

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

На правах рукописи



Бажина Наталья Леонидовна

ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ ПОЧВ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ТУВЫ

03.02.13 – Почвоведение

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Научный руководитель
доктор биологических наук, профессор
Дергачева Мария Ивановна

Новосибирск – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Подходы к изучению гуминовых кислот почв Тувы с позиций факторной экологии почв	9
Глава 2. Экологические условия формирования почв и гуминовых кислот в пределах западных районов Тувы	22
Глава 3. Объекты и методы исследования	40
3.1. Объекты исследования	40
3.2. Методы исследования	58
Глава 4. Элементный состав и спектральные характеристики гуминовых кислот почв западной части Тувы разных условий формирования	61
4.1. Элементный состав гуминовых кислот	62
4.2. Спектральные характеристики гуминовых кислот	77
4.2.1. Спектральные характеристики в УФ и видимой области спектра	77
4.2.2. Спектральный анализ гуминовых кислот в ИК области	90
4.2.3. Спектроскопия ^{13}C ЯМР	99
4.2.4. Флуоресцентная спектроскопия	103
Глава 5. Экологическая обусловленность состава, структуры и свойств гуминовых кислот основных почв западной части Тувы	111
Заключение	129
Список литературы	132

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Гуминовые кислоты выполняют ряд функций в экосистемах и биосфере, принимая участия во многих процессах на разных уровнях: от почв до экосистем и биосферы в целом. Так, они играют важную роль в цикле углерода, в формировании теплового баланса почв, в реализации связей между почвами и другими компонентами экосистем, являются регуляторами плодородия почв, осуществляют комплекс функций, направленных на обеспечение устойчивости экосистем и поддержания жизни на Земле, принимают участие в формировании памяти почв [Память почв..., 2008].

Сведения о составе, свойствах и структуре гуминовых кислот, о природных закономерностях их формирования и функционирования необходимы не только для решения разнообразных вопросов почвоведения, но и некоторых проблем других наук, таких как геология, инженерная геология, стратиграфия, геохимия, археология, и многих других. В настоящее время исследований, связанных с использованием гуминовых кислот для решения самых актуальных вопросов современности, становится все больше, однако они охватывают не весь круг проблем, стоящих перед наукой и обществом [Дергачева, 2012].

Среди таких проблем находится комплекс вопросов, относящихся к диагностике состояния современной и древней природной среды, реконструкции палеоклиматов и ретроспективных трендов их изменений с целью составления прогнозных сценариев их поведения. Последнее требуют наличия количественных характеристик, связанных с выявлением взаимосвязи между экологическими условиями формирования и свойствами гуминовых кислот на разных уровнях организации биосферы: глобальном, региональном и локальном. Однако, этот вопрос пока исчерпывающе не изучен, требует использования подходов с позиций одного их разделов

теоретического почвоведения, основы которого разработаны трудами В.Р. Волобуева и И.А. Соколова и названного Г.В. Добровольским и Е.Д. Никитиным факторной экологией почв. При этом территория Тувы, в силу своей природной уникальности, выступает удобным объектом для решения этих вопросов.

Западная часть Тувы является регионом, который очень интересен с точки зрения соотношения региональных и локальных закономерностей формирования почв, обуславливающих состав, структуру и свойства гуминовых кислот, поскольку спектр природных условий на её территории очень широк: от тундры до опустыненных степей. Кроме того, с точки зрения особенностей структуры и свойств гуминовых кислот этот регион практически не изучен.

Цель исследований: выявить разнообразие гуминовых кислот почв западной части Тувы по составу, свойствам и структурным особенностям и их связь с экологическими условиями формирования.

Задачи исследований: 1. Изучить элементный состав и спектральные характеристики гуминовых кислот почв западной части Тувы разных экологических условий формирования.

2. Выявить те структурные компоненты, которые являются наиболее сенсорными к окружающей обстановке, и те, которые отвечают за сохранение информации длительное время.

3. Установить диапазоны среднегодовых температур и влажности, при которых формируются гуминовые кислоты почв с определенными пределами соотношения элементов в их составе.

4. Дать общую характеристику гуминовых кислот почв разных условий формирования на территории западной части Тувы и выявить особенности их взаимосвязи с показателями природной обстановки в районах с аридным и гумидным климатом.

Научная новизна: Выявлено, что гуминовые кислоты почв западной части Тувы разных условий формирования имеют четкие поля распределения

в координатах элементного состава, в пределах территорий с гумидными и аридными условиями различаются количественными параметрами соотношения элементов, которые в рамках единых климатических рубежей варьируют незначительно.

Установлено, что специфичность гуминовых кислот почв западной части Тувы состоит в различающихся показателях состава и строения макромолекул ГК не только в почвах разных типов и подтипов, но и в иных абсолютных значениях Н:С для гуминовых кислот аналогичных условий формирования других регионов России.

Выявлено, что в условиях гумидного климата гуминовые кислоты почв, расположенных в пределах единых климатических рубежей, не имеют четких коррелятивных связей основных показателей их состава и свойств с экспозицией склона и позицией почв в геоморфологическом профиле.

Установлено, что соотношение Н:С, коэффициенты экстинкции и первый момент спектров флуоресценции гуминовых кислот почв, являющиеся климатогенно обусловленными показателями, в пределах единых климатических рубежей варьируют незначительно и могут служить индикаторами условий своего формирования. В то же время коэффициент цветности ($E_4:E_6$), отражающий соотношение ядра и периферической части в гуминовых кислотах, а также коэффициент α , отражающий соотношение интенсивностей флуоресценции в синей и красной областях, более сенсорны к изменениям природной среды, на локальном уровне варьируют в большей степени и могут использоваться как экспрессные приемы оценки поведения почв в меняющейся природной обстановке при мониторинге последней.

Показано, что первый момент (M_1) спектров флуоресценции гуминовых кислот тесно связан с величиной Н:С и коэффициентом экстинкции $E^{ГК}$, которые в совокупности могут служить в качестве источника информации об условиях почвообразования и их эволюции и могут использоваться как индикаторы состояния природной среды не только в пространстве, но и во времени.

Впервые для изученной территории Тувы установлены природные температурные и влажностные диапазоны формирования гуминовых кислот с определенными параметрами соотношения структурообразующих элементов (Н:С).

Теоретическая и практическая значимость. Полученные данные, характеризующие гуминовые кислоты почв западной части Тувы разных условий формирования, позволили пополнить банк данных по связям «гуминовая кислота – экологические условия образования» для территории Тувы с целью использования его при мониторинговых исследованиях, реконструкциях палеоприродной среды и оценке поведения почв и экосистем в меняющейся природной обстановке.

Материалы о составе, структуре и свойствах гуминовых кислот почв западной части Тувы и выводы диссертации могут применяться при решении широкого круга вопросов в почвоведении, палеопочвоведении, биологии, географии, сельском хозяйстве, медицине, а также в экологии и природопользовании, где необходимы сведения о гумусовых веществах и природной обусловленности их состава, структуры и свойств.

Они могут также использоваться при чтении курсов лекций по экологии и химии почв, а также в других курсах, где сведения о гуминовых кислотах разных условий формирования представляют интерес (почвоведение, палеопочвоведение, археология, палеогеография и др.).

Методология и методы исследования. В основе исследования лежит системный подход, принципы факторной экологии почв, а также сравнительно-географический и сравнительно-аналитический методы почвоведения.

Защищаемые положения:

1. Гуминовые кислоты почв западной части Тувы отличаются специфичностью, что проявляется в соотношении структурообразующих элементов и компонентов, а также оптических, флуоресцентных и других

свойств как внутри региона и по сравнению с аналогичными почвами других регионов России, так и в рамках единых климатических рубежей внутри гумидных и(или) аридных территорий.

2. В пределах единых биоклиматических рубежей в гумидных условиях соотношение структурообразующих элементов и ряд спектральных свойств гуминовых кислот не зависит от экспозиции склона, положения почв в геоморфологическом профиле и растительного сообщества.

Личный вклад: автором определена цель и задачи исследования, проведено полевое и лабораторное изучение почв, выделены препараты гуминовых кислот, которые изучены с помощью аналитических и инструментальных методов, интерпретированы материалы исследования, на основе которых сформулированы и обоснованы защищаемые положения, научная новизна и выводы работы.

Достоверность материалов и выводов определяется большим объемом материала, применением современных, аналитических и инструментальных приемов и методов исследования, а также использованием статистических методов обработки результатов.

Публикации и апробация работы: по теме диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 6 статей в рецензируемых журналах, входящих в «Перечень...» ВАК РФ. Материалы диссертации доложены: на III, IV, V и VI Международных научных молодежных школах по палеопочвоведению «Палеопочвы – хранители информации о природной среде прошлого» (Новосибирск – Володарка, 2012, 2013, 2014, 2015), на XI Убсунурском Международном симпозиуме «Экосистемы Центральной Азии: исследования, сохранение, рациональное использование» (Кызыл, 2012), на V Международной научной конференции «Отражение био-гео-антропосферных взаимодействий в почвах и почвенном покрове», посвященной 85-летию кафедры почвоведения и экологии почв ТГУ (Томск, 2015), VII Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы экологии Южного Урала» (Оренбург, 2015).

Структура диссертации: диссертация изложена на 153 страницах, состоит из введения, 5 глав и заключения. Она включает 24 рисунка, 21 таблицу, список литературы из 207 наименований, в т.ч. 41 – иностранных.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю доктору биологических наук, профессору Марии Ивановне Дергачевой за постоянные консультации, поддержку на всех этапах выполнения исследований, огромное терпение и удивительный мир гуминовых кислот, который она открыла для меня. Благодарю за помощь и консультации при выполнении аналитических работ всех сотрудников лаборатории биогеоценологии Института почвоведения и агрохимии СО РАН, а также персонально Е.Э. Ондар, К.О. Очур, С.Я. Кудряшову, А.С. Чумбаева, О.Э. Мерзлякова, которые помогали мне в процессе полевых работ, В.П. Фадееву, В.Д. Тихову, Н.Л. Лаврика, Ю.М. Дерябину, которые способствовали освоению мной инструментальных методов изучения гуминовых кислот.

ГЛАВА 1. ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПОЧВ ТУВЫ С ПОЗИЦИЙ ФАКТОРНОЙ ЭКОЛОГИИ ПОЧВ

Проблема выявления экологической обусловленности состава, структуры и свойств гуминовых кислот на количественном уровне, которые учитывают региональную и локальную специфику сочетания природных условий, является в экологии почв одной из самых актуальных. При этом гуминовые кислоты – такой почвенный компонент, который, являясь природной открытой диссипативной системой, отражает в своем составе и свойствах условия природной среды своего формирования. Они реагируют на изменение окружающей среды, фиксируя длительное воздействие в виде изменений в своем составе и свойствах, а кратковременные воздействия – возвратным изменением свойств. Это позволяет использовать их для оценки состояния природной среды в течение периодов разной протяженности [Дергачева, 2006 а].

Вопросы экологической обусловленности состава и свойств гумусовых веществ и их трансформаций в течение природных процессов и при антропогенных нагрузках требуют изучения этого важного компонента гумуса в рамках экологии почв – раздела теоретического почвоведения. Предметом этого раздела, согласно Л.И. Прасолову [1923], В.Р. Волобуеву [1963] и И.А. Соколову [1993], выступают закономерности, действующие в системе почва–факторы, или закономерности взаимоотношений между почвой и средой ее формирования. В настоящее время эта проблема является лишь одной из тех, которые должны рассматриваться в рамках экологии почв, в её разделе, названном Г.В. Добровольским и Е.Д. Никитиным [2006] «факторной экологией почв».

Этот раздел имеет самые давние истоки и очень важен для решения очень многих практических проблем почвоведения. Еще В.В. Докучаев выделил те вопросы, которые впоследствии в XX веке стали рассматриваться как предмет экологии почв, хотя этот выдающийся ученый, основоположник почвоведения,

не использовал словосочетание «экология почв». В.В. Докучаев подчеркивал, что для того, чтобы овладеть почвой и управлять ею для решения практических хозяйственных задач, надо, прежде всего, решать вопросы о закономерностях в соотношениях между почвами, их распространении в пространстве и факторами почвообразования. В.В. Докучаев [1888, цит. по Докучаев, 1949] не раз подчеркивал, что при решении разного плана вопросов почвоведения «...надо иметь ввиду единую, цельную, нераздельную природу, а не отрывочные ее части». Вероятно, под влиянием этих мыслей, высказанных В.В. Докучаевым, в 1923 году Л.И. Прасолов предложил выделить эти проблемы в самостоятельный раздел почвоведения – экологию почв – и определить ее предметом вопрос об отношении почв к окружающим их условиям. В то время Л.И. Прасолов не был услышан учеными-почвоведцами.

Через 30 лет вопрос об экологии почв как самостоятельном разделе почвоведения был вновь поднят В.Р. Волобуевым [1953], который в 1963 году опубликовал монографию, которая называлась «Экология почв». В ней он писал: «...хотя работа в этой области знаний велась непрерывно и накоплен огромный материал, обобщение этого материала и его теоретическое осмысливание наиболее эффективны в том случае, когда экология почв рассматривается как отрасль почвоведения, специально посвященная выявлению и характеристике закономерных соотношений между почвой и почвообразователями» [Волобуев, 1963, с. 5]. Далее автор продолжал: «...несомненно, предметом экологии почв являются и те соотношения между почвой и средой, которые возникают при разных рода воздействиях на почву производственной деятельности человека» [Волобуев, 1963, с. 9]. Но и эти работы не заставили почвоведов выделить вопросы, связанные с взаимодействием почвы и среды ее формирования, в отдельный раздел (отрасль, учение) почвоведения. Через 30 лет после выхода в свет монографии «Экология почв» И.А. Соколов вновь поднял вопрос о самостоятельности раздела почвоведения, который рассматривает вопросы о причинной зависимости в системе «почва–факторы» [Соколов, 1993]. Он

подчеркивал, что раздел экологии почв равноправен с другими разделами почвоведения – генезисом и географией почв и вместе они представляют основу теоретического генетического почвоведения. «Единство этих трех разделов и представляет ядро фундаментального почвоведения, на котором базируются все его прикладные ветви» [Соколов, 1993, с. 65].

Следует отметить, что проблемы, связанные с изучением взаимосвязи «свойства гуминовых кислот—экологические характеристики условий формирования почв», которые в настоящее время требуют своего решения на количественной основе, невозможно рассматривать не в рамках экологии почв, которая призвана, как отмечал И.А. Соколов [1993], решать как раз проблемы причинной обусловленности появления тех или иных свойств почв, т.е. отвечать на вопрос: почему возникли те или иные свойства в почвах и почвенных компонентах, каково сочетание экологических характеристик природной среды, их обусловивших.

В настоящее время и в Учении о гумусе почв выделяется два направления в изучении гуминовых веществ как природных соединений: химическое и экологическое [Дергачева, 2006 б]. Первое должно изучать механизмы формирования гуминовых кислот, их состава, структуры и свойств, второе – должно решать вопросы *причин* возникновения того или иного механизма, приводящего к формированию гуминовых кислот с определенными составом, структурными особенностями и свойствами, а также причины проявления гуминовыми кислотами тех или иных функций. Как понятно из вышеизложенного, этот подход основан на взглядах И.А. Соколова [2004] на роль экологии почв в решении теоретических вопросов почвоведения. Согласно им, подчеркнем еще раз, экология почв не должна заниматься механизмами процессов, протекающих в почвах, но должна выявлять причины, вызывающие эти процессы. И то, и другое направление требуют знания состава, структуры и свойств гуминовых кислот, но решаемые вопросы и интерпретация этой информации должна быть разной.

Химическое направление в изучении гуминовых кислот занимается решением вопросов, связанных с доказательством представлений о возможных механизмах их образования, которые обуславливают возникновение особенностей их химической структуры и свойств как особого класса природных веществ, об их структурных звеньях, сочленении последних, участии минеральных компонентов в их построении, механизмах, лежащих в основе формирования, причинах относительной устойчивости во времени [Дергачева, 2006 б]. Схемы строения гумусовых веществ многочисленны и разнообразны, но все они гипотетичны и ни одна из них окончательно указанную проблему не решает.

Экологическое направление в изучении гуминовых кислот почв должно, прежде всего, решать вопрос, почему на той или иной территории, в тех или иных природных (глобального, регионального или локального масштаба) условиях возникают гуминовые кислоты с определенными свойствами [Дергачева, 2005]. Для решения разного рода прикладных задач, где требуется информация о гуминовых кислотах, необходимо иметь четкое представление о соответствии количественных характеристик гуминовых кислот определенным экологическим условиям их формирования. Эта задача о выявлении соответствия параметров гуминовых кислот и экологических параметров природной среды, их обуславливающих, имеет возможность быть решенной, так как требует, прежде всего, *констатации* соответствия выявленных характеристик состава, структуры и свойств гуминовых кислот и биоклиматических условий их формирования при прочих равных условиях. Это в свою очередь требует подбора таких объектов, составляющих ряд, все части которого отличаются по одному или двум взаимосвязанным факторам. Анализ именно таких – монофакторных – рядов является неременным условием решения экологических проблем в почвоведении [Дергачева, 2009]. Подбор монофакторных рядов – трудная задача, она требует очень больших статистически достоверных массивов данных, сравнение которых может привести к решению поставленных исследователем проблем.

Причины возникновения механизмов формирования того или иного свойства гуминовых кислот пока решать затруднительно, поскольку нет однозначных мнений о наличии, направленности и результатах этих механизмов. Но определить причинную связь состава, структуры и свойств гуминовых кислот с комплексом формирующих его характеристик природной среды, вполне возможно. Это экологическое направление в изучении гумусовых веществ, как природных соединений, требует не столько знания точных химических формул и механизмов образования, сколько выявления причинной обусловленности формирования гумусовых веществ того или иного состава, закономерностей их поведения в меняющейся природной обстановке, установления четких количественных зависимостей их состава и свойств от условий окружающей среды. Именно поэтому И.А. Соколов [1993, 2004] считал, что экология почв является еще одним, кроме генезиса и географии почв, теоретическим разделом почвоведения. Именно результаты, полученные в рамках этого направления, могут служить основой для решения многих задач прикладного почвоведения.

Эмпирических материалов, характеризующих состав и свойства гуминовых кислот разных условий формирования, в литературе много. Они охватывают широкое разнообразие сочетаний «гумусовые вещества – характеристики среды их образования». Однако, для выделения монофакторных рядов и выявления четких зависимостей между отдельными свойствами гуминовых кислот с конкретными характеристиками факторов или условий они все еще недостаточны, потому что сводить воедино и обобщать материалы изучения гуминовых кислот, полученные с использованием разных приемов, подходов и методик, некорректно.

Так, имеющиеся в литературе данные по элементному составу и другим характеристикам гуминовых кислот могут относиться к очищенным от золы препаратам, полученным при разной их очистке и без очистки. Разные авторы имеют неодинаковые взгляды на этот этап получения препаратов [Орлов, 1974; Комиссаров, 1971; Чуков, 2001; Dergacheva, 2000;

Дергачева и др., 2002; Кленов, Чимитдоржиева, 2011; и др.]. Наиболее корректные сравнения должны строиться на массиве данных, полученных единообразно. Поэтому среди литературных материалов исследователей, их обобщающих, могут устроить только те, которые получены с единых с ними позиций. Выводы, сделанные на других материалах и с других методологических позиций, можно использовать только для сравнения самих выводов разных авторов, но не конкретных материалов.

Традиционные методы получения информации о составе и свойствах гумусовых веществ, сформированных при разных сочетаниях характеристик природной обстановки, еще не исчерпали своих возможностей. Использование одного из главных приемов экологических исследований – выделение монофакторных рядов – требует единообразной статистически достоверной информации, полученной с применением стандартизированных методов, позволяющих выявлять конкретные (а не только интегральные) связи «характеристика фактора–свойство гуминовой кислоты». Поэтому необходимо продолжать исследования гумусовых веществ, сформированных при разном сочетании природных условий не только новыми, но и традиционными методами, причем обязательно с позиций стандартизированных подходов и методик.

В последнее время изучение гумусовых веществ почв вновь активизировалось. Материалы конца прошлого и начала нового тысячелетий вызвали появление новых концепций, необходимость переосмысления некоторых положений предыдущих периодов, а также дискуссионное состояние некоторых проблем, особенно касающихся химии гумусовых веществ.

Вопросы, входящие в экологическое направление в изучении гумусовых веществ, рассматриваются очень интенсивно, особенно те, которые относятся к реализации гумусовыми веществами своих функций в биосфере и антропосфере.

В то же время те вопросы, которые касаются теоретических аспектов экологического направления в учении о гуминовых кислотах (одним из основополагающих вопросов которого является обусловленность состава, структуры и свойств этого очень важного почвенного компонента, являющегося не только регулятором устойчивости экосистем, но и участвующего в формировании памяти почв) разработаны пока неудовлетворительно.

Подчеркнем еще раз, что для решения такого рода проблем требуются статистически достоверные и разнообразные массивы данных, получение которых требует больших затрат времени и сил. До последнего времени для выявления закономерностей и особенностей взаимосвязей состава, структуры и свойств этого компонента гумуса почв Тувы с экологическими условиями их формирования таких данных было недостаточно.

Материалы по составу гуминовых кислот почв Тувы и их свойствам, имеющиеся в литературе, до последнего времени представляли собой единичные цифры.

Впервые сведения об элементном составе гуминовых кислот современных почв на территории Тувы, сформированных в разных условиях были приведены Е.Э. Ондар [2008]. Они включали только величины отношений $H:C$ и $C:N$ в почвах разных условий формирования и для нескольких образцов полный элементный состав гуминовых кислот. Автором было показано, что соотношение элементов в гуминовых кислотах, выделенных из почв теплых и холодных условий формирования, имеет свои особенности. Так, в тундровых почвах в гуминовых кислотах были выявлены самые высокие доли водорода и самые низкие доли углерода, и они, соответственно, имеют высокие абсолютные величины $H:C$. Было также отмечено, что горно-таежные дерновые почвы характеризуются самой низкой насыщенностью макромолекул гуминовых кислот азотом, и относительно низкой для почв лесных условий формирования величиной $H:C$ (1,05–1,07). Последняя характеристика оказалась близка к таковой горно-

каштановых почв, распространенных в Хемчикской котловине. Величина Н:С гуминовых кислот бурых лесных почв имеют типичные значения для ГК лесных ландшафтов.

Кроме того, при сравнении массивов элементного состава гуминовых кислот почв Южного Урала [Некрасова, 2002] и Тувы [Ондар, 2008] было показано [Дергачева и др., 2012 а], что отношение Н:С гуминовых кислот некоторых почв Тувы выше по абсолютным значениям, чем почв аналогичных условий формирования других регионов России (рис. 1).

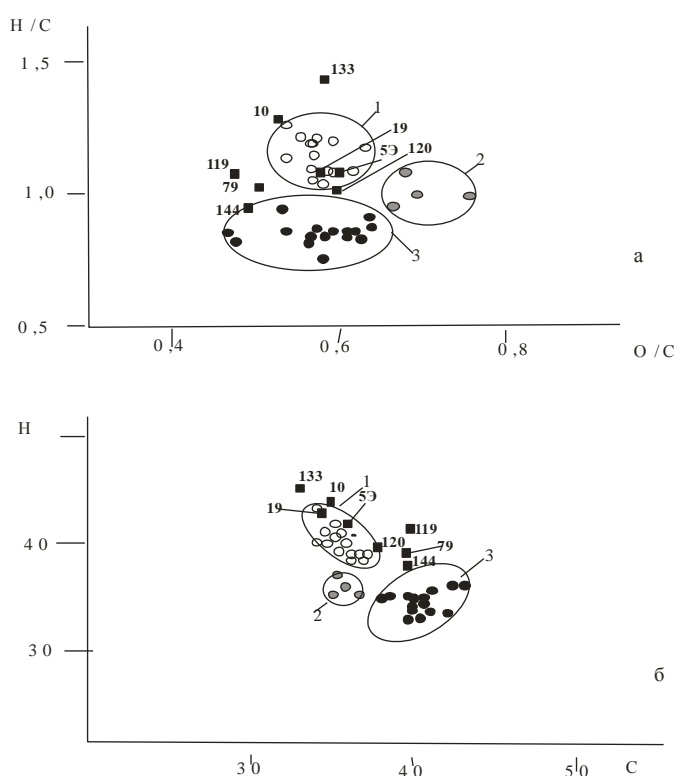


Рис. 1 Соотношение показателей элементного состава ГК современных почв разных ландшафтов Южного Урала и Тувы [Дергачева и др., 2012а]: Почвы ландшафтов Южного Урала: 1 – лесных; 2 – лесостепных; 3 – степных. Почвы Тувы на рис. обозначены квадратами и номером разреза (цифра рядом) А – в координатах Н/С–О/С; Б – в координатах Н–С

В литературе имеются материалы, которые показали, что для ряда почв Горного Алтая, Южного Урала и Западной Сибири состав гуминовых кислот разных типов почв имеет четкие поля распределения в координатах С–Н и Н:С–О:С [Гончарова, 2001; Дергачева и др., 2002, 2012, а,б; Тихова и др., 2003; Некрасова, 2002, 2013; и др.].

Четкие статистические различия величины Н:С гуминовых кислот разных ландшафтных зон выявлены М.И. Дергачевой [2006]. Показана связь этого параметра и других свойств гуминовых кислот с климатическими условиями формирования почв [Dergacheva, 2000; Тихова и др., 2003; Дергачева, 2006]. Д.С. Орлов [1990, с. 56] отмечал, что «в целом ряд гуминовых кислот по возрастающему (или убывающему) содержанию углерода совпадает с зонально-генетическим рядом почв». Он показал, что для сходных по генезису типов почв варьирование содержания углерода отвечает закону нормального распределения, и это позволяет пользоваться средними характеристиками гуминовых кислот, считая отклонения случайными и равновероятными.

Н.Н. Рябова [2005] в своей диссертационной работе «Эколого-гумусовые связи в горных почвах экстроконтинентальных регионов юга Сибири» на основе обобщения оригинальных и литературных материалов по составу гумуса современных почв горных территорий юга Сибири (Горного Алтая, Забайкалья, Тувы и Хакасии) выявила уровни изменений основных его характеристик, соответствующих разным экологическим условиям, установила основные количественные связи отношения С_{гк}:С_{фк} с высотой местности и параметрами климата, а также показала, что существует тесная связь количества гуминовых кислот с зональными температурными условиями.

Анализ литературных материалов показал, что гуминовые кислоты почв Тувы оказались тем почвенным компонентом, который (исключая элементный состав) практически не изучен, хотя состав, свойства и структурные особенности гуминовых кислот важно знать для понимания роли гумусовых веществ в биосферных процессах, для учета их функций в поддержании устойчивости системы гумусовых веществ, а также почв, экосистем и биосферы в целом, для получения информации о состоянии и эволюции природной среды [Дергачева, 1984, 1997], поскольку они отражают, кодируют и сохраняют в особенностях своего состава, свойств и

структуры сведения об экологических условиях времени своего формирования [Dergacheva, 2001, Дергачева, 2006, 2008].

Есть ещё очень важная сторона в изучении гуминовых кислот, их состава, структуры и свойств. В настоящее время идет обсуждение вопросов, связанных со строением и образованием гуминовых кислот. Судя по литературным публикациям [Дергачева, 1984, 1989, 1997, 2008; Дергачева и др., 2012 а,б], гумусовые вещества – это не молекулы, не макромолекулы, не полимеры, а системы биомолекул, ассоциированных через мостики, гидрофобные связи, путем межмолекулярных взаимодействий. Как было обосновано этим автором [Дергачева, 1989, 2006 а,б, 2010] и экспериментально подтверждено Пиккало [Piccolo, 2000, 2001, 2015], гуминовые кислоты представляют собой супраструктуры, самособранные из биологических и минеральных молекул, скрепляемых, главным образом, гидрофобными дисперсионными силами. В одном из последних обзоров, посвященных гуминовым кислотам, подчеркивается, что существует еще другая точка зрения: гуминовые кислоты – это смесь разнообразных органических соединений [Милановский, 2009; Семенов и др, 2013; и др.].

Таким образом, обзор литературы показывает, что ряд вопросов практически не освещен или слабо изучен, в том числе влияние локальных условий на нарушение общих географических закономерностей изменения состава и структуры одного из продуктов органо-минеральных реакций – гуминовых кислот – почв разных условий формирования. Имеющиеся материалы очень немногочисленны, трудно сравнимы между собой из-за разных методических подходов к отбору почвенных образцов для выделения гуминовых кислот, самого выделения и очистки препаратов, наличия сведений только о соотношении элементов в их составе или единичных результатов по полному элементному составу органической части гуминовых кислот и отсутствия других характеристик, очень важных для выявления закономерностей экологической обусловленности состава, структуры и свойств этого одного из главнейших компонентов почв. Кроме того, в

имеющихся работах чаще всего только констатируется та или иная особенность, но объяснения причин этого редки.

Учитывая большое значение гуминовых кислот и гумуса в целом в функционировании биосферы и неясность в происхождении и строении гуминовых кислот, представляется, что глубокое изучение состава, структурных особенностей и свойств гуминовых кислот разных экологических условий формирования на территории Тувы, которая характеризуется очень большим разнообразием и специфичным сочетанием характеристик природных условий, будет способствовать решению поставленных вопросов об экологической обусловленности специфичности гуминовых кислот и их соотношения с другими компонентами гумусовых веществ почв. Анализ изучения элементного состава гуминовых кислот почв разного возраста и условий формирования показал, что доли водорода и углерода в составе гуминовых кислот, а также их соотношение зависят от климата, от сочетания тепла и влаги [Дергачева, 1997, 2006, 2008]. Показатель Н:С имеет тесную коррелятивную связь с характеристиками климата. Он является одним из самых важных показателей при получении информации о природной среде времени формирования гуминовых кислот [Дергачева, 1997].

Изучение не только состава, но и разных свойств гуминовых кислот, таких как спектральные характеристики в видимой и инфракрасной области спектра, особенности флюоресценции, соотношение разных структурных частей, составляющих макромолекулы гуминовых кислот, будет способствовать пониманию функциональной их роли в процессах, связанных с устойчивостью экосистем, хранением информации в своем составе, структуре и свойствах, возможность чего убедительно и неоднократно показано ранее М.И. Дергачевой [1989, 1997, 2006, 2008; и др.].

Что касается прилегающих к Туве территорий, то наиболее интенсивно гуминовые кислоты изучаются в Забайкалье [Цыбикова, 2004; Мильхеев, 2006; Цыбикова и др., 2011; Кленов, Чимитдоржиева, 2011; и др.]. Для

Горного Алтая имеются среднестатистические показатели соотношения водорода и углерода (Н:С) для почв разных ландшафтов, которые мы представляем в табл. 1 по опубликованным материалам из статьи М.И. Дергачевой и др. [2012 а]. Для остальных, прилегающих к Туве регионов, систематическое изучение состава, структуры и свойств гуминовых кислот пока практически не проводилось.

Таблица 1

Среднестатистические величины Н:С гуминовых кислот разных ландшафтных условий формирования в Центральном Горном Алтае [Дергачева и др., 2012 а]

Объекты	n	X±m для Н:С в ГК
Почвы горных тундровых ландшафтов	21	1,24±0,15
Почвы лесных ландшафтов	9	1,18±0,10
Почвы лесостепных ландшафтов	16	0,98±0,07
Почвы степных ландшафтов, в т.ч.	49	0,79±0,10
Почвы умеренно-засушливой степи	30	0,84±0,08
Почвы сухой степи	19	0,72±0,06

Таким образом, гуминовые кислоты почв Тувы практически не изучены. Имеется только немного данных по соотношению элементов водорода и углерода – показателя, который применяется при реконструкции палеоприродной среды в комплексе характеристик гумуса, составляющих рецентную основу педогумусового метода [Дергачева, 1988 а-в, 1995, 1997, 1998 а-в, 2008]. Другие характеристики гуминовых кислот современных почв Тувы не изучены. В то же время изучение гуминовых кислот разных экологических условий формирования, выявление локальных закономерностей их формирования и функционирования, представляет очень важный аспект изучения почв и природной среды, поскольку, как отмечалось выше, они несут в своем составе, структуре и свойствах важную информацию, необходимую при решении проблем, связанных с сохранением, восстановлением и повышением плодородия почв, рекультивацией

нарушенных антропогенным воздействием земель, при изучении эволюции почв, их устойчивости-изменчивости при изменении природной среды как естественным, так и антропогенным путем, при реконструкции типов и условий древнего почвообразования, палеоэкологических условий обитания древнего человека и многих других [Дергачева, 1997].

Гуминовые кислоты как продукт органо-минеральных взаимодействий в почвах является одним из её компонентов, который участвует в формировании памяти почв и реализации почвами основных биосферных функций, в конечном итоге обуславливая устойчивость экосистем [Дергачева, 1984, Дергачева и др., 2012 а]. В связи с этим встает проблема получения всесторонней количественной информации о составе, свойствах и структурных особенностях (которые оказывают влияние на функционирование) гуминовых кислот и условиях их формирования не только согласно географическим закономерностям распределения почв по территории России, но и в связи с региональными и локальными особенностями биоклиматических условий отдельных территорий, в том числе таких, как Тува.

ГЛАВА 2

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЧВ И ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ПРЕДЕЛАХ ЗАПАДНЫХ РАЙОНОВ ТУВЫ

Территория исследования расположена на юге Восточной Сибири в центральной части Азиатского материка и ограничивается координатами $49^{\circ}91'$ – $51^{\circ}66'$ северной широты и $88^{\circ}59'$ – $92^{\circ}32'$ восточной долготы. Общая протяженность изученной территории с запада на восток составляет более 300 км, с севера на юг – 100 км (рис.2) [Гвоздецкий, Михайлов, 1970].



Рис. 2. Карта-схема района исследования (жирной линией выделена территория западной части Тувы)

Тува – горная страна, территория которой почти на 82% занята горными хребтами. Большая доля из них (Западный Саян, Западный Танну-Ола, хребты Цаган-Шибэту, Шапшальский, Кантегирский, Хемчикский, Куртушибинский, Ергак-Таргак-Тайга и Адар-Даш) приходится на западную часть Тувы, остальное пространство которой

представлено межгорными речными долинами разного порядка, цокольными равнинами и межгорными котловинами [Геология, 1966].

По характеру *рельефа* территория Тувы делится на две части: *восточную и западную*. Западная часть Тувы, к которой приурочены наши объекты, представлена Западным Саяном, Западным Танну-Ола и водораздельными хребтами (Цаган-Шибэту, Шапшальским, Чихачева, Куртушибинским и Ергак-Таргак-Тайга), а также Алашским плато, представляющим собой высокое плоскогорье, расчлененное крупными горными реками и их притоками [Носин, 1963]. Абсолютные высоты на Алашском плато в среднем колеблются от 1000 м до 2000 м, а отдельные вершины гор достигают более 3000 м (Бора-Тайга, Кызыл-Тайга). Таких же высот (3000 м и более) достигают острые гребни юго-западного высокогорного района (хребтов Цаган-Шибэту и Чихачева со снежниками и ледниками), среди которых наиболее высоким является горный массив Монгун-Тайга с абсолютной высотой 3970 м [Бахтин, 1968].

На территории западной части Тувы также расположена большая часть Хемчикской котловины.

Хемчикская котловина расположена на основном своем протяжении по правому берегу среднего течения реки Хемчик с абсолютными высотами в основном от 650 м до 1000 м [Кириллов, 1953]. В её пределах встречаются повышенные участки в виде предгорных шлейфов, а также мелкосопочных и низкогорных массивов, представляющих собой отроги Западного Танну-Ола с абсолютной высотой до 1500 м. На южных склонах этих отрогов выражен среднегорный рельеф, абсолютные отметки которых постепенно снижаются от 1500 до 1000 м, однако отдельные гольцовые вершины достигают абсолютной высоты до 2000 м. Среднегорный рельеф на этой территории отличается крутыми склонами и глубокой расчлененностью хребтов крупными горными реками [Смирнов, 1970]. Водоразделы Западного Танну-Ола проходят по Хемчикскому и Куртушибинскому хребтам, которые имеют выровненные поверхности. Кроме того, на водоразделах также нередко

встречаются оголенные скалистые вершины на высоте более 2000 м. Склоны хребтов, имеющие среднегорный облик, сильно расчленены также речными долинами [Кушев, 1957; Геология, 1966].

В западной части Тувы также располагаются южные склоны основного водораздельного *хребта Западного Саяна*, который начинается в верховьях реки Малый Абакан. Абсолютные высоты его колеблются в пределах 2200–3000 м и верхняя часть хребта имеет альпийский высокогорный рельеф [Смирнов, 1970]. Вершины Западного Саяна с абсолютной высотой менее 2000 м имеют сглаженный облик. В истоках рек Устю-Ишкин, Ак-Суг и Алаш встречаются ледниковые озера. Среди этих ледниковых озер наиболее крупным является озеро Кара-Холь (в длину достигает более 11 км и в ширину – 1,5 км), которое характеризуется смешанным тектоническим и ледниковым происхождением [Геология, 1966]. На южной границе среднегорной и высокогорной частей Западного Саяна располагается озеро Сут-Холь, ландшафты вокруг которого отличаются альпийским и субальпийским характером.

На западе в верховьях рек Ус и Амыл с Западным Саяном соединяется *Куртушибинский* горный хребет Западного Танну-Ола, образуя выпуклую к юго-востоку дугу. В широтном направлении от западной части этого хребта отходит Уюкский хребет, который западной своей частью расположен в пределах Западной Тувы. Абсолютная высота Уюкского хребта здесь составляет более 2000 м, наиболее высокая точка – гора Беделиг – достигает 2492 м н.у.м. [Геология, 1966].

Вершины *Куртушибинского* хребта округлые и уплощенные, склоны имеют среднюю крутизну и покрыты лиственничными лесами. В основном на вершинах этого хребта преобладает горная тундра, тогда как на южных его склонах – горные степи. На территории этого хребта сохранились следы древнего оледенения (кары, троговые долины и моренные гряды) [Кириллов, 1953].

С Западным Саяном – главным водораздельным хребтом рассматриваемой территории – соединяется также хребет Ергак-Таргак-Тайга, который протягивается от истоков реки Ус до верховьев реки Казыр, в юго-западной части имеет среднегорный облик с высотами 1800–2000 м, а в верховьях рек Амыл и Систиг-Хем – с высотами, не превышающими 1000 м. Это место на территории Западной Тувы является наиболее суженной и низкой частью системы Западного Саяна [Носин, 1963].

С самой крайней западной части, как и все перечисленные выше хребты, к Западному Саяну (и Хемчикской котловине) примыкает *Шапшальский хребет*. На юге гребневой части Шапшальского хребта с абсолютной высотой более 3000 м преобладает альпийская растительность, а в северной части этого хребта с абсолютными высотами 2800–2900 м водоразделы более выровненные. Также в пределах Шапшальского хребта встречается большое количество ледниковых озер и многочисленные следы древнего оледенения (кары, троговые долины и другие формы). На восточных его склонах имеются небольшие долинно-каровые и висячие ледники [Михайлов, 1961].

Хребет Цаган-Шибэту служит продолжением Шапшальского хребта, который протягиваясь на юго-запад, образует с последним единую дугу. Он представляет собой узкий, глубокорасчлененный хребет с абсолютными высотами, достигающими 3500 м. Вершины водоразделов этого хребта чередуются с глубоковрезанными долинами, в верховьях некоторых рек встречаются кары. Хребет Цаган-Шибэту на юге резко обрывается к долине реки Каргы, с севера к нему присоединяется горный массив Чараш-Тайга с сохранившимися следами оледенения [Геология, 1966]. На стыке с Цаган-Шибэту по южному краю западной части Тувы, протягиваясь широкой дугой в северо-восточном направлении, расположена горная система *Западный Танну-Ола*, в которой наибольшие абсолютные отметки изменяются от 3000 до 2500 м. Водораздельный рельеф здесь имеет отдельные округлой формы и расчлененные гольцовые массивы. Южные склоны Западного Танну-Ола

являются более крутыми, чем северные, которые характеризуются постепенным понижением до абсолютной высоты 1500 м и сильной расчлененностью притоками реки Улуг-Хем. Низкогорные массивы в основном отличаются наличием делювиально-пролювиальных шлейфов и аллювиально-пролювиальных конусов выноса [Носин, 1963].

Крайнюю юго-западную часть Тувы занимают *горный массив Монгун-Тайга и северная часть хребта Чихачева*. Монгун-Тайга является самым высоким горным массивом в западной части Тувы. Вершина этого горного массива покрыта фирновыми полями и ледниками, а вдоль юго-западного края Монгун-Тайги проходит река Моген-Бурен с большим количеством озер. У подножия северо-западного склона Монгун-Тайги лежит крупное озеро Хиндиктиг-Холь, имеющее моренное происхождение. Северная часть расположенного к западу от Монгун-Тайги хребта Чихачева, протягивается в меридиональном направлении. В пределах этой части хребта водоразделы имеют выровненный характер, их абсолютная высота составляет 3300 м. Здесь также встречаются следы древнего оледенения [Геология, 1966].

Такой сложный современный рельеф западной части Тувы сформировался в результате интенсивных тектонических движений плиоцена и раннеплейстоценового времени. Важную роль в создании рельефа высокогорных районов сыграло также двукратное оледенение, а в поясе среднегорья – эрозионная деятельность рек [Смирнов, 1970]. При этом в сложении форм современного рельефа участвовали четвертичные отложения (ледниковые, аллювиальные, озерные, делювиальные, пролювиальные, моренные, флювиогляциальные и другие) [Геология, 1966], которые обусловили разнообразие почвообразующих пород [Леонтьев, 1956].

Почвообразующие породы.

На территории западной части Тувы в качестве материнских почвообразующих пород выступает комплекс разнообразных по составу и возрасту горных пород в виде отложений различных генетических типов разного литологического состава и строения. Большое разнообразие

четвертичных отложений, выступающих в качестве материнских пород в процессе почвообразования, существенно повлияли на формирование современных почв [Леонтьев, 1956; Носин, 1963].

В условиях горного рельефа распространены моренные отложения, которые встречаются в верховьях рек и в речных долинах и представлены супесчано-гравийным материалом, а также элювий и элюво-делювий коренных пород. Элювиальные отложения, служащие почвообразующими породами, очень разнообразны по химико-минералогическому составу, так как они являются производными самых различных коренных пород и формируются в разных условиях выветривания, в зависимости от климатических особенностей разных высотных поясов и географических зон [Лебедева 1938]. Наблюдается преобладание материнских пород легкого гранулометрического состава – песчанистых и крупно пылеватых легких суглинков, супесей, тонкозернистых пылеватых песков. Преобладание легкого гранулометрического состава поверхностных горизонтов обуславливает высокую водопроницаемость и ослабленную капиллярную водоподъемную способность в пределах почвенной толщи, что сказывается на ходе почвообразовательного процесса. Почвы среднесуглинистого и тяжелосуглинистого гранулометрического состава на территории западной части Тувы встречаются редко [Носин, 1963].

В западной части Тувы в высокогорьях содержание щебня относительно высокое (от 40 до 85%, иногда более), а в предгорьях при увеличении мощности отложений щебнистость резко сокращается от 3 до 5%. С постепенным понижением абсолютных высот наблюдается постепенное снижение скелетности почв [Смирнов, 1970].

Таким образом, почвообразующие породы в большинстве горных и котловинных условиях западной части Тувы обуславливают относительно легкий гранулометрический состав, хорошую прогреваемость и водопроницаемость почв. Однако близкое залегание мерзлоты часто нивелирует это влияние.

Климат Тувы.

Как отмечают Н.А. Ефимцев [1957] и В.А. Носин [1963], особенности климата Тувы определяются её континентальным положением (в центре азиатского материка и большом удалении от океанов), сложным рельефом, а также окружением почти со всех сторон крупными горными системами, выполняющими барьерную функцию в отношении ветров и осадков.

Среди выделенных Н.А. Ефимцевым [1957] ландшафтно-климатических поясов на территории Тувы, к ее западной части приурочены три пояса: пояс межгорных котловин и низкогорий (от 500 до 1000–1250 м н.у.м); среднегорный пояс (от 1000–1250 до 1900–2000 м) и высокогорный пояс (свыше 2000 м) – резко различающиеся климатическими режимами и соответственно показателями климата.

Низкогорный пояс в пределах западной части Тувы отличается резкоконтинентальным климатом, наименьшим количеством осадков с летними максимумами их выпадения, длительными периодами с температурой более +5 °С, наибольшими по протяженности периодами биологической активности, составляющими в котловинах в среднем от 105 до 130 дней, а также широкой амплитудой температур, жарким летом, преобладанием слабых ветров и штилей, наличием морозных туманов, малой мощностью снежного покрова (до 10–20 см) и интенсивной инсоляцией. Наибольшее суммарное количество годовых осадков достигает 400 мм, в некоторых районах этой части Тувы они не превышают 300–350 мм, но в ряде случаев может составлять даже около 200 мм [Ефимцев, 1957; Нордега, 1966].

Среднегорный пояс занимает наибольшую площадь на территории Тувы. Границы его совпадают, как правило, с границами лесного пояса. Для него характерны: меньшая континентальность (более мягкая зима и более прохладное лето), более высокое количество осадков, большая облачность и влажность, частая заболоченность, а также в рыхлых отложениях речных долин и на склонах северной экспозиции наличие многолетней мерзлоты.

Кроме того, этот пояс отличается длительной (1,5–2 месяца), но менее суровой, чем в низкогорьях, зимой, коротким прохладным и влажным летом. Здесь наиболее выражены локальные изменения климатического режима, в связи с крутизной, экспозицией склонов и другими характеристиками рельефа. В результате инверсии зима в пределах этого пояса в среднем на 6–8 °С теплее, чем в котловинах; минимальная температура обычно не опускается ниже –40...–45 °С, а максимальная может быть положительной, вплоть до появления оттепелей с дневными температурами до +5 °С. Период со средней температурой выше +5 °С длится 110–120 дней, с температурой выше +10 °С – 70–90 дней (иногда и менее, в зависимости от высотного уровня). Безморозный период составляет в среднем 30–50 дней. Мощность снежного покрова в среднегорном в лесном поясе может достигать 0,5–0,7 м, а в распадках и ложбинах – более 1 м. Режим увлажнения сильно изменяется по рельефу, количество осадков колеблется от 200–300 до 400–500 мм в год [Ефимцев, 1957].

Климат *высокогорного пояса* Тувы характеризуется низкими термическими ресурсами, продолжительной холодной зимой и очень коротким холодным летом, постоянными и значительными ветрами, особенно сильными в осенний период, отсутствием здесь зимней инверсии температуры и орографических преград, как с севера, так и с юга, влияющих на количество осадков и увлажнение воздуха и почв. Период с положительной температурой (выше 0°) составляет 85–130 дней, из них 35–90 дней с температурой не ниже +5 °С, а количество дней с температурой не ниже +10 °С не превышает, как правило, 20–22 дней (в основном в период с июля по август). Количество осадков в высокогорном поясе меньше, чем в среднегорном поясе, где конденсируется и выпадает основная масса атмосферной влаги. Несмотря на меньшее количество осадков, общая степень увлажнения в высокогорье выше, чем в среднегорном поясе, что происходит за счет меньшей испаряемости влаги в условиях пониженной температуры воздуха на больших высотах [Ефимцев, 1957; Носин, 1963].

В отличие от Н.А. Ефимцева [1957] и поддержавшего его в отношении выделения климатических поясов В.А. Носина [1963], Н.П. Бахтин [1968] провел районирование территории Тувы по условиям теплообеспеченности, основанное на учете суммы активных температур (т.е. $\sum t \geq 10 \text{ }^\circ\text{C}$), и выделил 9 агрометеорологических районов: умеренно-теплый ($\sum t=2000-2200^\circ$), недостаточно теплый ($\sum t=1800-2000^\circ$), умеренно-прохладный ($\sum t=1600-1800^\circ$), прохладный ($\sum t=1400-1600^\circ$), очень прохладный ($\sum t=1200-1400^\circ$), умеренно холодный ($\sum t=1000-1200^\circ$), холодный ($\sum t=800-1000^\circ$), очень холодный ($\sum t=600-800^\circ$), суровый ($\sum t$ меньше 600°).

На территории западной части Тувы преобладают очень холодный, холодный, умеренно холодный и прохладный районы.

Как отмечал Н.П. Бахтин [1968], в зависимости от абсолютной высоты местности климатические показатели изменяются закономерно. Так температура воздуха понижается на $0,2^\circ-0,3^\circ$ при увеличении высоты местности на 100 м, сумма активных температур уменьшается на 100° , а количество осадков на каждые 100 м – увеличиваются на 20–60 мм в зависимости от расположения участка на территории котловины или горном склоне.

Климатические характеристики ключевых участков, используемые нами в работе и представленные в главе 3, выведены на основе обобщения данных из работ Н.А. Ефимцева [1957], В.А. Носина [1963], Н.П. Бахтина [1968], В.С. Антонова [1970], В.Н. Мальцева [1972], Справочник...[19723], Агроклиматические ресурсы...[1974], М.Ф. Андрейчика и др. [2003], Рекомендации...[2011], а также из интернет сайта <http://ru.climate-data.org>. Климатические показатели участков расположения индивидуальных разрезов, представленные в главе 5, отличаются от предыдущих, поскольку чаще всего они расположены на некотором удалении от метеостанций.

Таким образом, климат в районах западной части Тувы характеризуется многообразием и контрастностью, что связано с наличием на ее территории сложного рельефа.

Растительность особенно наглядно отражает своеобразие природы Тувы, заключающееся в сочетании лесных и монгольских степных и полупустынных растительных сообществ. Распределение ландшафтов обусловлено в основном рельефом и условиями увлажнения: в сухих межгорных котловинах и на южных склонах хребтов преобладают монгольские степные элементы, а в высоких горах на западе господствуют лиственничные леса, заболоченные луга и высокогорные тундры [Носин, 1963].

В условиях резкоконтинентального климата большую роль играет экспозиция склонов: по каменистым южным склонам степная растительность поднимается высоко в пределы горнолесной зоны среднегорного пояса, а на северных склонах в лесные массивы проникают субальпийские кустарники [Соболевская, 1950]. Распределение основных видов растительности на территории западной части Тувы зависит от рельефа, который обуславливает распространение растительного покрова согласно вертикальным поясам и экспозиции склонов. Различная высота горных хребтов, их ориентирование, степень расчленения и экспозиция склонов, а также положение на территории западной части Тувы, размеры и другие местные факторы оказывают значительное влияние на степень выраженности и высотные границы вертикальных растительных поясов и определяют геоботанические различия отдельных горных массивов [Куминова, 1971, 1982].

Таким образом, в зависимости от положения в рельефе и соответственно разнообразия и распределения растительности на территории западной части Тувы выделяются следующие высотные зоны: полупустынная, степная, горнолесная и высокогорная [Куминова и др. 1985].

Полупустынная зона отдельными участками встречается в районах низкогорного пояса в западной части Тувы. В основном для этой зоны характерны нанофитовые степи, растительный покров которых представлен змеевкой, прутняком, полынью, ковылями, в небольшом количестве встречаются луки, скорцонера, качим, астрагалы и вьюнок. Как правило,

растительный покров полупустынной зоны характеризуется сильной разреженностью, малым разнообразием и небольшой высотой травостоя (10–15 см) [Соболевская, 1953; Куминова и др. 1982, Намзалов 1982; Курбатская, 1990, 1996; и др.].

Степная зона преобладает в Хемчикской котловине и до абсолютных высот 1000–1100 м окаймляющих её предгорий и гор. На участках мелкосопочного рельефа, предгорных шлейфах и по южным склонам Западного Танну-Ола распространены каменисто-щебнистые степи, в которых среди травяного покрова преобладающими являются злаки и заросли черного биюргуна. В более засушливых районах западной части Тувы (при осадках в 200–250 мм) преобладают полынно-мелкозлаковые степи, в которых травяной покров представлен змеевкой, полынью холодной, лапчаткой бесстебельной, звездчаткой, астрагалом и др. Как правило, травостои в степной зоне изрежены [Соболевская, 1950; Калинина, 1957; Куминова и др., 1985; Горшкова, Зверева, 1982].

Широко распространены во всех районах западной части Тувы горные степи. Горные степи встречаются на возвышенностях степных участков котловины, на склонах южных экспозиций в среднегорном поясе, нередко местами переходящие на высокогорье, и низкогорье. Верхняя граница горных степей проходит по горным сооружениям западной части Тувы (по северным склонам горной системы Западного Саяна – 900–1000 м, по южным склонам этой системы – 1300–1400 м; по северным склонам хребта Западного Танну-Ола – 1200–1300 м и по южным его склонам – 1800–2000 м). В крайней юго-западной части Тувы на высотах от 2000 до 2700 м также встречаются горные степи (Монгун-Тайга, хребтах Цаган-Шибэту и Чихачева). Эти степи имеют криофильный облик, которые представлены разнотравно-мелкозлаковыми сообществами (злаки – житняк, тонконог, типчак, змеевка, ковыль-волосатик, мятлик; разнотравье – полынь холодная, лапчатка бесстебельная и др). В горных степях также встречаются овсец монгольский, колюрия, тимьян азиатский, полынь дернистая, спирея и

кизильник [Седельников, 1984, 1988; Седельникова и Седельников, 1982; Намзалов, 1982, 1994; Курбатская, 2002; Самдам, 2007; и др.]

На высотах от 1150 м до 1300 м по мере увеличения увлажнения склонов, растительность уже имеет мезофильный лугово-степной облик. В растительном сообществе появляются представители лесного разнотравья. Так, горные степи чередуются с участками березово-лиственничных лесов, в которых встречаются жимолость, шиповник, различных ивы. На пологих склонах гор встречаются парковые лиственничные леса, имеющие густой травяной покров, для которого типичны злаки (пырей, даурский волоснец, костер) и разнотравье (водосбор, прострел, мытник, ирис) [Намзалов 1994].

По поймам и нижним надпойменным террасам встречаются леса из тополя, черемухи, рябины, березы, осины, ив и кустарников (облепиха, барбарис, кислица). На относительно пониженной части в районах западной части Тувы широко распространены лиственничные леса с присутствием небольшого количества берез. В этих лесах обычно кустарниковый ярус составляют жимолость, шиповник, спирея, карагана, ива и березки [Сочава, 1956].

Леса средней части *горнолесного пояса* западной части Тувы отличаются преобладанием лиственницы сибирской при участии темнохвойных пород (преимущественно кедра, реже – ели) [Сочава, 1956]. В горнолесном поясе наиболее широко распространен лиственничник травянисто-кустарничковый, который в основном встречается на хорошо дренированных, освещенных, теплых покатых и умеренно крутых склонах. В травяном покрове лесного пояса встречаются грушанка, майник, линнея, мятлик лесной. Как правило, в более затененных местах в напочвенном покрове начинают преобладать мхи [Назимова и др., 1987]. Такой состав и структура горнолесного пояса западной части Тувы связаны с локальными особенностями и экологическими условиями района [Сочава, 1956].

Верхнюю зону горнолесного пояса образуют смешанные лиственнично-кедровые, кедрово-елово-лиственничные и кедровые леса.

Преобладание кедра или лиственницы в верхней части горнолесного пояса зависит от климатических условий. В работах Б.В. Сочавы [1956] и В.Н. Смагина [1957] отмечено, что лиственница в большом количестве встречается в более сухих и контрастных по температурным условиям местах, кедр – в более влажных.

На хребтах Западного Саяна и Танну-Ола в верхней части горнолесного пояса на абсолютной высоте 1800–2200 м в основном преобладают смешанные лиственнично-кедровые леса с присутствием ели. В них развит кустарничковый ярус высотой до 100 см, состоящий из березок круглолистной и низкой, ив, жимолости, лапчатки, рододендронов даурского и редколистного. Травяной покров, представлен мятликом сибирским, грушанкой круглолистной, линнеем и др. Местами встречаются сомкнутые куртины с голубикой, багульником, брусникой. Всегда присутствуют зеленые мезофитные мхи и мозаично расположенные ягельные лишайники [Сочава, 1956; Смагин, 1957].

В *высокогорной зоне* растительность представлена рядом сообществ, разнообразие и различия которой по флористическому составу обусловлены особенностями климатических условий [Красноборов, 1976, 1999; Ревушкин, 1981, 1987, 1988; Седельников, 1988; и др.]. В основном в высокогорной зоне встречаются горные луга, высокогорные холодные степи и горные тундры. Такое большое разнообразие высокогорной растительности в районах западной части Тувы определяется географическим положением территории, рельефом и климатом.

В северо-западной части Тувы (Западный Танну-Ола) в основном господствуют ландшафты, которые соответствуют лесным. Растительность в них представлена кустарничково-ерниковыми сообществами из круглолистных березок, карликовых ив, лапчатки, рододендрона, с наличием в напочвенном покрове мхов и ягельных лишайников. Высокогорная растительность на горном хребте Западного Саяна и в северной части Шапшальского хребта характеризуется сочетанием кустарничковых, луговых

и тундровых сообществ. В западной части Тувы кустарниковые заросли в высокогорной зоне образуют хорошо выраженную полосу. Для горного хребта Западного Танну-Ола в нижней его части характерно развитие кустарниковой подзоны, в которой наиболее преобладающими являются березки круглолистные и ивы. На высокогорных участках юго-востока этой территории (бассейн верховьев рек Балыктыг-Хем, Эми, Ихе-Тарис-Гол) в основном встречаются рододендрон редколиственный и карагана гривастая. На Западном Танну-Ола кустарниковая полоса располагается на высоте 2300–2500 м. Она характеризуется наличием круглолистной березки, лапчатки, ивы, спиреи, кизильника, можжевельника и имеет прерывистый характер, а на хребтах крайнего юго-востока территории западной части Тувы (Шапшальский, Чихачева) вообще исчезает. Также кроме перечисленных кустарников, характерно наличие злаков, лишайников и мхов. На более влажных и обогреваемых местах характерно преобладание горно-луговых трав, такие как степные злаки, осоки, кобрезия и альпийское разнотравье. А в более холодных и влажных местах под пологом кустарников развивается мохово-лишайниковый покров. В западной части Тувы преобладают низкотравные альпийские горные луга, а субальпийские в поясе высокогорий встречаются локально – в основном по долинам, перевальным седловинам, озерным ваннам (например, Кара-Хольская озерная котловина Западного Саяна). Низкотравные горные луга Тувы характеризуются сообществами, в которых присутствуют кобрезии, осоки, злаки и большое число видов разнотравья. Отмечается близость растительности альпийских лугов Танну-Ола и Западного Саяна, где в разнотравье часто принимают участие субальпийские формы. В высокогорных районах западной части Тувы (Монгун-Тайга, Шапшальский хребет) луга имеют много общего с лугами Юго-Восточного Алтая: в них сильно развито разнотравье, в основу травостоя которых составляют злаки и полынь [Красноборов, 1976; Ревушкин, 1981, 1987, 1988; Седельникова, Седельников, 1982; Седельников, 1984, 1988; и др.].

На северных (выше 1800 м) и южных (выше 2300 м) склонах Западного Саяна, а также на самой крайней юго-западной части Тувы расположен горно-тундровый пояс, для которого характерен мохово-лишайниковый покров, состоящий из кладоний, цитрарий, алекторий, сфагнума, карликовой березки, ив, мха и лишайников [Ревердатто, 1946]. На южных склонах также встречаются кустарниковые тундры, в которых преобладающими являются карликовые березки, ивы, кашкары, водяники. Также на водораздельных поверхностях выделяют пятнистые тундры, в которых среди лишайникового покрова разбросаны щебнисто-глинистые пятна (между этими пятнами имеются карликовые березки, низкие ивы, осоки) [Ревушкин, 1988; Седельников, 1984, и др.]. В южной части Западного Саяна преобладают щебнистые дриадово-лишайниковые тундры, с обилием лишайников и практически полным отсутствием мхов [Смирнов, 1970].

На высотах 1400–2000 м встречается также горно-луговой пояс, который по сочетаниям растительных сообществ подразделяется на субальпийские и альпийские луга. Альпийские луга, как правило, преобладают на высотах 1500–1800 м. В них растительный покров представлен злаками, осоками, змееголовником и другим альпийским разнотравьем. Субальпийские луга в западной части Тувы встречаются чаще всего на пологих склонах, в верховьях рек, а также у верхней границы леса. Для них характерно большое разнообразие травяного покрова, среди которого до 80% занимают луговые виды, 15% – горно-луговые мезофиты и 10% – альпийские виды растений [Смирнов, 1970].

Почвы и почвенный покров Тувы характеризуется разнообразием и неоднородностью, что отражает своеобразие природных условий этого региона. На такое разнообразие оказывает значительное влияние рельеф, основная роль которого заключается в образовании различных биоклиматических поясов, отличающихся по совокупности природных условий. В зависимости от положения в рельефе и влияния природных условий почвы западной части Тувы подразделяют на три группы: степного

почвообразования, лесного почвообразования и высокогорного почвообразования [Носин, 1963].

Степное почвообразование. На равнинных участках Тувы (на высоте 700–1200 м) преобладающими в зоне степей являются каштановые почвы, образующие основной фон почвенного покрова на холмисто-увалистых междуречьях Хемчикской котловины, на подгорных шлейфах южных склонов хребтов Танну-Ола и Сангилен. По северному склону Западного Танну-Ола в основном встречаются каштановые почвы, которые залегают небольшими разобщенными участками, вкрапленными между зоной горных каштановых почв и лесным поясом [Носин, 1963].

В западной части Тувы засоленные почвы не развиты. Наряду с каштановыми почвами одну из основных вертикальных почвенных зон в поясе средневысотных и низких гор в большинстве районов западной части Тувы формируют горно-каштановые почвы. На северных склонах хребтов эта зона проходит лишь по подножиям гор и часто слабо выражена, теряясь между равнинными каштановыми почвами и горнолесными. Однако при постепенном возрастании абсолютной высоты, при изменении экспозиции, а также и при незначительном изменении формы рельефа горно-каштановые почвы сменяются на высокогорные луговые (лугово-степные) почвы, что характерно для территории этой части Тувы [Кириллов 1953; Носин, 1963].

Лесное почвообразование. В северных влажных районах Западного Саяна на абсолютных высотах от 300 до 1500 м и в южных умеренно влажных его районах на высотах от 1200 до 1700 м проходит граница леса [Смирнов, 1970].

В верхней части лесного пояса наиболее распространены горнолесные перегнойные кислые и торфянисто-подзолистые почвы, развивающиеся под зеленомошной кедровой тайгой и подгольцовыми редколесьями. В средней полосе формируются горнолесные дерново-слабоподзолистые и торфянисто-перегнойные почвы под бруснично-зеленомошной кедровой и

лиственничной тайгой. В нижней части пояса, где в травяном покрове появляются злаки и богатое разнотравье, более характерны разновидности горных дерновых почв. Горнолесные почвы в основном преобладают в восточной части Тувы, а в западной её части они распространены в основном в речных долинах [Кириллов, 1954; Носин, 1963].

Лесные почвы, занимающие небольшие площади в Хемчикской котловине, приурочены к лиственнично-березовым травянистым лесам на более низкой ее части. Серые лесные почвы в западных районах Тувы, по всему южному склону хр. Танну-Ола отсутствуют. Они замещаются горными таежными дерновыми неоподзоленными и слабоподзолистыми почвами лиственничной тайги [Носин, 1963].

Почвы *высокогорных условий* в основном распространены в западных районах Тувы на хребтах Западного Саяна, Шашпальского, Чихачева, Монгун-Тайга, Чараш-Тайга и частично Западного Танну-Ола. На этих территориях встречаются два типа горно-тундровых почв в зависимости от типа водного режима: горно-тундровые элювиально-автоморфные, формирующиеся в условиях обеспеченного промывного режима, и горно-тундровые полугидроморфные, формирование которых связано с большей застойностью почвенной влаги [Носин, 1963].

На высотах более 2800–3000 м (в зависимости от экспозиции склонов) встречаются каменистые травянисто-лишайниково-дриадовые горные тундры со слаборазвитыми почвами, ниже (2300–2400 м) – на седловинах и более покатых склонах распространены травянисто-мохово-кустарниковые (ерниковые) тундры с перегнойными или дерновыми горно-тундровыми почвами [Петров, 1952]. В более теплых и сухих западных природных районах Тувы (на хребтах Западного Саяна, Шашпальского, Цыган-Шибэту, Западном Танну-Ола) преобладают горные луга, на которых формируются горные лугово-степные почвы [Смирнов, 1970].

В Западном Саяне хорошо развит пояс горно-луговых почв (на абсолютных высотах в северной части Саяна 1400–1800 м, а в южной –

1800–1900 м), которые формируются в условиях холодного и влажного климата. В этом вертикальном поясе выделяются горно-луговые альпийские и горно-луговые субальпийские почвы [Смирнов, 1970, Носин, 1963].

Таким образом, поскольку зависимость характеристик почв с экологическими условиями их формирования и функционирования для горных территорий имеет свою специфику, определяемую историей, орографией и климатом горной страны, почвенный покров западной части Тувы характеризуется относительной пестротой, при этом преобладающими типами являются горно-тундровые и горно-каштановые почвы, занимающие большую часть исследуемой территории Тувы.

В целом, рассматриваемые в настоящем разделе природные условия западной части Тувы, характеризующие сложность и разнообразие этого региона, показывают, что районы западной территории Тувы представляют собой уникальный объект для выявления обусловленности состава, строения и свойств гуминовых кислот почв экологическими условиями их формирования, в том числе на уровне локальных участков.

ГЛАВА 3

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. Объекты исследования

Объектами исследований служили современные почвы западной части Тувы, сформированные в разных условиях от высокогорных тундр до полупустынь, из которых были выделены препараты гуминовых кислот для изучения особенностей их состава, структуры и свойств.

В основу работы включены материалы, сбор и лабораторная обработка которых проводились в период с 2011 по 2014 годы. Кроме того, для аналитического и инструментального изучения нам М.И. Дергачевой, Е.Э. Ондар и К.О. Очур любезно были предоставлены ранее выделенные из ряда почв Тувы препараты гуминовых кислот. При обобщении использовались также опубликованные данные других исследователей.

Для обеспечения разнообразия условий формирования почв и гуминовых кислот на территории западной части Тувы было выделено 13 ключевых участков (рис. 3), в пределах которых закладывались разрезы для отбора образцов с целью выделения из них гуминовых кислот (ГК). В общем было проанализировано более 150 препаратов гуминовых кислот почв, сформированных в разных природных условиях Тувы: в высокогорной части с преобладанием тундровой зоны, занимающей 11% от всей территории (выше 2200 м над уровнем моря), в среднегорной части с преобладанием горнолесной зоны, занимающей 51 % (от 2200 до 1100–1300 м н.у.м.), низкогорной части с преобладанием степных ландшафтов, составляющих более 25 % (с высоты 1100–1300 м в среднем до 600 м. н.у.м.), а также на равнинных участках горных котловин, которые занимают около 10% всей территории региона.

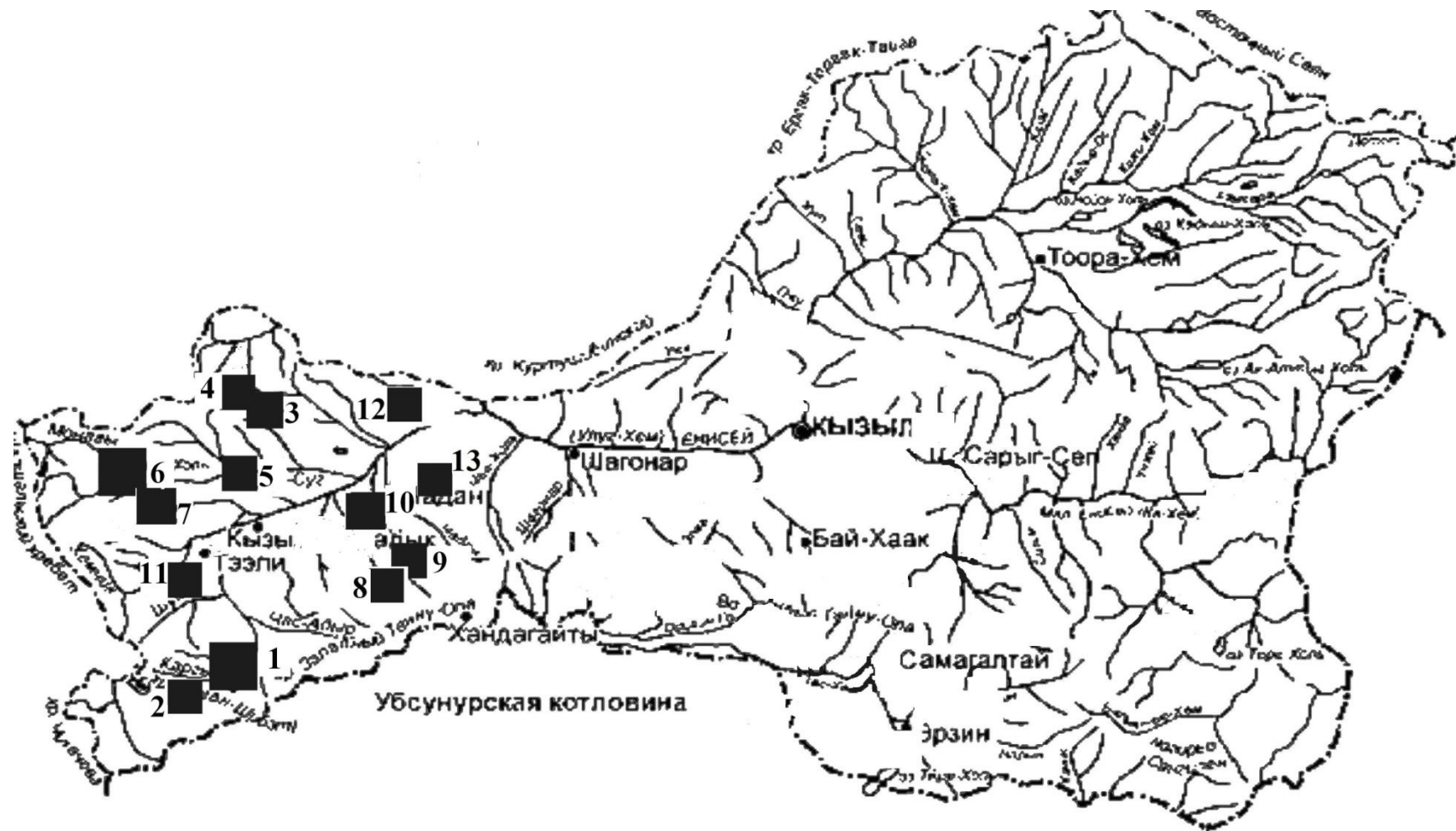


Рис. 3. Карта-схема расположения ключевых участков на территории западной части Тувы

Объекты: 1 – Монгун-Тайга-I; 2 – Монгун-Тайга-II; 3 – Бора-Тайга; 4 – Сут-Холь; 5 – Ак-Довурак; 6 – Кара-Холь; 7 – Алаш; 8 – Улуг-Хондергей-I; 9 – Улуг-Хондергей-II; 10 – Хондергей; 11 – Шуй; 12 – Шанчы; 13 – Адар-Даш

Сведения о ключевых участках, их местоположении (элемент рельефа, высота над уровнем моря, приуроченность к определенной географической точке), отнесении к определенным природным округам и районам, согласно В.А. Носину [1963], о породах, растительности и типе климата, а также типовой принадлежности, согласно классификации 1977 года и классификации WRB 2014 года, представлены в таблице 2.

Исходя из имеющихся сведений о высоте расположения каждой конкретной почвы н.у.м и уравнений регрессии по связям климатических показателей с высотой местности н.у.м. (выведенных для территории Тувы Н.Н. Рябовой [2005] и Е.Э. Ондар [2008] и модифицированных нами для территории западной части Тувы) были рассчитаны индивидуальные показатели среднегодовой температуры воздуха, среднегодового количества осадков и суммы температур больше +10 °С. Эти расчетные показатели климата, при которых формировались конкретные разрезы почв и их гуминовые кислоты, представлены в главе 5.

Перечисленные в таблице 2 разрезы почв, из которых выделялись гуминовые кислоты, заложены на разных ключевых участках, расположенных в разных почвенно-географических районах, выделение которых проведено В.А. Носиным [1963]. Такое распределение ключевых участков учитывает не только региональные, но и локальные особенности экологических условий формирования почв и почвенного покрова.

Ключевые участки «Монгун-Тайга I и II» приурочены к Монгун-Тайгинскому высокогорному тундрово-лугово-степному округу Монгун-Тайгинскому району. Они расположены в юго-западной части Тувы, являющейся орографическим узлом на стыке горных систем Алтая, Западного Саяна и Западного Тану-Ола. На этом участке широко развиты альпийские формы рельефа, отмечается современное оледенение, везде распространены следы предыдущего обширного оледенения в виде наличия морен. Растительность и почвы соответствуют высокогорным условиям формирования. Здесь преобладают лишайниково-кобрезиево-дриадовые, травянисто-мохово-кустарниковые и другие виды тундровых ассоциаций.

Общая характеристика ключевых участков Тувы

Природный район (по Носину, 1963)	Ключевой участок	Характеристика местоположения, высота над уровнем моря	Почвообразующие породы	Растительность	Тип почвы по классификации 1977 г и WRB, 2014 (№№ разрезов)	Климатический район (по Бахтину, 1968 г.)	Климатические показатели: 1 – t°C; 2 – W, мм; 3 – $\sum t \geq 10^{\circ}$ *
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Западная часть Тувы</i>							
Монгун-Тайгинский высокогорный	Монгун-Тайга-I	Долина реки Мугур, левый борт водораздельной гряды Восточного Мугура, 2352–2815 м	Моренные отложения из сланцев, песчаников и кварцитов	Лишайниково-кобрезиево-дриадовые и травянисто-мохово-кустарниковые тундры	Горно-тундровые примитивные, Lithic Leptosols Brunic (1MT–9MT)	Очень холодный	1 – -7–-8 2 – 600–700 3 – 700–900
	Монгун-Тайга-II	Северный склон левого берега реки Мугура, 2741–2545 м	Моренные отложения из сланцев и песчаников	Мохово-разнотравно-осоково-злаковые тундры	Горно-тундровые примитивные, Lithic Leptosols Brunic (1CK–3CK)	Очень холодный	1 – -7–-7,5 2 – 600–700 3 – 800
Алашский горный	Бора-Тайга	Вершина хр. Бора-Тайга 2039–2059 м	Галечник	Высокогорная разнотравно-злаковая степь	Горные тундростепные, Mollic Leptosols Eutric (211–215)	Холодный	1 – -6,5 2 – 350 3 – 950
	Сут-Холь	Терраса на юго-западе от озера Сут-Холь, 1815-1862 м	Галечник	Мохово-кустарничковая тундра	Горно-тундровые дерновые Lithic Leptosols Humic (207–210)	Холодный	1 – -5–-6 2 – 400–500 3 – 900–1000
	Ак-Довурак	Южный макросклон Западного Саяна, к востоку от реки Ак-Суг, 1329–1432 м	Хлоритовые сланцы	Разнотравно-злаковый листовенный лес	Горно-таежные дерновые, Umbric Leptosols Dystric (221, 222)	Холодный	1 – -5 2 – 250–300 3 – 900–1000

Продолжение таблицы 2							
1	2	3	4	5	6	7	8
Алашский горный	Кара-Холь	Окрестность оз. Кара-Холь, 1400–1495 м	Осадочные толщи нижнего палеозоя	Горные настоящие и луговые степи	Горно-каштановые, Mollic Leptosols Eutric (171–181)	Умеренно холодный	1 – -4–5,5 2 – 350 3 – 1000–1200
Алашский горный	Алаш	Третья терраса р. Алаш, 1460 м	Осадочные толщи нижнего палеозоя	Горные ковыльные степи	Горно-каштановые Mollic Leptosols Eutric (191)	Прохладный	1 – -2,5–3 2 – 220 3 – 1400–1600
Хемчикский сухостепной	Улуг-Хондергей II	Береговое обнажение в сухой части русла р. Улуг-Хондергей, 1589 м	Песчано-щебнистый делювий	Горные луговые степи	Горно-луговые Umbric Leptosols Dystric (УХ-5–013)	Умеренно холодный	1 – -5,5 2 – 400 3 – 1000–1200
	Улуг-Хондергей I	Береговое обнажение в сухой части русла р. Улуг-Хондергей, 1435 м	Песчано-щебнистый делювий	Разнотравно-злаковая степь	Горно-каштановые Mollic Leptosols Eutric (УХ-3–07)	Умеренно холодный	1 – -4 2 – 350 3 – 1000–1200
	Хондергей	Отроги северного макросклона хр. Западного Танну-Ола, 1010–1050 м	Песчано-щебнистый делювий	Разнотравно-овсецовая каменистая степь	Горно-каштановые Mollic Leptosols Eutric (78–86)	Умеренно холодный	1 – -4,5 2 – 300–350 3 – 1000–1200
	Шуй	К северо-востоку от реки Шуй, 1118–1368 м	Галечник	Горные разнотравные степи	Горно-каштановые Mollic Leptosols Eutric (223–226)	Умеренно холодный	1 – -5 2 – 300–380 3 – 1000–1200
	Адар-Даш	Предгорье отрога Западного Танну-Ола, северный склон хр. Адар-Даш 1838–1770 м	Песчаники, глинистые сланцы	Лиственнично-квстапничковый лес	Горнолесные бурые Haplic Cambisols Eutric (АД1–АД4)	Холодный	1 – -5,5 2 – 400 3 – 1000
Улуг-Хемский степной сухостепной	Шанчы	В 5 км от р. Хемчик, 750 м	Граниты, кварцы	Опустыненные степи	Светло-каштановые Haplic Kastanozems Chromic (P-III)	Недостаточно теплый	1 – -1,6 2 – 150–200 3 – 1800–2000

*1 – среднегодовая t воздуха ($^{\circ}\text{C}$), 2 – среднегодовое кол-во осадков (мм), 3 – $\sum t \geq +10^{\circ}$

Источники климатической информации: Н.А. Ефимцев, 1957; В.А. Носин, 1963; Н.П. Бахтин, 1968; В.С. Антонов, 1970; В.Н. Мальцев, 1972; Справочник..., 1973; Агроклиматические ресурсы..., 1974; М.Ф. Андрейчик и др, 2003; Рекомендации..., 2011; интернет сайт <http://ru.climate-data.org>.

Под этой растительностью формируются горно-тундровые примитивные, перегнойные, дерновые, светлые слабогумусовые почвы [Носин, 1963]. Относительно редко встречаются заболоченные площади.

Также на этих ключевых участках располагается горно-луговая зона, включающая альпийские и субальпийские луга с горными лугово-степными почвами, свойственными горным субальпийским степям, и горно-луговыми типичными почвами с низкотравными криофильными злаково-кобрезиевыми лугами [Носин, 1963].

Монгун-Тайгинские ключевые участки отличаются наиболее суровым климатом: среднегодовая температура в зависимости от абсолютной высоты местности и положения относительно ледника может составлять на отдельных участках до $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$, количество дней с $t > +5\text{ }^{\circ}\text{C}$ не превышает 90, сумма активных температур колеблется в пределах $700\text{--}900^{\circ}$; теплый период длится не более четырех месяцев, снег тает 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 [Ефимцев, 1957; Носин, 1963].

Горно-тундровые примитивные почвы на ключевом участке Монгун-Тайга-I, вскрыты разрезами 1–5, сформированными на участках лишайниково-кобрезиево-дриадовой тундры, и разрезами 6–8 – травянисто-мохово-кустарниковой тундры. Эти почвы по морфологии и физико-химическим свойствам представляют собой типичные горно-тундровые почвы [Носин, 1963]. Они представлены маломощными (от 6 до 17 см) почвенными профилями, сформированными на моренных отложениях. И имеют близкие морфологические свойства. В качестве примера, приводим морфологические описания разрезов 1 и 7, расположенных в разных позициях геоморфологического профиля и имеющих разную мощность. Остальные разрезы вскрывают почвенные профили, близкие по морфологии к описанным выше.

Разрез 1 вскрывает горно-тундровую примитивную почву, расположенную на высоте 2815 м на вершине северо-восточного склона.

А – 0–2 см – темно-бурый, свежий, бесструктурный, уплотненный, супесчаный, задернован тонкими корешками трав с мелким хрящом; граница неясная; переход постепенный по цвету и плотности;

В – 2–6 см – бурый, свежий, бесструктурный, уплотненный, супесчаный с большим количеством крупно и среднещебнистых включений.

Разрез 7 расположен на высоте 2470 м на склоне северо-западной экспозиции и вскрывает горно-тундровую примитивную почву.

А – 0–5 см – буровато-серый, свежий, бесструктурный, уплотненный, супесчаный с мелким хрящом; густо переплетенный корнями растений; граница ясная; переход в следующий горизонт по цвету;

В – 5–10 см – бурый, свежий, бесструктурный, слегка уплотненный, супесчаный с мелким хрящом; граница неясная; переход постепенный по цвету и плотности;

ВС – 10–17 см – светло-бурый, свежий, бесструктурный, слегка уплотненный, супесчаный; встречаются каменистые и галечниковые включения.

Разрез 9, расположенный в нижней части геоморфологического профиля на северо-западном склоне (в аккумулятивной позиции) на высоте 2352 м, вскрывает горно-тундровую оглеенную почву, формирующуюся в условиях периодического избыточного увлажнения, имеет в нижней части профиля признаки оглеения и характеризуется следующими морфологическими особенностями.

А – 0–10 см – серый с буроватым оттенком, влажный, уплотненный, зернистой структуры, легкосуглинистый сильно задернован тонкими корешками трав; по ходам корней отмечаются ржавые пятна оглеения; граница ясная; переход постепенный по цвету и плотности;

В₁ – 10–20 см – серовато-бурый, влажный, уплотненный, комковато-зернистой структуры, среднесуглинистый; встречается много мелких

корешков трав и хряща; выделяются ржавые пятна оглеения; граница неясная; переход в нижележащий слой постепенный по цвету и плотности;

B_2 – 24–31 см – сероватый с сизыми и ржавыми пятнами оглеения, влажный, уплотненный, зернистой структуры, среднесуглинистый с мелким хрящом; переход по цвету и по плотности резкий;

BC – 31–51 см – сизо-серый, влажный, среднесуглинистый с присутствием сизоватых и ржавых расплывчатых пятен.

Ключевой участок «Монгун-Тайга II» расположен ближе к леднику на абсолютных отметках над уровнем моря 2741–2545 м. На этом участке было заложено три почвенных разреза горно-тундровых примитивных почв (1СК–3СК), сформированных под травянисто-лишайниково-дриадовой растительностью.

Разрез 1 СК приурочен к верхней части геоморфологического профиля на северном склоне примерно в 600 м от ледника Монгун-Тайга и вскрывает горно-тундровую почву со слабо развитым профилем. На поверхности встречается большое количество крупных и средних валунов.

A – 0–3 см – буровато-серый, свежий, бесструктурный, уплотненный, супесчаный; пронизан корнями растений, встречается большое количество обломочного и валунного материала; не вскипает от HCl ; граница ровная; переход по цвету и по плотности постепенный;

B – 3–15 см – серовато-бурый, свежий, бесструктурный, рыхлый, супесчаный; видимых карбонатных почвообразований не обнаружено, не вскипает от HCl ; встречаются корни растений, большое количество крупно и среднещебнистых, валунных включений; граница ровная; переход по цвету резкий, по плотности постепенный;

BC – 15–31 см – бурый, свежий, бесструктурный, рыхлый, супесчаный; встречаются единичные корни растений, небольшое количество мелкозема среди крупно и среднещебнистых и галечниковых каменистых образований.

Разрезы 2 и 3 СК этого ключевого участка, расположенные в средней и нижней части склона, характеризуются также небольшой мощностью

почвенного профиля. На поверхности встречается большое количество галечниково-валунных образований средних размеров. По морфологии эти разрезы аналогичны. Морфологические признаки приводятся для разреза 2 СК.

А – 0–8 см – темно-серый, свежий, зернистой структуры, уплотненный, супесчаный с дресвой, корнями растений, щебнисто-галечниковыми включениями; переход по цвету резкий, по плотности постепенный;

В – 8–20 см – бурый, свежий, бесструктурный, уплотненный, супесчаный с большим количеством корней растений, каменных и галечниковых включений; переход по цвету резкий, по плотности постепенный;

ВС – 20–31 см – незначительное количество мелкозема среди крупновалунных и средне и мелко-щебнистых отложений.

Ключевые участки «Бора-Тайга», «Сут-Холь», «Ак-Довурак», «Кара-Холь» и «Алаш» расположены в Алашском горном районе, входящем в состав Южно-Саянского горного лугово-таёжно-степного локально котловинно-степного округа Южноалтайской-Тувинско-Хангайской котловинно-горной провинции степной зоны. Этот район соответствует Алашскому плато, представляющему собой высокое плоскогорье, глубоко расчлененное на ряд хребтов большим числом горных рек. В Алашском горном районе имеются три вертикальные зоны: высокогорная тундрово-луговая, среднегорная таежная и среднегорная степная [Носин, 1963], согласно которым выделены перечисленные выше ключевые участки.

Расположенные в юго-восточной части Алашского плато *ключевые участки «Бора-Тайга» и «Сут-Холь»* входят в высокогорную тундрово-луговую зону. На южном склоне вершины перевала Бора-Тайга находится с аналогичным названием ключевой участок. Этот ключевой участок относится к средней подзоне горных тундр, контактирующих со степными участками. Он характеризуется резкими колебаниями температур (среднегодовая температура воздуха $-6,5$ °С), небольшим количеством

осадков, сильным прерывистым ветром и высокой испаряемостью влаги. На территории этого участка преобладают горные тундро-степные почвы, сформированные под злаково-лишайниково-кустарниковой растительностью, характеризующиеся темно-серым гумусовым горизонтом мощностью 8–11 см, обильно переплетенным тонкими корнями растений, зернистой структуры. На этом участке изучено 5 разрезов горных тундрово-степных почв, имеющих близкие морфологические признаки, которые рассмотрим на примере разреза 211.

А – 0–8 см – темно-серый с буроватым оттенком, свежий, уплотненный, комковато-зернистый, легкосуглинистый; густо переплетен корнями растений; нижняя граница неясная; переход по цвету и плотности постепенный;

АВ – 8–14 см – темно-серый с бурым оттенком, светлее выше лежащего горизонта, свежий, уплотненный, зернистый, легкосуглинистый; пронизан мелкими корнями растений, с мелким щебнем; нижняя граница неровная; переход по цвету резкий, по плотности постепенный;

В – 14–22 см – бурый, свежий, плотноватый, слегка комковатой структуры, легкосуглинистый с дресвой, мелкими корешками, мелким щебнем; граница неровная; переход по цвету резкий, по плотности постепенный;

ВС 22–32 см – светло-бурый, свежий, уплотненный, бесструктурный, легкосуглинистый с большим количеством щебня.

Ключевой участок «Сут-Холь» отличается от предыдущего высоким увлажнением и меньшей испаряемостью влаги в условиях пониженной температуры. Среднегодовая температура воздуха на территории этого участка составляет $-5...-6$ °С, по данным суммы активных температур больше $+10$ °С (см. табл. 2) относится к холодному климатическому району. Этот ключевой участок представляет нижнюю часть тундровой зоны, контактирующей с лесной. Преобладающими почвами на этом участке являются горно-тундровые дерновые. На юго-западном берегу в 200–250 м от

озера Сут-Холь вскрыты горно-тундровые дерновые почвы, расположенные на пологой катене на высоте 1862–1814 м, которые характеризуются небольшим почвенным профилем, густозадернованным гумусовым горизонтом, меньшей щебнистостью в почвенной толще. Они имеют следующие морфологические признаки (р. 207).

А – 0–15 см – темно-бурый, влажный, слабо уплотненный, пороховато-мелкозернистой структуры, среднесуглинистый, сильно задернован тонкими корешками трав; граница ровная; переход по окраске и плотности постепенный;

В – 15–21 см – серовато-бурый, влажный, уплотненный, мелкозернистый, среднесуглинистый с обилием мелких корней растений и мелкого щебня; граница ровная; переход по окраске резкий, по плотности постепенный;

ВС – 21–41 см – серый с сизым оттенком, влажный, плотноватый, зернистой структуры, среднесуглинистый, оглеенный; встречается в большом количестве мелкая дресва и корни растений, в нижней части профиля сильно щебневатый.

Ключевой участок «Ак-Довурак» находится на склоне северной экспозиции Алашского плато и относится к среднегорному поясу. Обращенный на север склон представлен растительностью с обилием лугово-степных видов и горной лиственничной тайгой. На этом участке преобладают горно-таежные дерновые почвы на каменистом элювии плотных (в том числе кристаллических) пород [Носин, 1963]. Ключевой участок Ак-Довурак характеризуется среднегодовыми температурами около -5°C , суммой температур больше $+10^{\circ}\text{C}$ – около 1000°C и относительно небольшим количеством осадков, которые колеблются в пределах 250–300 мм.

На территории ключевого участка «Ак-Довурак» разрезы заложены на левом берегу реки Хемчик в 310 км к западу от г. Кызыл. На этой территории было заложено два разреза горно-таежных дерновых почв (на высоте 1432

над ур.м и 1329 м над ур.м соответственно), со следующими морфологическими признаками (р. 221).

A_0 – 0–3 см – рыхлая лесная подстилка;

A_d – 3–10(12) см – темно-бурый с сероватым оттенком, сухой, зернистой структуры, уплотненный, легкосуглинистый; сильно переплетен корнями; граница волнистая; переход по окраске и плотности постепенный;

A – 10(12)–24(26) см – неоднородный по окраске (сочетаются темно-бурые и серовато-бурые пятна), сухой, мелкозернистый, слабо уплотненный, среднесуглинистый с большим количеством мелких корешков растений; граница волнистая; переход по окраске и цвету постепенный;

AB_{ca} – 24(26)–50(37) см – бурый, свежий, мелкозернистый, рыхлый, с карбонатной пропиткой, среднесуглинистый с единичными включениями щебня; вскипает от HCl; граница волнистая; переход по окраске и цвету постепенный;

B_{CD}_{ca} – 50(37)–66(64) см – светло-бурый, свежий, уплотненный, мелкозернистый, среднесуглинистый с расплывчатыми гумусовыми затеками по ходам корней; вскипает от HCl; переход по окраске резкий, по плотности постепенный;

CD_{ca} – 66(64)–79 см – светло-бурый, светлее предыдущего, свежий, плотноватый, зернистый, среднесуглинистый; вскипает от HCl; переходит в плиты хлоритового сланца.

Ключевые участки «Кара-Холь» и «Алаш» расположены в восточных отрогах Шапшальского хребта в юго-западной части Алашского нагорья. Площадь первого включает территорию в центре с озером Кара-Холь, которое имеет протяженность с севера на юг около 12 км при ширине в 2–2,5 км. Ключевой участок характеризуется широким распространением горно-каштановых почв, чаще всего приуроченных к нижним позициям геоморфологического профиля разных экспозиций.

Для ключевого участка Кара-Холь характерна холодная малоснежная зима, относительно теплое лето, большой перепад температур (от -31°C в

январе до +18,3 °С – в июле), отрицательная среднегодовая температура воздуха (–4...–5,5 °С), а также в среднем невысокое годовое количество осадков около 350 мм. Периоды с положительными температурами здесь длиннее, чем на ключевых участках горного массива Монгун-Тайга, а коэффициент увлажнения меньше [Ефимцев, 1957].

На ключевом участке «Кара-Холь» исследования проводились к югу и к северу от озера Кара-Холь. Котловина озера, располагающаяся в зоне сопряжения геоморфологических структур Шапшальского хребта и хр. Западного Саяна, в верхнечетвертичное время была занята горным ледником Монагинским. После деградации ледника на южном берегу озера сформировались конечные морены, которые характеризуются холмисто-рядовым рельефом. Морена представлена серым несортированным валунно-галечниковым материалом, сцементированным палево-серыми карбонатными супесями и суглинками с дресвой и гравием [Шорыгина, 1960]. На этом ключевом участке было изучено 4 разреза: разрезы 171 и 186 заложены к югу от озера в 1,5 км и 4 км соответственно. Высота над уровнем моря различается примерно на 10 м и составляет соответственно 1484 м и 1495 м; разрезы 181 и 176 расположены к северо-востоку от озера на расстоянии 3 км и на небольшом расстоянии друг от друга, так, что высота над уровнем моря совпадает – 1460 м.

Горно-каштановые почвы на ключевом участке Кара-Холь имеют в целом близкие морфологические характеристики, которые представлены на примере одного из разрезов (р. 176). Этот разрез расположен к северо-востоку от озера Кара-Холь на расстоянии 3 км на абсолютной высоте 1460 м. Общая мощность вскрытой толщи составляет около 40 см. Почва имеет следующие морфологические признаки:

А – 0–29 см – каштановый, сухой, слабо комковатой структуры, уплотненный, легкосуглинистый с большим количеством мелких корней; граница ясная; переход в следующий горизонт по окраске резкий, по плотности постепенный;

V_{ca} – 29–34 см – палевый с белесой присыпкой, сухой, слабо комковатой структуры, уплотненный, легкосуглинистый, мучнистый; вскипает от HCl; переход резкий по окраске, по плотности постепенный;

C – 34–42 см – несортированный валунно-галечниковый материал.

Ключевой участок «Алаш» приурочен к третьей террасе реки Алаш и расположен южнее предыдущего. Этот район исследования отличается относительно более высокими среднегодовыми температурами воздуха (от $-2,5$ до -3 °C), и относительно предыдущего участка более высокой суммой активных температур больше $+10$ °C (см. табл. 2). Среднегодовое количество осадков составляет 220 мм.

Разрез 191 заложен на абсолютной высоте 1460 м под горной настоящей степью и вскрывает горно-каштановые почвы со следующими морфологическими признаками.

A – 0–38 см – темно-каштановый, сухой, непрочный комковатый, слабо уплотненный, легкосуглинистый; густо переплетен корнями растений; граница ясная; переход в следующий горизонт резкий по окраске;

AB – 38–62 см – светлее предыдущего, каштановый, сухой, порошистой структуры, слегка уплотненный, легкосуглинистый; нижняя граница ровная; переход в нижележащий горизонт постепенный по окраске и плотности;

V_{Ca} – 62–75 см – светлый с белесой присыпкой, свежий, порошистой структуры, слегка уплотненный, мучнистый, легкосуглинистый с небольшим количеством щебня и хряща; вскипает от HCl; переход постепенный по окраске и плотности;

C – 75–115 см – супесь с несортированным валунно-галечниковым материалом.

Ключевые участки «Улуг-Хондергей-I», «Улуг-Хондергей-II», «Хондергей», «Адар-Даиш» и «Шуй» находятся на северном макросклоне хр. Западного Танну-Ола, относящемся к Центрально-Тувинскому котловинно-степному и сухостепному округу.

Так, ключевой участок *Улуг-Хондерегей I*, расположенный в зоне сухих степей, отличается резкими колебаниями сезонных температур, небольшим количеством атмосферных осадков. На территории этого участка преобладают горно-каштановые почвы, которые формируются под разнотравно-злаковой растительностью горной сухой степи. Вскрытый разрез морфологически имеет следующий вид.

А – 0–6 см – темно-серый, свежий, рыхлый, мелко-зернисто-пылеватый, легкосуглинистый, густо переплетен корнями растений; граница неясная; переход по цвету постепенный, по плотности резкий;

АВ – 6–13 см – серый, свежий, слегка уплотненный, пылевато-зернистый, легкосуглинистый, пронизанный корнями растений; граница ясная; переход по цвету и плотности резкий;

В – 13–28 см – буровато-палевый, свежий, плотноватый, зернисто-пылеватой структуры, легкосуглинистый; содержит немного корней трав, с небольшим количеством хряща и щебня; граница неясная; переход по цвету постепенный, по плотности резкий;

ВС – 28–34 см – буровато-палевый, свежий, неясно комковато-зернисто-пылеватой структуры, плотнее предыдущего, легкосуглинистый с большим количеством щебня и хряща.

Ключевой участок *Улуг-Хондерегей-II*, в отличие от предыдущего, характеризуется относительно низкой среднегодовой температурой воздуха ($-5,5$ °С), количеством атмосферных осадков, достигающим 400 мм, а также безморозным периодом продолжительностью 108 дней. Для этого района, отличающегося сочетанием участков с субальпийской растительностью и лиственничной тайгой с разреженным кустарниковым ярусом и мохово-брусничным или бруснично-травянистым напочвенным покровом, характерно распространение горно-луговых почв под субальпийскими низкотравными лугами. Морфологическое описание изученной нами почвы разреза 5-013 позволяет отметить следующее:

А – 0–9 (19) см – темно-серый, сухой, слабо уплотненный, зернистой структуры, легкосуглинистый, сильно задернованный; содержит включения в виде черного древесного угля; граница неровная, языковатая; переход по плотности и цвету постепенный;

В – 25–30 см – серовато-бурый, свежий, слабо уплотненный, зернисто-пороховатой структуры, легкосуглинистый, содержит много корней растений; граница ровная; переход по плотности и цвету постепенный;

BC – 30–42 см – светло-бурый с желтоватым оттенком, свежий, плотноватый, комковатой структуры легкосуглинистый со щебнем мелкокристаллических некарбонатных пород.

Ключевой участок «Хондергей» относится к умеренно-холодному району, для которого свойственны небольшие сезонные и суточные колебания температуры воздуха, менее высокие отрицательные значения среднегодовой температуры (около $-4,5$ °C), невысокое количество атмосферных осадков (300–350 мм) и короткий безморозный период, который составляет 110 дней. На этом участке преобладающим типом почв являются горно-каштановые. На территории ключевого участка Хондергей заложено 9 разрезов, расположенных на разных позициях сложной катены. Они различаются относительной мощностью горизонтов, незначительным варьированием глубины вскипания и каменистостью [Дергачева и др., 2010] В качестве примера приводим морфологическое описание разреза 78.

А – 0–18 см – темно-серый с каштановым оттенком, сухой, слегка уплотненный, неясно зернистой структуры, легкосуглинистый сильно задернованный; граница ясная; переход по цвету и плотности постепенный;

В_{Ca} – 18–33 см – серовато-бурый, сухой, плотноватый, непрочно комковатой структуры, песчанисто-щебнистый, легкосуглинистый содержит много корней растений; вскипает от HCl; граница ровная, ясная; переход по цвету и плотности постепенный;

BC_{ca} – 33–54 см – буровато-палевый, сухой, плотноватый, непрочно комковатой структуры, легкосуглинистый с большим количеством щебня, на поверхностях щебня известковые корочки; вскипает от HCl;

C – 54–70 см – плотный крупно-плитчатый песчаник.

Ключевой участок «Адар-Даш» находится в предгорье отрога Западного Танну-Ола на северном склоне хр. Адар-Даш. В пределах этого ключевого участка преобладают горнолесные бурые почвы. Морфологический профиль этих почв характеризуется небольшим почвенным профилем, очень малой мощностью и густозадернованным гумусовым горизонтом, относительно невысокой щебнистостью почвенной толщи. В качестве примера приводим морфологическое описание разреза АД 1.

A₀ – 0–2 см – рыхлая лесная подстилка;

A – 2–7 см – темно-серый с бурым оттенком, влажный, плотноватый, комковато-зернистой структуры, легкосуглинистый; сильно пронизан корешками трав и содержит много растительных остатков; граница ровная; переход постепенный по окраске и плотности;

AB – 7–15 см – буровато-темно-серый, свежий, уплотненный, зернисто-комковатой структуры, легкосуглинистый с небольшим количеством корней растений; граница ровная; переход постепенный по окраске и плотности;

B – 15–24 см – бурый, свежий, уплотненный, зернистой структуры, легкосуглинистый с большим количеством щебня; граница ровная; переход постепенный по окраске и плотности;

C – 24–57 см – светло-бурый, свежий, слегка уплотненный, мелкозернистой структуры суглинок.

На *ключевом участке «Шуй»* также преобладают горно-каштановые почвы, сформированные под горной злаковой степью. По сравнению с предыдущим участком характеризуется низкими среднегодовыми температурами воздуха (–5 °C), среднегодовым количеством осадков, достигающим 380 мм (см. табл. 2). В качестве примера приводим морфологическое описание разреза 224.

А – 0–16 см – серовато-бурый, сухой, плотноватый, комковато-пылеватой структуры, легкосуглинистый; немного корней растений, с редким щебнем; переход постепенный по окраске и плотности;

В – 16–22 см – бурый, сухой, плотный, непрочно комковатой структуры, легкосуглинистый с небольшим количеством хряща и щебня; переход постепенный по окраске и плотности;

В_{Са} – 22–52 см – светло-бурый с белесо-палевыми пятнами, сухой, плотнее предыдущего горизонта, легкосуглинистый, сильнощебнистый.

Ключевой участок «Шанчы» относится к Центрально-Тувинскому котловинному степному и сухостепному округу Улуг-Хемскому степному и сухостепному району. На этом ключевом участке преобладают светло-каштановые почвы, формирующиеся в условиях сухого климата, который отличается: резкими перепадами температур, низкими среднегодовыми температурами воздуха, не превышающими -4°C , и количеством осадков не более 200 мм, которые в основном выпадают в летнее время. Вскрытый разрез Р-Ш имеет следующие морфологические характеристики.

А – 0–8 см – светло-серый, сухой, плотноватый, бесструктурный, супесчаный густо пронизан корнями растений, наблюдается легкое вскипание от HCl; граница ровная, переход постепенный по окраске и плотности;

В_{Са} – 8–15 см – светло-серый с палевым оттенком, сухой, менее плотный, чем вышележащий, бесструктурный, супесчаный, вскипает от HCl; содержит большое количество включений в виде мелкой дресвы, граница ровная, переход по окраске резкий и плотности постепенный;

В_{Са} 15–19 см – палевый, сухой, плотноватый, бесструктурный, супесчаный с большим количеством щебня и хряща; сильное вскипание от HCl; граница неровная, переход постепенный по окраске и плотности;

С_{Са} – 23–72 см – неравномерно окрашенный (палевый с пятнами разных оттенков), сухой, плотный, бесструктурный, супесчаный с большим количеством щебня и хряща, книзу вскипание от HCl усиливается.

Таким образом, почвы, расположенные на разных ключевых участках, имеют специфический облик, отвечающий экологическим условиям их формирования. Именно из них выделялись гуминовые кислоты, которые являлись объектами наших исследований и были использованы для выявления экологической обусловленности их состава, структуры, свойств и их соотношения с другими компонентами гумусовых веществ.

3.2. Методы исследования

В основе исследования лежит системный подход, принципы факторной экологии почв, а также сравнительно-географический и сравнительно-аналитический методы почвоведения.

Среди методических особенностей работы необходимо отметить подробный послойный отбор почвенных образцов, строгое соблюдение идентичности всех приемов выделения и анализа ГК, а также отсутствие жесткой очистки ГК от минеральных компонентов с использованием бн HCl и HF+HCl.

При полевых исследованиях почв проводилось описание морфологических признаков и отбор образцов для аналитических исследований и выделения гуминовых кислот. Почвенные образцы отбирались подробно сплошной колонкой каждые 5–10 см и(или) менее в пределах морфологически выделяемых горизонтов [Пономарева, 1957; Дергачева, 1997].

В работе применялись общепринятые методы полевого изучения почв [Михайлов, 1975; Методические рекомендации..., 1999; Методические указания..., 2000; др.] и лабораторных исследований состава и свойств почв [Петербургский, 1959; Аринушкина, 1970; Воробьева, 1998; и др.].

Общее содержание органического углерода определено по Тюрину, состав гумуса по методике В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой в модификации 1968 года [Пономарева, Плотникова, 1968].

Препараты гуминовых кислот выделялись по общепринятой схеме [Орлов, Гришина, 1981]. Гуминовые кислоты извлекались из почвы 0,1 н раствором NaOH после предварительного декальцирования. Осаждение гуминовых кислот проводилось при pH около 2,0, затем они отделялись от раствора центрифугированием, высушивались на регулируемой водяной бане при 40 °С на стеклянной подложке, собирались и досушивались над P₂O₅ или силикагелем в вакуумном шкафу при той же температуре. Жесткой очистки от минеральных компонентов бн HCl и HF+HCl, согласно рекомендации [Дергачева и др., 2002], не проводилось. Особое внимание при анализе гуминовых кислот уделялось соблюдению единых условий срока и методик отбора почвенных образцов, идентичности условий выделения гуминовых кислот и их анализа.

Элементный состав анализировался классическим методом Прегля и дублировался на автоматических анализаторах Karla Erbe и Euro 3000 в Институте органической химии СО РАН под руководством В.П. Фадеевой.

Электронные спектры поглощения снимались на спектрофотометре Cary-60 UV VIS. Подготовка растворов для снятия электронных спектров проводилась по методике, предложенной Д.С. Орловым и Л.А. Гришиной [1981]. Расчет коэффициентов цветности проводился по оптическим плотностям при длинах волн 465 нм и 650 нм ($E_{465}:E_{650}$) [Welte, 1955]. Расчет коэффициентов экстинкции осуществлялся, согласно рекомендациям Д.С. Орлова [1990], при λ 465 нм, толщине слоя $l=1$ см и концентрации беззольной ГК 0,001%.

ИК-спектры гуминовых кислот записывались на Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-801 в таблетках при соотношении ГК:KBr – 1:5 в интервале значений частот от 4000 до 500 см⁻¹. Интерпретация спектров проводилась на основе работ [Беллами, 1963; Наканиси, 1965; Эллиот, 1972; Орлов, 1990], соотношение оптических плотностей полос поглощения при разных длинах волн – согласно Н.В. Юдиной и В.Д. Тиховой [2003].

Спектры ^{13}C ЯМР были получены на спектрометре DRX-500 фирмы Bruker на частоте 125,76 МГц. В качестве внешнего стандарта использовали ТМС (тетраметилсилан). Для получения спектров 20–50 мг образца гуминовой кислоты растворяли в 0,5 мл 0,5 М NaOH/D₂O и помещали в ампулу с внешним диаметром 5 мм. Спектры снимали с задержкой в 1 секунду между импульсами. Интегрирование спектра ^{13}C ЯМР проводилось в определенных интервалах м.д., что позволяет дать количественную оценку соотношениям разных фрагментов макромолекулы ГК: 0–65 м.д. – сигналы алифатических атомов углерода; 65–90 – сигналы атомов углерода полисахаридных групп; 90–160 м.д. – сигналы ароматических атомов углерода; 160–180 м.д. – сигналы атомов углерода карбоксильных групп.

Спектры флуоресценции снимались на сканирующем спектрофлуориметре Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer (возб. = 330 нм). Луч лазера проходил через кювету из кварца (1 см²). Подготовка раствора осуществлялась из расчета 1:100 (рН раствора составлял 13,0). Спектры снимались через сутки после приготовления раствора. Кювета заполнялась раствором таким образом, чтобы мениск отсутствовал.

В качестве количественного параметра для характеристики спектров флуоресценции использовали величину первого момента M_1 («центр тяжести спектра» или средневзвешенное значение частоты контура флуоресценции) которая рассчитывалась по формуле [Паркер, 1968]: $M_1 = \sum I_i \lambda_i / \sum I_i$, где I_i – интенсивность в контуре флуоресценции на длине волны λ_i .

Использовалось также соотношение интегральных интенсивностей при длинах волн в областях максимальной интенсивности флуоресценции в синей и красной частях спектра (коэффициент α).

Статистическая обработка данных проводилась по Е.А. Дмитриеву [1995], графическое оформление результатов – с помощью компьютерной программы Origin Graph 6.1 и программы Statistica 8.0.

ГЛАВА 4. ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПОЧВ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ТУВЫ РАЗНЫХ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ

Сведения о составе, структурных особенностях и свойствах гуминовых кислот, как подчеркивалось в главе 1, необходимы для понимания роли гумусовых веществ в биосферных процессах, для понимания, обоснования и учета поведения почв в меняющейся природной обстановке, для учета их функций, направленных на обеспечение и сохранение устойчивости экосистем, для получения информации о состоянии и эволюции природной среды и при решении других вопросов, связанных с функционированием биосферы и антропосферы [Дергачева, 1984, 1997]. Эти теоретические проблемы дополняются еще и необходимостью решения широкого круга прикладных задач почвоведения, таких как сохранение, восстановление и повышение плодородия почв, рекультивация нарушенных земель, поддержание современной природной среды обитания человека в приемлемом для жизни состоянии, а также многих других [Дергачева, 1997]. Гуминовые кислоты могут способствовать решению всех этих проблем, так как они сенсорны и рефлекторны по отношению к природной среде, а значит, отражают, кодируют и сохраняют в особенностях своего состава, свойств и структуры сведения об экологических условиях времени своего формирования [Dergacheva, 2001, Дергачева, 2006, 2008]. Расшифровка этих закодированных сведений требует наработки больших массивов материалов, всесторонне характеризующих гуминовые кислоты, формирующиеся при разном сочетании параметров экологической среды, для чего очень подходит западная часть Тувы, где на ограниченной территории сочетаются условия от тундр до полупустынь. В настоящей главе излагаются материалы изучения гуминовых кислот с применением ряда аналитических и инструментальных методов и рассмотрение с позиций экологической обусловленности их состава, структурных особенностей и свойств.

4.1. Элементный состав гуминовых кислот

Элементный состав – один из самых распространенных в практике изучения гуминовых кислот методов. Он применяется настолько широко, что практически ни одна работа, посвященная гуминовым кислотам, не обходится без этой характеристики.

Результаты проведенного элементного анализа позволяют характеризовать особенности состава гуминовых кислот (ГК) почв Тувы разных условий формирования и дают некоторые сведения о принципах их строения. Для оценки состава и строения гуминовых кислот удобнее использовать выражение их состава не в массовых процентах, первоначально получаемых в процессе анализа, а в атомных процентах и атомных соотношениях элементов. Это дает более четкое представление о составе вещества и роли различных атомов в его построении, позволяет сравнивать относительную сложность построения макромолекул ГК разных условий формирования и, применяя принципы графостатического анализа по Ван-Кревелену, выявлять возможные изменения в них в связи с меняющейся природной обстановкой.

Атомные отношения $H:C$, $O:C$, $C:N$, как известно, показывают количество атомов водорода, азота и кислорода, приходящееся в макромолекуле (частице) гуминовых кислот на один атом углерода. Чем меньше абсолютные величины $H:C$ и $O:C$, тем большую роль играют атомы углерода в построении молекулярной структуры. Понижение атомных отношений указывает на возрастание доли бензоидных фрагментов и снижение доли алифатических боковых фрагментов в макромолекулах ГК. По соотношению в каждой из указанных выше пар элементов можно судить об относительной разветвленности боковых цепей, степени окисленности, роли азотсодержащих соединений в формировании гуминовых кислот.

Как было показано на небольшом массиве данных [Ондар, 2008; Дергачева и др. 2012], химический состав гуминовых кислот разных

генетических типов почв Тувы имеет, как и на других территориях России, различающиеся средние данные.

Причины определенных уровней содержания и соотношения элементов, колебаний элементного состава до настоящего времени полностью не выяснены, хотя учеными высказываются разные мнения и гипотезы по этому поводу. И.В. Тюрин [1965], основываясь на данных В.В. Тищенко [1936], считал, что колебания элементного состава гуминовых кислот носят закономерный характер и обусловлены изменениями их степени окисленности и обводненности. М.М. Кононова [1963] также считала колебания элементного состава вполне закономерными, носящими зональный характер. Д.С. Орлов [1990], обработав статистически имеющиеся в литературе данные элементного состава гуминовых кислот различного происхождения, полученные разными авторами, а также собственные материалы в количестве около 400 образцов, пришел к заключению, что «четкого зонального ряда по степени окисленности гуминовых кислот обнаружить не удастся» [Орлов, 1990, с. 69]. В то же время он подчеркивал, что для сходных по генезису (а значит и по условиям образования) почв варьирование содержания углерода в гуминовых кислотах подчиняется закону нормального распределения [Орлов, 1974, с. 40], что позволяет пользоваться средними характеристиками ГК, считая отклонения случайными и равновероятными. М. Шнитцер [Schnitzer, 1977] также отрицал наличие каких-либо закономерных изменений в составе макромолекул гуминовых кислот в связи с зональными изменениями природной среды.

В то же время обобщение большого массива данных по соотношению элементов в составе гуминовых кислот почв (более 2,5 тыс. единиц), сформированных в условиях разных регионов, но в близких почвенных зонах или вертикальных поясах, показал, что они очень близки между собой, исключая редкие случаи, обусловленные локальной спецификой того или иного района, особым сочетанием в нем экологических характеристик

природной среды [Дергачева и др., 2012 а, б; Некрасова, 2013]. То есть этот анализ показал, что географические и экологические закономерности изменения элементного состава гуминовых кислот почв имеют место. Более того, Райс и Маккартни [Rice and MacCartny, 1991] показали, что гуминовые кислоты имеют очень небольшие (можно сказать даже незначительные) стандартные отклонения, особенно по углероду, даже в образцах, неразделенных по происхождению. Авторы подчеркивали, что полученные данные дают возможность предполагать существование в природе некоторых определенных композиций или относительно узких диапазонов состава гумусовых веществ, в том числе и для гуминовых кислот. Они доказали, что содержание С, Н, N, О и отношения Н:С и О:С у гуминовых кислот и фульвокислот достоверно различаются при $P < 0,0005$, что содержание С, О и О:С для фульвокислот и гумина также отличаются статистически значимо, а между гуминовыми кислотами и гумином ни по одному показателю элементного состава статистически достоверных различий не найдено.

В настоящее время элементный состав гуминовых кислот современных почв, и особенно соотношение в них основных элементов, используется также в качестве базовых материалов при реконструкциях природных обстановок прошлых эпох [Дергачева, 1997, 2006, 2008, 2011; Дергачева и др., 2012 а, б; Некрасова, Дергачева, 2002; Очур, 2010, 2012; Дергачева, Очур, 2012; Бажина, Ондар, 2013; Бажина и др. 2013; Бажина, 2014; и др.]. Для этого необходимы статистически значимые массивы данных, характеризующих этот компонент гумуса в современных почвах разных условий формирования. Чем разнообразней будет набор характеристик экологических условий функционирования почв и больше массивы данных по составу, строению и свойствам гуминовых кислот, тем достовернее будут проводимые палеорекострукции. Соотношение элементов в гуминовых кислотах является одним из самых специфичных и сохраняющихся во времени показателей [Дергачева, 2006, 2008, 2011, 2012; Дергачева и др., 2012 а, б; Некрасова, 2013].

В целом, элементный состав гуминовых кислот важно знать для выяснения и понимания их роли в биосферных процессах разного уровня и направленности.

Но данных о гуминовых кислотах (ГК) современных почв (как и палеопочв) Тувы в литературе, как это отмечалось выше, немного, т.к. систематическое изучение их состава начато сравнительно недавно. Материалы, характеризующие состав и свойства гуминовых кислот, а также их соотношение с другими компонентами гумуса, рассредоточены по разным публикациям, которые посвящены характеристикам гумуса современных или древних почв в основном центральной и южной частей Тувы или более широких географических территорий [Дергачева, 2006, 2008; Ондар, 2007, 2008; Очур, 2010, 2012; Дергачева, Очур, 2012; Дергачева и др., 2012 а, б].

Буквально в последние годы начали появляться публикации, специально посвященные анализу элементного состава гуминовых кислот почв разных условий формирования на территории Тувы. Они связаны с проводимыми автором исследованиями специфики состава, структуры и свойств гуминовых кислот и выявлением их зависимости от условий образования [Дергачева и др., 2012 а; Бажина, Ондар, 2013; Бажина и др., 2013; Бажина, 2014].

Нами получен дополнительный массив данных по полному элементному составу гуминовых кислот почв разных условий формирования на территории западной части Тувы, выделенных из гумусово-аккумулятивных и других горизонтов почв, вскрытых 45 разрезами, представляющими 13 ключевых участков, описанных в главе 3. То есть, дополнительно к 8 имеющимся образцам получены данные по полному элементному составу еще для более 150 образцов гуминовых кислот из почв, не изученных ранее. В общей сложности массив, используемый для анализа, обобщения и обоснования выводов, касающихся элементного состава, является представительным и статистически значимым.

Поскольку массив данных в общей сложности включает такое большое количество образцов, и представить все индивидуальные определения затруднительно, приводим среднестатистические расчеты элементного состава основных почв западной части Тувы (табл. 3).

Таблица 3

Среднестатистическое содержание элементов в гуминовых кислотах
горизонта А основных почв западной части Тувы

n	C	H	N	O	H:C	O:C	C:N
	Атомные проценты						
Горно-тундровые примитивные почвы							
<i>Ключевые участки Монгун-Тайга I и II</i>							
24	33,23±0,96	41,55±1,23	2,03±0,26	21,93±0,95	1,25±0,06	0,69±0,04	17,35±3,01
Горно-тундровые дерновые почвы							
<i>Ключевой участок Сут-Холь</i>							
10	34,82±0,34	40,74±0,48	1,38±0,11	23,07±0,02	1,13±0,06	0,66±0,01	25,05±1,58
Горные тундро-степные почвы							
<i>Ключевой участок Бора-Тайга</i>							
12	37,44±1,01	39,23±0,40	2,20±0,21	21,14±0,96	1,05±0,03	0,57±0,04	17,32±1,88
Горно-луговые почвы							
<i>Ключевой участок Улуг-Хондергей II</i>							
8	37,16±1,54	40,36±1,27	2,88±0,14	19,68±0,60	1,08±0,08	0,53±0,08	12,94±0,76
Горно-таежные дерновые							
<i>Ключевой участок Ак-Довурак</i>							
8	37,93±1,87	38,69±1,67	2,64±0,27	20,74±1,31	1,03±0,09	0,55±0,05	14,48±1,01
Горнолесные бурые почвы							
<i>Ключевой участок Адар-Даи</i>							
3	35,55±0,35	42,15±1,15	2,10±0,10	20,20±1,00	1,19±0,04	0,59±0,01	17,00±0,90
Горно-каштановые почвы							
<i>Ключевой участок Хондергей</i>							
14	38,06±0,35	39,77±0,21	2,13±0,19	20,05±0,64	1,04±0,01	0,53±0,02	17,97±1,48
<i>Ключевой участок Кара-Холь</i>							
12	36,91±0,64	40,24±1,25	2,12±0,30	21,03±1,09	1,08±0,05	0,57±0,03	16,38±2,12
<i>Ключевой участок Алаш</i>							
10	39,08±0,16	35,74±0,04	2,31±0,12	22,87±0,33	0,92±0,03	0,58±0,04	18,53±0,71
Светло-каштановые почвы опустыненных степей							
<i>Ключевой участок Шанчы</i>							
4	35,05±1,10	44,88±0,78	2,23±0,44	16,85±1,10	1,28±0,03	0,48±0,09	11,14±2,16

Полученный массив данных характеризует гуминовые кислоты горизонта А преобладающих почв отдельных ключевых участков на территории западной части Тувы, каждый из которых характеризуется специфическими биоклиматическими условиями (табл. 3, см. также табл. 2).

Анализ элементного состава гуминовых кислот (ГК) почв западной части Тувы, сформированных в пределах разных вертикальных поясов, показал, что они могут различаться существенно. Так, почвы тундровых условий имеют в элементном составе ГК самый низкий процент углерода, который в целом увеличивается в почвах субальпийского, лесного и, тем более, степного поясов (см. табл. 3).

Гуминовые кислоты горно-тундровых примитивных почв при этом имеют очень высокий процент водорода (до 42%), так, что величина Н:С существенно превышает 1,0, составляя 1,2–1,3 (см. табл. 3). Величина соотношения углерода к азоту в них достигает 17.

Почвы тундрового пояса, испытывающие в настоящее время или испытывавшие в прошлом влияние близко расположенных участков леса или степи, отличаются более высокой долей углерода и незначительно пониженной долей водорода, которая приводит к сужению соотношения Н:С до 1,05–1,13, хотя необходимо подчеркнуть, что они все же превышают 1,0.

Гуминовые кислоты почв степных горных условий формирования отличаются в целом иными, чем предыдущие почвы, характеристиками элементного состава, который в почвах разной локализации, но одного генезиса, варьирует в некоторых пределах в зависимости от мезоклимата территории их формирования. Наиболее подробно этот факт будет обсуждаться ниже.

Следует отметить очень низкую обуглероженность ГК светло-каштановых почв опустыненных степей, которые при этом имеют самую высокую долю водорода, достигающую почти 45% (табл. 3). Поэтому они близки по абсолютным значениям Н:С в гуминовых кислотах тундровых почв, но кардинально отличаются по соотношению О:С и насыщенности их макромолекул азотом (табл. 3).

В целом, отмеченные ранее при анализе небольшого массива данных [Ондар, 2008] различия элементного состава ГК почв высокогорных и лесных условий формирования со степными, заключающиеся в разном содержании в

них азота и насыщенности углерода этим элементом, а также в соотношении кислорода и углерода (O:C), в целом подтвердились.

Обобщение всего массива данных по элементному составу основных почв разных условий формирования Тувы по Ван-Кревелену [Van Krevelen et al., 1951] позволило представить поля распределения показателей элементного состава гуминовых кислот в координатах H:C—O:C и выявить некоторые их различия (рис. 4).

Анализ массива данных (рис.4) показывает, что почвы разных условий формирования имеют относительно четкие сравнительно компактные индивидуальные поля распределений показателей элементного состава в координатах H:C—O:C, которые почти не накладываются друг на друга.

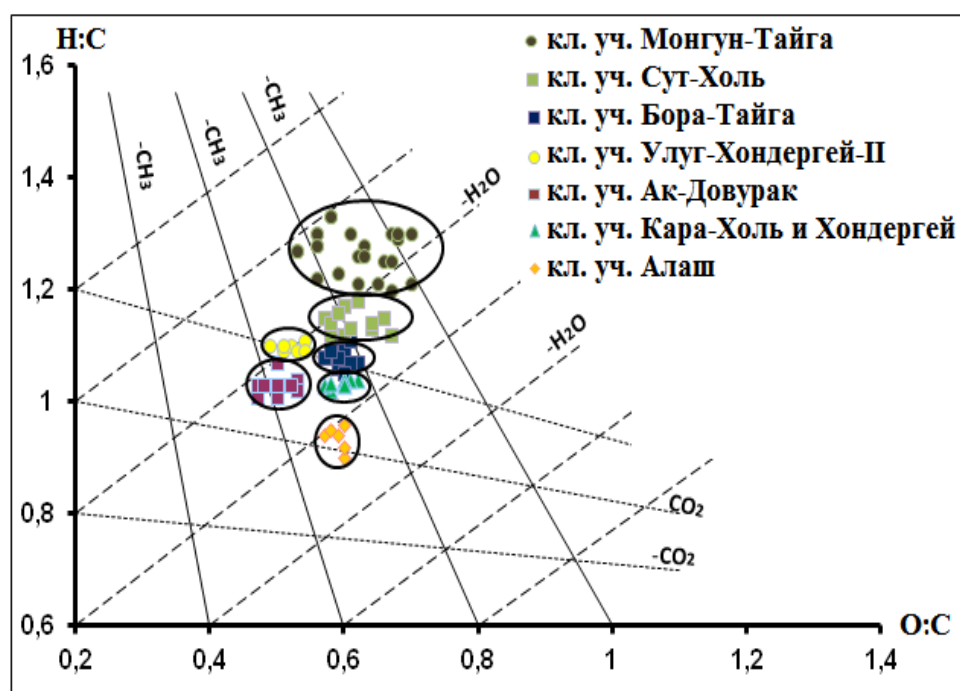


Рис. 4. Поля распределения показателей элементного состава в координатах H:C—O:C гуминовых кислот почв разных условий формирования западной части Тувы по Ван-Кревелену

Данные также свидетельствуют, что макромолекулы гуминовых кислот при смене условий от тундровых на лесные и степные испытывают дегидратацию макромолекул, а почвы лесных условий еще и деметилирование ГК. Гуминовые кислоты лесных условий менее гидратированы, чем тундровых, а ГК почв степных условий – чем лесных.

Обращает на себя внимание, что соотношения элементов в гуминовых кислотах горно-каштановых почв, наиболее распространенных на территории западной части Тувы, расположенных на наветренных и подветренных склонах, и отличающихся температурными режимами, имеют четкие различия (рис. 5).

Сравнение массивов данных горно-каштановых почв, расположенных на территории Алашского плато западной части Тувы (один из них сформирован на ключевом участке Алаш в более теплых южных его районах в подветренных условиях, а второй – на ключевом участке Кара-Холь в относительно более холодных районах и наветренных условиях), гуминовые кислоты существенно различаются по соотношению элементов и степени метилированности (рис. 5).

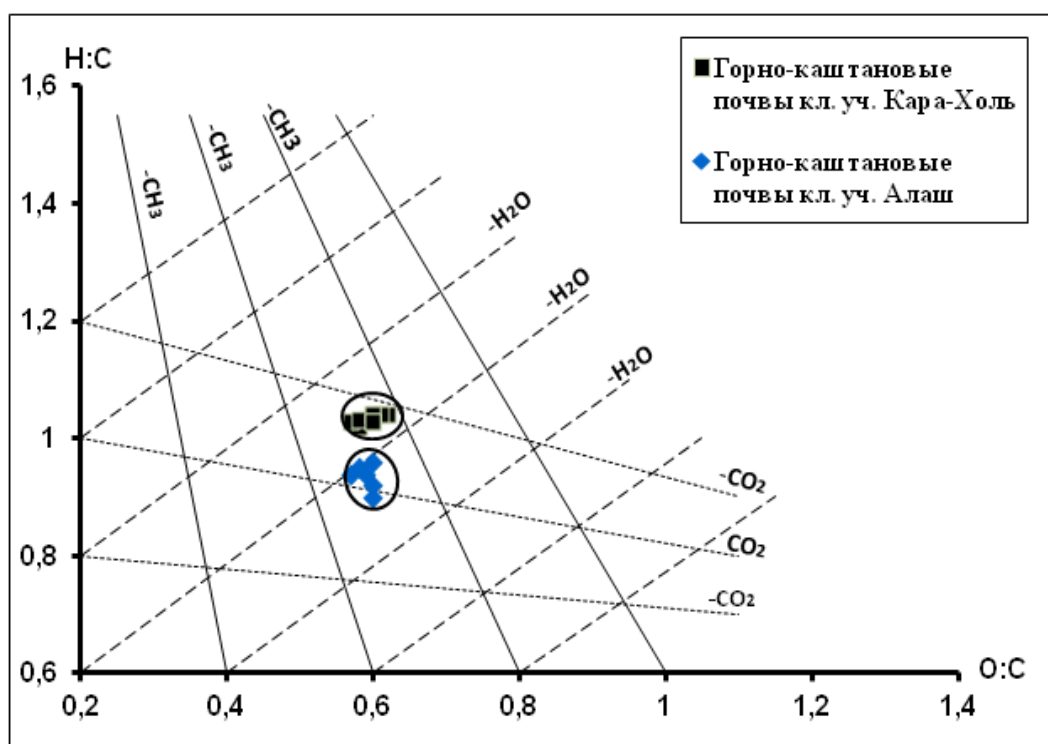


Рис. 5. Поля распределения показателей элементного состава в координатах $H:C—O:C$ гуминовых кислот горно-каштановых почв по Ван-Кревелену

Так, ГК горно-каштановых почв первого из отмеченных выше ключевых участков отличаются повышенными абсолютными величинами $H:C$. В то же время эти два массива гуминовых кислот отличаются между собой разной метилированностью и гидратированностью макромолекул.

Гуминовые кислоты более холодных условий формирования в западной части Тувы (ключевой участок Кара-Холь) более метилированы, чем сформированные в более теплых условиях этого же региона (ключевой участок Алаш). При этом эти два массива гуминовых кислот близки по гидратированности и окисленности. Следует подчеркнуть, что они близки и по насыщенности гуминовых кислот азотом (см. табл. 3).

Массивы данных, имеющиеся для элементного состава гуминовых кислот горно-тундровых почв, позволили выбрать монофакторные ряды почв и выявить влияние экспозиции склона с разной растительностью, а также разных позиций расположения почв по склону на долевое участие в ГК структурных элементов и их соотношения (табл. 4).

Таблица 4

Среднестатистическое содержание элементов в гуминовых кислотах горно-тундровых почв ключевого участка Монгун-Тайга

Положение по катене	n	С	Н	N	О	Н/С	О/С	С/Н
		Атомные проценты						
Склон северо-восточной экспозиции с травянисто-лишайниково-дриадовой растительностью								
Эль	4	32,97±0,85	41,48±0,38	2,00±0,09	21,98±0,34	1,26±0,04	0,70±0,03	17,87±0,58
Гранс	6	33,24±0,71	41,83±0,61	2,12±0,25	22,08±0,36	1,26±0,08	0,69±0,10	17,86±0,61
Ак	4	33,10±0,65	41,94±0,19	2,14±0,09	21,58±0,34	1,25±0,02	0,68±0,02	17,05±0,92
В целом	14	33,10±0,11	41,78±0,19	2,11±0,22	21,88±0,21	1,26±0,08	0,69±0,11	17,59±1,45
Склон северо-западной экспозиции с травянисто-мохово-кустарниковой растительностью								
Эль	3	33,11±0,37	41,22±0,04	2,00±0,07	21,75±0,56	1,25±0,05	0,70±0,01	16,04±0,25
Гранс	3	33,90±1,15	41,07±0,43	2,00±0,45	22,05±0,93	1,21±0,05	0,69±0,04	17,33±0,23
Ак	4	33,11±0,37	41,94±0,85	2,01±0,35	21,98±0,11	1,27±0,16	0,69±0,05	17,97±0,91
В целом	10	33,37±0,37	41,15±0,40	2,00±0,38	21,93±0,13	1,24±0,11	0,69±0,06	17,11±1,59

Как показывают среднестатистические данные, характеризующие гуминовые кислоты почв, расположенных в условиях тундры в разных позициях на склонах северо-западной и северо-восточной экспозиции, этот компонент гумуса практически не различается (табл. 4). Оценка достоверности различий этих массивов по критерию Стьюдента показала, что различия во всех случаях не значимы: как при сравнении почв склонов в целом, так и с учетом их положения на разных элементах склонов (табл. 5).

Оценка достоверности различий по Стьюденту величины Н:С гуминовых кислот горно-тундровых почв, сформированных на склонах северо-восточной и северо-западной экспозиции

В целом для склонов	
Коэффициент достоверности расчетный	0,467
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	2,738
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,036
Склон северо-восточной экспозиции	
Эль-Транс	
Коэффициент достоверности расчетный	0,090
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	2,976
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,145
Эль-Ак	
Коэффициент достоверности расчетный	0,181
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	3,707
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,446
Транс-Ак	
Коэффициент достоверности расчетный	0,206
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	2,976
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,145
Склон северо-западной экспозиции	
Эль-Транс	
Коэффициент достоверности расчетный	1,240
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	3,500
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,365
Эль-Ак	
Коэффициент достоверности расчетный	0,674
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	3,250
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,262
Транс-Ак	
Коэффициент достоверности расчетный	2,034
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	3,105
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,201

Как и в случае со среднестатистическими показателями элементного состава гуминовых кислот почв разных условий формирования, выявлены специфические пределы его колебаний и изменений с глубиной. Изменения ГК с глубиной рассмотрено на примере почв контрастных условий формирования, расположенных в западной части территории Тувы: горно-тундровых оглеенных (кл. уч. Монгун-Тайга, р. 9), горно-тундровых дерновых (кл. уч. Сут-Холь, р. 207), горно-каштановых (кл. уч. Кара-Холь, р. 171 и Алаш, р. 191).

На ключевом участке Монгун-Тайга-I (рис. 6, а) гуминовые кислоты в рассматриваемой почве имеют в верхних горизонтах профиля очень высокие доли водорода (41–45%), самые низкие – углерода (31–36%) и соответственно самые высокие величины Н:С (1,1–1,4). Содержание азота в ГК почв этого ключевого участка имеет повышенные величины в верхней 20-см толще профиля, в нижележащих горизонтах в абсолютном большинстве случаев его доля не превышает 2,0%. Величина обуглероженности гуминовых кислот лежит в границах 31–36%, причем наблюдается четкая тенденция ее увеличения к низу профиля. В этом же направлении возрастает, хоть и незначительно (на 2–3%), доля водорода. Колебания одного из основных показателей состава ГК внутри профиля – Н:С – лежит в пределах 1,1–1,4. В целом, все горизонты профиля почвы, вскрытой разрезом 9, характеризуются величиной Н:С, которая характерна для тундровых почв любой локализации и географического распространения.

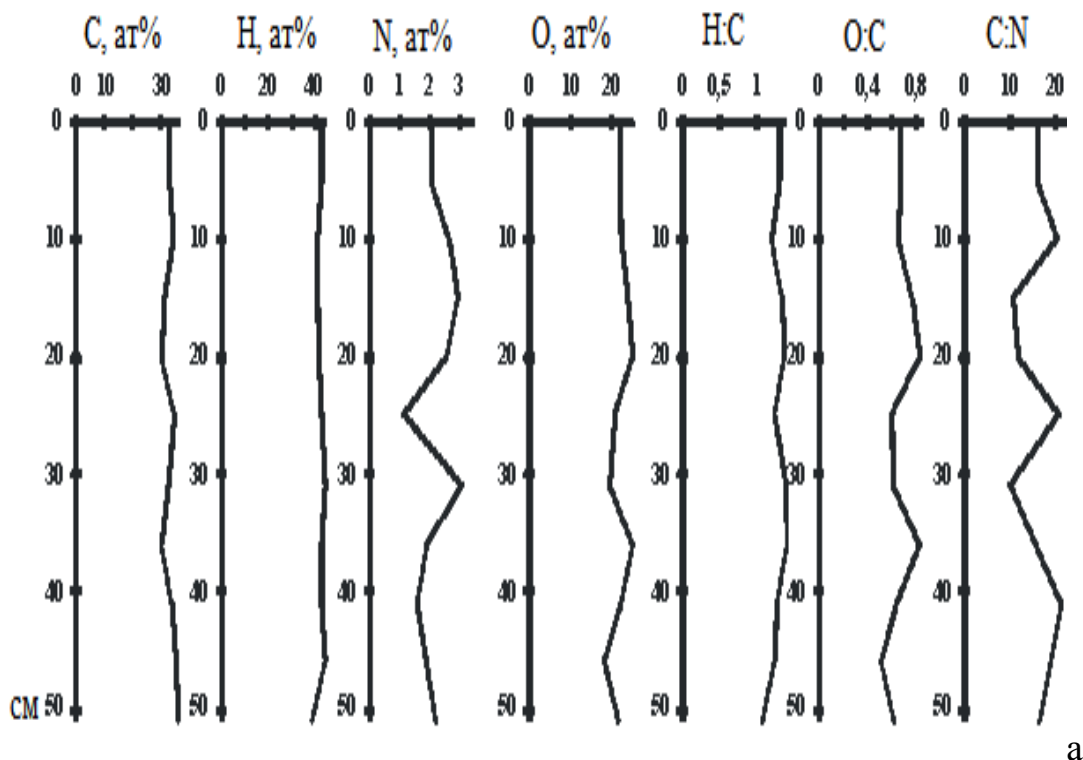
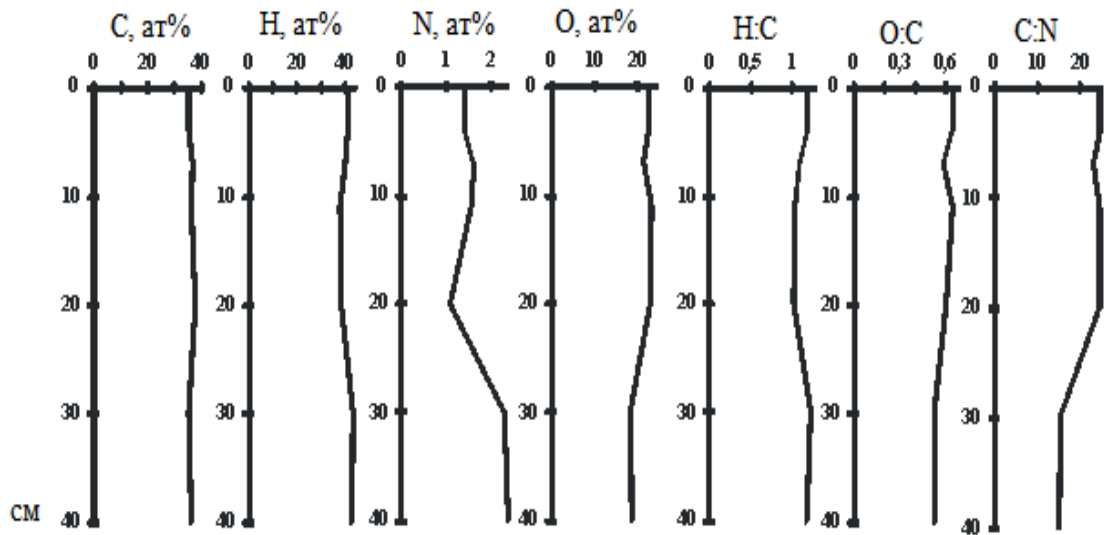
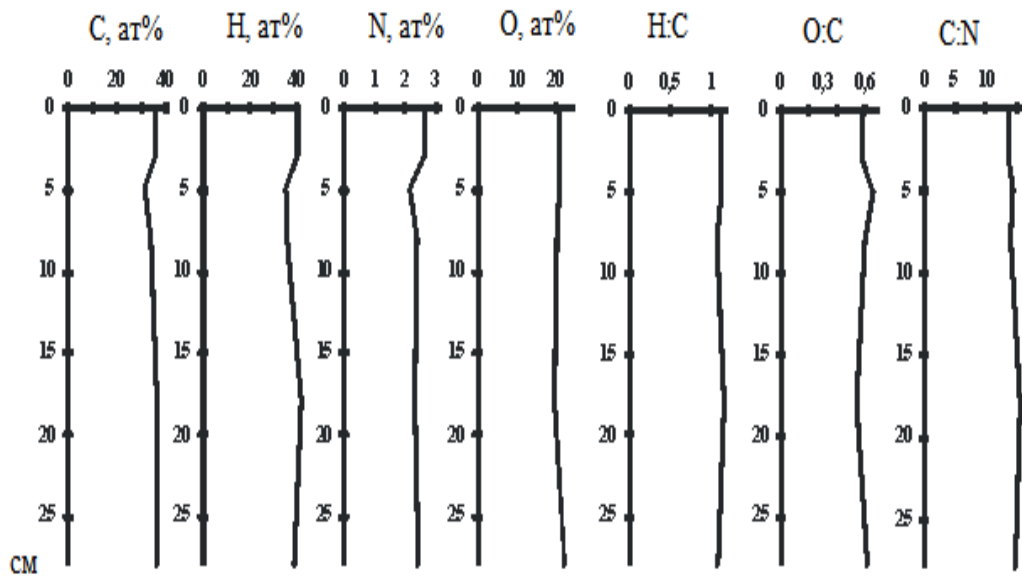


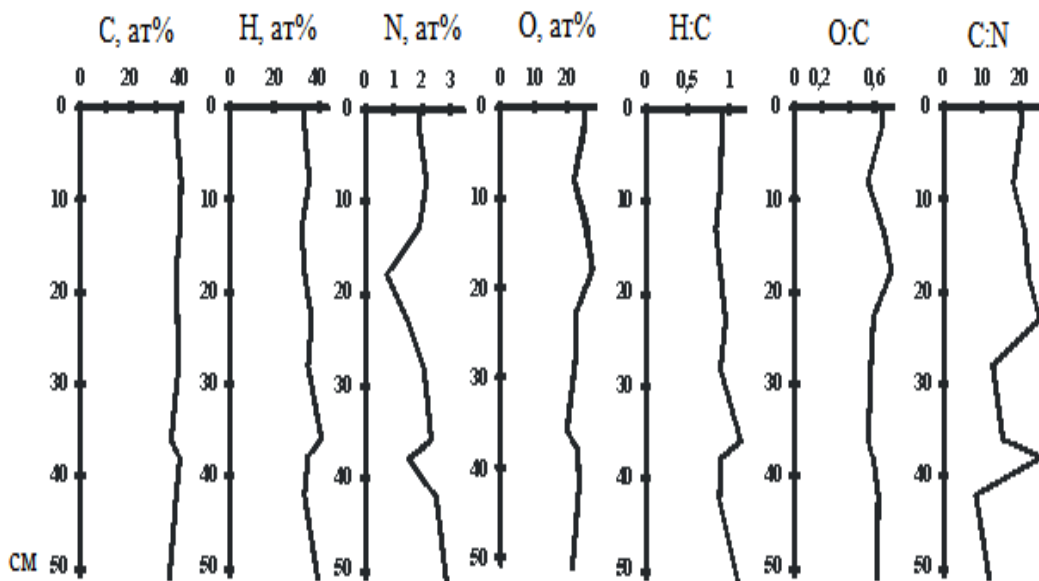
Рис. 6. Внутривертикальное изменение элементного состава гуминовых кислот почв разных условий формирования. Обозначения: а – ключевой участок Монгун-Тайга-I; Продолжение рис. см. на следующей странице



б



в



г

Продолжение рис. 6. Внутривертикальное изменение элементного состава гуминовых кислот почв разных условий формирования. Обозначения: б – ключевой участок Сут-Холь
в – ключевой участок Кара-Холь; г – ключевой участок Алаш

Сходство по величине Н:С ГК горно-тундровой почвы, вскрытой разрезом 9, с тундровыми почвами западной части Тувы другой локализации и с аналогичными почвами другого географического распространения (как например, для Горного Алтая) подтверждается сравнением их между собой по данным, приводимыми в табл. 6. Если в среднем в рассматриваемом профиле оно составляет $1,29 \pm 0,12$, то в целом для горно-тундровых почв территории всей западной части Тувы – $1,30 \pm 0,07$ (табл. 6). Эти величины близки к показателям для ГК Центрального Горного Алтая, где Н:С составляет $1,24 \pm 0,15$. Тундровые почвы всей территории западной части Тувы и равнинных тундр Западной Сибири существенно отличаются по величине соотношений Н:С ($1,30 \pm 0,07$ и $1,46 \pm 0,13$) (табл. 6).

Таблица 6

Среднестатистические величины Н:С гуминовых кислот почв
тундровых условий формирования
(данные по Западной Сибири и Горному Алтаю [Дергачева и др., 2012а])

Объекты	n	X±m для Н:С в ГК
Горно-тундровая почва массива Монгун-Тайга (разрез 9)*	6	$1,29 \pm 0,12$
Горно-тундровые почвы западной части Тувы	34	$1,30 \pm 0,07$
Почвы тундровых и лесотундровых ландшафтов Западной Сибири	28	$1,46 \pm 0,13$
Почвы горных тундровых ландшафтов Центрального Горного Алтая	21	$1,24 \pm 0,15$

* Величина Н:С определена для всех горизонтов профиля и её изменение внутри профиля свидетельствует о том, что почва разреза 9 все время формировалась в условиях тундры

Данные, приведенные на рисунке 6а и в табл. 6, могут свидетельствовать, что рассмотренная горно-тундровая почва разреза 9 формировалась весь период своего образования в условиях тундры. Аналогичный вывод можно сделать, рассматривая другую почву, сформированную в условиях тундры – горно-тундровую дерновую (рис. 6, б, р. 207, кл. уч. Сут-Холь).

Гуминовые кислоты профиля горно-каштановой почвы ключевого участка Кара-Холь отличаются небольшой амплитудой колебаний в содержании углерода, водорода и их соотношения по профилю (рис. 6, в).

Только маломощная гумусированная толща верхней части горизонта А имеет более узкое соотношение Н:С (1,11), остальные – превышают его на 0,02–0,08. Большинство образцов из этой почвы по абсолютным величинам Н:С гуминовых кислот близки между собой.

Сформированная в относительно более теплых условиях горно-каштановая почва на третьей террасе реки Алаш по всему профилю выделяется относительно узкими соотношениями и невысокими абсолютными значениями величины Н:С (0,89–0,96). Однако среди них выявлено более широкое соотношение водорода и углерода на глубине 28–36 см, что свидетельствует о холодных и влажных условиях формирования этого горизонта. В целом, ГК горно-каштановых почв ключевых участков Алаш, Кара-Холь и степных котловин Тувы [Бажина, Ондар, 2013] отличаются более широким соотношением этих структурообразующих элементов, чем почвы аналогичного генезиса Западной Сибири, Центрального Горного Алтая и ЕТР (табл. 7).

Таблица 7

Среднестатистические величины Н:С гуминовых кислот почв степных горных и равнинных условий формирования
(данные по Западной Сибири, Горному Алтаю и ЕТР [Дергачева и др., 2012а,б])

Объекты	n	$X \pm m$ для Н:С в ГК
Почвы горно-степных условий ключевого участка Алаш	10	0,92±0,03
Почвы горно-степных условий ключевого участка Кара-Холь	12	1,08±0,05
Почвы горно-степных условий западной части Тувы	43	1,03±0,11
Почвы степных ландшафтов Западной Сибири	28	0,76±0,06
Почвы степных ландшафтов Центрального Горного Алтая	49	0,79±0,10
Почвы степных ландшафтов ЕТР	53	0,78±0,11

Вообще, среднестатистический состав гуминовых кислот горно-каштановых почв Алашского нагорья в целом характеризуется следующими показателями: С = 38,8±0,9, Н = 37,6±2,7, N=2,1±0,1, О = 22,6±1,5 [Бажина, Ондар, 2013]. Дополнительно полученные после выхода указанной выше статьи данные в целом не изменили уровни показателей элементного состава. В то же время они позволили выявить различия в горно-каштановых почвах в

пределах Алашского нагорья южных (кл. уч. Алаш) и более северных (кл. уч. Кара-Холь) районов распространения. В последнем случае почвы формируются в относительно более холодных условиях наветренных склонов при большем увлажнении. В этих районах среднестатистические величины основных показателей ГК отличаются тем, что в почвах, расположенных на ключевом участке Алаш, обуглероженность гуминовых кислот выше, доля водорода в их макромолекулах ниже и соответственно величина отношения Н:С – уже, чем в других горно-каштановых почвах, приуроченных к Алашскому плато ($0,92 \pm 0,03$ по сравнению с $1,08 \pm 0,05$). Приведенные обобщенные данные по элементному составу ГК почв степных условий горных ландшафтов исследуемой территории Тувы свидетельствуют об их существенном отличии от таковых для Горного Алтая, юга Западной Сибири и ЕТР (см. табл. 7).

Таким образом, полученные данные по элементному составу гуминовых кислот почв западной части Тувы разных условий формирования показали существование специфических пределов колебаний этой характеристики ГК, проявляющиеся в наличии индивидуальных полей распределения в координатах Н:С — О:С с практически не пересекающимися границами. Анализ данных показал, что макромолекулы гуминовых кислот при смене условий от тундровых на лесные и степные испытывают дегидратацию и деметилирование макромолекул. Соотношения элементов в гуминовых кислотах горно-каштановых почв, наиболее распространенных на территории западной части Тувы, обнаруживают четкое различие между ГК этих почв, которые формируются при разных климатических режимах: сухих относительно теплых и более холодных. Практическое значение полученных данных состоит, прежде всего, в том, что они позволили пополнить банк данных по эколого-гумусовым связям почв Евразии, который используется в качестве основы при оценке состояния и мониторинговых исследованиях современной природной среды этой уникальной по разнообразию всех факторов почвообразования и их экологических характеристик территории.

4.2. Спектральные характеристики гуминовых кислот почв разных условий формирования включают анализ спектров в УФ, видимой и ИК областях, а также спектров ^{13}C ЯМР и флуоресценции.

4.2.1. Спектральные характеристики в УФ и видимой области спектра получены для всего массива гуминовых кислот, которые, как известно, имея в целом монотонный абрис их спектра, характеризуются определенной специфичностью для почв разных условий формирования. Как правило, это проявляется в наклоне кривой спектра по отношению к оси абсцисс и величинах, количественно рассчитанных оптических плотностей при конкретных длинах волн (коэффициентов цветности [Welte, 1955], коэффициентов экстинкции [Кононова, Бельчикова, 1950; Плотникова, 1972; Орлов, 1974] или коэффициентов Залфелда [Salfeld, 1971]).

В настоящее время интерес исследователей к характеристике гумусовых веществ в видимой и ультрафиолетовой областях спектров, которые получили широкое распространение после выхода работ М.М. Кононовой и Н.П. Бельчиковой в начале 50-х годов прошлого века [Кононова, Бельчикова, 1950; Бельчикова, 1951], а также в это же десятилетие других авторов [Scheffer, 1954; Kumada, 1955; Welte, 1955, 1956; и др.], является актуальным. Это связано с тем, что для решения широкого круга задач *экологической* направленности, таких как мониторинг состояния почв, оценка происходящих в них трансформационных процессов и т.п., именно оценка электронных спектров поглощения гумусовых веществ, позволяет быстро, малозатратно и удобно получать и интерпретировать, полученные данные.

Для оценки состояния гумусовых веществ, различий в сложности строения их макромолекул, зависимости от условий формирования и выявления влияния антропогенных воздействий, в основном применяются коэффициенты цветности и экстинкции. Коэффициент цветности по Е. Вельте – $E_4:E_6$ [Welte, 1955] представляет собой отношение оптических плотностей при длинах волн 465 и 650 нм. Коэффициенты экстинкции по

Д.С. Орлову [1974] $E^{0,001\%C}$ или $E^{0,001\%ГК}$ характеризуют оптические плотности раствора гуминовой кислоты для слоя 1 см, при концентрации ГК (или $C_{ГК}$) – 0,001% при длине волны 465 нм. Коэффициенты Залфелда [Salfeld, 1971], дающие представление о крутизне падения оптической плотности при увеличении длины волны, применяются редко.

Теоретические предпосылки интерпретации электронных спектров поглощения гуминовых кислот описаны в работах Д.С. Орлова [1974, 1990]. Также принято считать, что по коэффициентам цветности ($E_{465}:E_{650}$) и экстинкции – $(E_{\lambda 465 \text{ nm}, l=1 \text{ cm}}^{0,001\% \text{ ГК}})$ можно количественно определять степень ароматичности макромолекул гуминовых кислот разных условий формирования, так как первый из них отражает соотношение между ядерной (ароматической) и периферической (алифатической) частями гумусовых кислот [Welte, 1955; Scheffer, 1954; Kumada, 1955], а второй – через оптическую плотность при длине волны 465 нм свидетельствует о степени зрелости ГК [Орлов, 1974]. Считается, чем больше оптическая плотность гуминовых кислот в синей области спектра, тем выше степень ароматичности этих кислот. Чем выше абсолютные величины коэффициента цветности, тем менее сложное строение имеют гуминовые кислоты [Welte, 1956; Орлов, 1974]. Величины $E_{465}:E_{650}$ закономерно изменяются в зональном ряду почв [Бельчикова, 1951; Орлов, 1990]. В то же время они реагируют на изменение условий функционирования при антропогенной трансформации [Методы..., 2005; Кудеярова, 2012] и во многих других случаях, связанных с влиянием на почвы каких-либо изменений окружающей среды или отдельных их характеристик [Давлетова, Яковлева, 2011; Жаринова, Ямских, 2011; Горбов, Безуглова, 2013 а, б; и др.].

Коэффициент экстинкции $E_{\lambda 465 \text{ nm}, l=1 \text{ cm}}^{0,001\% \text{ ГК}}$ (в дальнейшем – $E^{ГК}$), как отмечает Д.С. Орлов [Орлов, 1990, 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». Наиболее низкие

значения этих коэффициентов характерны для гуминовых кислот с большей молекулярной массой.

В большинстве случаев электронные спектры поглощения гуминовых кислот имеют пологий монотонный абрис и в них не обнаруживаются характеристические пики, поскольку их анализ проводится по распределению интенсивностей по длинам волн и абсолютным значениям интенсивностей поглощения при конкретных длинах волн. Несмотря на то, что электронные спектры гуминовых кислот чаще всего имеют монотонный характер, все же они могут быть осложнены наличием максимумов при определенных длинах волн. Само сравнение абриса спектров уже дает возможность констатировать различия в ГК почв разных условий формирования на территории западной части Тувы на качественном уровне.

Использование различных коэффициентов позволяет проводить количественные сравнения и делает незаменимой эту характеристику ГК при решении широкого круга задач экологической направленности.

Очень слабая изученность гуминовых кислот почв западной части Тувы – одного из своеобразных по сочетанию экологических условий регионов [Бажина и др., 2013], явилась одной из причин подробного изучения оптических характеристик ГК. Кроме того, показатели оптических свойств ГК имеют неодинаковые среднестатистические величины в почвах разных экологических условий формирования и являются вполне специфичными для таких почв.

В целом, электронные спектры поглощения гуминовых кислот почв западной части Тувы разных условий формирования имеют вид пологих кривых, убывающих с длиной волны и характеризующихся монотонностью (рис. 7), что является типичным для этих природных веществ [Орлов, 1974].

Различие спектров ГК, сформированных в разных условиях, проявляется в основном только в наклоне кривых по отношению к оси абсцисс и рассчитанных на их основе величинах коэффициентов оптической плотности. На рис. 7 в качестве примера приведены спектры гуминовых

кислот наиболее распространенных на изучаемой территории почв, сформированных в разных условиях, которые демонстрируют, что почти все они имеют монотонный характер и различаются только углом наклона по отношению к оси абсцисс.

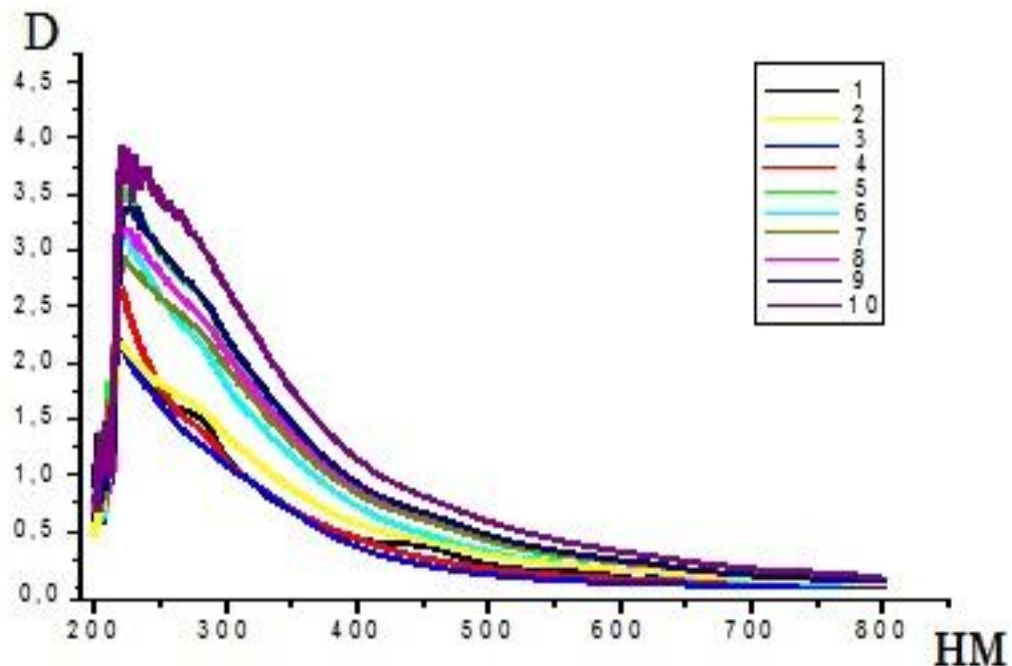


Рис. 7. Электронные спектры почв разных условий формирования на территории западной части Тувы. Обозначения: 1, 2 – горно-тундровые примитивные почвы ключевого участка Монгун-Тайга-I (рр. 1 и 6); 3 – горно-тундровая оглееная почва ключевого участка Монгун-Тайга-I (р. 9); 4 – горно-тундровая дерновая почва ключевого участка Сут-Холь (р. 209); 5 – горная тундро-степная почва ключевого участка Бора-Тайга (р. 211); 6 – горно-каштановая почва ключевого участка Хондергей (р. 80); 7 – горно-каштановая почва ключевого участка Шуй (р. 223); 8 – горно-каштановая почва ключевого участка Кара-Холь (р. 171); 9 – горно-каштановая почва ключевого участка Кара-Холь (р. 176); 10 – горно-каштановая почва ключевого участка Алаш (р. 191)

Электронные спектры ГК горно-тундровых почв (рис. 8), сформированных в пределах единого высокогорного пояса западной части Тувы и представляющих собой корректный ряд для сравнения (типичные горно-тундровые почвы, горно-тундровые почвы, расположенные на контакте с лесной зоной и горно-тундровые, испытывающие влияние степных условий), различаются, во-первых, углом наклона по отношению к оси абсцисс, и во-вторых, наличием максимумов поглощения при определенных длинах волн в спектрах ГК тундровых почв.

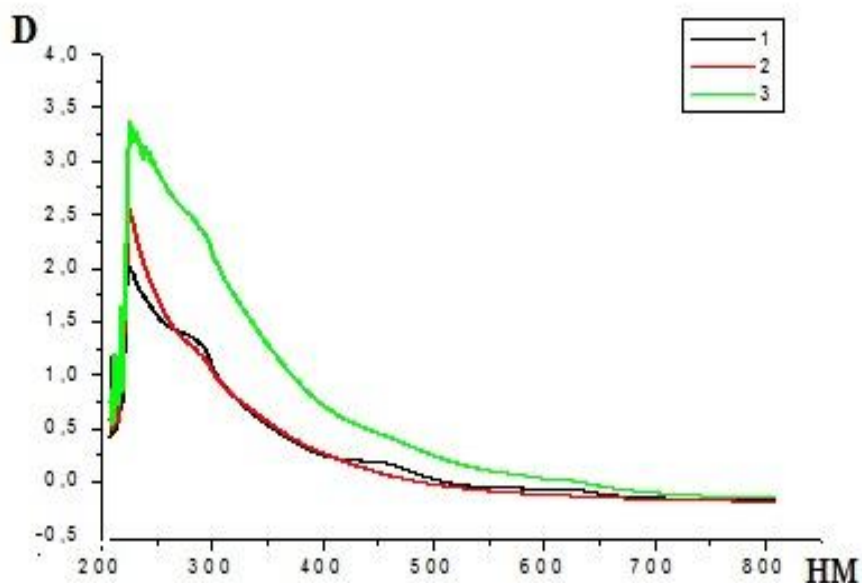


Рис. 8. Электронные спектры горно-тундровых почв разных условий формирования. Обозначения: 1 – горно-тундровая примитивная почва ключевого участка Монгун-Тайга-I (р. 1); 2 – горно-тундровая дерновая почва ключевого участка Сут-Холь (р. 210); 3 – горная тундро-степная почва ключевого участка Бора-Тайга (р. 213)

Как видно, спектр ГК тундровых почв отличается присутствием максимумов при $\lambda=282$ нм, 455, 622 нм, что, согласно работам [Kumada, 1967; Kumada, Hurst, 1967; Kumada, Sato, 1967; Kumada et al., 1967; Орлов, 1974, 1990; и др.], свидетельствует о наличии в составе этих ГК так называемой фракции P_g, которая характерна именно для ГК почв, испытывающих повышенное увлажнение.

Влияние степных условий на тундровое почвообразование на данной территории существенно увеличивает оптические свойства ГК во всем диапазоне УФ и видимой частей спектра (ср. спектры pp. 210 и 213, рис. 8).

Гуминовые кислоты каштановых почв, сформированных в горных условиях на территории западной части Тувы, также имеют различия в расположении спектров относительно оси абсцисс, которые обуславливаются, более всего, климатическим режимом каждого из локальных участков их формирования, чем приуроченностью к разным районам западной части Тувы и разным по геоморфологическому строению территориям. Так, сравнение электронных спектров поглощения ГК этих почв показывает существенное различие между спектрами относительно

более холодных (кл. уч-ки Кара-Холь и Хондергей) и более теплых (кл. уч. Алаш) условий формирования (рис. 9).

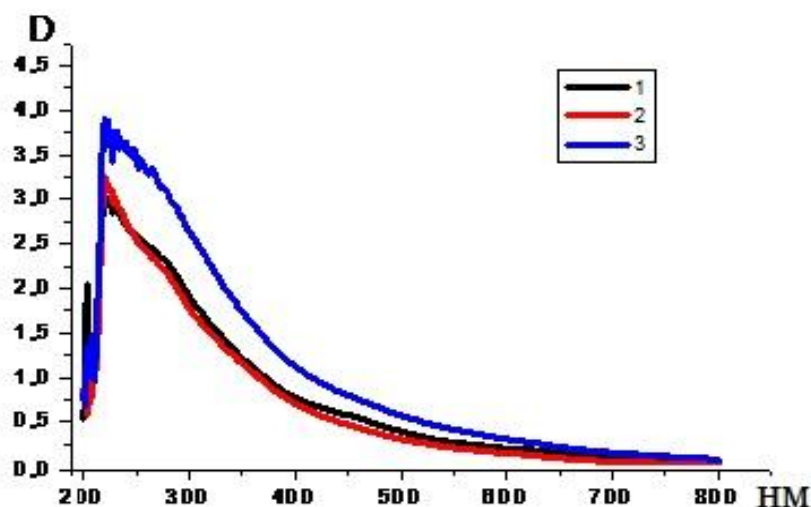


Рис. 9. Электронные спектры почв степных условий формирования. Обозначения: 1 – горно-каштановая почва ключевого участка Кара-Холь (р. 181); 2 – горно-каштановая почва ключевого участка Хондергей (р. 80); 3 – горно-каштановая почва ключевого участка Алаш (р.191)

Таким образом, электронные спектры гуминовых кислот почв разных условий формирования отличаются, прежде всего, углом наклона по оси абсцисс, что не противоречит устоявшемуся мнению [Кононова, 1963; Орлов, 1974, 1990; Александрова, 1980; и др.].

Расчет коэффициентов цветности и экстинкции на основе имеющихся спектров дал возможность провести сравнение гуминовых кислот почв разных условий формирования и выявить специфику их оптических свойств на уровне количественных показателей (табл. 8).

Таблица 8

Коэффициенты оптической плотности гуминовых кислот почв горизонта А, локализованных на разных ключевых участках западной части Тувы

Ключевой участок	n	$E_{\lambda 465 \text{ nm}, l=1 \text{ cm}}^{0,001\% \text{ ГК}}$	$E_{465}:E_{650}$	Тип почвы
Монгун-Тайга	20	0,030±0,001	7,21±0,98	Горно-тундровые примитивные
Сут-Холь	9	0,033±0,002	6,23±0,61	Горно-тундровые дерновые
Бора-Тайга	15	0,062±0,005	3,96±0,26	Горные тундро-степные
Ак-Довурак	6	0,056±0,008	3,85±0,37	Горно-таежные дерновые
Хондергей	7	0,050±0,016	4,49±0,43	Горно-каштановые
Кара-Холь	8	0,060±0,011	4,51±0,46	Горно-каштановые
Шуй	7	0,061±0,010	3,57±0,23	Горно-каштановые
Алаш	6	0,096±0,004	3,29±0,58	Горно-каштановые

Наиболее высокие абсолютные величины коэффициента цветности свойственны гуминовым кислотам горно-тундровых почв, наиболее низкие – для почв степных условий или почв, испытавших влияние степных условий в процессе развития (табл. 8).

Так, для ГК горно-тундровых почв, развитие которых происходило при высоком увлажнении на ключевых участках Монгун-Тайга, этот коэффициент составляет 7,2, а горно-тундровых почв, формирующихся в отличие от предыдущих, в менее суровых условиях ключевого участка Сут-Холь, расположенного на границе с лесной зоной, на единицу меньше (6,2).

Коэффициент цветности резко уменьшается в горных тундро-степных почвах, что обуславливается формированием их на южных склонах вершины перевала Бора-Тайга в пределах тундро-степи.

Этот коэффициент в гуминовых кислотах горно-таежных дерновых почв имеет величину $3,85 \pm 0,37$. Наблюдаются резкие различия коэффициента цветности ГК горно-каштановых почв, формирование которых могло происходить в разных условиях. Для ГК горно-каштановых почв ключевого участка Кара-Холь, величина $E_{465}:E_{650}$ составляет около 4,5, а для ГК почв аналогичного типа, сформированных на кл. уч. Алаш с более теплыми условиями – не более 3,3.

Коэффициенты цветности ГК показывают, что в горно-каштановых почвах, расположенных на ключевом участке Кара-Холь, периферическая часть в макромолекулах выше, чем в почвах аналогичного типа на ключевом участке Алаш.

По критерию Стьюдента коэффициенты цветности гуминовых кислот горно-каштановых почв, сформированных на разных ключевых участках, при $p \leq 0,05$ достоверно различаются между собой (коэффициент достоверности: расчетный – 4,29; Стьюдента – при $p \leq 0,01 = 3,17$; при $p \leq 0,05 = 2,23$).

Для выявления влияния локальных условий формирования почв проведено сравнение спектральных свойств гуминовых кислот горно-тундровых почв, приуроченных к склонам разной экспозиции на

сравнительно небольшой территории в пределах единых климатических рубежей на массиве Монгун-Тайга (табл. 9). Склоны северо-восточной и северо-западной экспозиции покрыты разной растительностью: первый из них травянисто-лишайниково-дриадовой, второй – травянисто-мохово-кустарничковой.

Колебания величин коэффициентов цветности ГК почв, расположенных на склонах разных экспозиций, происходят в пределах 5,0–6,1 и 6,4–8,6. Среднестатистические величины этого коэффициента представлены в табл. 9.

Таблица 9

Среднестатистические показатели спектральных коэффициентов гуминовых кислот горно-тундровых почв ключевого участка Монгун-Тайга

Положение по катене	n	$E_{\lambda 465 \text{ nm}, l=1 \text{ cm}}^{0,001\% \text{ ГК}}$	$E_{465}:E_{650}$
Северо-восточная экспозиция склона			
Склон в целом	11	0,030±0,003	6,02±0,52
Эль	3	0,030±0,002	5,67±0,33
Транс	5	0,030±0,006	6,20±0,68
Ак	3	0,030±0,001	6,19±0,12
Северо-западная экспозиция склона			
Склон в целом	9	0,030±0,001	7,17±0,69
Эль	3	0,030±0,003	7,20±0,22
Транс	3	0,030±0,002	7,21±0,37
Ак	3	0,030±0,004	7,15±0,97

Локальные условия в виде разной экспозиции склонов и растительных ассоциаций на них в пределах единого геоморфологического и климатического пространства горного массива Монгун-Тайга на величину коэффициента цветности оказывают существенное влияние. Оценка значимости различий среднестатистических данных по критерию Стьюдента показала, что между склонами разной экспозиции различия значимы (табл. 10).

В то же время положение почв на разных позициях геоморфологического профиля не оказывает такого существенного влияния на эту характеристику гуминовых кислот. Сравнение массивов данных, соответствующих разным позициям расположения почв по

геоморфологическому профилю (по катене), во всех случаях показало отсутствие значимых различий (табл. 10).

Таблица 10

Оценка достоверности различий по Стьюденту величины $E_4:E_6$ гуминовых кислот горно-тундровых почв, сформированных на склонах северо-восточной и северо-западной экспозиции

В целом для склонов	
Различия статистически значимы	
Коэффициент достоверности расчетный	5,582
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	2,819
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,074
Склон северо-восточной экспозиции	
Различия статистически не значимы во всех случаях	
Эль-Транс	
Коэффициент достоверности расчетный	1,115
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	3,707
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,446
Эль-Ак	
Коэффициент достоверности расчетный	3,239
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	4,032
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,570
Транс-Ак	
Коэффициент достоверности расчетный	0,036
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	3,500
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,365
Склон северо-западной экспозиции	
Различия статистически не значимы во всех случаях	
Эль-Транс	
Коэффициент достоверности расчетный	0,656
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	3,707
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,446
Эль-Ак	
Коэффициент достоверности расчетный	0,711
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	3,707
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,446
Транс-Ак	
Коэффициент достоверности расчетный	0,179
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	3,355
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,306

Коэффициент экстинкции, который является еще одной (кроме абриса спектра и коэффициента цветности) специфической характеристикой и несущественно различается в почвах, сформированных на склонах разных экспозиций в пределах единых климатических рубежей (см. табл. 8 и 9),

имеет существенные различия в почвах разных зональных условий формирования, а также в однотипных почвах разных районов Тувы.

Данные, представленные в табл. 8, прежде всего, заставляют обратить внимание на близкие величины коэффициента экстинкции ГК всех горно-тундровых почв ключевых участков Монгун-Тайга и Сут-Холь, которые в среднем составляют 0,030–0,033. Они сопоставимы с данными, приводимыми для тундровых почв Д.С. Орловым [1990].

Такие низкие величины этого коэффициента позволяют отметить, что все ГК имеют слабо развитую так называемую ядерную часть, которая во всех почвах, формирующихся в тундре, близка.

В почвах, на формирование которых оказывала влияние степная растительность, этот коэффициент повышен. Так, ГК горных тундро-степных почв ключевого участка Бора-Тайга имеют почти в 2 раза выше величины этого коэффициента (см. табл. 8).

Сравнение коэффициентов экстинкции гуминовых кислот горно-каштановых почв делит их на две группы. Первая – это ГК почв, сформированных на ключевых участках Кара-Холь, Шуй и Хондергей в относительно более холодных условиях, вторая – сформированные в относительно более теплых условиях под сухостепной растительностью (кл. уч. Алаш) (см. табл. 8). В первом случае коэффициенты экстинкции ГК горно-каштановых почв имеют величины, близкие к ГК тундро-степных почв, во втором – в 1,5 раза выше. При этом в последнем случае коэффициенты экстинкции ГК имеют более низкие величины этой характеристики по сравнению со значениями, приводимыми Д.С. Орловым [1990] для каштановых почв ЕТР.

Таким образом, в целом, в пределах единых климатических рубежей (что показано на примере горно-тундровых почв, расположенных на склонах разной экспозиции и в разных позициях по склону) коэффициент $E^{ГК}$ колеблется незначительно, и различия между ГК во всех случаях, согласно критерию Стьюдента, не значимы (табл. 11).

Оценка достоверности различий величины $E^{ГК}$ гуминовых кислот горно-тундровых почв, сформированных на склонах разных экспозиций

Показатель	Коэффициент
В целом для склонов	
Коэффициент достоверности расчетный	1,532
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	2,819
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,074
Склон северо-восточной экспозиции	
Эль-Транс	
Коэффициент достоверности расчетный	0,987
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	3,707
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,446
Эль-Ак	
Коэффициент достоверности расчетный	1,136
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	4,604
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,776
Транс-Ак	
Коэффициент достоверности расчетный	0,128
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	3,707
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,446
Склон северо-западной экспозиции	
Эль-Транс	
Коэффициент достоверности расчетный	1,443
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	3,707
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,446
Эль-Ак	
Коэффициент достоверности расчетный	0,799
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	3,707
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,446
Транс-Ак	
Коэффициент достоверности расчетный	1,703
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,01$)	3,355
Коэффициент Стьюдента для ($p \leq 0,05$)	2,306

Каждая из почв, сформированных в разных условиях сочетания климатических показателей на территории западной части Тувы (и соответственно разного генезиса), имеет свои пределы колебаний и среднестатистические величины коэффициентов экстинкции и цветности. Этот факт известен давно, но в настоящей работе показан на примере большого массива данных, который позволил выявить некоторые дополнительные особенности, связанные с различиями оптических свойств

ГК почв, распространенных в едином геоморфологическом и климатическом пространстве.

В заключение раздела хотелось бы подчеркнуть, что коэффициенты, характеризующие оптические свойства гуминовых кислот почв западной части Тувы разных условий формирования, имеют вполне очевидную связь с составом и сложностью их макромолекул, о чем косвенно можно судить по соотношению Н:С в ГК. На рис. 10 в качестве примера представляем оценку взаимосвязи величины Н:С в гуминовых кислотах почв разных условий формирования с $E_{465}:E_{650}$, а на рис. 11 – с $E^{ГК}$.

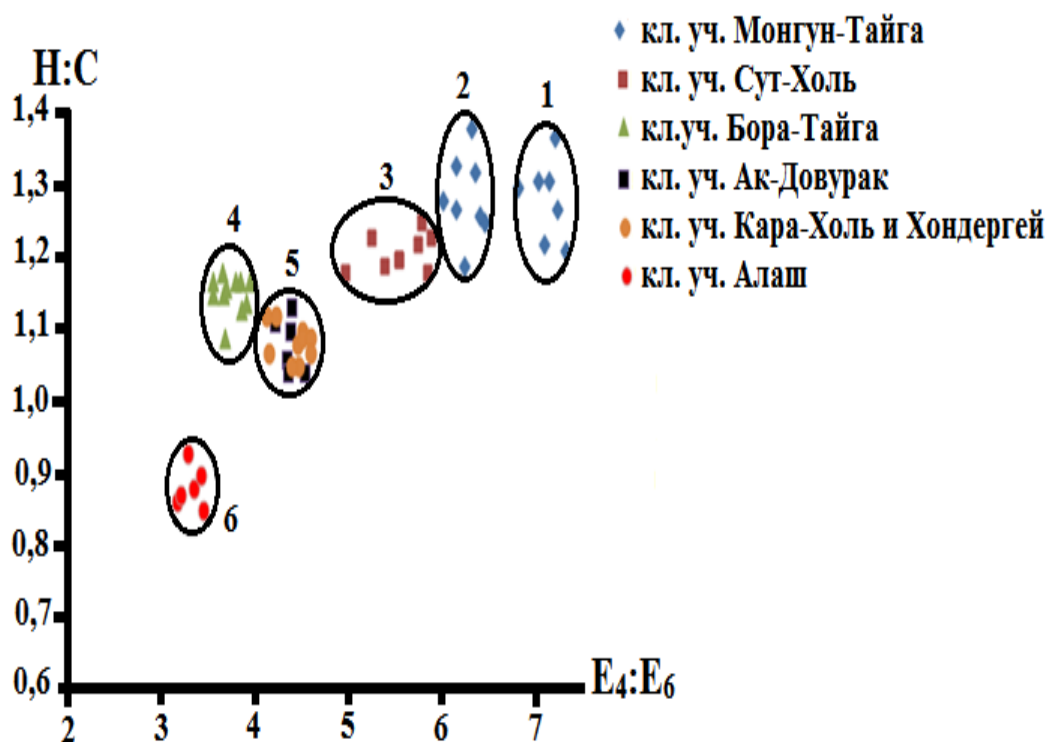


Рис. 10. Взаимосвязь Н:С и $E_4:E_6$ в гуминовых кислотах почв разных условий формирования на территории западной части Тувы. Обозначения: 1 – горно-тундровые почвы под травянисто-лишайниково-дриадовой растительностью на северо-восточном склоне; 2 – горно-тундровые почвы под травянисто-мохово-кустарниковой растительностью на северо-западном склоне; 3 – горно-тундровые дерновые почвы; 4 – горные тундро-степные почвы; 5 – единое поле для горно-таежных дерновых и горно-каштановых почв; 6 – горно-каштановые почвы относительно более теплых условий формирования

Сравнение на рис. 10 массивов показателей $E_4:E_6$ под номерами 1, 2 и 3, отражающими распределение ГК в координатном пространстве Н:С— $E_4:E_6$ еще раз наглядно демонстрирует, что при очень близких отношениях Н:С в

гуминовых кислотах почв тундровых условий формирования показатель $E_4:E_6$ неодинаков, и почвы горно-тундровые примитивные, сформированные на склонах разной экспозиции и под разной растительностью имеют неодинаковые величины коэффициента цветности. В тоже время в ряде почв других относительно более аридных условий формирования эти коэффициенты могут быть близки даже в почвах разного генезиса. Но по среднестатистическим данным определенная специфичность коэффициента цветности, тем не менее, сохраняется. Коэффициент корреляции Н:С с $E_4:E_6$ для всего массива данных составляет 0,82 (рис. 10).

Связь соотношения Н:С с коэффициентом экстинкции проявляется более четко, и рис. 11 иллюстрирует увеличение этого коэффициента с уменьшением абсолютной величины первой из названных характеристик. Коэффициент корреляции в этом случае более высок, чем в предыдущем, и составляет 0,92.

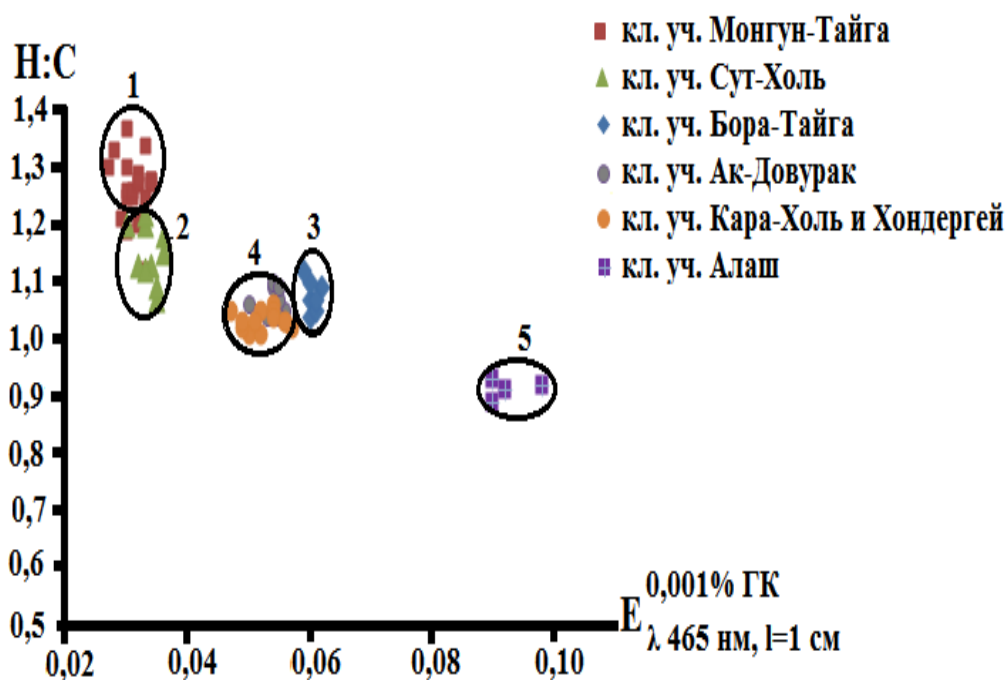


Рис. 11. Взаимосвязь Н:С и $E_{\lambda 465 \text{ nm}, l=1 \text{ cm}}^{0,001\% \text{ ГК}}$ в гуминовых кислотах почв разных условий формирования на территории западной части Тувы. Обозначения: 1 – горно-тундровые примитивные почвы; 2 – горно-тундровые дерновые почвы; 3 – горные тундро-степные почвы; 4 – единое поле для горно-таежных дерновых и горно-каштановых почв; 5 – горно-каштановые почвы относительно наиболее теплых условий формирования

Коэффициент цветности менее надежен, чем коэффициент экстинкции, когда решаются вопросы, связанные с определением состояния природной среды и ее эволюции в длительных соизмеримых с геологическими отрезками временных пределах. Когда речь идет об оценке состояния природной среды в данный конкретный момент, ее локальных особенностях, выявлении влияния антропогенных факторов на экосистемы, при решении разнообразных прикладных задач, коэффициент $E_4:E_6$ может служить удобным экспрессным показателем в системе других подобных показателей гуминовых кислот или других продуктов органо-минерального взаимодействия.

Таким образом, анализ, полученного массива данных по электронным спектрам и вычисленным на их основе количественным характеристикам ГК почв западной части Тувы разных условий формирования, показал, что почвы сходных условий имеют одинаковые величины коэффициентов, характеризующих оптические свойства гуминовых кислот почв, при этом специфичность и небольшой разброс данных в пределах массива коэффициентов экстинкции, позволяет предполагать, что формирование ароматического ядра обусловлено в большей мере климатическими параметрами территории. Более существенное варьирование коэффициента цветности (хотя также достаточно специфичного для почв разной структурной сложности и резко различных условий формирования), по-видимому, связано в определенной степени с местными экологическими условиями: рельефом и растительностью.

4.2.2. Спектральный анализ гуминовых кислот в ИК области – один из методов, который позволяет получать информацию как о наборе отдельных атомных групп и типов связей, так и о конкретном их расположении. По ИК-спектрам можно оценить наличие сопряженных двойных углеродистых связей $C=C$, содержание групп CH_3 , CH_2 , карбоксильных, метоксильных, фенолгидроксильных и др. [Орлов, 1990].

Д.С. Орловым [1974, 1990] выделены основные полосы поглощения гумусовых кислот и некоторых сопутствующих компонентов, облегчающих исследователям в области почвоведения расшифровку информации о составе и строении гуминовых веществ почв.

Качественные и полуколичественные различия между ИК спектрами гуминовых кислот разных типов почв бывают так четко выражены, что наличие и соотношение разных групп в них выявляется даже по абрису спектра. Использование ИК-спектрофотометров с преобразователем Фурье повышает возможности расшифровки строения гуминовых кислот. На уровне общего мотива построения гуминовых кислот различия их для разных ландшафтных зон достаточно четки. В разных ландшафтных условиях (и, прежде всего, климата) соотношения интенсивностей разных полос различаются, что позволяет на качественном уровне определять сложность строения гуминовых кислот [Дергачева и др. 2002]. Наличие и(или) отсутствие отдельных полос поглощения важны для оценки сложности строения каждой гуминовой кислоты.

Д.С. Орловым [1974] дана подробная таблица важнейших полос поглощения в ИК спектрах гумусовых кислот и некоторых сопутствующих компонентов, среди которых к областям основных характеристических полос в ИК-спектрах гуминовых кислот он относил следующие [Орлов, 1974, 1990]:

область $3400\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ – относящаяся к валентным колебаниям --OH , связанных межмолекулярными водородными связями; наличие в области спектра $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ максимумов при 3030 (3060) см^{-1} может свидетельствовать о присутствии =C--H группы ароматических соединений, но эта полоса появляется только в спектрах, когда ароматические кольца имеют не более двух-трех заместителей [Сартаков, 2001];

область $2920\text{--}2860\text{ см}^{-1}$ – обусловлена валентными колебаниями CH_3 и CH_2 алканов; малая интенсивность этих группировок в ИК-спектре ГК свидетельствует, согласно Д.С. Орлову, о небольшой роли алканов в их периферической части, а в сочетании с другими характерными полосами

спектральные особенности в этой области могут свидетельствовать о преобладающей роли в ней аминокислот и углеводов;

область $1720\text{--}1725\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ карбоксильных групп; 1610 см^{-1} – плоскостные колебания $\text{C}=\text{C}$ сопряженных групп в ароматических структурах, а также карбонильные группы $\text{C}=\text{O}$, связанные водородной связью;

полосы в областях $1650\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ и $1550\text{--}1540\text{ см}^{-1}$ в гуминовых кислотах дают информацию о наличии амидных групп; колебания при $1510\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ в сочетании с поглощением около 1610 см^{-1} связаны с присутствием ароматических компонентов;

полосы в области $1470\text{--}1370\text{ см}^{-1}$ обусловлены деформационными колебаниями $\text{C}\text{--}\text{H}$ (иногда $\text{O}\text{--}\text{H}$ и $\text{C}\text{--}\text{O}$).

Эти основные характеристические полосы в ИК спектрах гуминовых кислот Д.С. Орлов описывал неоднократно, добавляя и уточняя их положение [Орлов, 1971, 1974, 1990; Орлов и др., 1962; и др.]. Сведение полос поглощения в единую таблицу облегчает их идентификацию (табл. 12).

Таблица 12

Характеристические частоты колебаний некоторых групп
для гуминовых кислот [составлена по Орлову, 1990]

Группа (тип колебаний)	Волновое число, см^{-1}
$\text{O}\text{--}\text{H}$ (валентные)	3350–3250
$\text{N}\text{--}\text{H}$ (валентные)	3460–3280
$\text{C}\text{--}\text{H}$ (валентные)	2980–2850
$\text{C}=\text{O}$ (валентные)	1870–1650
$\text{C}=\text{N}$ (валентные)	1620–1560
$\text{C}=\text{C}$ (валентные)	1645–1615
$\text{N}\text{--}\text{H}$ (деформационные)	1650–1590
COO^-	1590–1580
$\text{C}=\text{C}$ (ароматические)	1510–1500
$\text{C}\text{--}\text{H}$ (деформационные)	1470–1360
$\text{O}\text{--}\text{H}$ (деформационные)	1440–1260
$\text{C}=\text{CH}_3$	1375
$\text{C}\text{--}\text{O}$, частично OH	1250–1225
Третичные спирты (переменная)	1150
Вторичные спирты (переменная)	1100
Полисахариды (средняя или сильная)	1080–1050
CH (ароматические) деформационные	900–860
CH (ароматические) деформационные	860–730
$\text{--}(\text{CH}_2)_n\text{--}$	730 и 720

ИК-спектры гуминовых веществ различного происхождения имеют в целом единый абрис, что подтверждает их сходство и аналогичность строения. Нами сняты и обработаны спектры более 100 препаратов гуминовых кислот почв разных условий формирования, которые подтвердили общие принципы строения этого почвенного компонента и позволили выявить особенности в связи с локализацией почв в разных районах западной части Тувы.

Инфракрасные спектры гуминовых кислот почв разных условий формирования показали, что ГК содержат практически все описанные выше полосы (табл. 13), что позволяет говорить об однотипности их построения (рис. 12–18).

В таблице 13 представлены наличие и соотнесение с длиной волны всех основных полос поглощения в гуминовых кислотах почв контрастных условий формирования на территории западной части Тувы. Кроме описанных выше, следует также отметить наличие четко проявляемых полос при $1600\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ и $1500\text{--}1510\text{ см}^{-1}$, соотносимых с присутствием ароматических группировок в структуре гуминовых кислот почв Тувы. Хорошо выделяются также полосы, характеризующие их периферическую часть.

Таблица 13

Наличие полос поглощения в ИК-спектрах гуминовых кислот почв разных ключевых участков на территории западной части Тувы

Полосы поглощения, см^{-1}	Монгун-Тайга (р. 1)	Монгун-Тайга (р. 9)	Сут-Холь (р. 210)	Бора-Тайга (р.211)	Хондергей (р. 80)	Кара-Холь (р.171)	Алаш (р. 191)
3400	3455	3453	3416	3439	3431	3432	3457
2920	2930	2926	2928	2920	2922	2928	2938
2860	2866	2857	2853	2856	2854	2854	2859
1700	1710	1714	1709	1715	1715	1721	1712
1600	1636	1646	1633	1699	1620	1662	1638
1500	1541	1559	1554	1558	1547	1553	1524
1400	1409	1422	1405	1455	1412	1443	1410
1300	1377	–	1389	1399	1378	–	1370
1200	1246	1234	1248	1252	1252	1239	1221
1000-1100	1119 1057	1128	1053	1079	1038	1037	1102

И хотя спектры различаются по степени проявления отдельных полос в гуминовых кислотах, наличие основных полос у них аналогично (табл. 13).

Для всех ГК почв Тувы характерна широкая полоса поглощения в области 3400 см^{-1} , которая может свидетельствовать о наличии ОН групп, связанных межмолекулярными водородными связями, а также о наличии NH-групп в диапазоне $3195\text{--}3210\text{ см}^{-1}$. Практически везде выделяются вдвоенные полосы при длинах волн 2920 и 2860 см^{-1} , фиксирующих валентные колебания CH_2 - и CH_3 - групп. Эти полосы очень неодинаковы по интенсивности, причем в почвах гумидных условий формирования гуминовые кислоты отличаются большей интенсивностью их проявления, тогда как в почвах аридных условий при постоянном влиянии мерзлоты интенсивность этих полос близка к почвам гумидных условий формирования, а ГК почв, образовавшихся в теплых сухих условиях, отличаются очень слабым их проявлением (рис. 12–18).

Интенсивные полосы в областях 2920 и 2860 см^{-1} , $1000\text{--}1150\text{ см}^{-1}$, характеризующие алифатическую часть гуминовых кислот, особенно четко проявляются в горно-тундровых почвах, что свидетельствует о хорошо развитой в них периферической части (рис. 12, табл. 13). В области $1000\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ в спектре ГК этой почвы наблюдаются хорошо выраженные полосы при 1089 см^{-1} , 1048 см^{-1} , которые соотносят с $\text{C}\text{--}\text{OO}^-$ связями различного происхождения. Область $1600\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ в ГК данной почвы выражена слабо, что может свидетельствовать о наличии в них небольшой ароматической части (рис. 13).

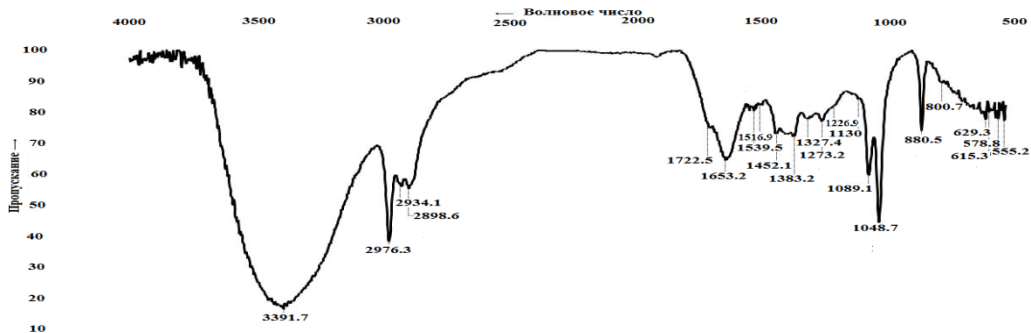


Рис.12. ИК-спектры гуминовых кислот горно-тундровой почвы ключевого участка Монгун-Тайга-I (р. 1)

Гуминовые кислоты горно-тундровых оглеенных почв ключевого участка Монгун-Тайга-I, р. 9 (рис. 13) характеризуются интенсивным проявлением полос в зоне 2920 см^{-1} и 2860 см^{-1} и менее выраженными полосами в области 1716 см^{-1} и 1642 см^{-1} , а также проявляются полосы поглощения в области $1234\text{--}1129\text{ см}^{-1}$, которые отвечают за присутствие карбоксильных групп.

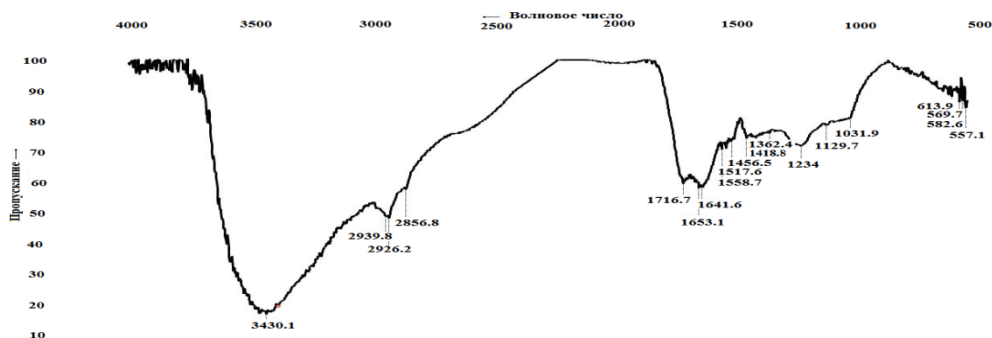


Рис. 13. ИК-спектры гуминовых кислот горно-тундровой оглеенной почвы ключевого участка Монгун-Тайга-I (р. 9)

Гуминовые кислоты горно-тундровых дерновых почв (рис. 14) отличаются, как и предыдущие, наличием и интенсивностью полос в ИК спектрах в области 2922 см^{-1} и 2860 см^{-1} . Основные полосы в области 1715 см^{-1} и 1645 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ сопряженных групп в ароматических структурах, также имеют слабую интенсивность. Проявляются полосы при 1069 см^{-1} и 1043 см^{-1} спиртовых и полисахаридных $[\text{COO}]^-$ связей.

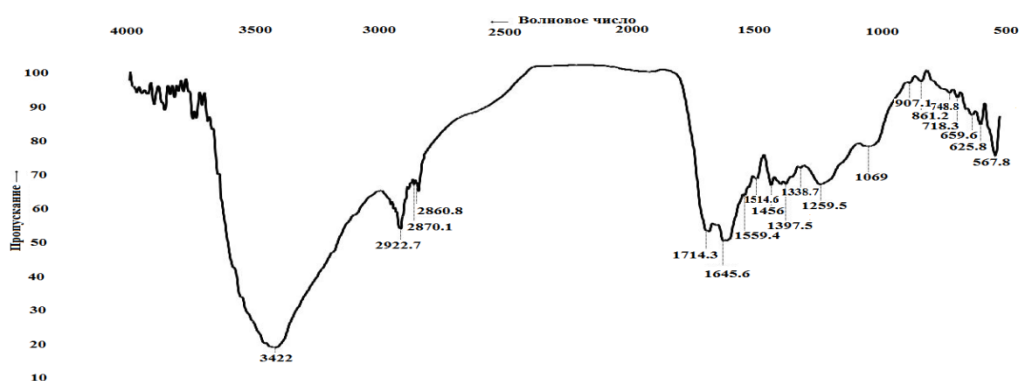


Рис. 14. ИК-спектры гуминовых кислот горно-тундровой дерновой почвы (кл. уч. Сут-Холь, р. 207)

В инфракрасных спектрах ГК горных тундро-степных почв (кл. уч. Бора-Тайга, р. 211) полосы в области 2920 и 2860 см^{-1} выражены слабее, по сравнению с предыдущим (рис. 15). Этот спектр характеризуется слабым проявлением полос поглощения в области 1086 см^{-1} и 1045 см^{-1} , подтверждающие наличие более слабо развитой периферии макромолекулы ГК. Также присутствуют полосы при 1711 см^{-1} и 1258 см^{-1} , 1660 см^{-1} и 1630 см^{-1} (наличие карбонильных групп и бензоидных структур). Слабой интенсивности обнаруживаются полосы в области 877 см^{-1} и 707 – 590 см^{-1} , обусловленные присутствием в гуминовых кислотах силикатов.

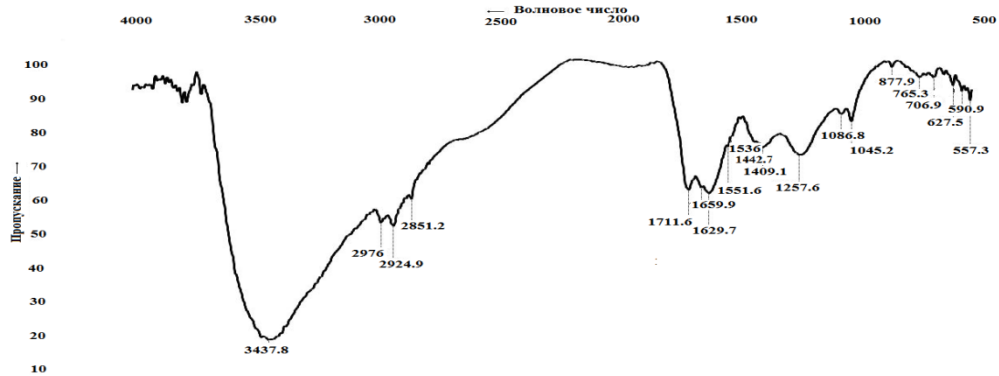


Рис. 15. ИК-спектры гуминовых кислот горной тундро-степной почвы ключевого участка Бора-Тайга (р. 211)

Инфракрасные спектры гуминовых кислот горно-каштановых почв на разных ключевых участках имеют различия (рис. 16–18). Так, на ключевом участке Кара-Холь и Хондергей (рис. 16 и 17) в ГК хорошо выражены полосы в диапазоне 2920 см^{-1} , 2852 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям алифатических CH_3 и CH_2 групп. В тоже время в ГК каштановых почв ключевого участка Алаш (рис. 18) наиболее четко и с наибольшей интенсивностью выражены валентные колебания групп в области 1720 – 1550 см^{-1} , что подтверждает преобладание в этих почвах ароматических группировок. Также во всех случаях в области 1000 – 1160 см^{-1} проявляются полосы, характеризующие присутствие в ГК спиртовых, полисахаридных и простых циклических групп. Полоса поглощения при 1426 см^{-1} в первом случае и 1442 см^{-1} – во втором может быть отнесена к деформационным

колебаниям связи С-Н в группах CH_2 , которая несколько сдвинута под влиянием ароматического кольца в область более низких частот от обычного своего положения при 1470 см^{-1} .

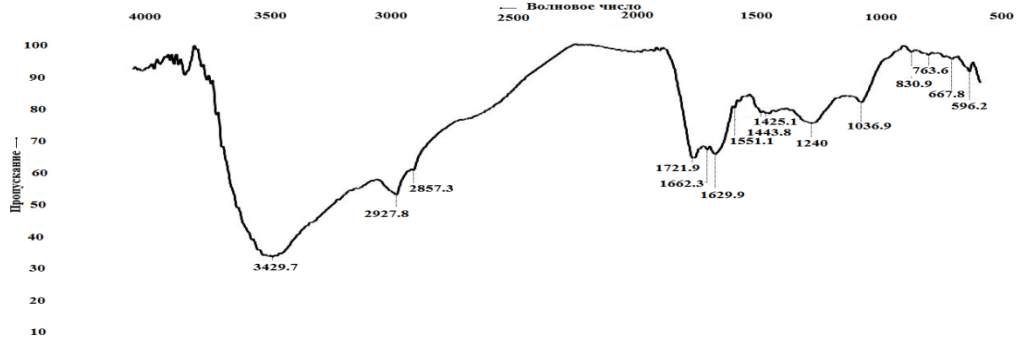


Рис. 16. ИК-спектры гуминовых кислот горно-каштановой почвы ключевого участка Хондергей, р. 80

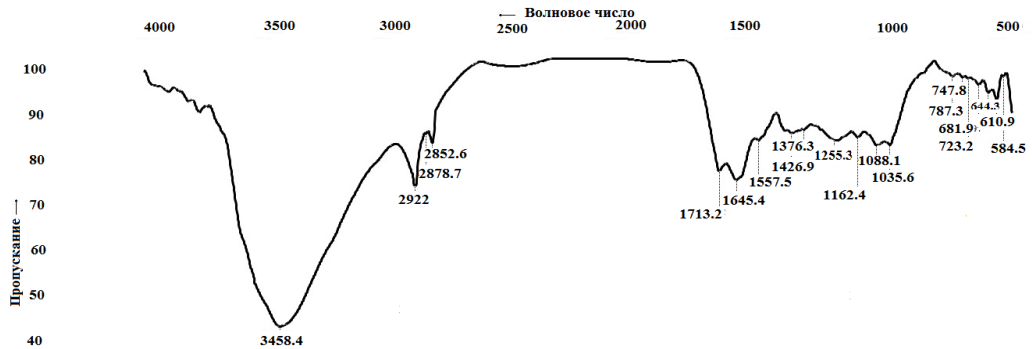


Рис. 17. ИК-спектры гуминовых кислот горно-каштановой почвы ключевого участка Кара-Холь (р. 171)

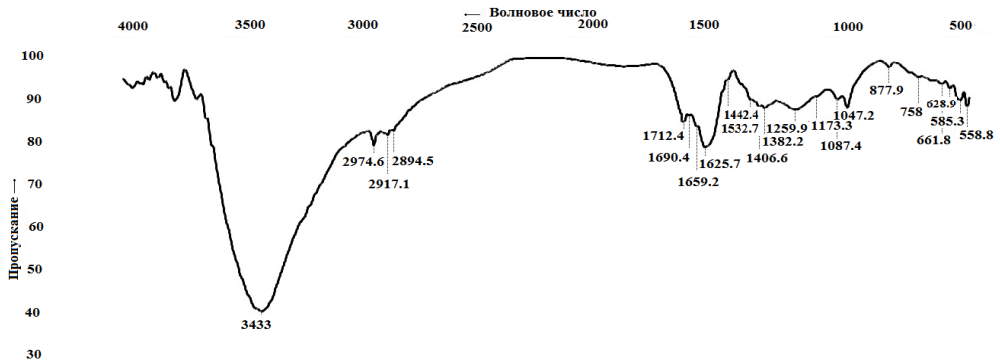


Рис. 18. ИК-спектры гуминовых кислот горно-каштановой почвы ключевого участка Алаш (р. 191)

Таким образом, ИК-спектры гуминовых кислот почв разных условий формирования в западной части Тувы, имеют общий абрис, присутствие основных характеристических полос поглощения, а различия состоят в интенсивности отдельных полос и их положении. Гуминовые кислоты горно-

каштановых почв западной части Тувы степных условий формирования (кл.уч. Алаш) имеют более интенсивные полосы в области $1710\text{--}1620\text{ см}^{-1}$, характеризующие ароматическую часть, тогда как ГК тундровых и горно-каштановых почв (кл.уч. Хондергей и Кара-Холь) отличаются преобладанием алифатической части, что фиксируются интенсивностью полос при $\lambda=2920$ и 2860 см^{-1} , а также в области $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$.

Расчет отношений оптических плотностей полос поглощения (кислородсодержащих групп к ароматическим полисопряженным и алкильным группам) (табл. 14) был проведен, согласно рекомендациям Н.В. Юдиной и В.Д. Тиховой [2003].

Таблица 14

Соотношение оптических плотностей полос поглощения функциональных групп по данным ИК-спектроскопии гуминовых кислот почв разных условий формирования на территории западной части Тувы

Соотношение оптических плотностей						
Почва, разрез, ключевой участок	$\text{OH}_{3400}/\text{C}=\text{C}_{1610}$	$\text{C}=\text{O}_{1720}/\text{C}=\text{C}_{1610}$	$\text{C}=\text{C}_{2920}/\text{C}=\text{C}_{1610}$	$\text{CO}_{1225}/\text{C}=\text{C}_{1610}$	$\text{OH}_{3400}/\text{C}=\text{C}_{2920}$	$\text{CO}_{1225}/\text{C}=\text{C}_{2920}$
Горно-тундровая примитивная (р. 2, Монгун-Тайга)	2,13	0,67	1,67	0,38	5,10	0,90
Горно-тундровая дерновая (р. 207, Сут-Холь)	1,89	0,63	1,58	0,42	3,27	0,73
Горная тундро-степная (р. 213, Бора-Тайга)	1,78	0,89	1,53	0,89	2,29	0,74
Горно-каштановая (р. 171, Кара-Холь)	1,62	1,08	1,08	0,65	1,50	0,61
Горно-каштановая (р. 80, Хондергей)	1,62	1,05	1,04	0,67	1,57	0,56
Горно-каштановая (р. 191, Алаш)	1,44	1,07	0,67	0,78	1,40	0,59

Величина соотношения функциональных групп ГК, валентные колебания которых проявляются при 3400 см^{-1} и 1610 см^{-1} , в ряду почв разных условий формирования от горно-тундровых до горно-каштановых почв характеризуется снижением в 1,5–2,0 раза, что может быть связано с возрастанием количества ароматических полисопряженных структур в макромолекулах ГК и снижением доли гидроксильных групп, связанных межмолекулярными водородными связями. Увеличение соотношения при длинах волн 1720 см^{-1} к 1610 см^{-1} и 1225 см^{-1} к 1610 см^{-1} в этом же ряду

указывает на повышение роли карбоксильных групп в структуре макромолекул ГК. Соотношение полос поглощения при длинах волн 3400 и 1225 см⁻¹ к 2920 см⁻¹ также показывает тенденцию уменьшения величин в рассмотренном ряду от тундровых до горно-каштановых почв наиболее теплых условий формирования.

Полученные характеристики инфракрасных спектров ГК почв западной части Тувы разных условий формирования позволили установить, что они имеют типичный для гуминовых кислот абрис, зависимости интенсивностей ряда полос поглощения от условий формирования, структурные изменения ГК в ряду почв, формирующихся в разных условиях: от тундры до степи, проявляющиеся в закономерном изменении соотношения ряда полос поглощения.

4.2.3. Спектроскопия ¹³C ЯМР является еще одним из важнейших методов в области оптической спектроскопии, на основе которого можно количественно определять содержание углерода в составе различных структурных фрагментов гуминовых кислот, а также описывать распределение углерода по различным функциональным группам, отличающимся по сдвигам составляющих их ядер углерода.

Первые работы по данным ¹³C ЯМР гуминовых кислот появились только в конце двадцатого столетия [Михайленко, 1987; Stuermer et al., 1978; Skjemstad et al., 1983; Malcolm, 1990; Ricca G., Severini F., 1993; Shin, 1994; Knulst et al., 1998; и др.], в которых изучался состав гуминовых кислот различного происхождения. В настоящее время этот метод широко применяется при анализе гуминовых кислот, поскольку он позволяет получать информацию о содержании структурных фрагментов ГК, недоступную другим методам исследования [Тихова и др., 1998, 2002; Перминова, 2000; Ковалевский и др., 2000; Холодов и др., 2009, 2011; Ефремова и др., 2014; Tikhova et al., 2008; и др.].

Гуминовые кислоты почв западной части Тувы разных условий формирования имеют одинаковый абрис спектров ¹³C ЯМР, что видно на

приведенных в качестве примера рисунках. Количественные различия в структуре гуминовых кислот проявляются в спектрах в разном соотношении атомов углерода в ароматических, алифатических и других фрагментах, что на качественном уровне отражается уже в абрисе спектра (рис. 19).

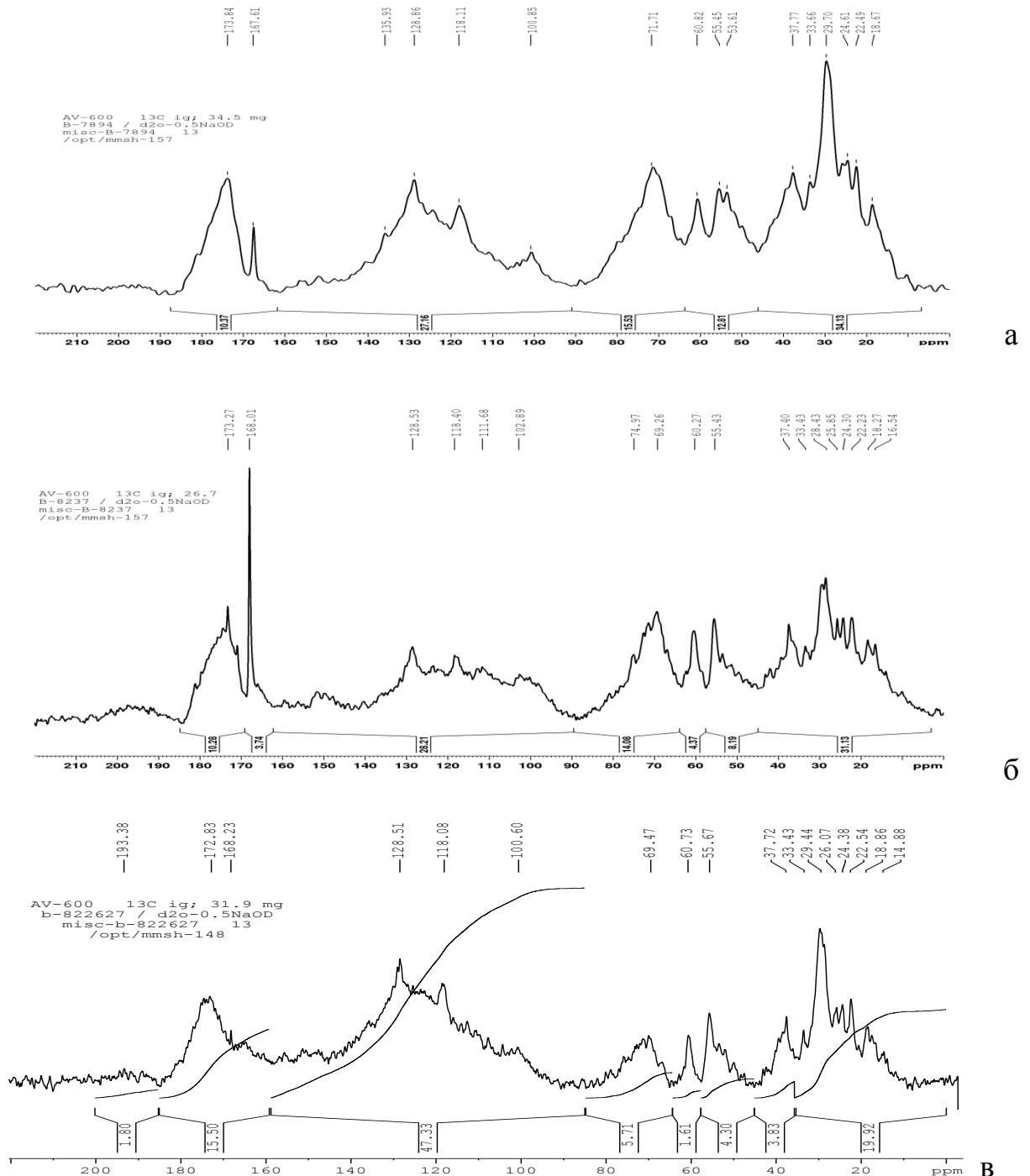
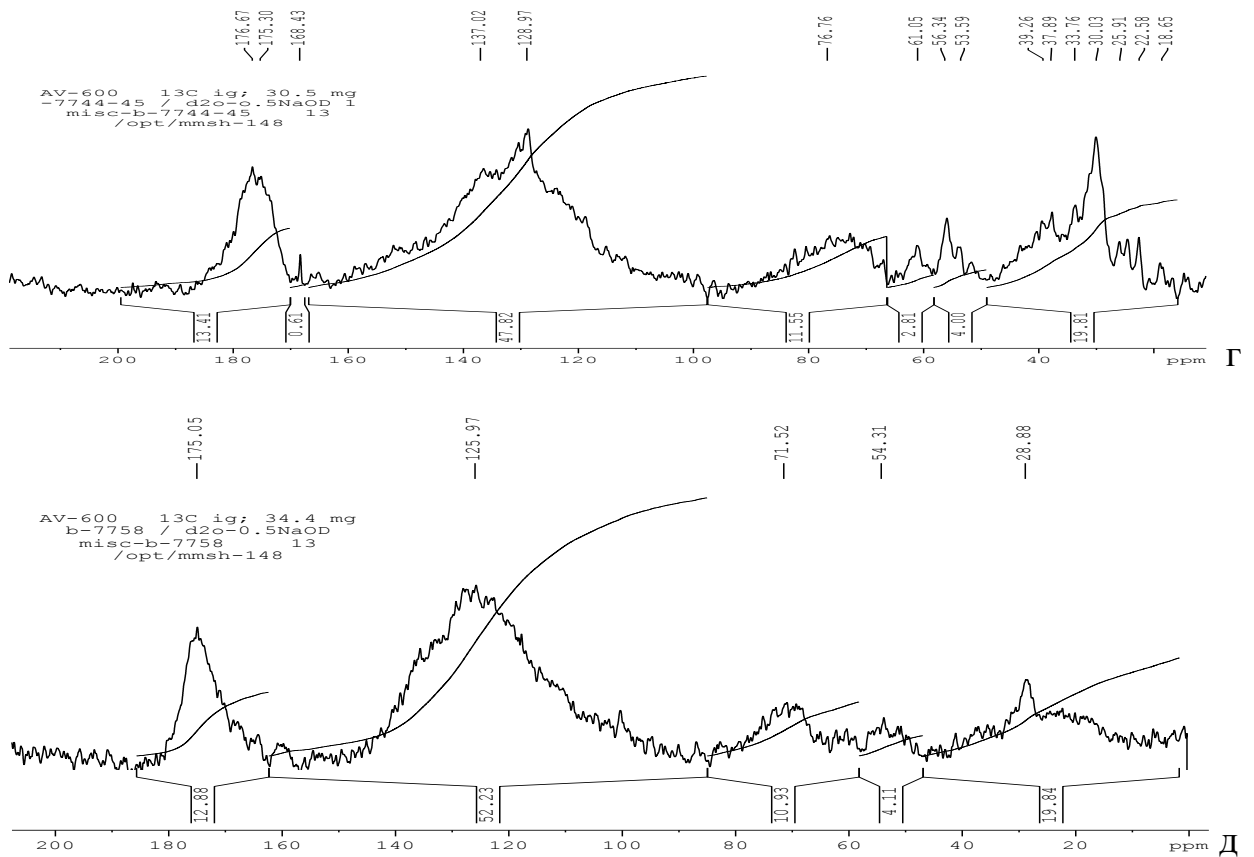


Рис. 19. Спектры ^{13}C ЯМР гуминовых кислот почв разных условий формирования.

Обозначения: а – горно-тундровая почва кл. уч. Монгун-Тайга;

б – горно-тундровая почва кл. уч. Сут-Холь; в – горная тундро-степная почва кл. уч. Бора-Тайга.

Продолжение рис. см. на следующей странице.



Продолжение рис. 19. Спектры ^{13}C ЯМР гуминовых кислот почв разных условий формирования. Обозначения: г – горно-каштановая почва кл. уч. Кара-Холь; д – горно-каштановая почва кл. уч. Алаш

Для количественной характеристики спектров их разбивали на интервалы интегрирования в соответствующих диапазонах: 0–65 м.д. – сигналы алифатических атомов углерода; 65–90 – сигналы атомов углерода полисахаридных групп; 90–160 м.д. – сигналы ароматических атомов углерода; 160–180 м.д. – сигналы атомов углерода карбоксильных групп [Калабин и др, 2000]. Расчетные данные сведены в таблице 15.

Для горно-тундровых почв (кл. уч. Монгун-Тайга и Сут-Холь) характерна высокая доля в ГК алифатических фрагментов, превышающих более, чем в 1,5 раза ароматические группировки. Существенные отличия от предыдущих имеют в соотношении разных компонентов в структуре ГК горные тундро-степные почвы. Их ГК отличаются высокой долей углерода ароматических фрагментов, которые преобладают почти в 1,2 раза.

Гуминовые кислоты каштановых почв горных территорий ключевых участков Кара-Холь и Алаш в спектрах имеют, как правило, преобладание ароматической части над алифатической, причем доля первых превышает последние почти в 1,5 раза.

Таблица 15

Интегральные интенсивности различных областей ^{13}C ЯМР спектров гуминовых кислот горизонта А почв западной части Тувы разных условий формирования

Карбоксильный углерод (160-180 м.д.)	Ароматический углерод (90-160 м.д.)	Полисахаридный углерод (65-90 м.д.)	Алифатический углерод (0-65 м.д.)	$\text{C}_{\text{Ar}}:\text{C}_{\text{Alk}}$
<i>Горно-тундровые почвы, кл. уч. Монгун-Тайга, Сут-Холь, n=4</i>				
11,05±1,76	28,57±7,00	14,68±2,15	45,87±5,02	0,65±0,22
<i>Горные тундро-степные почвы, кл. уч. Бора-Тайга, n=1</i>				
20,77	39,39	6,46	33,38	1,18
<i>Горно-каштановые почвы, кл. уч. Кара-Холь, Алаш, n=4</i>				
12,5±0,95	42,70±7,70	11,45±0,40	33,45±8,49	1,43±0,59
<i>Почвы тундровых условий Западной Сибири*, n=6</i>				
14,93±0,28	24,87±0,99	16,68±0,52	43,42±0,63	0,57±0,25
<i>Почвы степных условий Западной Сибири*, n=5</i>				
15,02±0,64	52,94±0,45	9,76±0,19	22,26±0,16	2,78±1,47

* Результаты вычислены по данным В.Д. Тиховой [2003]

Сравнение степени ароматичности гуминовых кислот почв западной части Тувы и Западной Сибири показало, что различия абсолютных значений средних величин соотношения ароматической и алифатической составляющих макромолекул гуминовых кислот каштановых почв (соответственно 1,43 и 2,78), согласно критерию Стьюдента, не значимы ($t_{\text{эмп}}=1,51$, $t_{\text{кр.}}$ при $p \leq 0,01 = 3,50$ и $p \leq 0,05 = 2,34$), что обусловлено разной степенью варьирования признаков в горной и равнинных частях. Различия между этой характеристикой для почв тундры сравниваемых регионов также оказались не значимыми ($t_{\text{эмп}}=0,40$, $t_{\text{кр.}}$ при $p \leq 0,01 = 3,36$ и $p \leq 0,05 = 2,31$).

Таким образом, степень ароматичности ГК, рассчитываемая как отношение ароматического углерода к алифатическому, закономерно возрастает в ряду от почв, формирующихся в тундровых условиях до почв, формирующихся в степных условиях. Максимальная степень ароматичности характерна для горно-каштановых почв ключевых участков Кара-Холь и

Алаш, образующихся из всех изученных почв в самых оптимальных по сочетанию тепла и влаги условиях, когда период активных температур составляет не менее 135–150 дней. Минимальная степень ароматичности отмечена для горно-тундровых почв ключевых участков Монгун-Тайга и Сут-Холь, где длительность периода с активными температурами ($t \geq 10$ °С) не превышает 30–60 дней.

4.2.4. Флуоресцентная спектроскопия с каждым годом все больше входит в практику изучения свойств гуминовых кислот [Хомутова и др., 1992; Хомутова, 1996; Лаврик и др., 1999, 2000, 2002, 2006; Соколова и др., 2000; Дергачева и др., 2002; Ширшова и др., 2004, 2006, 2013; Senesi et al., 1991; Trubetskoj et al., 1991; Miano et al., 1992; Shirshova, Khomutova, 1994; Khomutova et al., 2000; Milori et al., 2002; Sierra et al., 2005; Shirshova et al., 2006, 2009; и др.]. Спектры флуоресценции позволяют получать информацию об электронном состоянии гуминовых кислот в разных условиях формирования. Их изучение дает возможность выявить изменение степени насыщенности гуминовых кислот высокосопряженными ароматическими структурами, поскольку они имеют в своем составе ряд хромофоров и способны поглощать свет в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, а также испускать поглощенный свет в видимой области. Чем более узок спектр флуоресценции, тем более однородна совокупность макромолекул, а интенсивность флуоресценции примерно пропорциональна количеству хромофоров [Паркер, 1968].

В отличие от электронных спектров поглощения спектры флуоресценции имеют полосы в определенном спектральном диапазоне, что позволяет получить информацию об изменении степени сопряженности гуминовой кислоты (которое фиксируется по изменению положения максимума флуоресценции), а также об изменении степени конденсированности макромолекулы ГК (которая фиксируется по изменению ширины полосы спектра и количественно отражается на величине первого момента) [Паркер, 1968; Нурмухаметов, 1971; Senesi et al., 1991; Shirshova et al., 2009; и др.].

Спектры флуоресценции гуминовых кислот почв западной части Тувы разных условий формирования различаются, прежде всего, положением максимумов в их спектрах (рис. 20).

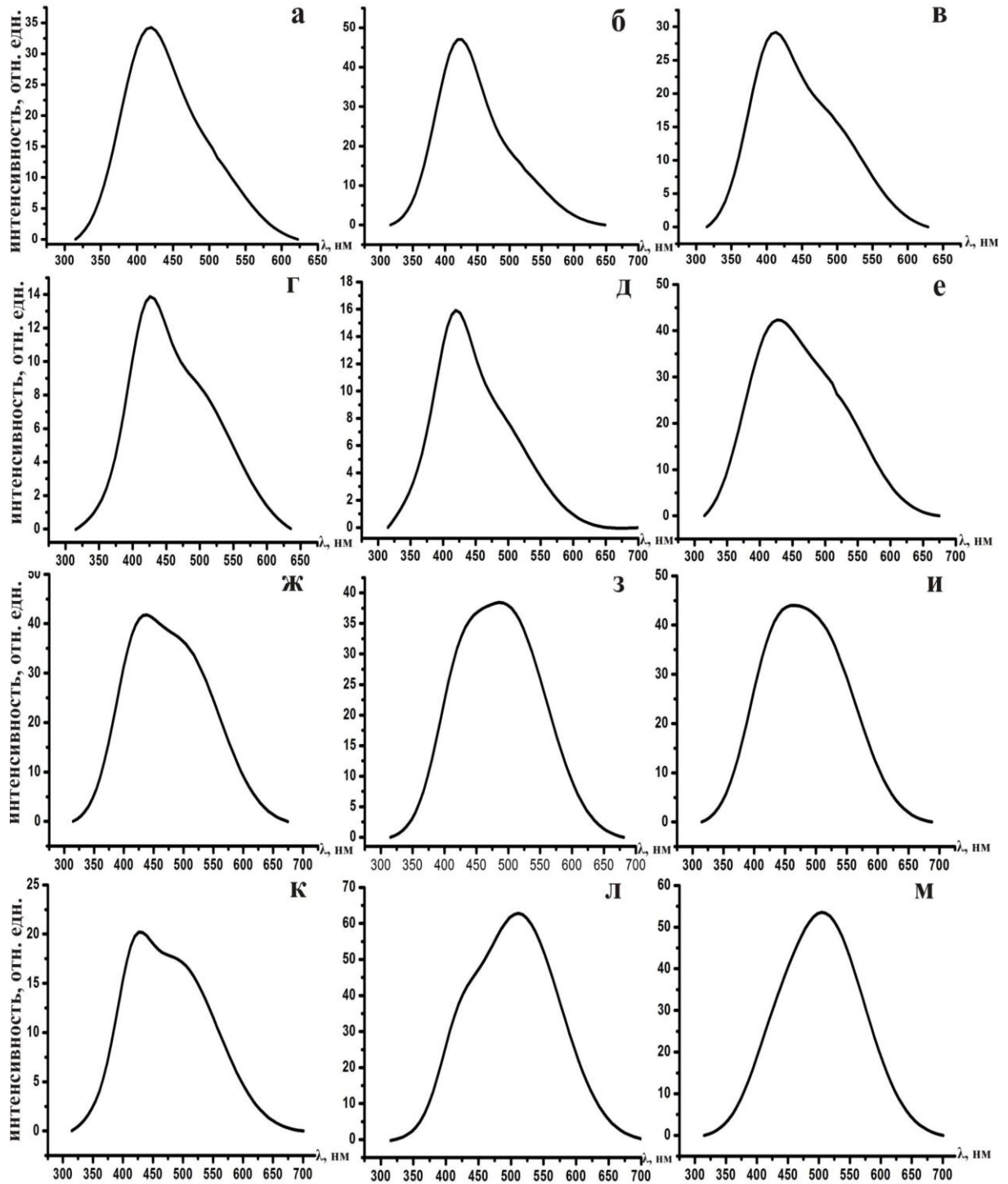


Рис. 20. Спектры флуоресценции гуминовых кислот почв, распространенных на разных ключевых участках на территории западной части Тувы. Обозначения: а – кл. уч. Монгун-Тайга-I (р. 1); б – кл. уч. Монгун-Тайга-I (р. 6); в – кл. уч. Монгун-Тайга-I (р. 9); г – кл. уч. Сут-Холь (р. 207); д – кл. уч. Сут-Холь (р. 209); е – кл. уч. Бора-Тайга (р. 211); ж – кл. уч. Бора-Тайга (р. 214); з – кл. уч. Хондергей (р. 78); и – кл. уч. Хондергей (р. 80); к – кл. уч. Кара-Холь (р. 171); л – кл. уч. Кара-Холь (р. 176); м – кл. уч. Алаш (р. 191)

На приведенном рис. 20 общем виде спектров, представляющих гуминовые кислоты почв, сформированных в разных условиях, четко прослеживается неодинаковая сложность их абрисов и различное положение максимума флуоресценции.

Согласно принципам флуоресцентной спектроскопии, описанным С. Паркером [1972], «химически зрелые» гуминовые кислоты с присутствием высокосопряженных ароматических систем имеют в спектрах флуоресценции максимумы в длинноволновой части (красная область), а слабогумифицированные ГК с относительно простой ароматической структурой – в коротковолновой и средней части спектра (синяя и зеленая области).

Для выявления различий в спектрах флуоресценции ГК почв разных условий формирования использовали также величину первого момента, представляющую собой средневзвешенное значение частоты контура флуоресценции [Лаврик и др., 2000] и отношения интегральных интенсивностей в длинноволновой и коротковолновой областях спектра.

Анализ полученных спектров для более, чем 100 гуминовых кислот почв разных условий формирования, показал четкую приуроченность положения в них λ_{\max} флуоресценции к определенным длинам волн (табл. 16). Так, максимум флуоресценции в спектрах ГК гумусовых горизонтов тундровых почв, определенных для 30 образцов, колеблется в абсолютном большинстве случаев в пределах 420–424 нм, составляя в среднем $420 \pm 0,44$.

Максимум флуоресценции в ГК почв степного типа отличается от предыдущих сдвигом его положения в сторону красной области. Все гуминовые кислоты из гумусовых горизонтов каштановых почв горных условий формирования, как правило, характеризуются положением максимума флуоресценции в диапазоне волн от 461 нм до 500 нм. Расчет среднестатистических величин длины волны положения максимума флуоресценции для разных почв показал, что в горных степных условиях в ГК максимум лежит в области длин волн $461 \pm 0,12$ (кл. уч. Хондергей) и

467±0,33 (кл. уч. Кара-Холь). Для горно-каштановых почв, распространенных на ключевом участке Алаш, максимум флуоресценции располагается при длине волны 500±0,01. Обращают на себя внимание ГК горно-таежных дерновых почв ключевого участка Ак-Довурак, у которых максимум флуоресценции приурочен к области 490 нм.

Таблица 16

Количественные характеристики спектров флуоресценции гуминовых кислот горизонта А почв западной части Тувы разных условий формирования

Ключевой участок	n	λ_{\max} , nm	M_1 , nm	α^*
Горно-тундровые примитивные почвы				
Монгун-Тайга	18	420±0,44	444±1,24	1,72±0,30
Горно-тундровые дерновые почвы				
Сут-Холь	6	424±0,45	460±0,89	2,76±1,10
Горные тундро-степные почвы				
Бора-Тайга	9	423±0,54	469±0,10	2,59±0,81
Горно-таежные дерновые почвы				
Ак-Довурак	10	490±0,45	480±0,89	4,89±0,21
Горно-каштановые почвы				
Хондергей	7	461±0,12	481±0,58	4,79±1,33
Кара-Холь	8	467±0,33	479±0,81	4,60±1,12
Алаш	5	500±0,01	491±0,07	4,36±0,80

* $\alpha = \text{Int}_2 / \text{Int}_1$ – отношение интегральных интенсивностей длинноволновой к коротковолновой областей спектра

Отмеченные закономерности наблюдаются при сравнении также других характеристик спектров флуоресценции гуминовых кислот почв разных условий формирования, таких как M_1 (первый момент) и α (отношение интенсивностей в длинноволновой – I_2 – области к коротковолновой – I_1 , которое рассчитывается $\alpha = I_2 : I_1$). Результаты расчетов M_1 и α приведены в таблице 16.

Рассчитанные среднестатистические величины первого момента ГК почв, сформированных в разных условиях, показывают различные диапазоны его величин. В горно-тундровых почвах первый момент ГК находится в пределах 444–460 нм, затем эта величина постепенно увеличивается в ряду почв горно-тундровые → горные тундрово-степные → горно-таежные дерновые → горно-каштановые вплоть до 479–491 нм в последних (табл. 16).

Максимальная величина первого момента отмечена горно-каштановой почвы ключевого участка Алаш и составляет около 491 нм. Остальные ГК почв каштанового ряда по этой характеристике различаются незначительно: диапазон величин первого момента лежит в пределах 479–481 нм (табл. 16).

Таким образом, ГК почв, сформированных в степных условиях, согласно характеристикам их спектров флуоресценции, отличаются преобладанием ароматических компонентов в их макромолекулах, что согласуется с признаками состава, структуры и свойств ГК, полученными другими методами их изучения. Это подтверждается также еще одной количественной характеристикой СФ – величинами коэффициента α – который закономерно изменяется в связи со сложностью строения молекулы (см. табл. 16).

Прослеживается четкая зависимость первого момента спектров флуоресценции гуминовых кислот от Н:С, которая показывает, что с уменьшением отношения Н:С увеличиваются значения первого момента, т.е. при увеличении ароматичности макромолекул ГК первый момент также увеличивается (рис. 21).

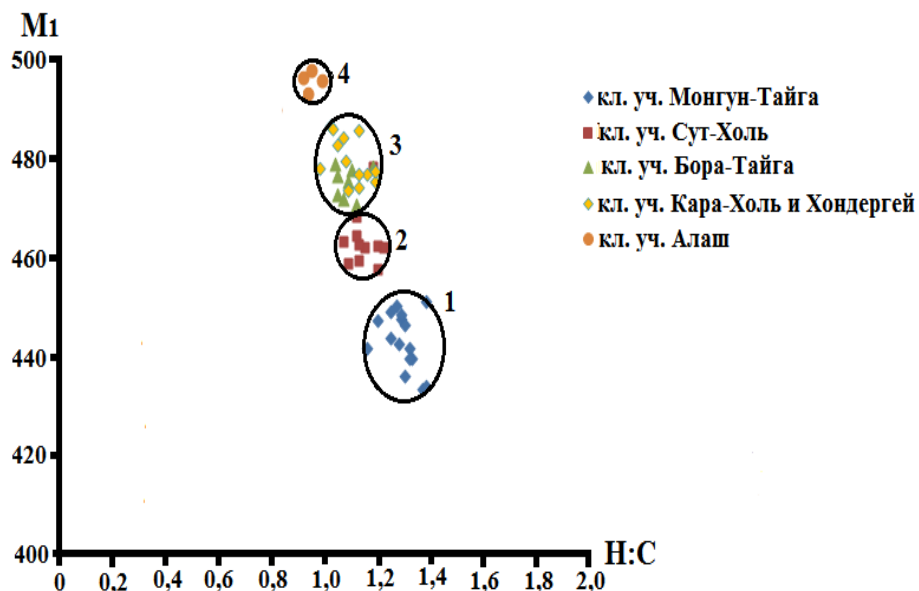


Рис. 21. Взаимосвязь M_1 и Н:С гуминовых кислот почв разных условий формирования на территории западной части Тувы. Обозначения: 1 – горно-тундровые примитивные почвы (кл. уч. Монгун-Тайга); 2 – горно-тундровые дерновые почвы (кл. уч. Сут-Холь); 3 – горные тундро-степные (кл. уч. Бора-Тайга и каштановые почвы гор (кл. уч. Кара-Холь и Хондергей); 4 – горно-каштановые почвы (кл. уч. Алаш)

В тоже время в пределах единых климатических рубежей в ГК горно-тундровых почв, сформированных на склонах разных экспозиций и растительных сообществ, первый момент флуоресценции практически не отличается. Оценка различий по критерию Стьюдента показала отсутствие значимости этих различий (табл. 17).

Полученные данные о флуоресценции гуминовых кислот, отражающие сложность организации их макромолекулы, не противоречат другим характеристикам, которые обсуждены выше. Это позволяет использовать данный метод (наравне с другими спектральными методами и элементным составом) при выявлении особенностей гуминовых кислот разных условий формирования и оценки их изменчивости в изменяющихся условиях природной среды.

Таблица 17

Сравнение среднестатистических величин состава и свойств гуминовых кислот горно-тундровых почв на склонах разной экспозиции ключевого участка Монгун-Тайга

По катене	n	M ₁	По катене	p*	p≤0,01**	p≤0,05***
Склон северо-восточной экспозиции			Склон северо-восточной экспозиции			
Эль	3	443±0,55	Эль-Транс	0,466	3,707	2,446
Транс	5	446±0,13	Эль-Ак	0,076	4,604	2,776
Ак	3	443±0,09	Транс-Ак	0,434	3,707	2,446
В целом	11	444±0,41	Склон северо-западной экспозиции			
Склон северо-западной экспозиции			Эль-Транс	0,445	3,707	2,446
Эль	3	444±0,28	Эль-Ак	0,430	3,707	2,446
Транс	3	443±0,66	Транс-Ак	1,320	3,355	2,306
Ак	3	445±0,22	В целом для всего массива			
В целом	9	444±0,82		0,173	2,831	2,079

*Коэффициент достоверности расчетный; ** Коэффициент Стьюдента для (p≤0,01);
*** Коэффициент Стьюдента для (p≤0,05)

Таким образом, анализ количественных параметров спектров флуоресценции ГК почв западной части Тувы разных условий формирования позволил выявить специфику их структурного состояния, которая проявляется в положении максимума флуоресценции, величине M₁ и соотношении величин интегральных интенсивностей в длинноволновой и коротковолновой областях спектра. Данные показали, что максимум возбуждения флуоресценции в тундровых почвах в разных подтипах лежит в

очень узких пределах (420–424 нм) и относится к самым низким величинам, выявленным в наших исследованиях. Максимальные длины волн, характерные для флуоресценции ГК изученных почв Тувы, не превышают 500 нм. Они характерны для горно-каштановых почв ключевого участка Алаш, сформированных в местах с относительно теплым и умеренно-засушливым климатическим режимом. Четко прослеживаемая корреляция ($r=0,74$) первого момента спектров флуоресценции ГК с соотношением в их элементном составе водорода и углерода (зависящего от соотношения тепла и влаги) позволяет использовать этот легко получаемый параметр в качестве экспрессного индикатора оценки природной среды.

Заключая анализ материалов, отражающих элементный состав и спектральные характеристики гуминовых кислот почв западной части Тувы разных условий формирования, необходимо подчеркнуть следующее.

Элементный состав гуминовых кислот почв имеет специфические пределы колебаний, отражающиеся в наличии индивидуальных полей распределения в координатах Н:С — О:С с практически не пересекающимися границами. При рассмотрении почв разных условий формирования выявлено, что в ряду почв тундровые – лесные – степные наблюдается дегидратация и деметилирование макромолекул ГК. Гуминовые кислоты лесных условий менее гидратированы, чем тундровых, а ГК почв степных условий – чем лесных.

В пределах гумидных условий среднестатистические данные элементного состава и коэффициента экстинкции ГК почв, расположенных в условиях тундры в разных позициях на склонах северо-западной и северо-восточной экспозиции, практически не отличаются друг от друга, что подтверждается критерием Стьюдента.

Гуминовые кислоты каштановых почв гор, формирующиеся при разных климатических режимах: сухих относительно теплых и более

холодных, четко различаются по соотношению основных элементов и спектральным свойствам.

Анализ спектров ^{13}C ЯМР показал, что изменение содержания углерода ароматических и алифатических групп и их соотношения в ГК возрастает в ряду почв тундровые – степные.

Впервые полученные для почв западной части Тувы данные о флуоресценции гуминовых кислот, отражающей сложность организации их макромолекул, не противоречат другим спектральным характеристикам и находятся в тесной коррелятивной связи не только с последними, но и с отношением структурообразующих элементов, что позволяет использовать этот легко получаемый параметр в качестве дополнительного источника информации об условиях и эволюции почвообразования.

Спектральные характеристики способствуют выявлению таких свойств гуминовых кислот, которые появляются в ответ на изменения внешней среды локального характера, и тех свойств, которые четко отражают региональную специфику географических условий их формирования. Первые могут регистрироваться в виде изменчивости отдельных признаков ГК, таких, например, как соотношение $E_4:E_6$, или изменение соотношений флуоресценции при длинноволновом и коротковолновом диапазонах спектра (α) при существенных, но кратковременных, т.е. локальных, изменениях внешних условий. Последние (такие показатели ГК как соотношение в элементном составе Н:С, коэффициент экстинкции, положение максимумов флуоресценции при постоянной длине волны возбуждения, а также величина первого момента) не откликаются существенными изменениями на локальные влияния окружающей среды и могут использоваться для характеристики гуминовых кислот как памяти почв.

ГЛАВА 5**ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОБУСЛОВЛЕННОСТЬ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ
И СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ОСНОВНЫХ ПОЧВ
ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ТУВЫ**

В настоящее время все большее развитие получают проблемы, лежащие в рамках экологии почв [Соколов, 2004; Добровольский, Никитин, 2012; Дергачева, 2009].

Поскольку почвы и все их компоненты в своем образовании зависят от сочетания экологических условий каждого локального участка, на котором они формируются, определение соответствия признаков состава, свойств и структурных особенностей гуминовых кислот условиям их образования на мезоуровне является очень востребованным, так как лежит в основе решения многих проблем, связанных с состоянием природной среды локальных территорий.

Среди вопросов, представляющих большой интерес, выделяются те, которые связаны с выявлением взаимосвязи между экологическими условиями формирования и свойствами гуминовых кислот, тем более, что этот вопрос пока исчерпывающе не изучен, а территория Тувы, в силу своего природного разнообразия, выступает удобным объектом для решения таких вопросов.

И.А. Соколов [1993] подчеркивал, что экология почв не изучает механизмы формирования почв, но она выявляет причины, которые обуславливают направленность почвообразования, и, как следствие, свойства почв. Применительно к гуминовым кислотам причины возникновения этих механизмов, природная (экологическая) обусловленность своеобразия состава, структуры и свойств гуминовых кислот должны быть предметом экологии почв. При установлении причинно-следственных связей между характеристиками природной среды и показателями состава, структуры и свойств гуминовых кислот необходимо, с одной стороны иметь

статистически значимые массивы данных, характеризующие наиболее специфичные свойства гуминовых кислот, с другой – иметь количественные характеристики экологических условий их формирования, в том числе количественные параметры климата, для любого изучаемого объекта. Такое направление в изучении гумуса почв Сибири начато в конце прошлого – начале этого века под руководством М.И. Дергачевой [Дергачева, 1995, 1997; Рябова, 2005; Ондар, 2008]. Но все предыдущие работы касались только системы гумусовых веществ в целом. В то же время один из главных ее компонентов – гуминовые кислоты – с этих позиций специально не рассматривался, хотя отдельные данные по разным вопросам этой большой темы можно найти в многочисленных статьях учеников и последователей М.И. Дергачевой [Дергачева 1990; Гончарова, 2001; Некрасова, 2003; Дергачева, Рябова, 2005, 2006; Дергачева и др., 2005; Рябова, 2005; Ондар, 2008; и др.].

Проводимые нами исследования состава, структурных особенностей и свойств гуминовых кислот почв Тувы были направлены именно на этот аспект изучения гуминовых кислот.

Предшествующими работами было установлено, что содержание гуминовых кислот имеет тесную связь с температурными условиями воздуха и почв, а их соотношение с другими компонентами гумуса, как например, с фульвокислотами, имеет достоверные и тесные связи со всеми основными характеристиками климата [Дергачева, Рябова, 2005, 2006; Рябова, 2005; Дергачева и др., 2007].

Безусловно, получение основных количественных характеристик климата для каждой из рассматриваемых почв, по-сути, получение характеристик мезоклимата, в котором формируются гуминовые кислоты, дело не простое. Количество метеостанций на территории Тувы невелико. Относительно друг от друга и относительно объектов нашего исследования они находятся в большом отдалении и затрудняют выявление связей между параметрами гуминовых кислот и климата на количественной основе. В

горных условиях этому может способствовать установление зависимостей климатических показателей от высоты над уровнем моря, которые позволяют в первом приближении определить климатические условия формирования каждой изученной почвы, независимо от ее расположения относительно метеостанций. В настоящее время определить абсолютную высоту местности не составляет трудностей, так как соответствующая аппаратура стала доступна каждому исследователю.

Для использования этого подхода необходимо, прежде всего, установление зависимости разных климатических показателей с высотой местности и уравнения регрессии, их описывающие. На первых этапах исследований в этом направлении были выведены уравнения регрессий в целом для разных регионов горных территорий юга Сибири, и в том числе для Тувы [Дергачева, Рябова, 2005, 2006; Дергачева и др., 2005], основываясь только на данных метеостанций [Справочник..., 1973]. Были предложены уравнения регрессии, отражающие зависимость от высоты местности разных показателей климата: для средней годовой температуры воздуха, средней годовой температуры поверхности почвы, суммы активных температур выше 10 °С воздуха, продолжительности безморозного периода на поверхности почвы, а также для среднегодового количества осадков, суммы температур больше 0 °С, 5 °С, продолжительности безморозного периода почвы и других показателей.

Основные зависимости параметров климата с высотой местности оказались достоверными, установленные коэффициенты корреляции лежали в пределах 0,75–0,97 [Дергачева и др., 2007; Рябова и др., 2015]. Связь среднегодового количества осадков с высотой над уровнем моря оказалась не достоверной: коэффициент корреляции был низким, так как влияют местные условия. Однако для высоты до 1500 м это уравнение достоверно, а выше, учитывая изменения плювиометрического коэффициента [Бахтин, 1968], необходимо в расчетную формулу введение коэффициента, который, согласно эмпирическим данным, составляет 0,2.

Первоначально выведенные количественные зависимости климатических показателей от высоты местности н.у.м. для горных территорий юга Сибири в целом имели следующий вид [Дергачева, Рябова, 2005, 2006]:

среднегодовая T °С воздуха = $3,0024 - 0,0043 \cdot H$ ($r = -0,88$);

среднегодовое количество осадков = $612,91 + 0,1291 \cdot H$ ($r = -0,46$);

сумма температур >0 °С = $2578 - 0,7754 \cdot H$ ($r = -0,97$);

сумма температур >5 °С = $2497,9 - 0,8005 \cdot H$ ($r = 0,97$)

сумма активных температур >10 °С = $2055,6 - 0,6204 \cdot H$ ($r = -0,90$);

продолжительность безморозного периода воздуха = $134,07 - 0,0488 \cdot H$ ($r = -0,75$) и поверхности почвы = $127,76 - 0,557 \cdot H$ ($r = -0,87$);

среднегодовая температура поверхности почвы = $3,7335 - 0,0041 \cdot H$ ($r = 0,86$),
где H – высота местности н.у.м., r – коэффициент корреляции.

Следующие рисунки демонстрируют эти зависимости показателей климата от высоты местности над уровнем моря [Дергачева, Рябова, 2005, 2006; Дергачева и др. 2005].

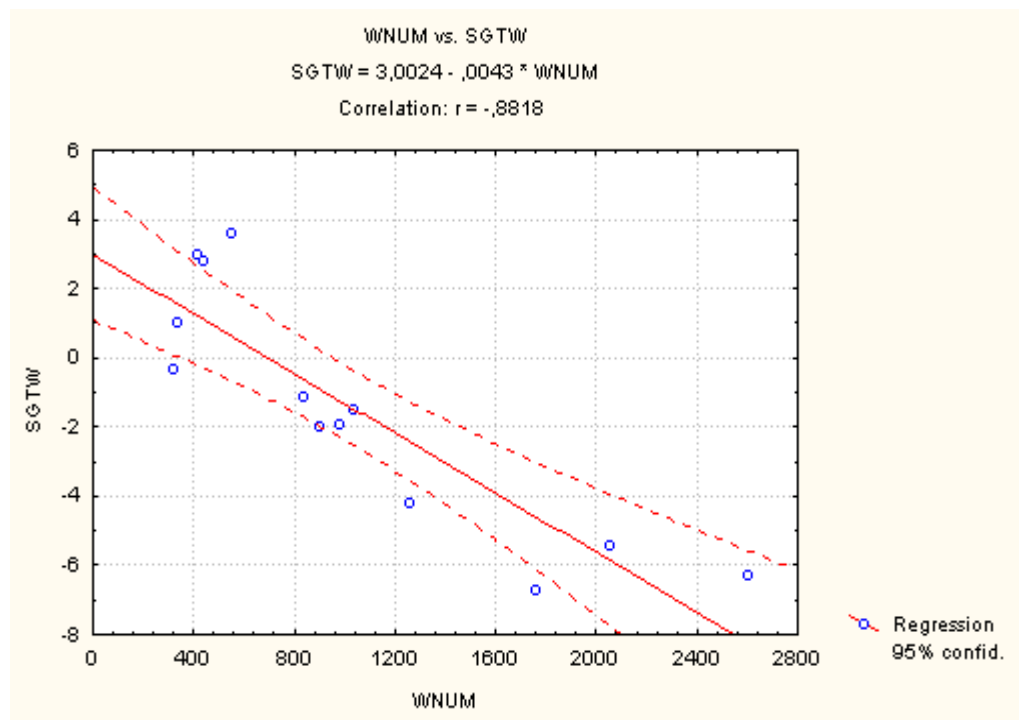
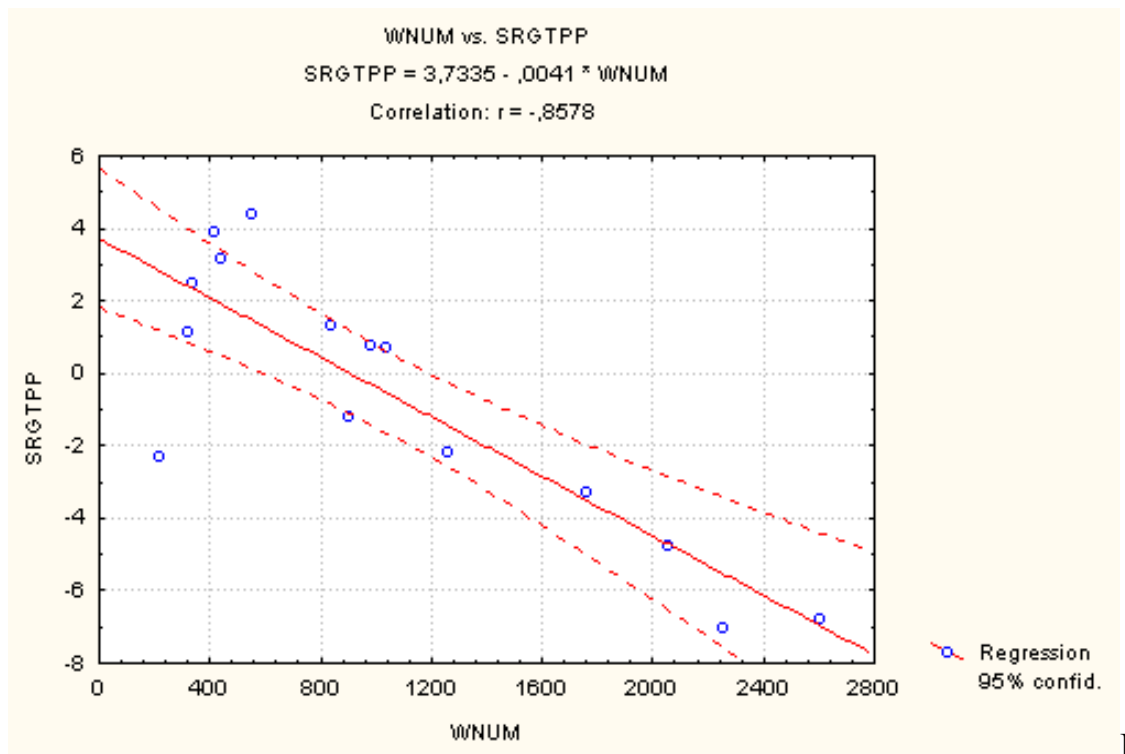
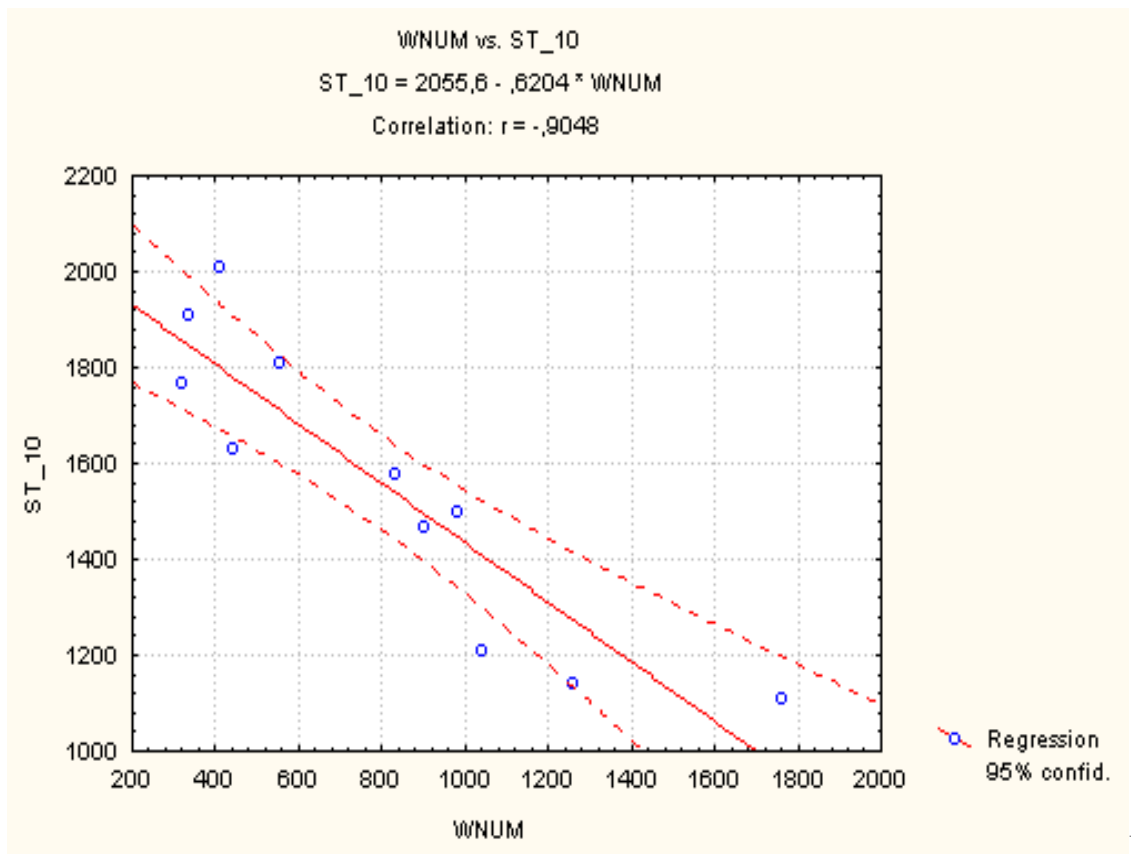


Рис. 22. Зависимость показателей климата от высоты местности над уровнем моря:
 А – среднегодовой температуры воздуха [Дергачева, Рябова, 2005; Дергачева и др., 2005].
 Продолжение рис. 22 см. на следующей странице.



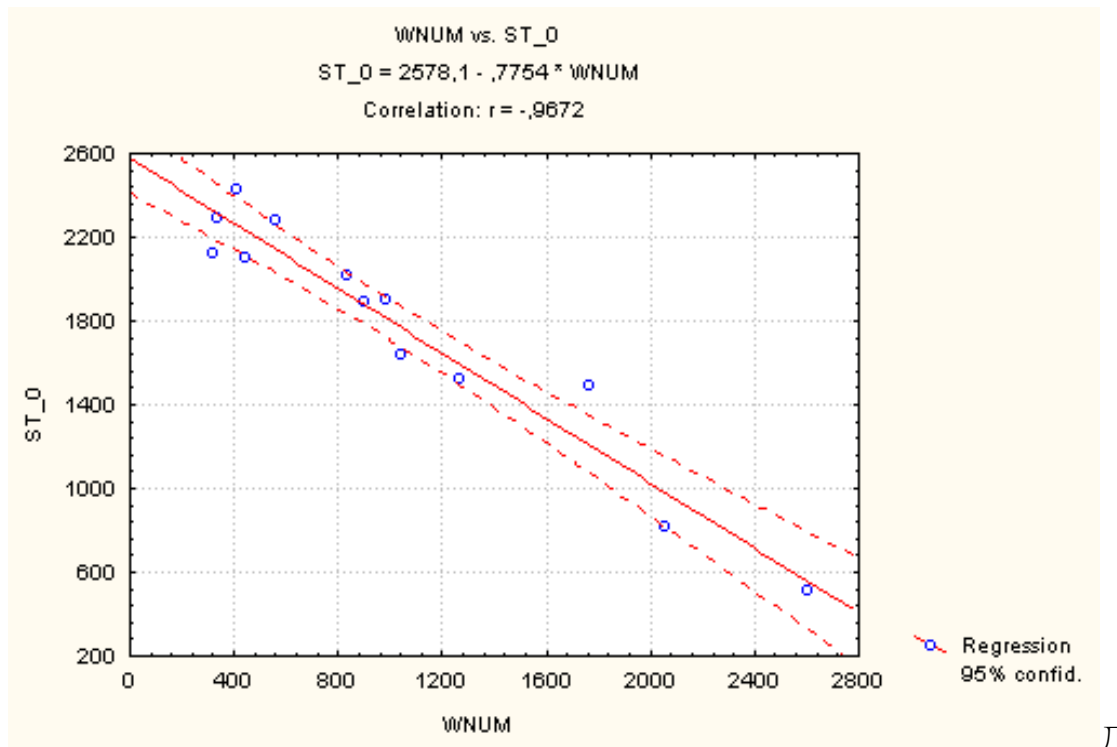
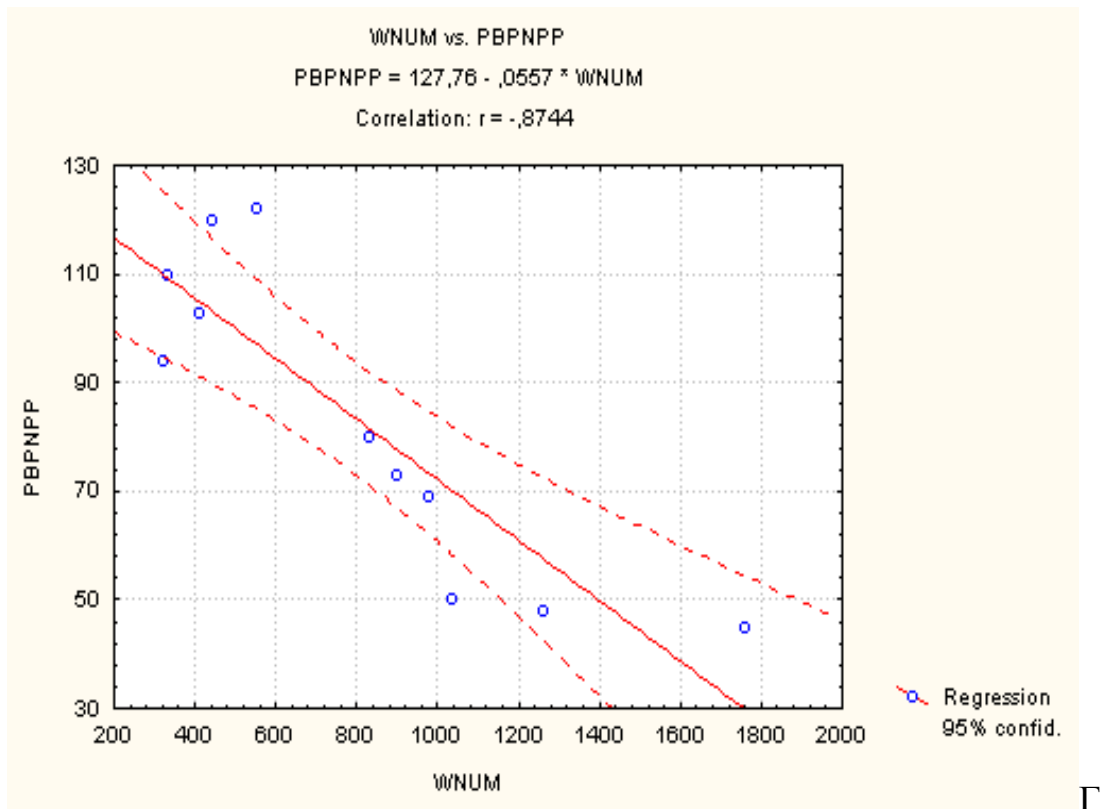
Б



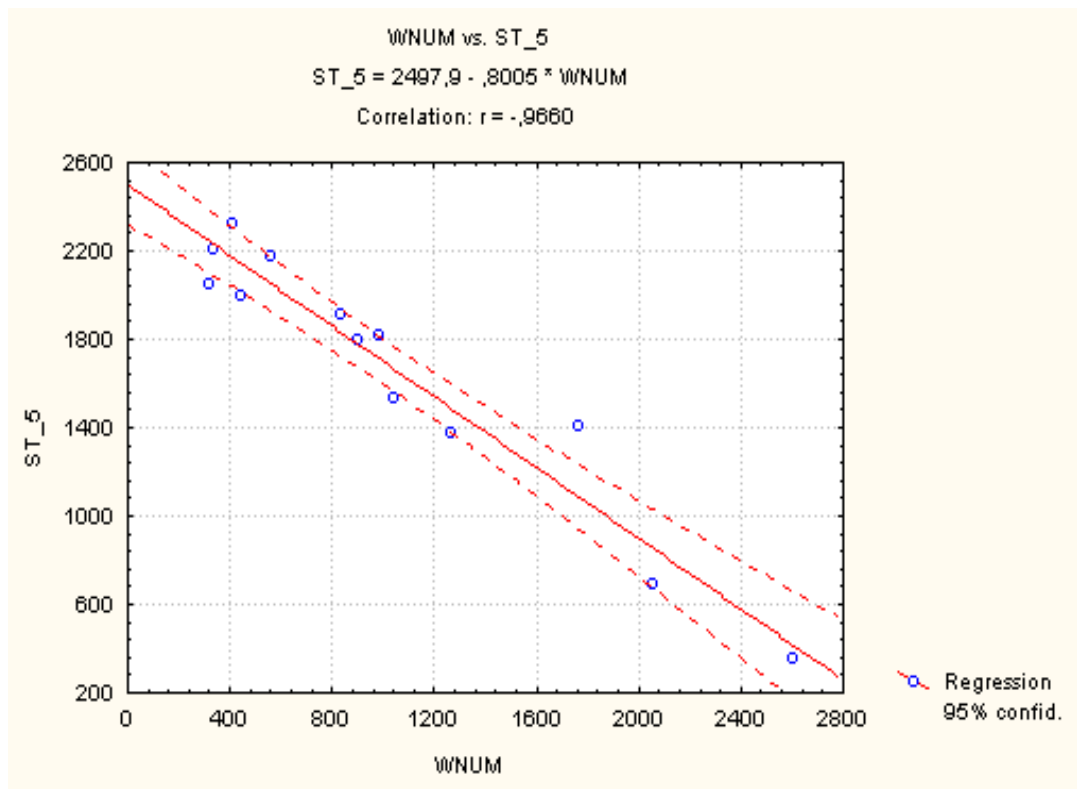
В

Продолжение рис. 22. Зависимость показателей климата от высоты местности над уровнем моря: Б – среднегодовой температуры поверхности почвы; В – суммы активных температур выше 10 °С; [Дергачева, Рябова, 2005; Дергачева и др., 2005].

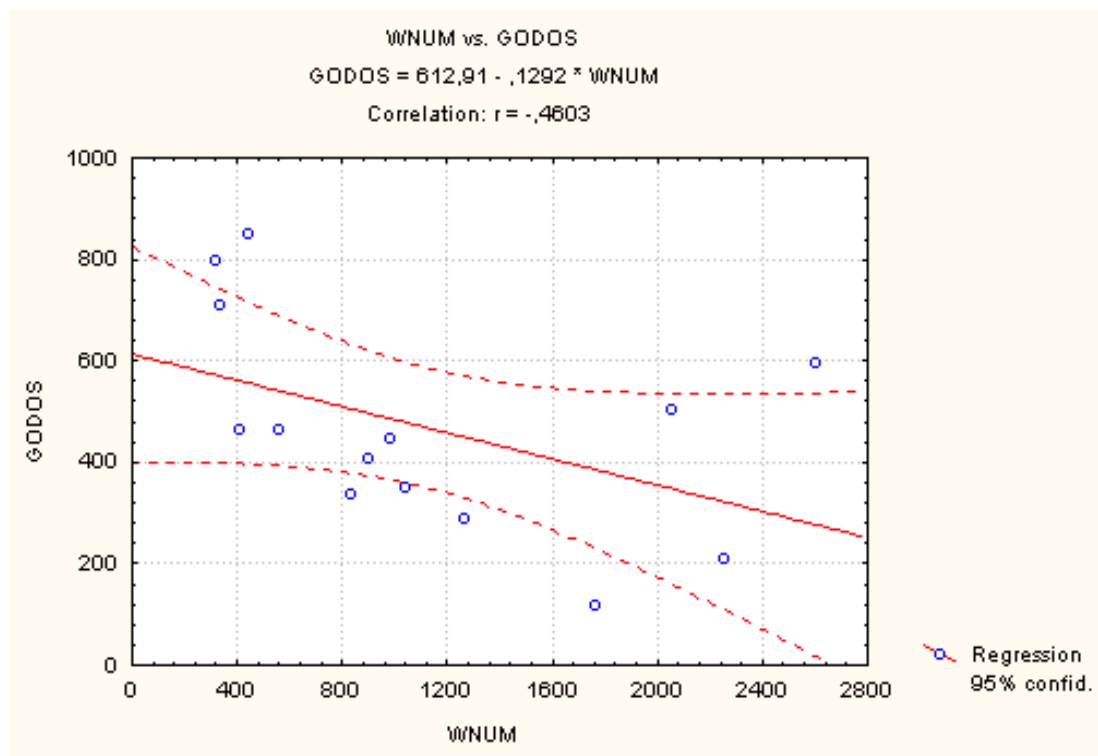
Продолжение рис. 22 см. на следующей странице



Продолжение рис. 22. Зависимость показателей климата от высоты местности над уровнем моря: Г – продолжительность безморозного периода на поверхности почвы; Д – сумма активных температур воздуха выше 0 °С; [Дергачева, Рябова, 2005; Дергачева и др., 2005].
Продолжение рис. 22 см. на следующей странице

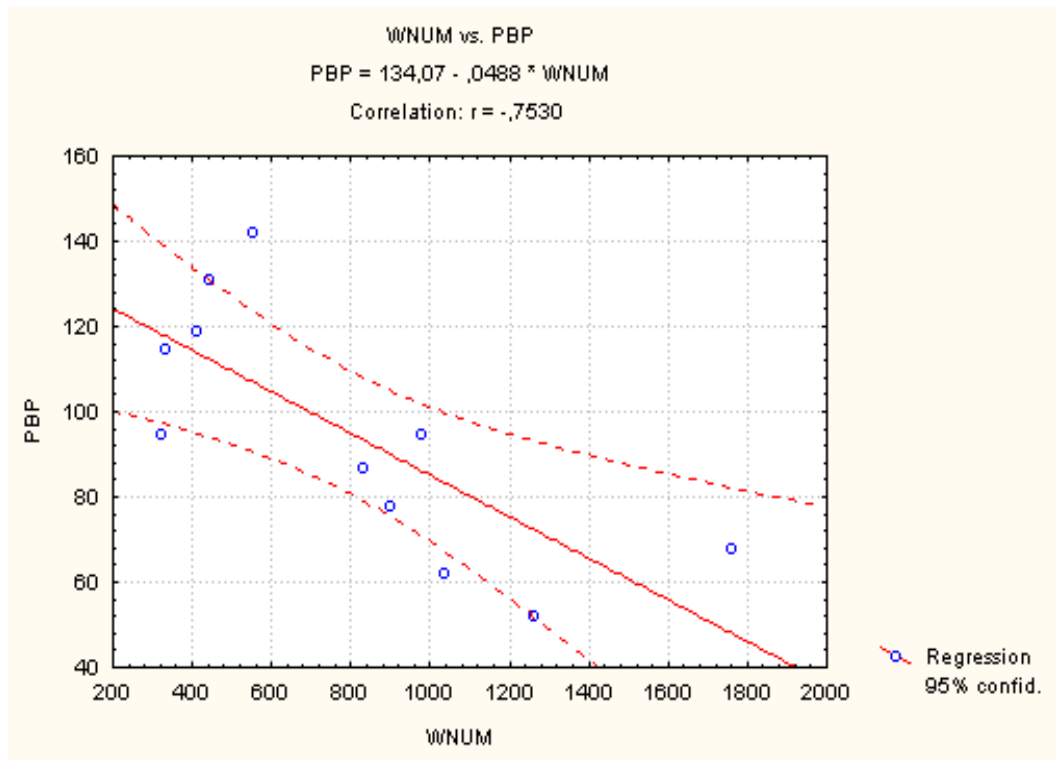


E



Ж

Продолжение рис. 22: Е – сумма активных температур воздуха выше 5 °С; Ж – среднегодового количества осадков [Дергачева, Рябова, 2005]. Окончание рис. см. на следующей странице.



3

Окончание рис. 22: 3 – продолжительности безморозного периода
 [Дергачева, Рябова, 2005]

В первом приближении эти уравнения регрессий позволяли определять особенности условий формирования почв, расположенных на разной высоте в пределах разных высотных поясов. Но предложенное выражение зависимости не учитывало важные факторы, которые влияют на климатические показатели конкретных почв, такие как экспозиция склонов, положение изучаемого объекта на разных геоморфологических элементах и положение района по отношению к направленности ветров. Кроме того, имеется еще одно обстоятельство, отмеченное в работах Н.П. Бахтина [1968], В.Н. Мальцева [1972] и др.: в разных котловинах с окаймляющими их горами закономерности изменения климата с высотой местности неодинаковы. Прежде всего, на территории Тувы происходит общее увеличение количества осадков с запада на восток и плювиометрический градиент в разных котловинах различается. Для Хемчикской котловины он составляет 20 мм на 100 м, для Центральных районов Тувы – 25 мм на 100 м, в восточных районах Улуг-Хемской котловины – не превышает 20 мм на 100 м, тогда как на восточных окаймляющих ее гор он достигает 40 мм на 100 м [Мальцев,

1972]. Изменение среднегодовой температуры воздуха в большинстве районов Тувы с высотой местности уменьшается на 0,2 °С на каждые 100 м, но в западных ее районах до высоты 1000 м – увеличивается на 0,3 °С на каждые 100 м [Бахтин, 1968].

Учитывая эти закономерности, а также дополнительные сведения обобщающего и конкретного характера из научных статей, посвященных климату отдельных территорий или закономерностям его изменения в горных условиях Тувы [Антонов, 1951, Ефимцев, 1957, Бахтин, 1968, Мальцев, 1972, Курбатская и др., 1999, Андрейчик и др., 2003], Е.Э. Ондар [2008] были проведены уточнения уравнений регрессии по связям среднегодовых температур, среднегодовых осадков и суммы активных температур больше 10 °С с высотой местности для разных районов Тувы, которые имели следующий вид [Ондар, 2008].

Для Тоджинской котловины:

$$\text{среднегодовая } T \text{ } ^\circ\text{C} \text{ воздуха} = -2,9093 - 0,0027 \cdot H, (r = -0,94)$$

$$\text{среднегодовое количество осадков} = 138,0921 + 0,2411 \cdot H (r = 0,9211)$$

$$\text{сумма активных температур } \geq 10 \text{ } ^\circ\text{C} = 2585,2416 - 1,6988 \cdot H (r = -0,96)$$

Для Турано-Уюкской котловины:

$$\text{среднегодовая } T \text{ } ^\circ\text{C} \text{ воздуха} = -3,5185 - 0,0018 \cdot H, r = -0,98$$

$$\text{среднегодовое количество осадков} = 44,5399 + 0,2876 \cdot H, r = 0,98$$

$$\text{сумма активных температур } \geq 10 \text{ } ^\circ\text{C} = 2348,5933 - 0,9054 \cdot H, r = -0,97$$

Для Хемчикской котловины:

$$\text{среднегодовая } T \text{ } ^\circ\text{C} \text{ воздуха} = -2,1025 - 0,0021 \cdot H, (r = -0,98)$$

$$\text{среднегодовое количество осадков} = 125,335 + 0,1652 \cdot H, r = 0,97$$

$$\text{сумма активных температур } > 10 \text{ } ^\circ\text{C} = 2255,0639 - 0,6228 \cdot H, r = -0,95$$

Для Улуг-Хемской котловины:

$$\text{среднегодовая } T \text{ } ^\circ\text{C} \text{ воздуха} = -1,6825 - 0,0039 \cdot H, r = -0,89$$

$$\text{среднегодовое количество осадков} = 184,522 + 0,1764 \cdot H, r = 0,74$$

$$\text{сумма активных температур } \geq 10 \text{ } ^\circ\text{C} = 2388,7432 - 0,764 \cdot H, r = -0,89$$

Для Убсу-Нурской котловины:

среднегодовая T °С воздуха = $-3,7794 - 0,0015 \cdot H$, $r = -0,99$

среднегодовое количество осадков = $-31,3755 + 0,2136 \cdot H$, $r = 0,83$

сумма активных температур ≥ 10 °С = $3264,2567 - 1,245 \cdot H$, $r = -0,99$

Е.Э. Ондар [2008] провела верификацию выведенных уравнений регрессии путем расчетов среднегодового количества осадков на примере Хемчикской, Турано-Уюкской и Тоджинской котловин.

Используя подходы и расчеты Е.Э. Ондар [2008], нами дополнительно проведены расчеты для других котловин, которые дали результаты, очень близкие к представленным в опубликованных работах по метеостанциям. По обобщенным данным Е.Э. Ондар и полученным нами, в табл. 18 представлены расчеты среднегодовых климатических показателей – температуры и осадков – по выведенным уравнениям регрессий.

Таблица 18

Сравнение климатических показателей по данным метеостанций и полученных расчетным путем [по Ондар, 2008, с добавлениями автора]

Котловина, (метеостанция)	Высота над ур.м., м	Среднегодовая $t_{\text{возд}}$, °С		Среднегодовое кол-во осадков, мм	
		По данным метеостанции	Расчетное	По данным метеостанции	Расчетное
Тоджинская (Тоора-Хем)	900	-5,5	-5,3	340	355
Турано-Уюкская (Туран)	862	-5,9	-5,5	286	292
Хемчикская (Чадан)	773	-3,5	-3,7	250	253
Улуг-Хемская (Сесерлиг)	942	-3,9	-3,5	390	399
Убсу-Нурская (Морен)	1169	-4,9	-5,1	263	261

Полученные расчетным путем климатические характеристики корректны, а их точность вполне достаточна для выведения количественных связей между показателями состава, структуры и свойств гуминовых кислот с характеристиками климата.

Е.Э. Ондар [2008] были выведены также поправочные коэффициенты, учитывающие экспозицию склона и расположение изучаемого объекта по отношению к ветрам. Различие по среднегодовым осадкам между склонами западной и восточной экспозиции составил 1,38–1,50 в зависимости от положения склона к направлению ветров. Для западной части Тувинской котловины одной и той же экспозиции различие в количестве осадков составило 1,18, а для восточной – 1,28. В результате введение поправок Е.Э. Ондар [2008] в расчеты климатических показателей по предложенным формулам улучшило точность вычисления климатических параметров для условий формирования каждой из изученных нами почв.

Нами были выведены уравнения регрессии для связей климатических показателей с высотой местности для Хемчикской котловины, южные и западные склоны которой существенно отличаются закономерностями изменения климата с высотой местности из-за разного положения к розе ветров. Выведенные нами уравнения регрессии имеют следующий вид:

для южных подветренных склонов Хемчикской котловины:

среднегодовая T °С воздуха = $0,83 - 0,0027 \cdot H$, $r = -0,95$

среднегодовое количество осадков = $440 - 0,13 \cdot H$, $r = 0,95$

сумма активных температур ≥ 10 °С = $-265,2336 + 1,2729 \cdot H$, $r = -0,96$;

для северных и западных наветренных склонов Хемчикской котловины:

среднегодовая T °С воздуха = $-2,3851 - 0,0019 \cdot H$, $r = -0,95$

среднегодовое количество осадков, мм = $92,1779 + 0,2037 \cdot H$, $r = 0,95$

сумма активных температур ≥ 10 °С = $1364,6388 - 0,211 \cdot H$, $r = -0,96$

Используя разработки Н.Н. Рябовой и Е.Э. Ондар, а также выведенные нами уравнения регрессии, мы рассчитали количественные характеристики среднегодовых температур воздуха, среднегодовых осадков и суммы активных температур больше 10 °С (то есть параметры климатических

условий) для каждого индивидуального почвенного разреза на всех ключевых участках западной части Тувы.

Расчетные данные, для всех изученных разрезов, расположенных на разной высоте над уровнем моря и формировавшихся в разных условиях природной среды, представлены в таблице 19.

Таблица 19

Характеристика климатических условий формирования почв для индивидуальных разрезов почв западной части Тувы

<i>№ разреза</i>	<i>h н.у.м.</i>	<i>Среднегодовое количество осадков, мм</i>	<i>Среднегодовая температура воздуха, °С</i>	$\sum t \geq 10^\circ\text{C}$
1	2	3	4	5
Монгун-Тайгинский район				
Ключевой участок Монгун-Тайга I				
1	2815	665	-7,7	771
2	2749	652	-7,6	784
3	2690	640	-7,5	797
4	2675	637	-7,5	800
5	2468	595	-7,3	844
6	2455	592	-7,2	843
7	2470	595	-7,1	845
8	2464	594	-7,1	847
9	2352	571	-6,9	868
Ключевой участок Монгун-Тайга II				
1 СК	2741	650	-7,6	786
2 СК	2661	634	-7,4	803
3 СК	2545	610	-7,2	828
Алашский горный район				
Ключевой участок Кара-Холь				
176	1476	301	-5,2	1053
181	1476	301	-5,2	1053
171	1484	301	-5,2	1052
186	1495	304	-5,2	1049
Ключевой участок Алаш				
191	1460	250	-3,1	1593
Ключевой участок Ак-Довурак				
221	1432	383	-5,1	1062
222	1329	363	-4,9	1084
Ключевой участок Сут-Холь				
207	1862	471	-5,9	972
208	1814	462	-5,8	982
209	1840	467	-5,9	976
210	1815	462	-5,8	982
Ключевой участок Бора-Тайга				
211	2039	362	-6,3	934
212	2039	362	-6,3	934

Окончание таблицы 19				
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
213	2048	364	-6,3	933
214	2055	365	-6,3	931
215	2059	465	-6,3	930
Хемчикский сухостепной район				
Ключевой участок Хондергей				
78	1050	306	-4,4	1143
80	1020	300	-4,3	1149
79	1000	296	-4,3	1153
Ключевой участок Улуг-Хондергей I				
УХ-4-07	1435	384	-5,1	1061
Ключевой участок Улуг-Хондергей II				
УХ-5-013	1589	416	-5,4	1029
Ключевой участок Шуй				
223	1368	371	-4,9	1075
224	1235	344	-4,7	1104
225	1212	339	-4,6	1108
226	1118	320	-4,5	1129
Ключевой участок Шанчы				
1Ш	750	317	-1,2	1816

Используя полученные климатические показатели для каждого индивидуального разреза почв, нами выявлены зависимости между параметрами состава и свойств ГК и основными характеристиками климатических условий для всего массива данных для почв западной части Тувы разных условий формирования, а также для почв, сформированных в гумидных и аридных условиях (табл. 20).

Полученные данные показали, что для всех характеристик гуминовых кислот обнаруживается статистически достоверная связь со всеми климатическими показателями.

Так, наиболее тесная связь со среднегодовой температурой воздуха, с осадками и суммой активных температур больше 10 °С характерна для таких показателей как Н:С и М₁, которые отвечают за сохранение информации условий своего формирования. Коэффициенты корреляции колеблются в пределах 0,82–0,92. При этом близкие (и относительно тесные) коррелятивные связи с климатическими параметрами проявляются также для E^{ГК} и E₄₆₅:E₆₅₀ (r=0,73–0,78).

Коэффициенты корреляции между основными показателями состава и свойств гуминовых кислот и климатическими параметрами

Климатический показатель	Коэффициент корреляции			
	Н:С	$E^{ГК}$	$E_{465}:E_{650}$	M_1
Для всего массива полученных данных				
Среднегодовая температура воздуха, °С	0,86	0,73	0,73	0,86
Среднегодовое количество осадков, мм	0,82	0,78	0,77	0,92
$\sum t \geq 10^\circ\text{C}$	0,87	0,75	0,75	0,79
Для массива данных, характеризующих почвы гумидных условий				
Среднегодовая температура воздуха, °С	0,93	0,81	0,83	0,99
Среднегодовое количество осадков, мм	0,76	0,87	0,81	0,89
$\sum t \geq 10^\circ\text{C}$	0,83	0,72	0,66	0,77
Для массива данных, характеризующих почвы аридных условий				
Среднегодовая температура воздуха, °С	0,77	0,76	0,75	0,73
Среднегодовое количество осадков, мм	0,83	0,84	0,76	0,75
$\sum t \geq 10^\circ\text{C}$	0,80	0,73	0,63	0,76

Анализ массивов данных отдельно для почв гумидных и аридных условий показал, что для ГК почв, сформированных в гумидных условиях, свойственна более тесная связь с климатическими параметрами для большинства характеристик ГК, чем при рассмотрении всего массива данных в целом (табл. 20). Для ГК почв аридных условий, как и в предыдущем случае, наименее тесная связь со всеми параметрами климата выявлена только для $E_{465}:E_{650}$, и в целом для этих ГК коэффициенты корреляции, хоть и незначительно, но ниже для всех рассматриваемых связей.

Рассчитанные коэффициенты корреляции между Н:С и основными спектральными характеристиками гуминовых кислот почв всего массива данных, а также для почв, сформированных в гумидных и аридных условиях (табл. 21), показали, что они между собой связаны наиболее тесно.

Коэффициенты корреляции между Н:С и другими характеристиками гуминовых кислот

Показатель	Коэффициент корреляции		
	$E^{ГК}$	$E_{465}:E_{650}$	M_1
Весь массив данных	0,92	0,82	0,74
Почвы гумидных условий	0,93	0,89	0,96
Почвы аридных условий	0,91	0,85	0,70

Выявлены закономерные взаимосвязи климатических параметров и Н:С гуминовых кислот почв, наиболее распространенных на территории западной части Тувы: от высокогорных до степных условий (рис. 23).

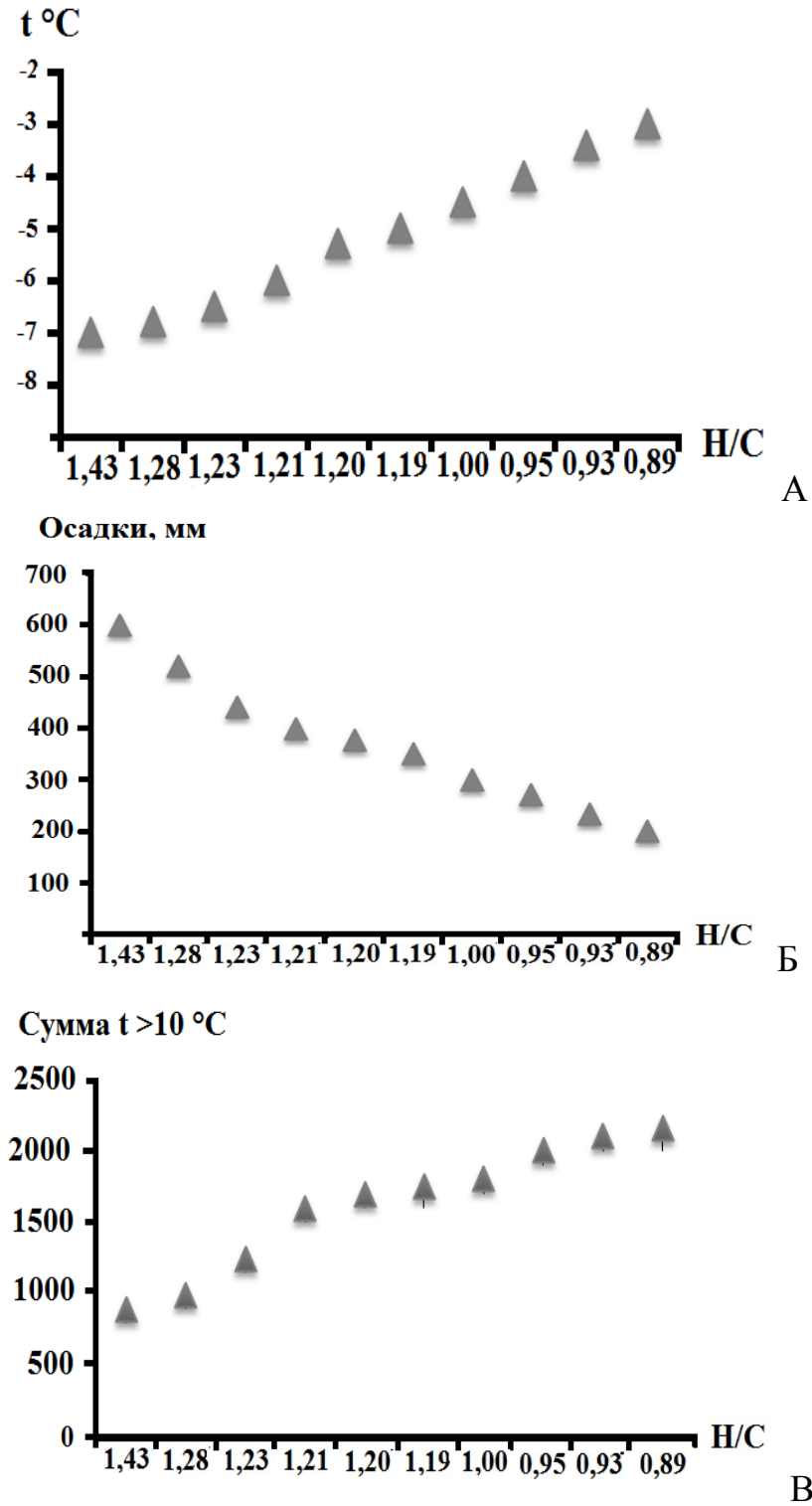


Рис. 23. Взаимосвязь средних показателей Н:С ГК почв западной части Тувы с: А – среднегодовыми температурами воздуха; Б – среднегодовыми осадками; В – суммой температур больше 10 °C

Анализ этой взаимосвязи показал, что гуминовые кислоты, имеющие определенную конкретную величину отношения Н:С, формируются при определенных температурных и влажностных условиях, при которых в ГК образовалось такое соотношение этих структурообразующих элементов.

На рис. 23 четко видно, что при величине Н:С с существенным преобладанием водорода над углеродом гуминовые кислоты формируются в суровых и влажных условиях, тогда как Н:С меньше 1,0 сопоставима с условиями теплого и сухого климата. Этот вывод, кажущийся на первый взгляд не новым, вносит определенную новизну в установлении взаимосвязи между климатическими показателями и соотношением структурных элементов гуминовых кислот, поскольку выведен на основе показателей климата, относящихся к каждому индивидуальному разрезу почв, и может использоваться при установлении подобных закономерностей для локальных территорий.

Используя эти зависимости, мы рассчитали экологические диапазоны среднегодовых температур воздуха, осадков и суммы активных температур, в которых формируются гуминовые кислоты с определенными пределами величин Н:С – показателя, который имеет тесные корреляции с другими показателями состава и свойств ГК (рис. 24).

Для определения экологических диапазонов на примере соотношения Н:С нами был использован шаг изменения этой величины в 0,5.

Полученные зависимости, приведенные на рис. 24, могут способствовать определению сочетания среднегодовых температуры, влажности и суммы температур больше 10 °С, при которых формируются гуминовые кислоты с определенными пределами отношения Н:С, равно как и по величине отношения Н:С могут восстанавливаться температуры и другие климатические показатели для конкретных местоположений почв.

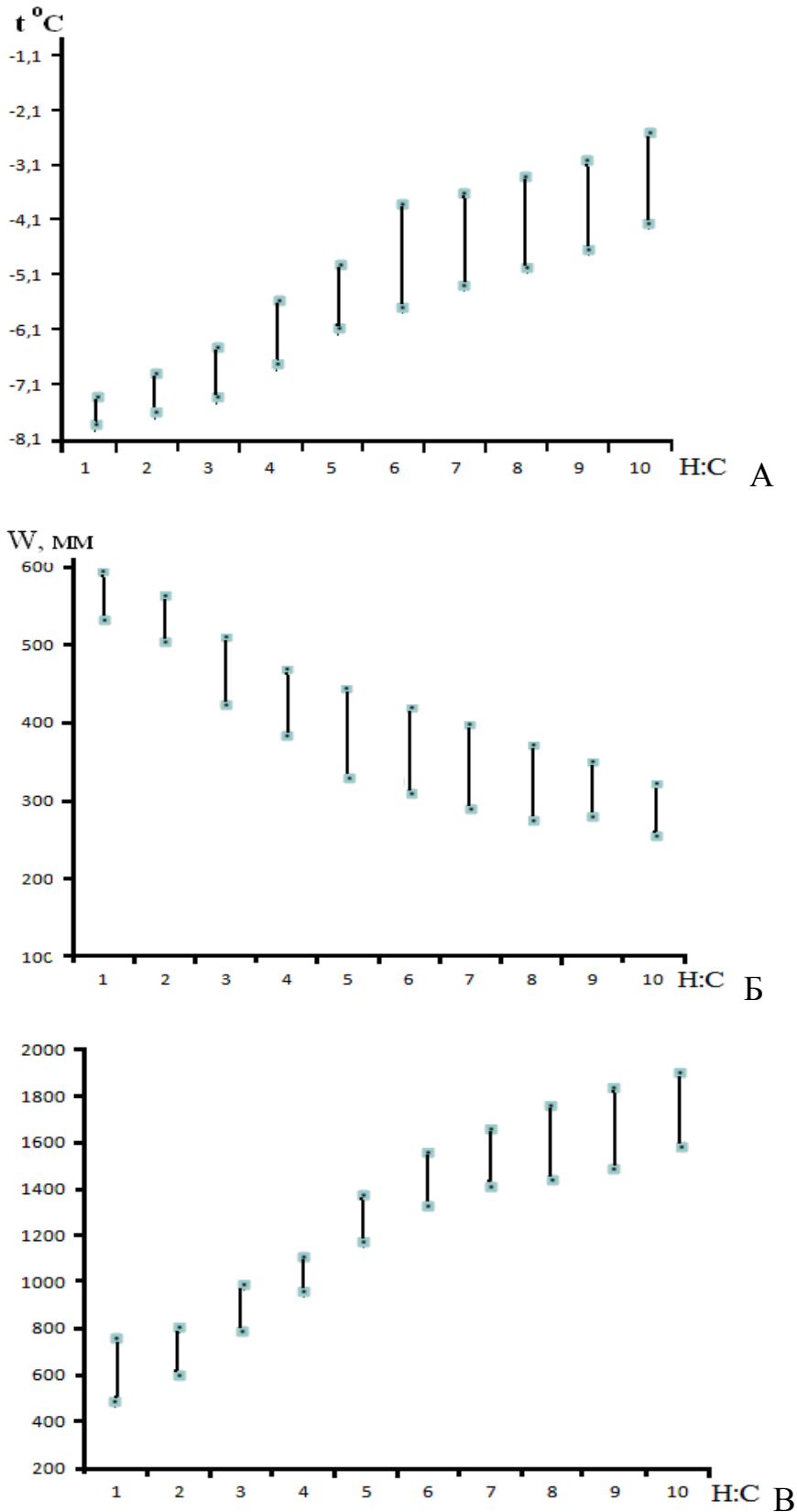


Рис. 24. Экологические диапазоны формирования гуминовых кислот почв западной части Тувы: А – среднегодовая температура воздуха, t °C; Б – среднегодовые осадки, мм; В – сумма активных температур больше 10 °C. Пределы Н:С: 1 – 1,40–1,35; 2 – 1,35–1,30; 3 – 1,30–1,25; 4 – 1,25–1,20; 5 – 1,20–1,15; 6 – 1,15–1,10; 7 – 1,10–1,05; 8 – 1,05–1,00; 9 – 1,00–0,95; 10 – 0,95–0,90

Таким образом, полученные количественные показатели эколого-гумусовых связей для почв западной части Тувы и выявленные экологические диапазоны среднегодовых температур воздуха, осадков и суммы активных температур для ГК почв разных условий формирования, имеющих определенные пределы величин соотношения основных компонентов и спектральных характеристик, могут использоваться при диагностике состояния природной среды и ее мониторинге, а также в качестве основы при экологических реконструкциях с разными целями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных материалов, отражающих разнообразие гуминовых кислот почв западной части Тувы по составу, свойствам и структурным особенностям и их связь с экологическими условиями формирования, позволяет отметить следующее.

Гуминовые кислоты почв западной части Тувы разных экологических условий формирования обладают специфичностью, которая проявляется в различающихся показателях их состава, строения и свойств не только в почвах разных типов и подтипов, но и в иных абсолютных значениях Н:С гуминовых кислот, также количественных характеристик спектральных свойств по отношению к почвам аналогичных условий формирования других регионов России.

Элементный состав гуминовых кислот почв имеет специфические пределы колебаний, отражающиеся в наличии индивидуальных полей распределения в координатах Н:С — О:С с практически не пересекающимися границами. При сравнении почв разных условий формирования выявлено, что в ряду почв тундровые – лесные – степные наблюдается дегидратация и деметилирование макромолекул гуминовых кислот. Гуминовые кислоты лесных условий образования менее гидратированы, чем тундровых, а ГК почв степных условий – чем лесных.

Почвы, распространенные в гумидных условиях, формирующиеся в пределах одной местности ландшафта с близкими климатическими параметрами, характеризуются одинаковыми количественными параметрами гуминовых кислот (соотношением структурообразующих элементов, величинами коэффициентов экстинкции и первого момента), которые не зависят от экспозиции склона, положения почв в геоморфологическом профиле и растительного сообщества.

Гуминовые кислоты горно-каштановых почв, формирующиеся при разных климатических режимах: сухих относительно теплых и более

холодных – четко различаются по соотношению основных элементов и спектральным свойствам.

Гуминовые кислоты почв западной части Тувы разных условий формирования имеют типичный для этого класса природных веществ абрис инфракрасных спектров, но при этом закономерно проявляющиеся изменения в соотношении основных полос поглощения в ряду от тундровых почв до степных.

Коэффициенты цветности ($E_4:E_6$) гуминовых кислот и соотношение в них интегральных интенсивностей флуоресценции в разных областях спектра (α) наиболее сенсорны к изменениям природной среды на локальном уровне, что проявляется в существенном варьировании их величин даже в пределах единых климатических рубежей и достоверными различиями для почв, сформированных на склонах разных экспозиций с разными растительными сообществами.

Впервые полученные для почв западной части Тувы данные о флуоресценции гуминовых кислот, отражающей сложность организации их макромолекул, позволили выявить специфику их структурного состояния, которая проявляется в положении максимума флуоресценции, величине M_1 и соотношении величин интегральных интенсивностей в длинноволновой и коротковолновой областях спектра. Четко прослеживаемая корреляция первого момента спектров флуоресценции гуминовых кислот с соотношением в их элементном составе водорода и углерода (зависящего от соотношения тепла и влаги) позволяет использовать этот легко получаемый параметр в качестве экспрессного индикатора оценки состояния природной среды и в качестве дополнительного источника информации об условиях и эволюции почвообразования.

Величина соотношения элементов Н:С, коэффициенты экстинкции, а также основные характеристики флуоресценции гуминовых кислот почв западной части Тувы тесно связаны между собой (коэффициенты корреляции колеблются в среднем в пределах 0,75–0,90) и с основными климатическими

характеристиками (коэффициенты корреляции колеблются в пределах 0,77–0,93). Для территории Тувы соответствия конкретных параметров соотношения основных структурообразующих элементов (Н:С) с параметрами среднегодовых температур воздуха и осадками установлены впервые.

Спектральные характеристики позволили выявить такие свойства гуминовых кислот, которые появляются в ответ на изменения внешней среды локального характера, и такие свойства, которые четко отражают региональную специфику географических условий их формирования. В первом случае, соответствующем существенным, но кратковременным (локальным) изменениям внешних условий, они могут регистрироваться в виде изменчивости отдельных признаков гуминовых кислот, таких, например, как соотношение $E_4:E_6$, или изменение соотношений флуоресценции при длинноволновом и коротковолновом диапазонах спектра (α), во втором – характеризоваться отсутствием отклика на локальные изменения окружающей среды и меньшей изменчивостью признаков. Такие показатели ГК, как соотношение в элементном составе Н:С, коэффициент экстинкции, положение максимумов флуоресценции при постоянной длине волны возбуждения, а также величина первого момента, не откликаются существенными изменениями на локальные влияния окружающей среды, индицируют условия своего формирования и могут использоваться для характеристики гуминовых кислот как памяти почв.

Установленные эколого-гумусовые связи для гуминовых кислот почв западной части Тувы и выявленные значения экологических диапазонов среднегодовых температур воздуха, осадков и суммы активных температур ($t \geq 10$ °С) для ГК почв разных условий формирования, имеющих определенные пределы величин соотношения основных элементов и спектральных характеристик, могут использоваться при диагностике состояния природной среды и мониторинге, а также в качестве основы при экологических реконструкциях с разными целями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агроклиматические ресурсы Красноярского края и Тувинской АССР. – Л.: Гидрометеиздат, 1974. – 211 с.
2. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. – Л.: Наука, 1980. – 288 с.
3. Андрейчик М.Ф., Калугина Г.В. Особенности климатических ресурсов Центральной подтаёжно-степной сельскохозяйственной зоны республики Тыва // Наука сельскохозяйственного факультета ТывГУ агропромышленному комплексу Республики Тыва: Материалы научно-практической конференции, посвященной 15-летию сельскохозяйственного факультета. – 2003. – С. 7–17.
4. Антонов В.С. Анализ прохождения холодного фронта над Тувой // Труды Центр. ин-та прогнозов. – М: Гидрометеиздат, 1951. – Вып. 25. – С. 52–57.
5. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. – 487 с.
6. Бажина Н.Л., Ондар Е.Э. Элементный состав гуминовых кислот горно-каштановых почв Алашского нагорья Тувы // Палеопочвы, современные почвы и их взаимосвязь с природной средой: Материалы Четвертой Международной научной молодежной школы по палеопочвоведению – Новосибирск: Издательский дом ООО «Окарина», 2013. – С. 3–7.
7. 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. – С. 233–236.
8. Бажина Н.Л. Элементный состав гуминовых кислот горно-тундровых почв массива Монгун-Тайга (Тува) // Гуминовые вещества в биосфере: Материалы VI Всероссийской научной конференции с

международным участием. – Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2014. – С. 43–46.

9. Бахтин Н.П. Особенности климата и агроклиматические ресурсы Тувинской АССР // Сборник работ Красноярской гидромет. обсерватории. – 1968. – № 1. – С. 26–68.

10. Бельчикова Н.П. Некоторые закономерности содержания, состава гумуса и свойств гуминовых кислот в главнейших группах почв Союза ССР // Труды Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева АН СССР. – 1951. – Т. 38. – С. 33–58.

11. Волобуев В.Р. Почвы и климат. – Баку: Изд-во АН АзССР, 1953. – 305 с.

12. Волобуев В.Р. Экология почв. – Баку: Изд-во АН АзССР, 1963. – 549 с.

13. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. – М: МГУ, 1998. – 272 с.

14. Гончарова Н.В. Состав и свойства гумуса как основа диагностики условий палеопедогенеза в Горном Алтае: Автореф. дис. канд. биол. наук. – Томск, 2001. – 20 с.

15. Горбов С.Н., Безуглова О.С. Свойства гуминовых кислот почв Урбанизированных территорий (на примере г. Ростов-на-Дону) // Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации. – 2013 а. – № 2 (10). – С. 89–103.

16. Горбов С.Н., Безуглова О.С. Элементный состав гуминовых кислот почв урбанизированных территорий (на примере Ростова-на-Дону) // Почвоведение. – 2013 б. – № 11. – С. 1316–1324.

17. Горшкова А.А., Зверева Г.К. Экология степных сообществ Центральной Тувы // Степная растительность Сибири и некоторые черты ее экологии. – Новосибирск: Наука, 1982. – С. 19–41.

18. Геология СССР. Геологическое описание. Тувинская АССР. – М.: Изд-во Недр, 1966. – Ч. 1. – Т. 29. – 459 с.

19. Гвоздецкий Н.А., Михайлов Н.И. Физическая география СССР. Азиатская часть. – М.: Мысль, 1970. – С. 350–357.
20. Давлетова З.А, Яковлева Л.В. Сравнительный анализ гумусного состояния некоторых естественных и постагрогенных почв дельты Волги // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2011. – № 12 (131). – С. 59–61.
21. Дергачева М.И. Органическое вещество почв: статика и динамика. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1984. – 155 с.
22. Дергачева М.И. Эколого-генетические особенности гумусообразования // Генезис, эволюция и география почв Западной Сибири. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1988 а. – С. 57–73.
23. Дергачева М.И. Гумус как система // Агрочвоведение и плодородие почв: Тез. докл. Всесоюз. науч. конф. – 1988 б. – С. 4.
24. Дергачева М.И. Система гумусовых веществ почв // Методологические и методические аспекты почвоведения. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1988 в. – С. 36–44.
25. Дергачева М.И. Система гумусовых веществ почв. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1989. – 110 с.
26. Дергачева М.И. Эколого-генетическая значимость гумусового профиля почв // Роль органического вещества в формировании почв и их плодородия: Науч. труды – М., 1990. – С. 19–27.
27. Дергачева М.И. Новые подходы к реконструкции экологических условий обитания древних цивилизаций Сибири // Россия и восток: проблемы взаимодействия: Тезисы докл. междунар. науч. конф. (29 мая – 4 июня 1995 г) – Челябинск, 1995. – С. 138–141.
28. Дергачева М.И. Археологическое почвоведение. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997 а. – 231 с.
29. Дергачева М.И. Гуминовые кислоты как индикатор состояния природной среды // Проблемы взаимодействия природы и человека: методы, задачи, перспективы. – 1997 б. – С. 50–53.

30. Дергачева М.И. Педогумусовый метод диагностики палеоклиматов // Проблемы климатических реконструкций в плейстоцене и голоцене Сибири. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1998 а. – С. 132–142.

31. Дергачева М.И. Реконструкция условий почвообразования педогумусовым методом // Экология и почвы (Избранные лекции I-VII школы). – Пущино, 1998 б. – Т.1. – С. 263–283.

32. Дергачева М.И. Диагностика природных условий плейстоцена по признакам, закодированным в гуминовых кислотах // Главнейшие итоги в изучении четвертичного периода и основные направления исследований в XXI в.: Тез. докл. Всерос. совещ. – СПб.: Наука, 1998 в. – С. 64–65.

33. Дергачева М.И. Гумус почв: к вопросу поведения в меняющейся обстановке // Экология и почвы. Избранные лекции X Всероссийской школы. Т. IV. – Пущино: ОНТИ ПНЦ РАН, 2002. – С. 29–39.

34. Дергачева М.И. Экология и палеоэкология почв: некоторые актуальные проблемы // Вестник Томского государственного университета. – 2005. – № 15. – С. 14–15.

35. Дергачева М.И. Гумус в XXI веке: традиционные и новые подходы к изучению и интерпретации материалов // Агрохимия и почвоведение в XXI веке: Материалы Всерос. науч. конф. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2006 а. – С. 166–168.

36. Дергачева М.И. Гумус в XXI веке: новые тенденции, проблемы и перспективы // Почва как связующее звено функционирования природных и антропогенно-преобразованных экосистем: Материалы II Международ. конф. – Иркутск: Изд-во Иркутск. гос. ун-та, 2006 б. – С. 10–11.

37. Дергачева М.И. Возможность использования гуминовых кислот для реконструкции естественных и агроландшафтов прошлого // Проблемы древнего земледелия и эволюции почв в лесных и степных ландшафтах Европы: Материалы Междунар. науч. Семинара / отв. ред. Ю.Д. Чендев (г.

Белгород, 19–21 октября 2006 г.). – Белгород: Изд-во БелГУ, 2006 в. – С. 6–13.

38. Дергачева М.И. Гумусовая память почв // Память почв: Почва как память биосферно-геосферно-антропосферных взаимодействий. – М.: Изд-во ЛКИ, 2008 – С. 530–560.

39. Дергачева М.И. Экология почв: Становление новой науки биосферного класса // Сибирский экологический журнал. – 2009. – Т. 16. – № 2. – С. 143–150.

40. Дергачева М.И. Информация о природной среде, сохраняющаяся во времени в составе и структуре гуминовых кислот // Гуминовые вещества в биосфере: тр. V Всерос. конф. с международ. участием, Санкт-Петербург, 1–4 марта 2010. – СПб.: ИД СПбГУ, 2010. – Ч. 1. – С. 26–32.

41. Дергачева М.И. Диагностика и реконструкция палеоэкологических условий педогумусовым методом // Методические подходы к использованию биологических индикаторов в палеоэкологии / научн. ред. Л.Б. Назарова. – Казань: Казанский ун-т, 2011. – С. 193–239.

42. Дергачева М.И. Гумусовые вещества как хранители информации о древнем педогенезе // Палеопочвы, природная среда и методы их диагностики. – Новосибирск: ЗАО «ОФЕСТ», 2012. – С. 61–74.

43. Дергачева М.И., Ковалева Е.И., Рябова Н.Н. Гумус почв Горного Алтая // Почвоведение. – 2007. – № 12. – С. 1416–1421.

44. Дергачева М.И., Некрасова О.А., Лаврик Н.Л. Гуминовые кислоты современных почв Южного Урала / Препринт. – Новосибирск, 2002. – 24 с.

45. 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 а. – № 5. – С. 667–676.

46. Дергачева М.И., Некрасова О.А., Васильева Д.И., Фадеева В.П. Элементный состав гуминовых кислот целинных черноземов в разных условиях формирования // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2012 б. – № 10 (146). – С. 90–96.

47. Дергачева М.И., Ондар Е.Э., Захарова Е.Г. Гумусовые профили горно-каштановых почв сложной катены (Центральная Тува) // Сибирский экологический журнал. – 2010. – Т. 17. – С. 429–436.

48. Дергачева М.И., Очур К.О. Реконструкция изменений природной среды в течение голоцена педогумусовым методом на территории Центрально-Тувинской котловины // Вестник Томского государственного университета. Биологические науки. – 2012. – №1 (17). – С. 5–17.

49. Дергачева М.И., Рябова Н.Н. Коррелятивные связи состава гумуса и климатических показателей в условиях горных территорий юга Сибири // Вестник Томского государственного университета. – 2005.– № 15. – С. 68–71.

50. Дергачева М.И., Рябова Н.Н. Эколого-гумусовые связи горных стран и возможности использования их при реконструкции палеоприродной среды // Почва как связующее звено функционирования природных и антропогенно-преобразованных экосистем: Материалы II Междунар. конф. – Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2006. – С. 37–42.

51. Дергачева М.И., Рябова Н.Н., Ондар Е.Э. Эколого-гумусовые связи в условиях Тувы как основа реконструкции палеоприродной среды // Природные условия, история, культура Западной Монголии и сопредельных регионов: Материалы VII Международной конференции. – Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2005. – Т. 1. – С. 134–137.

52. Дмитриев Е.А. Математическая статистика в почвоведении. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 320 с.

53. Добровольский Г.В., Никитин Е.Д. Экология почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2006. – 362 с.

54. Добровольский Г.В., Никитин Е.Д. Экология почв. Учение об экологических функциях почв / 2-е изд., уточ. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 2012. – 412 с.
55. Докучаев В.В. Избранные сочинения. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1949. – Т. 3. – 496 с.
56. Жаринова Н.Ю., Ямских А.А. Гумусовые характеристики аллювиальных темногумусовых почв Красноярской лесостепи // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2011. – № 1 (13). – С. 5–10.
57. Ефимцев Н.А. Климатический очерк // Природные условия Тувинской Автономной области: Труды Тув. компл. экспед. – Вып. 3. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – С. 46–65.
58. Ефремова Т.Т., Ефремов С.П., Павленко Н.И., Максимов Н.Г. Элементный состав и структурные особенности гуминовых кислот болотных вод таежной зоны // Экологическая химия. – 2014. – № 23 (2). – С. 63–73.
59. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. – М.: Химия, 2000. – 408 с.
60. Калинина А.В. Растительный покров и естественные кормовые ресурсы // Природные условия Тувинской автономной области / Труды Тувинск. комплексной экспедиции. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – С. 162–190.
61. Кириллов М.К. Краткий очерк почв Тувинской автономной области // Ученые записки Красноярского государственного пединститута. – Красноярск: Красноярское книжное изд-во, 1953. – Т. 2. – С. 49–77.
62. Кириллов М.К. Почвы Тувинской автономной области // Труды ТГУ им. В.В. Куйбышева. – Томск: ТГУ, 1954. – 130 с.
63. Кленов Б.М., Чимитдоржиевна Г.Д. Влияние континентальности климата на гумусообразование и элементный состав

гуминовых кислот автоморфных почв Сибири // Сибирский экологический журнал. – 2011. – № 5. – С. 665–671.

64. Ковалевский Д.В., Пермин А.Б., Перминова И.В., Петросян В.С. Выбор условий регистрации количественных ^{13}C ЯМР спектров гумусовых кислот // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2000. – Т. 41. – № 1. – С. 39–42.

65. Комиссаров И.Д. Гуминовые препараты // Научные труды Тюменского СХИ. – 1971. – Т. 14. – С. 10–33.

66. Кононова М.М. Органическое вещество почвы. – Москва: Изд-во академии наук СССР, 1963. – 313 с.

67. Кононова М.М., Бельчикова Н.П. Опыт характеристики природы почвенных гуминовых кислот с помощью спектроскопии // ДАН СССР, 1950. – Т. 72. – № 1. – С. 125–130.

68. Красноборов И.М. Высокогорная флора Западного Саяна // АН СССР, Сиб. отд.; Центр. сиб. Ботан. Сад / отв. Ред. А.Н. Толмачев. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1976. – 379 с.

69. Красноборов И.М. Красная книга Республики Тыва (растения). – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. – 150 с.

70. Кудеярова А.Ю. Изменения в структуре гуминовых кислот почвы при зафосфачивании // Экологическая химия. – 2012. – № 21 (2). – С. 86–97.

71. Куминова А.В. Дробное геоботаническое районирование части Алтае-Саянской геоботанической области (правобережье Енисея) // Растительность правобережья Енисея. – Новосибирск: Наука, 1971. – С. 67–135.

72. Куминова В.А. Растительный покров Улуг-Хемского района Тувинской АССР // Растительные сообщества Тувы. – Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1982. – С. 5–28.

73. Куминова А.В., Седельников В.П., Маскаев Ю.М. Растительный покров и естественные кормовые угодья Тувинской АССР. – Новосибирск: Изд-во Наука, 1985. – 265 с.

74. Курбатская С.С. Почвенный покров и биогеохимия межгорных котловин Тувы: Автореф. дис. к.б.н. – М.: МГУ, 1990. – 25 с.

75. Курбатская С.С. Проблемы стабильности степных экосистем. Механизм ее поддержания // Глобальный мониторинг и Убсу-Нурская котловина: Труды IV Международного симпозиума по результатам международной программы биосферного мониторинга "Эксперимент Убсу-Нур" (15–18 августа 1995, г. Улангом, Монголия). – М.: Интеллект, 1996. – С. 23–27.

76. Курбатская С.С. Экосистемы высокогорий и горно-таежно-лесного пояса Убсунурской котловины // Устойчивое развитие континента Азия. Функциональная экология. Биосферные исследования. – М.: Слово, 2002. – С. 22–39.

77. Курбатская С.С., Курбатская С.Г. Высотная поясность и особенности распределения ландшафтов Тувы. // Природные условия, история и культура Западной Монголии и сопредельных регионов: Тезисы докл. V Международной научной конференции (20–24 апреля 1999 г., Томск) – Томск, 1999. – С. 64–65.

78. Кушев С.Л. Рельеф. Природные условия Тувинской Автономной области // Труды Тув. компл. экспед. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – Вып. 3. – С. 11–45.

79. Лаврик Н.Л., Андреевский В.М., Макушин Ю.Я., Дергачева М.И. Изучение природы «голубой» люминесценции в воде // Химия для устойчивого развития. – 1999. – Т. 4. – С. 45–48.

80. Лаврик Н.Л., Дергачева М.И., Ковалева Е.И. Изучение влияния орошения на структуру гуминовых кислот, выделенных из каштановых почв Кулундинской степи, методами ИК и люминесцентной спектроскопии // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – Т. 8. – С. 815–821.

81. Лаврик Н.Л., Муллоев Н.У. Влияние концентрации на структуру макромолекул гуминовых кислот в водных растворах // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – Т. 13. – № 4. – С. 379–390.
82. Лаврик Н.Л., Сагдиев А.М., Дергачева М.И. Изучение структуры гуминовых кислот, выделенных из почв разной глубины, методами люминесценции и электронного поглощения // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – Т. 9. – С. 33–38.
83. Лебедева З.А. Основные черты геологии Тувы. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1938. – 280 с.
84. Леонтьев Л.Н. Краткий геологический очерк Тувы // Труды Тувинской комплексной экспедиции АН СССР. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – Вып. 4. – С. 45–67.
85. Мальцев В.Н. О распределении осадков по Тувинской котловине // География Западной Сибири. Очерки природы. Науч. Труды Мин. проф. РСФСР – Новосибирск: НГПИ, 1972. – Вып. 60. – С. 157–163.
86. Методические рекомендации к учебной полевой практике по почвоведению / Малыченко В.В., Пучков Л.Н. – ВолГУ, 1999. – 56 с.
87. Методические рекомендации к учебной полевой практике по почвоведению / Малыченко В.В., Пучков Л.Н., Шлевкова Е.М. – ВолГУ, 2000. – 40 с.
88. Методы исследований органического вещества почв. – М.: Россельхозакадемия ГНУ ВНИПТИОУ, 2005. – 521 с.
89. Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения – М.: Изд-во ГЕОС, 2009. – 188 с.
90. Мильхеев Е.Ю. Гумус и гуминовые кислоты дерновых лесных и луговых почв дельт р. Селенги: Автореф. дис. к.б.н. // Ин-т общ. и эксперим. биологии СО РАН – Улан-Удэ, 2006. – 18 с.
91. Михайлов Н.И. Современное оледенение Шапшальского хребта (Восточный Алтай) // Изв. АН СССР. Серия геол. – 1961. – № 3. – С. 67–78.

92. Михайлов И.С. Морфологическое описание почв. – М.: Наука, 1975. – 72 с.
93. Михайленко В.И., Михальчук В.В. Методы разложения спектров с неразрешенной структурой // Прикладная спектроскопия. – 1987. – Т. 46 (4). – С. 535–543.
94. Назимова Д.И., Коротков И.А., Чередникова Ю.С. Основные высотно-поясные подразделения лесного покрова в горах Южной Сибири и их диагностические признаки // Структура и функционирование лесных биогеоценозов Сибири. Чтения памяти Академика В.Н. Сукачева. – 1987. – С. 30–64.
95. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических веществ // Практическое руководство / Перевод с английского под ред. А.А. Мальцева. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
96. Намзалов Б.Б. Пастбищная дигрессия карагановой полынно-злаковой опустыненной степи в Хемчикской котловине в Туве // Изв. СО АН СССР. Сер. биол. наук. – 1982. – Вып. 3. – № 15. – С. 24–34.
97. Намзалов Б.Б. Степи Южной Сибири. – Новосибирск–Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 1994. – 309 с.
98. Некрасова О.А. Гуминовые кислоты почв Южного Урала и оценка возможностей их использования при палеореконструкциях природной среды: Автореф. дис. канд. биол. наук. – 2002. – 26 с.
99. Некрасова О.А. Элементный состав гуминовых кислот южно-таежных почв Среднего Урала и прилегающих территорий // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2013. – № 3. – С. 23–28.
100. Некрасова О.А., Дергачева М.И. Влияние пород и рельефа на состав гумуса и гуминовых кислот бурых горно-лесных почв Южного Урала // Препринт. – Новосибирск, 2002. – 16 с.
101. Носин В.А. Почвы Тувы. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 342 с.

102. Нордега И.Г. Климат // Физико-географическое описание и экономическая характеристика. Геология СССР. – М.: Недра, 1966. – Т. 29. – Ч. 1. – С. 25–28.
103. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. – М.: Химия, 1971. – 216 с.
104. Ондар Е.Э. Гумус почв Тувы // Сибирский экологический журнал. – 2007. – № 5. – С. 873–896.
105. Ондар Е.Э. Гумус почв Тувы: Автореф. дис. канд. биол. наук. – Томск, 2008. – 29 с.
106. Орлов Д.С. Применение инфракрасной спектроскопии в почвенных исследованиях // Методы минералогического и микроморфологического изучения почв. – 1971. – С. 148.
107. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. – М.: Изд-во МГУ, 1974. – 333 с.
108. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: МГУ, 1990. – 325 с.
109. Орлов Д.С., Розанова О.Н., Матюхина С.Г. Инфракрасные спектры поглощения гуминовых кислот // Почвоведение. – 1962. – № 1. – С. 17–25.
110. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. – 272 с.
111. Очур К.О. Палеопочвы и природные условия их формирования в голоцене на территории Центрально-Тувинской котловины: Автореф. дис. канд. биол. наук. – Новосибирск, 2010. – 18 с.
112. Очур К.О. Типы и условия почвообразования последней трети голоцена Центрально-Тувинской котловины // Вестник КрасГАУ. – 2012. – № 11. – С. 50–54.
113. Паркер С. Введение в фотолюминесценцию растворов. – М.: Иностран. лит., 1968. – 156 с.

114. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. – М.: Мир, 1972. – 510 с.
115. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гуминовых кислот: Автореф. дис. док. хим. н. – М.: Моск. Ун-т, 2000. – 359 с.
116. Петербургский А.В. Практикум по агрономической химии. – М.: Изд-во сельскохозяйственной литературы, 1959. – 550 с.
117. Петров Б.Ф. К характеристике почвенного покрова Тувинской автономной области (Центральная и Западная Тува) // Труды Южно-Енисейской экспедиции, 1952 а. – Вып. I. – 55 с.
118. Петров Б.Ф. Почвы Алтае-Саянской области. – М.: Изд-во РАН СССР, 1952 б. – 247 с.
119. Плотникова Т.А. Характеристики особенностей образования и природы гумусовых веществ почв с помощью данных оптической плотности // География, генезис и плодородие почв. – Л.: Колос, 1972. – С. 196–210.
120. Пономарева В.В. К методике изучения состава гумуса по схеме И.В. Тюрина // Почвоведение. – 1957. – № 8. – С. 67–71.
121. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Методика и некоторые результаты фракционирования гумуса черноземов // Почвоведение. – 1968. – № 11. – С. 104–117.
122. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование. – Л.: Наука, 1980. – 222 с.
123. Прасолов Л.И. Почвенные исследования в России: практическое приложение, очередные задачи и вопросы организации. – Петроград: Изд-во «Новая деревня», 1923. – 64 с.
124. Ревердатто В.В. Очерк растительности Западного Саяна // Известия Западно-Сибирского филиала АН СССР. Серия биология. – 1946. – Т. 1 (206). – Вып. 1. – С. 5–26.

125. Ревушкин А.С. Конспект высокогорной флоры Шапшальского хребта // Новые данные о фитогеографии Сибири. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1981. – С. 140–170.

126. Ревушкин А.С. Материалы к флористическому районированию Алтае-Саянской провинции // Флора, растительность и растительные ресурсы Сибири. – Томск: Изд-во ТГУ, 1987. – С. 32–47.

127. Ревушкин А.С. Высокогорная флора Алтая. – Томск: Изд-во ТГУ, 1988. – 319 с.

128. Рекомендации по адаптации сельского хозяйства Республики Тыва к изменению климата // Убсунурский международный центр биосферных исследований. – Красноярск, 2011. – 65 с.

129. Рябова Н.Н. Эколого-гумусовые связи в горных почвах экстроконтинентальных регионов юга Сибири: Автореф. дис. канд. биол. наук. – Томск, 2005. – 20 с.

130. Рябова Н.Н., Дергачева М.И., Захарова Е.Г. Гумусное состояние почв Горного Алтая и его экологическая обусловленность // Вестник Новосибирского государственного аграрного университета. – 2015. – № 1 (34). – С. 89–95.

131. Сартаков М.П. Сравнительная характеристика химической природы и молекулярного строения гуминовых кислот почв Обь-Иртышской поймы: Автореф. дис. канд. биол. наук. – Тюмень, 2001. – 98 с.

132. Самдан А.М. Флора Алашского плато: Автореф. дис. канд. биол. наук. – Улан-Удэ, 2007. – 33 с.

133. Седельников В.П. Высокогорная растительность нагорья Сангилен (Тувинская АССР) // Бот. Журнал. – 1984. – Т. 69. – № 3. – С. 86–92.

134. Седельников В.П. Высокогорная растительность Алтае-Саянской горной области – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1988. – 223 с.

135. Седельникова Н.В., Седельников В.П. Геоботаническая характеристика ерниковых тундр западной части нагорья Сангилен // Растительные сообщества Тувы. – Новосибирск: Наука, 1982. – С. 183–194.
136. Семенов В.М., Тулина А.С., Семенова Н.А., Иванникова Л.А. Гумификационные и негумификационные пути стабилизации органического вещества в почве (обзор) // Почвоведение. – 2013. – № 4. – С. 393–407.
137. Смагин В.Н., Софронов Н.А., Ильинская С.А. К характеристике лесов и лесного хозяйства Тувы // Природные условия Тувинской автономной области: Труды Тувинской комплексной экспедиции. – Новосибирск: Изд-во АН СССР, 1957. – Вып. 3. – С. 191–238.
138. Смирнов М.П. Почвы Западного Саяна. – М.: Наука, 1970. – 236 с.
139. Соболевская К.А. Растительность Тувы. – Новосибирск: Изд-во Наука, 1950. – 139 с.
140. Соболевская К.А. Конспект флоры Тувы. – Новосибирск: Изд-во Наука, 1953. – 245 с.
141. Соколов И.А. Теоретические проблемы генетического почвоведения. – Новосибирск: Наука, 1993. – 232 с.
142. Соколов И.А. Теоретические проблемы генетического почвоведения // Изд. 2-е, испр. и доп. – Новосибирск: «Гуманитарные технологии», 2004. – 288 с.
143. Соколова И.В., Чайковская О.Н., Сульtimiова Н.Б. Фотохимические методы для решения экологических проблем гидросферы // Оптика атмосф. и океана. – 2000. – Т. 13. – №. 3. – С. 292–296.
144. Сочава Б.В. Лиственничные леса // Растительный покров СССР / под редакцией Е.М. Лавренко и В.Б. Сочавы. – М-Л: Изд-во АН СССР, 1956. – С. 139–216.
145. Справочник по климату СССР. Красноярский край и Тувинская АССР. – К.: Изд-во Красноярск, 1973. – Вып. 21. – 102 с.

146. Тихова В.Д., Шакиров М.М., Фадеева В.П., Дергачева М.И. Различия гуминовых кислот почв по данным термического анализа и спектроскопии ^{13}C ЯМР. // Журнал прикладной химии. – 1998. – Т. 71. – № 7. – С. 1173–1176.

147. Тихова В.Д. Анализ элементного и фрагментного состава гуминовых кислот почв Сибири комплексом инструментальных методов: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003. – 21 с.

148. Тихова В.Д., Шакиров М.М., Фадеева В.П., Дергачева М.И., Самутенко Л.В., Федорова Л.В. Исследование методом спектроскопии ЯМР структурных изменений в гуминовых кислотах лугово-дерновой почвы. // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75. – Вып. 5. – С. 847–851.

149. Тихова В.Д., Шакиров М.М., Фадеева В.П., Дергачева М.И. Анализ гуминовых кислот зонально-генетического ряда почв сибирского региона комплексом инструментальных методов // Гумус в биосфере: Тезисы докл. II межд. конф. – 2003. – С. 68.

150. Тищенко В.В., Рыдалевская М.Д. Опыт химического исследования гуминовых кислот различных почвенных типов // Докл. АН СССР. – 1936. – Т. 4. – № 3. – С. 137–140.

151. Тюрин И.В. Органическое вещество почвы и его роль в плодородии. – М.: Наука, 1965. – 318 с.

152. Холодов В.А., Константинов А.И., Беляева Е.Ю., Куликова Н.А., Кирюшин А.В., Перминова И.В. Строение гуминовых кислот, извлекаемых в ходе последовательной щелочной экстракции из чернозема // Почвоведение. – 2009. – № 10. – С. 1177–1183.

153. 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.

154. Хомутова Т.Э. Электрофоретические и флуоресцентные свойства гуминовых веществ почв различных экосистем: Автореф. дис. к.б.н. – Москва, 1996. – 21 с.

155. Хомутова Т.Э., Ширшова Л.Т., Трубецкой ОА. Характеристика гумусовых веществ методом электрофореза // Известия РАН. Серия Биологическая 2. – 1992. – С. 300–303.

156. Цыбикова М.В. Гуминовые кислоты каштановых почв Забайкалья: Автореф. дис. канд. биол. наук. – Улан-Уде, 2004. – 21 с.

157. Цыбикова Э.В., Мильхеев Е.Ю., Чимитдоржиева Г.Д. Гуминовые кислоты в гумусе почв Забайкалья // Вестник Бурятского государственного университета. – 2011. – № 4. – С. 204–206.

158. Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. – СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского университета, 2001. – 216 с.

159. Шорыгина Л.Д. Стратиграфия кайнозойских отложений Западной Тувы // Труды Геол. ин-та АН СССР. – М.: Наука, 1960. – Вып. 26. – 203 с.

160. Ширшова Л.Т., Хомутова Т.Э., Ермолаев А.М. Исследование гуминовых веществ почвы методом флуоресцентной спектроскопии // Агрохимия. – 2004. – № 4. – С. 78–85.

161. Ширшова 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. – М.: Наука, 2006. – С. 284–294.

162. Ширшова Л.Т., Галичинский Д.А., Остроумова Н.В., Ермолаев А.М. Применение методов оптической спектроскопии для исследования гуминовых веществ мерзлых толщ // Криосфера Земли. – 2013. – Т. 27. – № 4. – С. 94–104.

163. Эллиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров. – М.: Мир, 1972. – 160 с.
164. Юдина Н.В., Тихова В.Д. Структурные особенности гуминовых кислот торфов, выделенных разными способами // Химия растительного сырья. – 2003. – № 1. – С. 93–96.
165. Bellamy L.J. The infra-red spectra of complex molecules. – London: Methuen New York, Wiley, 1963. – 592 p.
166. Chen J., Le Boeuf E.J., Dai Sh, Gu B. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions // Chemosphere. – 2003. – V. 50. – Iss. 5. – P. 639–647.
167. Chin Yu.-P., Aiken G., O'Loughlin E. Molecular Weight, polydispersity and spectroscopic properties of Aquatic Humic Substances // Environ Science Technol. – 1984. – V. 28. – P. 1853–1858.
168. Dergacheva M.I. Humus profiles of soils: their diversity as reflection of environment and its evolution // Biodiversity and Dynamics of Ecosystems in North Eurasia. Intern. Conference. Abstracts IS&G. – 2000. – P. 10.
169. Dergacheva M.I. Ecological functions of Soil Humus // Eurasian Soil Science. – 2001. – V. 34 (51). – P. 100–105.
170. Ghosh K., Schnitzer M., Can. J. Fluorescence excitation spectra of humic substances // Soil Science. – 1980. – V. 60. – P. 373–379.
171. Khomutova T.E., Shirshova L.T., Tinz S., Rolland W. and Richter J. Mobilization of DOC from sandy loamy soils under different land use (Lower Saxony, FRG) // Plant and Soil. – 2000. – V. 21. – P. 13–19.
172. Knulst J.C., Boershke R.C., Loemo S. // Environ. Science Technol. – 1998. – V. 32. – № 1. – P. 8–12.
173. Kohnke H., Stiff R.G., Miller P.A. Quantitative relations between climat and soil formation // Z. Pflanzenernahr und Bodenkunde. – 1968. – V. 119. – № 1. – P. 24–33.

174. Kumada K. Absorption spectra of humic acids // *Soil and Plant Food*. – 1955. – № 1. – P. 17–19.
175. Kumada K. The chemical nature of the green fraction of P-type humic acid // *Soil Science, Plant. Nutr.* – 1967. – V. 13. – № 4. – P. 121.
176. Kumada K., Hurst H. Green humic acid and its possible origin as a fungal metabolite // *Nature*. – 1967. – V. 214, – № 5088. – P. 631.
177. Kumada K., Sato O. Studies on the chemical properties of P-type humic acid // *Transact. Intern. Symp. «Humus et Planta IV»*. – 1967. – P. 131.
178. Kumada K., Sato O., Ohsuma Y., Ohta S. Humus composition of mountain soils in central Japan with special reference to the distribution of P-type humic acid // *Soil Science, Plant. Nutr.* – 1967. – V. 13. – № 5. – P. 151.
179. Le Borge E. Influence du feu sur les propriétés magnétiques du sol et sur celles du schiste et du granite // *Ann. Geophys.* – 1960. – V. 16. – P. 159–195.
180. Le Borge E. The relationship between the magnetic susceptibility and history of soils // *Problems in Paleoclimatology*. – 1963. – P. 666–673.
181. Malcolm R.L., MacCarthy P., Clapp C.E., Bloom P.R., Humic substance in soil and crop science: Selected readings // *Amer. Soc. Agronomy*. – 1990. – P. 1–12.
182. Miano T.M., Senesi N. Synchronous excitation fluorescence spectroscopy applied to soil humic substances chemistry // *Science Total Environ.* – 1992. – V. 117–118. – P. 41–51.
183. Milori D.M.B.P., Martin-Neto L., Bayer C. et al. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy // *Soil Science* – 2002. – V. 167. – № 11. – P. 739–749.
184. Mullins C.E. Magnetic Susceptibility of Soil and its Significance in Soil Science – A Review // *Journal of Soil Science*. – 1977. – V. 28. – P. 223–246.

185. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science // *Soil Science*. – 2001. – V. 166. – P. 810–832.
186. Piccolo A., Conte P. Molecular size of humic substances: Supramolecular associations versus macromolecular polymers. // *Adv. Environ. Res.* – 2000. – V. 3. – P. 508–521.
187. Piccolo A., Vaccaro S., Ertani A., Nebbioso A., Muscolo A., Quaggiotti S., Nardi S. Humic substances stimulate maize nitrogen assimilation and amino acid metabolism at physiological and molecular level // *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. – 2015. – № 2 – P. 1–12.
188. Race J.A., Mac Carthy P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances // *Org. Geochemistry*. – 1991. – V. 17.–№ 5. – P. 635–648.
189. Ricca G., Severini F. Derivatization and structural studies by spectroscopic methods of humic acids from Leonardite // *Geoderma*. – 1993. – V. 53. – P. 233–244.
190. Salfeld J.C. Optical measurements on humus systems // *Sympos. «Humus et Planta, V»*. – 1971. – 257 p.
191. Sato O., Kumada K. The chemical nature of the green fraction of P-type humic acid // *Soil Science, Plant. Nutr.* – 1967. – V. 13. – № 4. – P. 132.
192. Senesi N., Miano T.M., Provencano M.R., Brunetti G. Characterization, differentiation and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy // *Soil Sci.* – 1991. – V. 152. – № 4. – P. 259–271.
193. Scheffer F. Neuere Erkenntnisse in der Humus for schung // *Trans. V Internat. Congr. Soil Sci., Leopoldville*. – 1954. – V. I. –208 p.
194. 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. – Iss. 3–4. – P. 204–216.

195. Shirshova L.T., Kholodov A.L., Zolotareva B.N. Fluorescence spectroscopy studies of humic substance fractions isolated from permanently frozen sediments of Yakutian coastal lowlands // *Geoderma*. – 2009. – V. 149. – Iss. 1–2. – P. 116–123.

196. Shirshova L.T., Khomutova T.E. The response of humic substances to soil acidification and freezing // *Environment International*. – 1994. – V. 20 (3). – P. 405–410.

197. Schnitzer M. Recent findings on the characterization of humic substances extracted from soils widely differing climatic zones // *Soil Organ Matter Stud.* – 1977. – V. 2. – P. 117.

198. Skjemstad J.O., Frost R.L., Barron P.F. Structural units in humic acids from organic matter of two Vertisols subjected to long period of cultivation // *Austr. Soil Res.* – 1983. – V. 21. – P. 539–547.

199. Sierra M.M.D., Giovanela M., Parlanti E., Soriano-Sierra E.J. Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/ emission matrix techniques // *Chemosphere*. – 2005. – V. 58. – Iss. 6. – P. 715–733.

200. Stevenson F.J. *Humic Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2nd ed. // Wiley. – 1994. – 512 p.

201. Stuermer D.H., Peters K.E., Kaplan I.R. Source indicators of humic substances and proto-kerogen Stable isotope ratios, elemental compositions and electron spin resonance spectra // *Geochim Cosmochim Acta*. – 1978. – P. 1109–1114.

202. Tikhova V.D., Fadeeva V.P., Dergacheva M.I., Shakirov M.M. Analysis of humic acids from various soils using acid hydrolysis // *Rus. J. of Applied Chemistry*. – 2008. – V. 81. – № 11. – P. 1957–1962.

203. Trubetskoi O.A., Kudryavceva Y.U., Shirshova L.T. Characterization of soil humic matter by polyacrylamide gel electrophoresis in the presence of denaturizing agents // *Soil Biol. Biochem.* Printed in Great Britain. – 1991 – V. 23. – № 12. – P. 1179–1181.

204. Van Krevelen D.W., Van Heerden C., Huntjens F.J. Phisico-chemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds // Fuel. – 1951. – V. 30. – P. 678–683.

205. Welte E. Neuere Ergebnisse der Humusforschung // Angew. Chtmie. – 1955 – V. 67. – № 5. – P. 345–351.

206. Welte E. Zur Konzentrationsmessung von Huminsäuren // Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde. – 1956. – V. 74. – № 3. – P. 1280–1285.

207. интернет сайт <http://ru.climate-data.org>.