

## ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В МНОГОЛЕТНЕМЕРЗЛЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Л.Т. Ширшова, Д.А. Гиличинский, Н.В. Остроумова, А.М. Ермолаев

*Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН,  
142290, Пушкино, Московская обл., Россия; shirshova@issp.serpukhov.su*

Обсуждается применение спектрофотометрии для определения содержания хромофорных гуминовых веществ в многолетнемерзлых отложениях. Установлена тесная линейная корреляция между этой величиной и содержанием органического углерода в гуминовых фракциях, выделенных методом последовательной катионит-щелочной экстракции. Быстрый неразрушающий спектрофотометрический метод может быть использован при мониторинге состояния гуминовых веществ, законсервированных в мерзлых толщах.

*Многолетнемерзлые отложения, Арктика, оттаивание, гуминовые вещества, спектрофотометрические измерения*

## APPLICATION OF SPECTROPHOTOMETRY FOR QUANTIFICATION OF HUMIC SUBSTANCES IN THE PERMAFROST SEDIMENTS

L.T. Shirshova, D.A. Gilichinsky, N.V. Ostroumova, A.M. Yermolayev

*Institute of Physicochemical and Biological Problems in Soil Science, RAS,  
142290, Pushchino, Moscow region, Russia; shirshova@issp.serpukhov.su*

The application of spectrophotometry for determining the chromophoric humic substances content in permafrost sediments has been discussed. Strong linear correlation between the content of chromophoric humic substances and the content of organic carbon in the humic fractions isolated by the sequential resin-alkali extraction procedure has been revealed. Rapid non-destructive spectrophotometric method can be used when monitoring the state of humic substances stored in frozen strata.

*Permafrost sediments, Arctic, thawing, humic substances, spectrophotometric measurements*

### ВВЕДЕНИЕ

Современная аналитическая техника в области мониторинга состояния окружающей среды ориентируется на развитие оперативных, дешевых и чувствительных методик, обеспечивающих получение большого объема данных. Устойчивое функционирование биогеоценозов в значительной степени контролируется гуминовыми веществами (ГВ), которые составляют большую часть органического вещества наземных и водных экосистем. Для северных территорий России информация о количестве и качестве законсервированного в мерзлых толщах гуминового материала весьма актуальна. При деградации мерзлоты ГВ будут вовлекаться в биогеохимический круговорот и подвергаться трансформации, что может повлиять на экологическую обстановку прилегающих территорий.

Ввиду исключительной сложности молекулярной структуры гуминовых соединений их описание в строгих химических терминах до сих пор отсутствует, не существует также прямого аналитического метода определения содержания ГВ в образцах природного и антропогенного происхождения. Проверку временем прошло классическое

представление о ГВ как о системе полифенольных полимеров различной химической зрелости: от лабильных слабогумифицированных соединений с относительно простой ароматической структурой до сформированных устойчивых форм с высокосопряженными ароматическими системами. Гуминовые вещества относятся к классу полифункциональных полиэлектролитов, где определяющими являются кислотные функциональные группы (карбоксильные, фенольные), концентрация которых закономерно меняется в процессе биохимической трансформации гуминовых соединений. Традиционное описание качества ГВ включает оценку соотношения фульвокислот (ФК), объединяющих слабогумифицированные компоненты, и гуминовых кислот (ГК), включающих химически зрелый материал [Орлов, 1990; Humic..., 1985; Stevensen, 1994; Swift, 1999].

В последние десятилетия для характеристики количества и структурных особенностей гуминового материала различного происхождения широко используются методы оптической спектроскопии. Гуминовые вещества являются хромофорным материалом и определенные оптические параме-

тры отражают степень его химической зрелости [Орлов, 1990; Bloom, Leenheer, 1989; Senesi et al., 1991; Domeizel et al., 2004; Sierra et al., 2005; Fuentes et al., 2006; Shirshova et al., 2006, 2009; Birdwell, Engel, 2010]. Для оценки концентрации ГВ в растворах и растворенного органического вещества водных источников (РОВ) обычно используют два косвенных метода, основанных на измерении: 1) содержания органического углерода (традиционная методика); 2) оптической плотности при фиксированной длине волны.

Преимуществом спектрофотометрической регистрации концентрации ГВ является избирательность в силу того, что здесь происходит детектирование хромофорных гуминовых соединений. В то же время спектрофотометрия открывает принципиальную возможность измерения молярной концентрации ГВ с помощью молярного коэффициента поглощения, определение которого является актуальной задачей современной химии гуминовых соединений. Однако при моделировании процессов массо- и энергообмена в биогеоценозах необходимы данные о содержании органического углерода в составе тех или иных фракций природного органического вещества, включая ГВ. Как правило, между содержанием органического углерода и оптической плотностью, измеряемыми в анализируемых образцах ГВ/РОВ, обнаруживается тесная линейная корреляция, что позволяет использовать быстрый чувствительный спектральный метод при мониторинге ГВ/РОВ в растворах и природных водах [Wang Gen-Shuh, Hsieh Shu-Ting, 2001; Chen, Gardner, 2004; Ghabbour, Davies, 2009]. Для оценки содержания ГВ в твердых объектах в предыдущей работе авторов был предложен оригинальный оптический параметр, получаемый на основе спектрофотометрических измерений [Ширшова и др., 2013]. Настоящее исследование сфокусировано на анализе взаимосвязи между величиной данного оптического параметра и содержанием органического углерода в образцах гуминовых фракций многолетнемерзлых отложений.

**Характеристика исследованных многолетнемерзлых отложений**

Номер образца	Тип отложений	$C_{орг}$ , мг/г
1	Голоцен $Q_{IV}$ , оторфованный суглинок	54.5
2	Поздний плейстоцен $Q_{III}$ , суглинок	16.0
3	Поздний плейстоцен $Q_{III}$ , суглинок	14.9
4	Средний плейстоцен $Q_{II}$ , суглинок	5.9
5	Поздний плейстоцен–ранний плейстоцен $N_2-Q_1$ , песчано-суглинистые	4.9
6	Аллювиальная мерзлотная почва, горизонт А	9.4
7	Черноземовидный слитозем, горизонт А	30.2

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами изучения послужили образцы многолетнемерзлых отложений тундровой зоны восточного сектора Арктики (см. таблицу). Для сравнения использовали воздушно-сухие образцы гумусово-аккумулятивных горизонтов современных почв – это мерзлотная аллювиальная почва (Колымская низменность, низовье р. Большая Чукочья) и черноземовидный слитозем (Ставропольский край). Некоторые из образцов многолетнемерзлых отложений анализировались в двух состояниях: естественно-мерзлые (обозначены через М) и оттаявшие воздушно-сухие, выдержанные при положительной температуре в течение двух месяцев (последние, так же как и воздушно-сухие образцы почв, обозначены через Т). Информация о месте отбора, описание условий хранения и подготовки образцов приведены в работах [Ширшова и др., 2013; Shirshova et al., 2009], посвященных анализу флуоресцентного поведения ГВ, спектрофотометрические параметры которых обсуждаются в настоящей статье.

Гуминовые вещества были выделены из образцов отложений и почв методом последовательной катионит-щелочной экстракции в три этапа [Ширшова, 1991; Shirshova et al., 2009]: 1) сначала в дистиллированной воде с помощью ионообменного  $Na^+$ -сульфокатионита ( $RSO_3Na$ ) экстрагировали наиболее подвижную фракцию ГВ-S; 2) затем с помощью комплексообразующего  $Na^+$ -карбоксилатного катионита ( $RCO_2Na$ ) экстрагировали фракцию ГВ-С, прочно связанную с катионами металлов; 3) после чего провели обработку остатка 0.1 М NaOH для извлечения свободной фракции ГВ-А, компоненты которой связаны в составе сложных полимерных комплексов. Фракции ГВ-С и ГВ-А являются аналогами фракций 2 и 1 соответственно в общепринятой схеме фракционно-группового анализа гумуса [Пономарева, 1980]. Преимущество катионит-щелочной экстракции заключается в более селективном и мягком извлечении материала, прочно связанного с минеральной частью (фракция ГВ-С) и ассоциированного с органическими компонентами (фракция ГВ-А).

Полученные экстракты ГВ были очищены от минеральных частиц фильтрацией через 0.45-микронный мембранный фильтр, затем рН каждой из изолированных гуминовых фракций приведен к 7.5–8.0; условия подготовки и хранения образцов ГВ описаны в работе [Ширшова и др., 2013].

Концентрация хромофорного гуминового материала в экстрактах ГВ-S, ГВ-С, ГВ-А была определена по оптической плотности образцов соответствующих экстрактов при длине волны  $\lambda = 337$  нм, а для некоторых образцов также по оптической плотности при длине волны  $\lambda = 254$  и 465 нм. Измерения проводили на спектрофото-

метре НІТАСНІ 557 при комнатной температуре с использованием кварцевой кюветы (1 см × 1 см). Для оценки содержания хромофорных гуминовых веществ в исследуемых объектах измеренные значения оптической плотности ( $A_{337}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) были нормализованы к 1 г образца отложения/почвы путем умножения на объем выделенного экстракта ГВ (мл) и деления на навеску образца (г) в расчете на сухой вес. Полученный оптический параметр обозначен ХГВ и представлен в условных единицах (у.е./г):  $A_{337}$ ,  $\text{см}^{-1} \cdot \text{мл} / \text{г}$ . По такой же схеме рассчитывали величины ХГВ с использованием значений оптической плотности  $A_{254}$ ,  $A_{465}$ ,  $\text{см}^{-1}$ . Относительное стандартное отклонение при определении ХГВ (в трех повторностях) не превышало 3 %. Спектры поглощения в области 200–600 нм были записаны для растворов гуминовых фракций, нормализованных по оптической плотности при  $\lambda = 337$  нм [Ширшова и др., 2013].

Содержание общего органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ) в воздушно-сухих образцах отложений и почв определяли на экспресс-анализаторе на углерод АН-7529, а в жидких образцах гуминовых фракций – методом мокрого сжигания [Тюрин, 1965]. Относительное стандартное отклонение, связанное с определением  $C_{\text{орг}}$  (в трех повторностях), не превышало 5 %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные по содержанию гуминовых фракций в образцах многолетнемерзлых отложений и почв, полученные методами спектрофотометрии (в терминах ХГВ) и мокрого сжигания (в терминах  $C_{\text{орг}}$ ). В целом оба параметра дают аналогичную картину фракционного состава исследуемых ГВ, хотя в соотношении фракций наблюдаются определенные различия. Например, относительное содержание фракции ГВ-С несколько выше, а фракции ГВ-А ниже при оценке в терминах ХГВ, чем в терминах  $C_{\text{орг}}$ . По-видимому, это связано с особенностями структурной организации материала ГВ-С и ГВ-А. В прочно связанной с минеральными компонентами ГВ-С накапливаются химически зрелые формы [Ширшова, Ермолаева, 2001]. В соответствии с этим концентрация хромофорных групп и(или) хромофорных гуминовых макромолекул в ГВ-С может быть выше по сравнению с остальными фракциями, что и регистрируется в терминах ХГВ. Фракция ГВ-А обогащена фрагментами биомолекул [Shirshova et al., 2006], которые, с одной стороны, могут увеличивать  $C_{\text{орг}}$ , с другой – разбавлять хромофорные группы и(или) влиять на их состояние. Иными словами, связь между ХГВ и

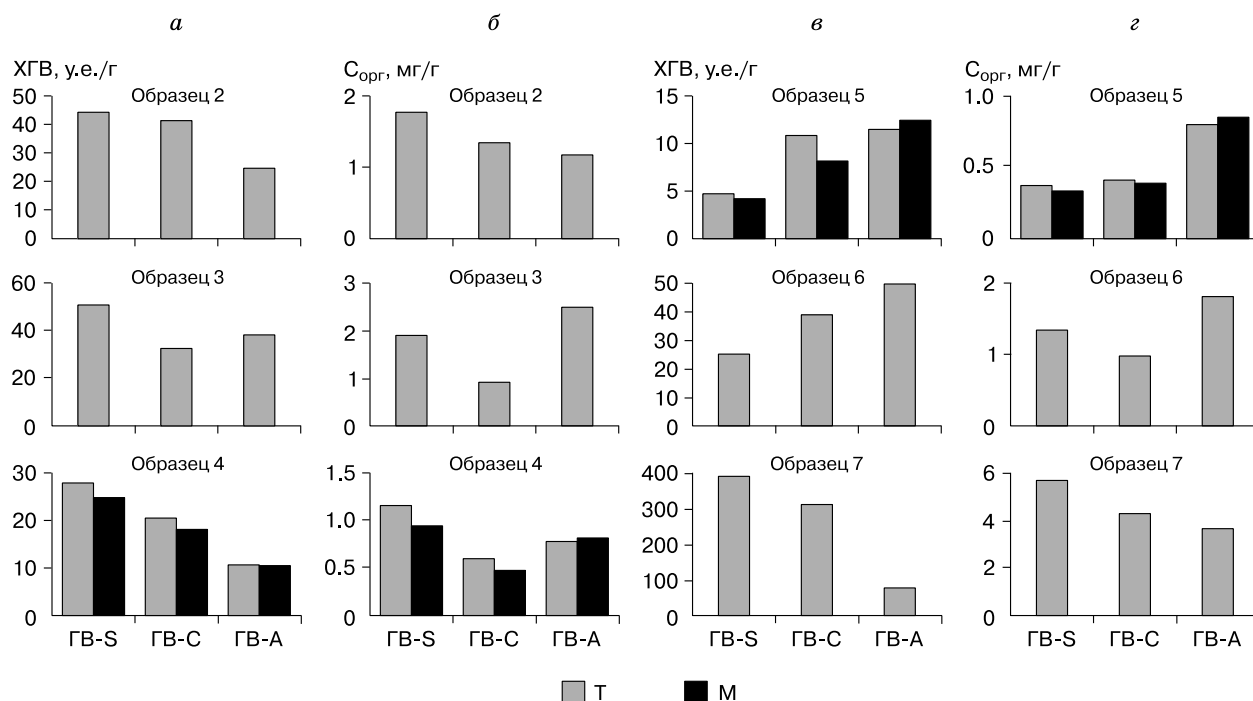
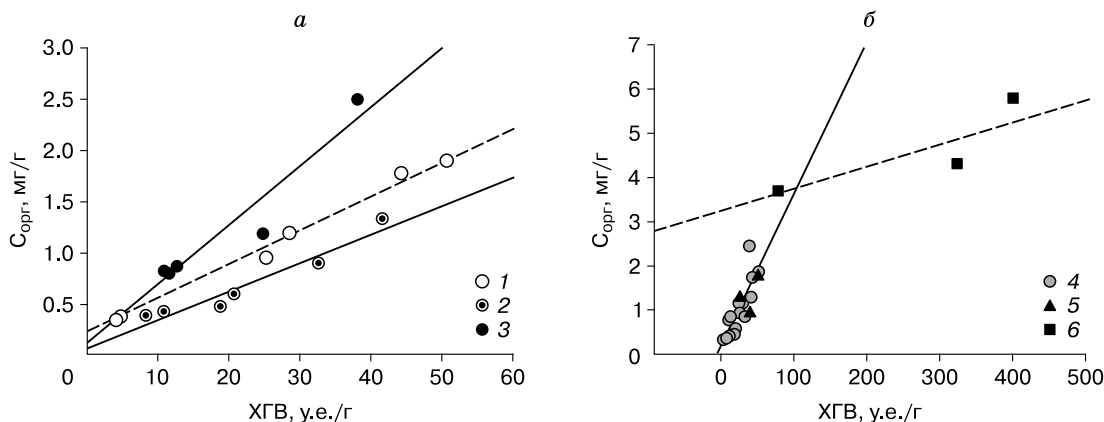


Рис. 1. Содержание в образцах многолетнемерзлых отложений (образцы 2–5) и современных почв (образцы 6, 7):

а, в – хромофорных гуминовых веществ (ХГВ); б, г – органического углерода гуминовых веществ ( $C_{\text{орг}}$ ). Фракции ГВ экстрагировали последовательно: ГВ-S – сульфосмоллой, ГВ-C – карбоксилатной смоллой, ГВ-A – 0.1 М NaOH; М – естественно-мерзлые образцы; Т – оттаявшие воздушно-сухие образцы, выдержанные при положительной температуре в течение двух месяцев.



**Рис. 2. Взаимосвязь между величинами ХГВ и С<sub>орг</sub> в гуминовых фракциях, выделенных из образцов многолетнемерзлых отложений (образцы 2–5) и современных почв (образцы 6, 7).**

а (образцы 2–5): 1 – фракция ГВ-S ( $R^2 = 0.99$ ,  $p < 0.0001$ ); 2 – фракция ГВ-C ( $R^2 = 0.93$ ,  $p < 0.0017$ ); 3 – фракция ГВ-A ( $R^2 = 0.92$ ,  $p < 0.0024$ ); б – совокупность указанных гуминовых фракций ( $R^2 = 0.68$ ,  $p < 0.0001$ ): 4 – образцы 2–5; 5 – образец 6; 6 – образец 7.

С<sub>орг</sub> будет зависеть от качества исследуемого гуминового материала (см. рис. 2).

Как видно на рис. 2, а, в каждой из трех гуминовых фракций, выделенных из образцов многолетнемерзлых отложений (включая М и Т), наблюдается тесная прямая линейная корреляция между величинами С<sub>орг</sub> и ХГВ (коэффициент детерминации  $R^2 = 0.99, 0.93, 0.92$ ). Это указывает на возможность определения по величине ХГВ органического углерода отдельных гуминовых фракций и ГВ в целом (по сумме фракций). Линейная корреляция между С<sub>орг</sub> и ХГВ имеет место и для совокупности всех фракций (см. рис. 2, б), но здесь она менее тесная ( $R^2 = 0.68$ ), чем для каждой из фракций в отдельности. При этом включение фракций современной мерзлотной аллювиальной почвы практически не меняет ситуацию, в отличие от слитоземовидного чернозема, что иллюстрирует зависимость измеряемых параметров от особенностей структурной организации и химического окружения ГВ, сформированных и функционирующих в различных биоклиматических условиях. Особо следует подчеркнуть, что представленные на рис. 2 результаты анализа взаимосвязи С<sub>орг</sub> и ХГВ подтверждают целесообразность фракционирования ГВ методом последовательной катионит-щелочной экстракции, позволяющей эффективно дифференцировать различные формы ГВ [Ширшова, 1991; Ширшова, Ермолаева, 2001; Shirshova et al., 2006]. Характер фиксации каждой из выделенных фракций на органоминеральной матрице влияет на организацию гуминовых макромолекул и, как следствие, на их электронные свойства. В исследовании [Wang Gen-Shuh, Hsieh Shu-Ting, 2001] авторы на основе анализа литературных и собственных экспериментальных

данных приходят к заключению, что поиски универсальной линейной корреляции между С<sub>орг</sub> и спектрофотометрическим параметром вряд ли продуктивны и для каждого источника необходимо построение своей корреляционной зависимости между указанными параметрами. Выбор длины волны для регистрации оптической плотности в образцах ГВ зависит от задачи исследования и источника анализируемых гуминовых фракций. В настоящей работе при определении величины ХГВ измерение оптической плотности в образцах экстрактов гуминовых фракций проводили при  $\lambda = 337$  нм – это длина волны возбуждения в спектрах флюоресценции, что минимизирует количество измерений при спектральном анализе [Ширшова и др., 2013].

Несмотря на длительный период исследований, связь электронных спектров поглощения с молекулярной структурой ГВ остается предметом дискуссий. Это касается количества и природы хромофорных групп в составе гуминовых соединений, электронные спектры которых представляют собой плавную кривую снижения интенсивности при переходе от ультрафиолетовой (УФ) в видимую область с небольшим максимумом/плечом в коротковолновой области спектра. Согласно общепринятой концепции, поглощение при  $\lambda = 254$  нм можно отнести за счет “карбоксифенолов”, по терминологии [Bloom, Leenheer, 1989], тогда как поглощение при  $\lambda = 436, 465$  нм связывают с хромофорами, ответственными за черно-коричневую окраску химически зрелого гуминового материала. Наиболее интенсивно в УФ-диапазоне поглощают ФК, поскольку составляющие их слабогумифицированные компоненты обогащены карбоксильными и фенольными группами; для ГК

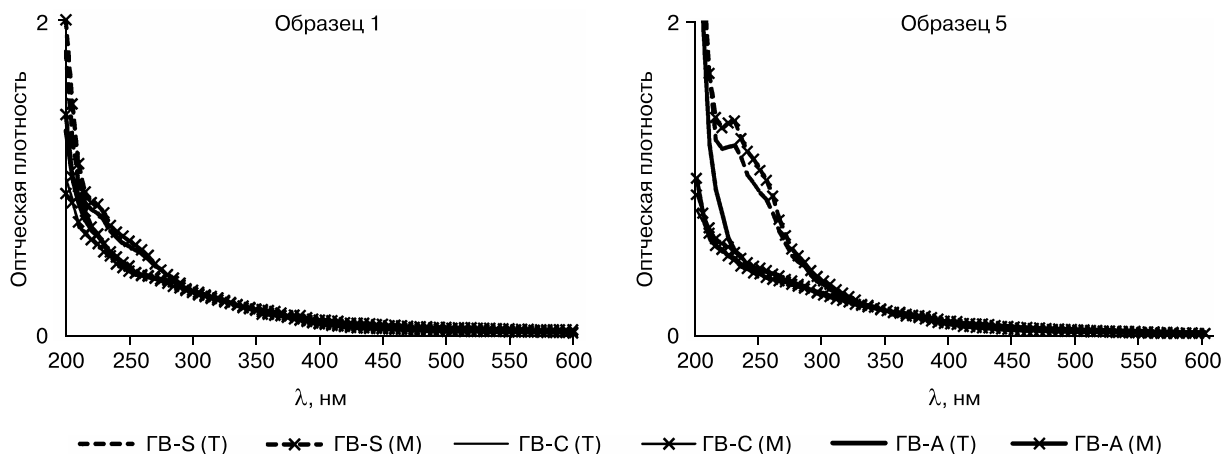


Рис. 3. Спектры поглощения гуминовых веществ, экстрагированных из образцов 1, 5 многолетнемерзлых отложений (спектры нормализованы при  $\lambda = 337$  нм).

Обозначения см. рис. 1 и в тексте.

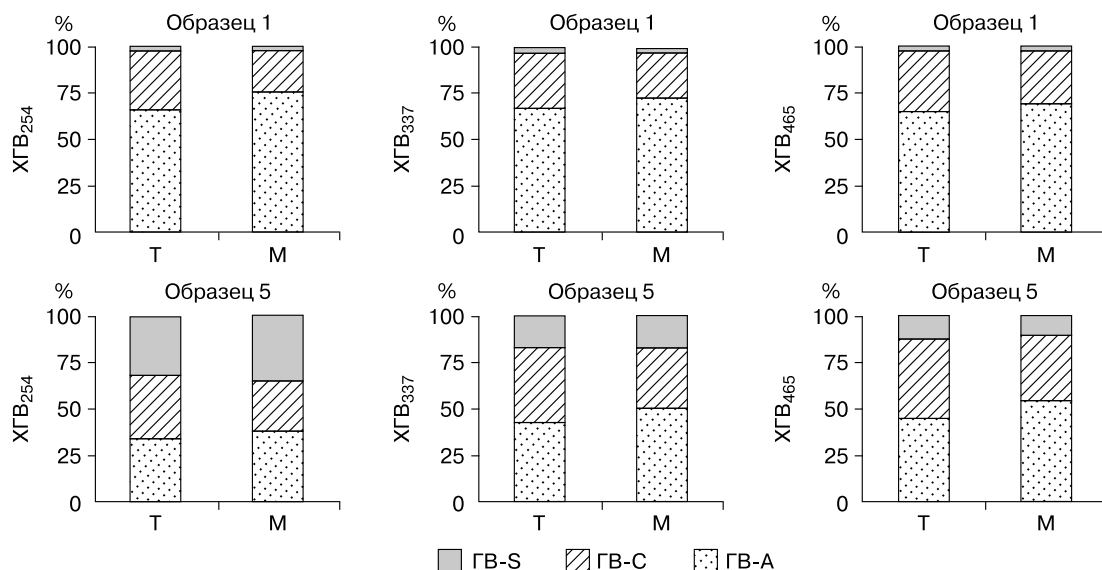
характеристическим является поглощение в видимой области спектра [Bloom, Leenheer, 1989; Korshin et al., 1997; Abbt-Braun, Frimmel, 1999; Del Vecchio, Blough, 2004; Domeizel et al., 2004; Fuentes et al., 2006]. В предварительных исследованиях [Ширшова и др., 2006] были измерены оптические плотности при  $\lambda = 254, 337, 465$  нм и рассчитаны соответствующие величины  $X_{GB_{254}}$ ,  $X_{GB_{337}}$  (выше в тексте –  $X_{GB}$ ),  $X_{GB_{465}}$ . Согласно этим данным, существует тесная прямая корреляционная зависимость между  $X_{GB_{254}}$  и  $X_{GB_{337}}$  ( $R^2 = 0.998$ , значимая вероятность  $p < 0.0001$ ), между  $X_{GB_{337}}$  и  $X_{GB_{465}}$  ( $R^2 = 0.982$ ,  $p < 0.0001$ ). Логично предположить, что определение  $X_{GB_{254}}$  и  $X_{GB_{465}}$  позволило бы получать информацию о соотношении в составе выделяемых гуминовых фракций материала различной химической зрелости. Исходные измерения оптической плотности при  $\lambda = 254, 337, 465$  нм проводятся в одной и той же кювете, поэтому определение  $X_{GB_{254}}$ ,  $X_{GB_{337}}$  и  $X_{GB_{465}}$  не занимает много времени.

Проблема заключается в том, что все гуминовые компоненты связаны в составе сложных макромолекулярных и(или) макроагрегатных структур, где оптические свойства не подчиняются правилу аддитивности [Паркер, 1972]. Тем не менее, измеряя  $X_{GB_{254}}$  и  $X_{GB_{465}}$ , можно выявить фракции, где преобладает слабогумифицированный либо химически зрелый материал. При мониторинге состояния ГВ мерзлых толщ особенно важна информация о слабогумифицированных формах, поскольку при деградации мерзлоты они в первую очередь будут подвергаться биохимической трансформации, что может сопровождаться образованием и эмиссией парниковых газов. Прежде всего следует контролировать состояние подвижной потенциально водорастворимой фракции

ГВ-S, компоненты которой могут попадать в сопряженные водные экосистемы. Результаты проведенного ранее флуоресцентного анализа позволили заключить, что для многолетнемерзлых отложений характерно накопление в составе ГВ-S слабогумифицированного материала и со временем этот процесс прогрессирует [Ширшова и др., 2013; Shirshova et al., 2009].

На рис. 3 представлены спектры поглощения гуминовых фракций, выделенных из максимально различающихся по возрасту отложений: образец 1 ( $Q_{IV}$ ) и образец 5 ( $N_2-Q_I$ ). Как видно, для ГВ-S характерно наиболее интенсивное поглощение в УФ-области спектра, что подтверждает положение о концентрации слабогумифицированного материала в составе данной фракции. Кроме того, именно спектры ГВ-S из образцов М и Т каждого из отложений отчетливо различаются, что указывает на качественные различия гуминового материала (см. [Ширшова и др., 2013]).

На рис. 4 представлены данные по фракционному составу ГВ в терминах  $X_{GB_{254}}$ ,  $X_{GB_{337}}$  и  $X_{GB_{465}}$ , полученные для образца 1 ( $Q_{IV}$ ) и образца 5 ( $N_2-Q_I$ ). Из сопоставления фракционного состава ГВ в терминах  $X_{GB_{465}}$  и  $X_{GB_{337}}$  следует, что для обоих отложений измерение  $X_{GB_{465}}$  не дает принципиально новой информации. Причем некоторые гуминовые экстракты из образцов, исследованных в настоящей работе, обладали очень слабым поглощением в видимой области, поэтому измерять оптическую плотность при  $\lambda = 465$  нм не имело смысла. В образце 1 ( $Q_{IV}$ ) существенной разницы в соотношении фракций ГВ при оценке в терминах  $X_{GB_{254}}$  и  $X_{GB_{337}}/X_{GB_{465}}$  не обнаружено, можно отметить лишь тенденцию к увеличению доли фракции ГВ-S при оценке в терминах  $X_{GB_{254}}$ . В образце 5 ( $N_2-Q_I$ ) соотношение гуминовых



**Рис. 4. Фракционный состав гуминовых веществ, экстрагированных из образцов 1, 5 многолетнемерзлых отложений (в терминах XГВ<sub>254</sub>, XГВ<sub>337</sub> (в тексте XГВ), XГВ<sub>465</sub>).**

Обозначения см. рис. 1 и в тексте.

фракций в терминах XГВ<sub>254</sub> отличается от такового в терминах XГВ<sub>337</sub>/XГВ<sub>465</sub> (для XГВ<sub>254</sub> доля ГВ-S почти в два раза выше). Это свидетельствует о высоком содержании в ГВ-S данного отложения обогащенного карбоксильными и фенольными группами слабогумифицированного материала, что согласуется с результатами флуоресцентного анализа и дополняет их. Таким образом, сопоставление фракционного состава ГВ в терминах XГВ<sub>337</sub> и XГВ<sub>254</sub> позволяет выявлять накопление в их составе подвижных слабогумифицированных форм. Для более полного анализа компонентов различной химической зрелости в составе выделенного гуминового материала необходимо предварительное его фракционирование [Ширшова и др., 2013; Shirshova et al., 2009].

Как показано на рис. 1 и 4, фракционный состав ГВ из естественно-мерзлых образцов М имеет определенные отличия от такового из оттаявших образцов Т (выдержанных при положительной температуре в течение двух месяцев). Для ГВ из образцов Т характерно более высокое содержание фракции ГВ-C, а из образцов М – фракции ГВ-A. Наблюдаемые различия можно объяснить обратной перестройкой макромолекулярной структуры компонентов ГВ и(или) характера связи с органоминеральным матриксом при промерзании–оттаивании, что сопровождается изменением растворимости отдельных составляющих. Для ГВ-C, где концентрируются сложные химически зрелые компоненты, прочно связанные с минеральной частью, эти переходы будут занимать больше вре-

мени, поэтому образец М содержит некоторое количество “замороженных” ГВ-C структур пониженной растворимости. В условиях щелочной экстракции происходит дополнительная ионизация кислотных функциональных групп в “замороженном” материале ГВ-C, что и способствует его выделению в составе ГВ-A. Следует добавить, что в лабораторных экспериментах по исследованию влияния промерзания–оттаивания на фракционный состав ГВ почв различного типа были установлены изменения экстрагируемости отдельных фракций при промораживании почв с последующим восстановлением ее после выдерживания соответствующих образцов при положительной температуре [Полубесова и др., 1994; Polubesova, Shirshova, 1997]. То есть при характеристике состояния ГВ многолетнемерзлых отложений рекомендуется соотносить полученные результаты со временем экспонирования исходных образцов при положительной температуре.

## ВЫВОДЫ

Для определения содержания хромофорных гуминовых веществ в образцах многолетнемерзлых отложений предлагается оптический параметр, получаемый на основе спектрофотометрического измерения концентрации гуминовых экстрактов. Показано, что для гуминовых фракций, выделенных методом последовательной катионит-щелочной экстракции, характерна тесная линейная корреляция ( $R^2 = 0.92-0.99$ ) между оптическим параметром и содержанием органического

углерода. Спектрофотометрическое детектирование гуминовых веществ позволяет выявлять накопление подвижных слабогумифицированных форм. Быстрый неразрушающий спектрофотометрический метод может быть использован при мониторинге состояния гуминовых веществ, законсервированных в мерзлых толщах.

### Литература

**Орлов Д.С.** Гумусовые кислоты и общая теория гумификации / Д.С. Орлов. М., Изд-во Моск. ун-та, 1990, 325 с.

**Паркер С.** Фотолюминесценция растворов / С. Паркер. М., Мир, 1972, 510 с.

**Полубесова Т.А., Ширшова Л.Т., Лефевр М., Романков В.А.** Влияние процессов промораживания–прогрева на химические свойства поверхности почв и глин // Почвоведение, 1994, № 7, с. 72–78.

**Пономарева В.В.** Гумус и почвообразование / В.В. Пономарева, Т.А. Плотникова. Л., Наука, 1980, 221 с.

**Тюрин И.В.** Органическое вещество почвы и его роль в плодородии / И.В. Тюрин. М., Наука, 1965, 320 с.

**Ширшова Л.Т.** Полидисперсность гумусовых веществ почв / Л.Т. Ширшова. М., Наука, 1991, 85 с.

**Ширшова Л.Т., Гиличинский Д.А., Остроумова Н.В., Ермолаев А.М.** Применение методов оптической спектроскопии для исследования гуминовых веществ мерзлых толщ // Криосфера Земли, 2013, т. XVII, № 4, с. 94–104.

**Ширшова Л.Т., Ермолаева М.А.** Состояние гуминовых веществ почв в водных растворах по результатам электрофореза и гель-хроматографии на сефадексах // Почвоведение, 2001, № 8, с. 955–962.

**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.

**Abbt-Braun G., Frimmel F.** Basic characterization of Norwegian NOM samples similarities and differences // Environ. Intern., 1999, vol. 25, iss. 2/3, p. 161–180.

**Birdwell J.E., Engel A.S.** Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV–Vis absorbance and fluorescence spectroscopy // Organic Geochem., 2010, vol. 41, iss. 3, p. 270–280.

**Bloom P.R., Leenheer J.A.** Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances // Humic Substances II – In Search of Structure / Ed. by M.H.B. Hayes, P. MacCarthy, R.L. Malcolm, R.S. Swift. Chichester, USA, Wiley, 1989, p. 409–446.

**Chen R.F., Gardner G.B.** High-resolution measurements of chromophoric dissolved organic matter in the Mississippi and Atchafalaya River plume regions // Marine Chemistry, 2004, vol. 89, iss. 1–4, p. 103–125.

**Del Vecchio R., Blough N.V.** On the origin of the optical properties of humic substances // Environ. Sci. Tech., 2004, vol. 38, iss. 14, p. 3885–3891.

**Domezel M., Khalil A., Prudent P.** UV spectroscopy: a tool for monitoring humification and for proposing an index of the maturity of compost // Bioresource Technol., 2004, vol. 94, p. 177–184.

**Fuentes M., Gonzalez-Gaitano G., Garcia-Mina J.M.** The usefulness of UV–visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts // Organic Geochem., 2006, vol. 37, iss. 12, p. 1949–1959.

**Ghabbour E.A., Davies G.** Spectrophotometric analysis of fulvic acid solutions – a second look // Ann. Environ. Sci., 2009, vol. 3, p. 131–138.

**Humic Substances in Soil, Sediment, and Water** / Ed. by G.R. Aiken, D.M. McNight, R.L. Wershaw, P. MacCarthy. N.Y., USA, Wiley, 1985, 692 p.

**Korshin G.V., Li C.W., Benjamin M.M.** Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory // Water Res., 1997, vol. 31, No. 7, p. 1787–1795.

**Polubesova T.A., Shirshova L.T.** Exchangeable cations and composition of organic matter in soils as affected by acidification and freezing // Proc. of the Intern. Symp. on Physics, Chemistry and Ecology of Seasonally Frozen Soils. Fairbanks, USA, Univ. of Alaska, 1997, p. 384–390.

**Senesi N., Miano T.M., Provencano M.R., Brunetti G.** Characterization, differentiation and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy // Soil Sci., 1991, vol. 152, No. 4, p. 259–271.

**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.

**Shirshova L.T., Kholodov A.L., Zolotareva B.N. et al.** Fluorescence spectroscopy studies of humic substance fractions isolated from permanently frozen sediments of Yakutian coastal lowlands // Geoderma, 2009, vol. 149, iss. 1–2, p. 116–123.

**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, vol. 58, iss. 6, p. 715–733.

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

**Swift R.S.** Macromolecular properties of soil humic substances: fact, fiction, and opinion // Soil Sci., 1999, vol. 164, No. 11, p. 790–802.

**Wang Gen-Shuh, Hsieh Shu-Ting.** Monitoring natural organic matter in water with scanning spectrophotometer // Environ. Intern., 2001, vol. 26, iss. 4, p. 205–212.

Поступила в редакцию  
14 ноября 2014 г.