and in Soil Fertility*. Pergamon Press Ltd., Oxford, NY., 1966, 544 p.
134. Lehmann J., Kleber M. The contentious nature of soil organic matter, *Nature*, 2015, Vol. 528, p. 60–68. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature16069>
135. 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: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128428>
136. Martin R.P., Schneller J.M., Stahl J.C., Dirheimer G. Import of nuclear deoxyribonucleic acid coded lysine-accepting transfer ribonucleic acid (anticodon C-U-U) into yeast mitochondria, *American Chemical Society*, 1979, Vol. 21, p. 4600–4605.
137. Murphy B.W. *Soil organic matter and soil function – review of literature and underlying data*. Department of the Environment, Canberra, Australia, 2014, 155 p.
138. Nebbioso A., Piccolo A. Basis of a humeomics science: chemical fractionation and molecular characterization of humic biosuprastructures, *Biomacromolecules*, 2011, Vol. 12, No. 4, p. 1187–1199. DOI: <https://doi.org/10.1021/bm101488e>
139. Nuzzo A., Piccolo A. Oxidative and photo-oxidative polymerization of humic suprastructures by heterogeneous biomimetic catalysis, *Biomacromolecules*, 2013, Vol. 14, No. 5, p. 1645–1652. DOI: <https://doi.org/10.1021/bm400300m>
140. Oden S. Zur Kenntnis der Humussaure des Sphagnumtorfes. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Ztschr. Chem. Indust. Kolloid.*, 1912, No. 10, p. 320–321.
141. Oden S. *Die Huminsauren*. Kolloidchem. Beihefte, 1919, Bd. 11, p. 3–9.
142. Olk D.C., Bloom P.R., Perdue E.M., McKnight D.M., Chen Y., Fahrenhorst A., Senesi N. Environmental and agricultural relevance of humic fractions extracted by alkali from soils and natural waters, *Journal of Environmental Quality*, 2019, Vol. 48, p. 217–232. DOI: [10.2134/jeq2019.02.0041](https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0041)
143. Orlov D.S., Sadovnikova L.K. *Soil Organic Matter and Protective Functions of Humic Substances in the Biosphere*. In book: Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice. Eds: Perminova I.V., Hatfield K., Hertkorn N. NATO Science Series IV: Earth and Environmental Sciences: SPRINGER, 2005, 53, p. 37–52.
144. Perminova I.V., Frimmel F.H., Kudryavtsev A.V., Kulikova N.A., Abbt-Braun G., Hesse S. Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation, *Environmental Science & Technology*, 2003, Vol. 37, No. 11, p. 2477–2485. DOI: <https://doi.org/10.1021/es0258069>
145. Pauli F.W. *Soil Fertility: a biodynamical approach*. London: Hilger, 1967, 240 p.
146. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances, *Soil Science*, 2001, Vol. 166, Iss. 11, p. 810–832.

147. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil sciences, *Advances in Agronomy*, 2002, Vol. 75, p. 57–134. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(02\)75003-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(02)75003-7)
148. Piccolo A. In memoriam Prof. F.J. Stevenson and the Question of humic substances in soil, *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 2016. Vol. 3 (23). P. 1–3. DOI: <https://doi.org/10.1186/s40538-016-0076-2>
149. Piccolo A., Spaccini R., Savy D., Drosos M., Cozzolino V. *The Soil Humeome: Chemical Structure, Functions and Technological Perspective*. In book: Sustainable Agrochemistry, 2019, p. 183–222.
150. Preston C.M. Carbon-13 solid-state NMR of soil organic matter – Using the technique effectively, *Canadian Journal of Soil Science*, 2001, Vol. 81(3), p. 255–270. DOI: <https://doi.org/10.4141/S00-074>
151. Schaeffer A., Nannipieri P., Kästner M., Schmidt B., Botterweck J. From humic substances to soil organic matter – microbial contributions. In honour of Konrad Haider and James P. Martin for their outstanding research contribution to soil science, *Journal of Soils and Sediments* 2015, Vol. 15 (9), p. 1865–1881. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1177-4>
152. Schaumann G.E. Soilorganic matter beyond molecular structure. Part 1: Macromolecular and supramolecular characteristics, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2006, Vol. 169, p. 145–156. DOI: <https://doi.org/10.1002/jpln.200521785>
153. Schmidt M.W.I., Torn M.S., Abiven S., Dittmar T., Guggenberger G., Janssens I.A., Kleber M. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property, *Nature*, 2011, Vol. 478, p. 49–56.
154. Schnitzer M. Humic Substances: Chemistry and Reactions, *Developments in Soil Science*, 1978⁶, Vol. 8, p. 1–64.
155. Schnitzer M. Soil organic matter: The next 75 years, *Soil Science*, 1991, Vol. 151, p. 41–58.
156. Schnitzer M., Khan S.U. *Humic Substances in the Environment*. N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 1972, 327 p.
157. Schulten H.R. A chemical structure for humic acid. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and pyrolysis-soft ionization mass spectrometry evidence. In book: Humic substances in the global environment and implications on human health / Senesi N., Miano T.M. (eds). Amsterdam: Elsevier Science, 1994, p. 43–56.
158. Schulten H.R. The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1995, Vol. 351, p. 62–73. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00324293>
159. Shulten H. R., Schnitzer M. Chemical model structures for soil organic matter and soils, *Soil Science*, 1997, Vol. 162, No. 2, p. 115–130.
160. Schulten H.R., Schnitzer M. The chemistry of soil organic nitrogen: a review, *Biology and Fertility of Soils*, 1998, No. 26, p. 1–15. DOI: <https://doi.org/10.1007/s003740050335>
161. Schulten R., Leinweber P. Characterization of humic and soil particles by analytical pyrolysis and computer modeling, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1996, Vol. 38, Iss. 1–2, p. 1–53. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(96\)00954-0](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(96)00954-0)
162. Schulten H.-R., Leinweber P. New insights into organic-mineral particles: composition, properties and models of molecular structure, *Biology and Fertility of Soils*, 2000, Vol. 30, p. 399–432. DOI: <https://doi.org/10.1007/s003740050020>
163. Schumacher M., Christ I., Scheinos A., Jacobsen C., Kretzschmar R. Chemical Heterogeneity of Organic Soil Colloids Investigated by Scanning Transmission X-ray Microscopy and C-1s NEXAFS Microspectroscopy, *Environmental Science & Technology*, 2005, Vol. 39, No. 23, p. 9094–9100. DOI: <https://doi.org/10.1021/es050099f>
164. Schaumann G. Soil organic matter beyond molecular structure. Part I: Macromolecular and supramolecular characteristics, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2006, Vol. 169 (2), p. 145–156. DOI: <https://doi.org/10.1002/jpln.200521785>
165. Sirucek D., Kalina M., Klučáková M. Study of supramolecular structure of humic acids / Conference Proceedings, 30th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2021). Sep. 2021, *European Association of Geoscientists & Engineers*, 2021, Vol. 2021, p. 1–2. DOI: <https://doi.org/10.3997/2214-4609.202134364>
166. Šmejkalová D., Piccolo A. Aggregation and Disaggregation of Humic Supramolecular Assemblies by NMR Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY-NMR), *Environmental Science & Technology*, 2008, Vol. 42, No. 3, p. 699–706. DOI: <https://doi.org/10.1021/es071828p>
167. Sprengel C. Ueber Pflanzenhumus, Humussaure und humussaure Salze, *Archiv für die Gesamte Naturlehre*, 1826, Vol. 8, p. 145–220.
168. Sprengel C. *Die Bodenkunde oder die Lehre vom Boden: Analyse von 170 chemisch untersuchten Bodenarten aus Deutschland, Belgien, England, Frankreich, der Schweiz, Ungarn, Russland, Schweden, Ostindien, Westindien*. Leipzig, 1837, 576 p.
169. Stevenson F.J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. New York: John Wiley & Sons, 1982, 443 p.
170. Stevenson F.J. *Humus chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. 2nd ed. New York; Chichester: John Wiley, 1994, 496 p.
171. Shiroya R., Kumada K. Combination reaction between humic acid and calcium ions, *Soil Science and Plant Nutrition*, 1976, Vol. 22 (3), p. 345–349.

172. Sutton R., Sposito G. Molecular structure in humic substances: The new view, *Environmental Science & Technology*, 2005, Vol. 39, p. 9009–9015. DOI: <https://doi.org/10.1021/es050778q>
173. Swift R.S. *Organic matter characterization*. Methods of soil analysis. P. 3. Chemical methods. Book Series: SSSA, Madison, WI, 1996, p. 1011–1069. DOI: <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c35>
174. Swift R.S., Posner A.M. Autoxidation of humic acid under alkaline conditions, *Journal of Soil Science*, 1972, Vol. 23 (4), p. 381–393. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1972.tb01669.x>
175. Ukalska-Jaruga A., Bejger R., Debaene G., Smreczak B. Characterization of Soil Organic Matter Individual Fractions (Fulvic Acids, Humic Acids, and Humins) by Spectroscopic and Electrochemical Techniques in Agricultural Soils, *Agronomy*, 2021, Vol. 11 (6), p. 1–17. DOI: <https://doi.org/10.3390/agronomy11061067>
176. Visser S.A. A Physico-Chemical Study of the Properties of Humic Acids and their changes during Humification, *Journal of Soil Science*, 1964, Vol. 15, p. 202–210. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1964.tb02219.x>
177. Wells M.J.M. Supramolecular answers to the organic matter controversy, *Journal of Environmental Quality*, 2019, Vol. 48, p. 1644–1651. DOI: <https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0089>
178. Wershaw R.L. Model for humus in soils and sediments, *Environmental Science & Technology*, 1993, Vol. 27 (5), p. 814–816. DOI: <https://doi.org/10.1021/es00042a603>
179. Wershaw R.L. *Evaluation of conceptual models of natural organic matter (humus) from a consideration of the chemical and biochemical processes of humification*. Scientific Investigations Report 2004-5121, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 2004, 44 p.

Received 21 February 2022

Accepted 23 February 2022

Published 02 March 2022

About the author:

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 Science (Novosibirsk, Russia); mid555@yandex.ru; dergacheva@issa-siberia.ru

The author read and approved the final manuscript



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