

Бажина Н.Л.¹, Ондар Е.Э.², Дерябина Ю.М.³

¹Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, Новосибирск

²Тувинский государственный университет, Кызыл

³Новосибирский Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

E-mail: natasha-bazhina@mail.ru

СПЕЦИФИКА ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА В ВИДИМОЙ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ПОЧВ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ТЕРРИТОРИИ ТУВЫ

Показана специфика поглощения света в видимой и ультрафиолетовой области спектра гуминовыми кислотами почв разных ландшафтных условий западной части Тувы.

Ключевые слова: почвы, гуминовые кислоты, электронные спектры поглощения, оптическая плотность, западные районы Тувы, условия формирования

Хорошо известно, что поглощение света гуминовыми кислотами (UR) в видимой и ультрафиолетовой области, несмотря на монотонность абриса их спектра, обладает специфичностью для почв разных условий формирования. Это проявляется в наклоне спектральной кривой по отношению к оси абсцисс, а также в величинах оптических плотностей при конкретных длинах волн, в вычисляемых на их основе величинах коэффициентов цветности [1], коэффициентов экстинкции [2]–[4] или коэффициентов Залфелда [5].

Интерес исследователей к характеристике гумусовых веществ через специфические особенности их электронных спектров, получивший наиболее широкое распространение после выхода в начале 50-х годов прошлого века работ М.М. Кононовой и Н.П. Бельчиковой [2], [6], и в это же десятилетие других авторов [1], [7], [8], до сих пор не потерял актуальность. Это обусловлено тем, что решение широкого круга задач экологической направленности (таких, например, как состояние почв, мониторинг, оценка происходящих в них трансформационных процессов и т.п.), нуждается в быстрых, малозатратных, наглядных и удобных для получения, сравнения и интерпретации приемах, одним из которых и может быть оценка электронных спектров поглощения гумусовых веществ.

При оценке состояния гумусовых веществ, различий в сложности их макромолекул, зависимости от условий формирования, а также выявления влияний антропогенных воздействий с использованием электронных спектров поглощения света чаще всего применяются: коэффициент цветности по Е. Вельте – $E_4:E_6$ [1],

представляющий собой отношения оптических плотностей при длинах волн 465 и 650 нм, и коэффициенты экстинкции $E^{0,001\%C}$ или $E^{0,001гк}$, которые характеризуют оптические плотности раствора гуминовой кислоты для слоя 1 см, при концентрации ГК (или $C_{гк}$) – 0,001% при длине волны 465 нм [9]. Коэффициенты Залфелда [5], дающие представление о крутизне падения оптической плотности при увеличении длины волны, применяются редко.

Теоретические предпосылки интерпретации электронных спектров поглощения гуминовых кислот хорошо описаны [4], [9]

Принято считать, что по коэффициенту цветности – $E_{465}:E_{650}$ – можно проводить количественные сравнения степени ароматичности макромолекул ГК разных условий формирования, так как он отражает соотношение между ядерной (ароматической) и периферической (алифатической) частями гумусовых кислот [1], [7], [8] и поэтому чем больше доля первой, тем выше степень ароматичности этих кислот. Чем выше абсолютные величины коэффициента цветности, тем менее сложное строение имеют гуминовые кислоты [1], [4]. Величины $E_{465}:E_{650}$ закономерно изменяются в зональном ряду почв [6, 9], при антропогенной трансформации условий функционирования [10], [11] и во многих других случаях, связанных с влиянием на почвы каких-либо изменений природных и антропогенных факторов или отдельных их характеристик [12]–[15].

Коэффициенты экстинкции E при длине волны 465 нм и определенной концентрации гуминовой кислоты по массе или углероду ($E^{гк}$ или E^C) позволяют проводить сравнения ГК разных

экологических условий формирования и функционирования. Наиболее часто используется коэффициент $E^{0,001C}$, который в качестве обязательного введен Д.С. Орловым и О.Н. Бирюковой [16] в модифицированную систему показателей гумусного состояния почв. Этот коэффициент удобен в случае определения спектральных характеристик раствора в ходе изучения состава гумуса почв.

Коэффициент экстинкции $E^{0,001гк}$, как подчеркивает Д.С. Орлов [9, стр. 157–158], более объективен, характеризует вещество в целом и представляет собой «обобщенный показатель, который можно рассматривать как условный коэффициент поглощения, вычисленный по отношению к условной единице молекулярной массы». Наименьшие значения этих коэффициентов имеют гуминовые кислоты с большей молекулярной массой.

В абсолютном числе случаев электронные спектры гуминовых кислот имеют пологий монотонный абрис и в них не выявляются характеристические пики. В целом их анализ проводится по распределению интенсивностей по длинам волн и абсолютным значениям интенсивностей светопоглощения. Само сравнение абрисов спектров дает возможность выявить различия в ГК почв разных условий формирования. Хотя в большинстве случаев спектры имеют монотонный характер, все же нередко они бывают осложнены наличием максимумов при определенных длинах волн.

Таким образом, использование различных коэффициентов, отражающих специфичность строения ГК почв в количественных показателях, делает незаменимой эту их характеристику при решении широкого круга задач экологической направленности.

Учитывая очень слабую изученность гуминовых кислот почв Тувы – одного из своеобразных по сочетанию экологических условий регионов [17], представляется, что обсуждаемые в настоящей статье материалы по характеристикам оптических свойств гуминовых кислот могут лечь в основу мониторинга почв и природной среды этой территории. Кроме того, показатели оптических свойств ГК (которые, с одной стороны, имеют неодинаковые пределы варьирования в почвах разных экологических условий формирования и являются специфичными для почв разных типов, а с другой – хорошую сохран-

ность в диагенезе [18]) могут использоваться в качестве рецентной основы при диагностике и реконструкции палеоприродной среды.

Объекты и методы исследования

Западная часть Тувы, где расположены объекты наших исследований – почвы разных условий формирования и функционирования, из которых выделялись гуминовые кислоты – представляет собой территорию, лежащую в пределах 49° – 51° с.ш. и 88° – 92° в.д. Она с севера ограничивается широтной горной дугой Западного Саяна, с юга – хребтом Танну-Ола. Эти хребты на западе территории замыкаются Шапшальским хребтом. На юго-западе здесь расположен хребет Цаган-Шибету, за которым находится самый крупный высокогорный массив Тувы – Монгун-Тайга, где наивысшая точка достигает 3976 м. Этот горный массив характеризуется альпийскими формами рельефа и в наиболее высоких его частях отличается наличием современного оледенения.

Описанная территория – западная часть Тувы – в ее разных частях различается по условиям климата и другим факторам почвообразования [19].

В настоящей работе рассматриваются спектральные характеристики гуминовых кислот почв, приуроченных к разным условиям формирования, для чего были выделены ключевые участки с наибольшим распространением того или иного типа почв.

Первый из ключевых участков – Монгун-Тайгинский – соответствует одному из кластерных площадей заповедника Убсу-Нур. На его территории преобладают горно-тундровые почвы.

Кара-Хольский ключевой участок выделен в восточных отрогах Шапшальского хребта в юго-западной части Алашского нагорья. Его площадь включает территорию в центре с озером Кара-Холь, которое имеет протяженность с севера на юг около 12 км, а ширину 2–2,5 км. Здесь широко распространены горно-каштановые почвы, особенно на склонах южной экспозиции или в нижних позициях геоморфологического профиля любой экспозиции.

Третий ключевой участок – Хондергей – расположен на северном отроге хребта Западного Танну-Ола, где изучены горно-каштановые почвы, сформировавшиеся под луговой растительностью.

Выбранные для исследований районы западной части Тувы в целом характеризуются резко континентальным климатом, большими амплитудами годовых и суточных температур, продолжительной холодной зимой и коротким летом [19]. При этом все они различаются по климатическим условиям в связи с их расположением на территории рассматриваемой части Тувы.

Монгун-Тайгинский ключевой участок отличается наиболее суровым климатом: среднегодовая температура составляет $-4...-6^{\circ}\text{C}$, количество дней с $t > 10^{\circ}\text{C}$ не превышает 75, сумма активных температур не достигает 800° ; теплый период длится не более четырех месяцев, снег оттаивает только в начале – середине июля, а уже в конце августа – начале сентября вновь начинается образование сезонного снежного покрова. Невысокое испарение обуславливает обилие влаги в почвах и сильную заболоченность пояса высокогорья [19], [20].

Для Кара-Хольского ключевого участка характерна холодная малоснежная зима, относительно теплое лето, большой перепад температур (от -31°C в январе до $+18,3^{\circ}\text{C}$ – в июле), отрицательная среднегодовая температура воздуха ($-3...-4^{\circ}\text{C}$), а также в среднем невысокое годовое количество осадков (около 220 мм), которое в отдельные периоды может достигать 300–358 мм [20]. Периоды с положительными температурами здесь длиннее, а коэффициент увлажнения меньше.

Почвы ключевого участка Хондергей формируются в условиях относительно более мягкого континентального климатического режима, который отличается меньшими сезонными и суточными колебаниями температуры воздуха, менее высокими отрицательными значениями среднегодовой температуры ($-2...-3^{\circ}\text{C}$), более высоким (на 50–70 мм) количеством осадков, и коротким безморозным периодом, который составляет около 110 дней [19].

На этих ключевых участках из разрезов отбирались почвенные образцы сплошной колонкой каждые 5–10 см с учетом визуальных границ.

Препараты гуминовых кислот выделялись из почв общепринятым методом [21]. Жесткой очистки от минеральных компонентов с использованием 6н HCl и смеси $\text{HCl} + \text{HF}$ не проводилось, поскольку жесткая очистка препаратов от

зольных элементов изменяет параметры гуминовых кислот [22]. Строго выдерживалась идентичность всех процедур при отборе образцов, их подготовке к анализам, выделении гуминовых кислот и съемке спектров. Электронные спектры гуминовых кислот снимались на спектрофотометре Cary-60 UV VIS. Расчет коэффициентов экстинкции проводился при $\lambda 465 \text{ нм}$, толщине слоя $l = 1 \text{ см}$ и концентрации беззольной ГК 0,001%.

Результаты и их обсуждение

В целом, электронные спектры поглощения гуминовых кислот почв западной части Тувы имеют вид пологих кривых, убывающих с длиной волны, характеризующихся монотонностью (рис. 1), что является типичным для этих природных веществ [4]. Различие спектров ГК, сформированных в разных условиях природной среды, проявляется в основном только в наклоне кривых по отношению к оси абсцисс и рассчитанных на их основе величинах коэффициентов оптической плотности. На рис. 1 в качестве примера приведены спектры гуминовых кислот наиболее распространенных на изучаемой территории горно-тундровых почв, сформированных на разных частях геоморфологического профиля и горнокаштановых почв, сформированных под сухостепной и луговой растительностью, которые демонстрируют, что все они имеют монотонный характер и различаются только углом наклона по отношению к оси абсцисс.

Расчет коэффициентов цветности и оптических плотностей дали возможность более четко выявить специфику гуминовых кислот разных условий формирования (табл. 1).

Коэффициент цветности гуминовых кислот горно-тундровых почв (ключевой участок Монгун-Тайга) колеблется в пределах 5,34–8,62, среднестатистические величины этого коэффициента составляют $6,84 \pm 0,98$. Сравнение, выделенных гуминовых кислот из почв, приуроченных к разным частям геоморфологического профиля, показало, что наименее высокие значения этого коэффициента ($5,78 \pm 0,54$) присущи ГК почв участков мохово-кустарничковой тундры, формирующихся в верхней части геоморфологического профиля, наиболее высокие ($7,72 \pm 0,66$) – ГК почв склонов (табл. 1), что указывает на повышенное количество боковых ра-

дикалов в макромолекулах гуминовой кислоты последних почв.

Что касается коэффициента оптической плотности беззольных ГК горно-тундровых почв ключевого участка Монгун-Тайга, то он близок по величине в абсолютном большинстве случаев и составляет в среднем $0,030 \pm 0,005$. что сопоставимо с данными, приводимыми для тундровых почв Д.С. Орловым [9]. Представленное выше сочетание разных коэффициентов, отражающих сложность строения макромолекул ГК горно-тундровых почв, позволяет констатировать, что все они имеют слабо разви-

тую так называемую ядерную часть, которая во всех тундровых объектах близка. В то же время, соотношение ядерной и периферической частей в гуминовых кислотах тундровых почв неоднородно и, скорее всего, зависит от увлажненности местоположения объекта. Хотя необходимо подчеркнуть, что периферическая часть преобладает в макромолекулах ГК горно-тундровых почв во всех случаях

. Показатели коэффициента цветности $E_{465}:E_{650}$ для горно-тундровых почв указывают, что молекулы гуминовых кислот являются относительно молодыми. Это связано с суровыми

Таблица 1. Оптические свойства гуминовых кислот почв западной части Тувы

Разрез	Глубина, см	$E_{465}:E_{650}$ 0,001% ГК E _{465 нм, 1 см}	$E_{465}:E_{650}$	№	Глубина, см	$E_{465}:E_{650}$ 0,001% ГК E _{465 нм, 1 см}	$E_{465}:E_{650}$	
Ключевой участок Монгун-Тайга				Ключевой участок Кара-Холь				
<i>Горно-тундровые почвы, верхняя часть геоморфологического профиля</i>				<i>Горно-каштановые почвы под сухостепной растительностью</i>				
1	0-2	0,032	6,00	191	0-2	0,068	3,81	
	2-6	0,029	5,34		2-8	0,092	2,50	
2	0-2	0,025	6,14	186	2-6	0,082	3,80	
	2-6	0,028	6,44		6-11	0,101	3,52	
3	0-5	0,034	4,98	Среднее (n=4)		0,086±0,012	3,41±0,54	
Среднее (n=5)		0,030±0,003	5,78±0,54	<i>Горно-каштановые почвы под луговой растительностью</i>				
<i>Горно-тундровые почвы, средняя часть геоморфологического профиля</i>								
4	0-2	0,031	6,40	171	0-3	0,080	4,13	
	2-6	0,043	7,06		3-5	0,065	3,97	
	6-10	0,023	8,25		5-8	0,075	4,15	
					8-18	0,075	4,23	
5	0-2	0,033	7,19	176	18-28	0,087	4,45	
	2-6	0,032	7,19		28-32	0,064	3,96	
	6-10	0,023	7,89		0-6	0,054	4,60	
7	0-5	0,030	8,62	181	6-12	0,046	4,89	
	5-10	0,030	7,72		0-2	0,035	5,72	
	10-17	0,035	7,95		2-7	0,054	5,03	
Среднее (n=9)		0,030±0,004	7,72±0,66	Среднее (n=10)		0,064±0,015	4,51±0,53	
<i>Горно-тундровая почва, нижняя часть (пологий склон) геоморфологического профиля</i>				Ключевой участок Хондергей <i>Горно-каштановые почвы, сформированные под луговой растительностью</i>				
9	0-5	0,030	6,80	78	5-12	0,072	4,03	
	5-10	0,029	7,08		12-18	0,061	3,80	
	10-15	0,029	5,76	79	5-15	0,034	5,06	
	15-20	0,029	6,30	80	0-6	0,089	3,81	
						6-12	0,065	4,03
Среднее (n=4)		0,029±0,0004	6,48±0,50	Среднее (n=5)		0,064±0,017	4,15±0,46	
Среднее для горно-тундровых почв (n=18)		0,030±0,005	6,84±0,98	Среднее для горно-каштановых почв (n=19)		0,068±0,017	4,18±0,67	

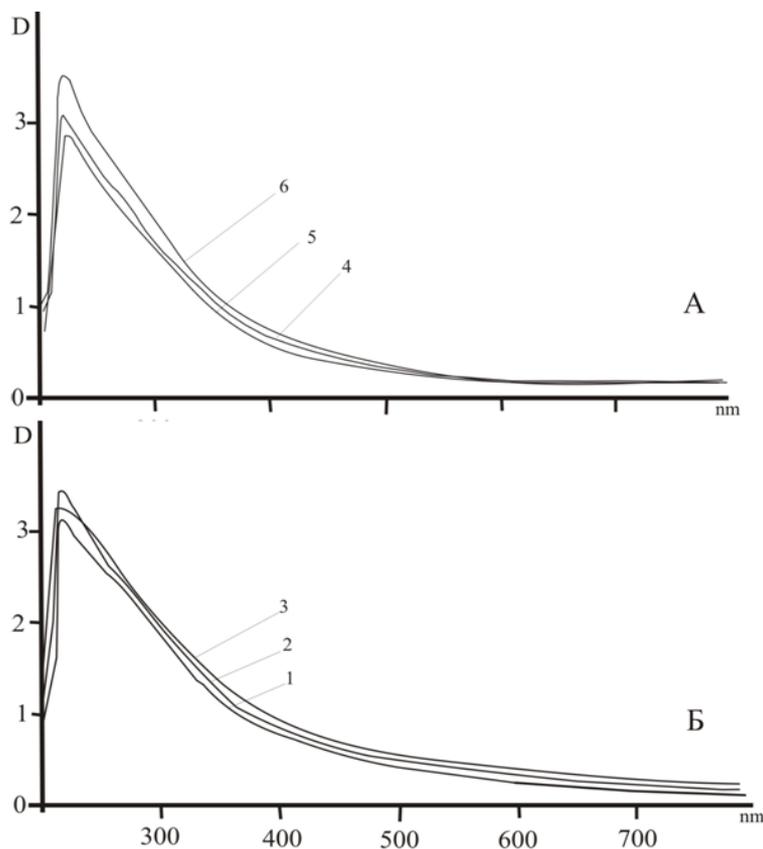
климатическими условиями, в которых процесс гумификации протекает с формированием гуминовых кислот, близких по структурным особенностям к фульвокислотам [9].

Горно-каштановые почвы на ключевом участке Кара-Холь отличаются существенно более низкими коэффициентами цветности и повышенными величинами коэффициента экстинкции (в среднем для всех объектов $4,18 \pm 0,67$ и $0,068 \pm 0,017$ соответственно). Изученные почвы составляют две группы: сформированные в относительно более ксероморфных условиях под сухостепной растительностью и сформированные в относительно более мезоморфных условиях под луговой растительностью (см. табл. 1). Гуминовые кислоты этих двух групп почв имеют неоднозначные характеристики, как коэффициентов оптической плотности, так и коэффициентов экстинкции. В случае влияния на формирование гуминовых кислот сухостепной растительности, они отличаются низкими величинами коэффициента цветности (в среднем $3,41 \pm 0,54$), по абсолютным значениям сопоставимыми с таковыми черноземных почв, показатели для которых приведены Д.С. Орловым [4]. Вполне закономерно связаны с ними коэффициенты экстинкции, которые здесь имеют самые высокие значения, изменяясь в пределах $0,068-0,101$. В среднем коэффициент экстинкции для всех почв ксероморфных условий формирования равен $0,086 \pm 0,012$ (см. табл. 1).

Почвы, формирующиеся под луговой растительностью на этом ключевом участке, имеют более высокие, чем в предыдущем случае, величины коэффициентов $E_{465}:E_{650}$. Средние величины достигают $4,51 \pm 0,53$. Близкие к нему значения этого коэффициента имеют гуминовые кислоты из горно-каштановых почв ключевого участка Хондергей (см. табл. 1). Аналогичные закономерности, свя-

занные с различиями коэффициента экстинкции гуминовых кислот горно-каштановых почв, сформированных под разными типами растительного покрова, позволяют отметить, что абсолютные значения этого коэффициента существенно выше в почвах ксероморфных условий формирования ($0,086 \pm 0,012$) по сравнению с почвами под мезоморфной растительностью ($0,064 \pm 0,016$). Следует отметить, что на обоих ключевых участках среднестатистические величины коэффициентов экстинкции ГК близки.

Таким образом, анализ полученного массива данных, характеризующих резко различные по условиям образования почвы и их гуминовые кислоты, показал, что почвы, формирующиеся в близких биоклиматических условиях,



Обозначения: горно-тундровые почвы (1-3):
 1 – распространенные в верхней части геоморфологического профиля;
 2 – распространенные в средней части геоморфологического профиля;
 3 – распространенные в нижней части геоморфологического профиля;
 горно-каштановые почвы (4-6): 4 – на ключевом участке Кара-Холь под сухостепной растительностью; 5 – там же, под луговой растительностью; 6 – на ключевом участке Хондергей.

Рисунок 1. Электронные спектры гуминовых кислот почв разных условий формирования: А – горно-тундровые почвы; Б – горно-каштановые почвы

имеют почти одинаковые величины коэффициентов оптической плотности при длине волны 465 нм (при идентичных условиях съемки электронных спектров), но не однозначны величины коэффициентов цветности. Это позволяет

предполагать, что формирование ароматического ядра обусловлено в большей мере климатическими параметрами, а соотношение его с периферией – местными экологическими условиями: рельефом и растительностью.

8.04.2014

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: Грант 14-04-32354 мол_а

Список литературы:

1. Welte E. Zur Konzentrationsmessung von Huminsäuren. Z. Pflanzenernähr., Dung., Bodenkunde, 1956. – V. 74. – № 3.
2. Кононова М.М., Бельчикова Н.П. Опыт характеристики природы почвенных гуминовых кислот с помощью спектроскопии // ДАН СССР, 1950. – Т. 72. – № 1. – С. 125
3. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование. – Л., 1980. – 222 с.
4. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. – М.: Изд-во МГУ, 1974. – 333 с.
5. Salfeld J.C. Optical measurements on humus systems. Sympos. «umus et Planta, V», Prague, 1971. – 257 p.
6. Бельчикова Н.П. Некоторые закономерности содержания, состава гумуса и свойств гуминовых кислот в главнейших групп почв Союза ССР. – Труды Почв. ин-та им. В.В. Докучаева АН СССР, 1951. – Т. 38.
7. Scheffer F., Neuere Erkenntnisse in der Humusforschung. – Trans. V Internat. Congr. Soil Sci., Leopoldville, 1954. – V. I. – 208 p.
8. Kumada K. Absorption spectra of humic acids // Soil and Plant Food. – 1955. – № 1. – P. 17–19
9. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.
10. Методы исследований органического вещества почв. – М.: Россельхозакадемия – ГНУ ВНИПТИОУ, 2005. – 521 с.
11. Кудярова А.Ю. Изменения в структуре гуминовых кислот почвы при зафосфачивании // Экологическая химия. – 2012. – № 21 (2). – С. 86–97
12. Давлетова З.А., Яковлева Л.В. Сравнительный анализ гумусного состояния некоторых естественных и постагрогенных почв дельты Волги // Вестник Оренбургского государственного университета. – Оренбург, 2011. – № 12 (131). – С. 59–61
13. Жаринова Н.Ю., Ямских А.А. Гумусовые характеристики аллювиальных темногумусовых почв Красноярской лесостепи // Вестник Томского государственного университета. Биология. – Томск, 2011. – № 1(13). – С. 5–10
14. Комиссаров И.Д., Сартаков М.П. Сравнительная характеристика химической природы и молекулярного строения гуминовых кислот торфов Среднего Приобья // Аграрный вестник Урала. – Екатеринбург, 2012. – № 11(103). – С. 10–12
15. Горбов С.Н., Безуглова О.С. Свойства гуминовых кислот почв Урбанизированных территорий (на примере г. Ростова – Дону) // Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации. – 2013. – № 2 (10). – С. 89–103
16. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н. Система показателей гумусного состояния почв // Методы исследований органического вещества почв. М., Россельхозакадемия – ГНУ ВНИПТИОУ, 2005. – С. 6–17
17. 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. – Оренбург, 2013. – № 10. – С. 233–236
18. Дергачева М.И. Гумусовая память почв // Память почв: Почва как память биосферно_геосферно_антропоферных взаимодействий – М.: Изд_во ЛКИ, 2008. – С. 530–560.
19. Носин В.А. Почвы Тувы. – М.: Из_во АН СССР, – 1963. – 342 с
20. Ефимцев Н.А. Климатический очерк // Природные условия Тувинской автономной области. – М.: Изд-во АН СССР, 1957.
21. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. – М.: Изд_во МГУ, 1981. – 271 с.
22. Тихова В.Д., Фадеева В.П., Дергачева М.И. Использование кислотного гидролиза разного генезиса // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – Вып. 11. – С. 1841–1846

Сведения об авторах:

Бажина Наталья Леонидовна, аспирант Института Почвоведения и Агротехнологии СО РАН
630090 г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 8/2, телефон (383) 3639018,
e-mail: bzhina-natasha@mail.ru

Ондар Елена Эресоловна, доцент кафедры общей биологии Тувинского государственного
университета, кандидат биологических наук
667000 г. Кызыл, ул. Ленина, 36, телефон 8(39422) 24311, e-mail: elenondar@mail.ru

Дерябина Юлия Михайловна, ведущий инженер Новосибирского института органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090 г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9, телефон (383) 3306554,
e-mail: dyulik@mail.ru