

УДК 631.417.2(571.54)

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПОЙМЕННЫХ ПОЧВ ДЕЛЬТЫ РЕКИ СЕЛЕНГИ

© 2024 г. Е. Ю. Мильхеев^{1,*}, Н. Д. Балданов²¹Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН
670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, Россия²Бурятская ГСХА им. В.Р. Филиппова
670047 Улан-Удэ, ул. Пушкина, 8, Россия

*E-mail: evg-milh@rambler.ru

Проведено исследование элементного состава и структуры гуминовых кислот пойменных почв дельты р. Селенга (Западное Забайкалье). Район исследований относится к дельтовому лугово-болотному и лесостепному району, который представляет собой территорию, где активно идут отложения песчаных и илистых фракций, приносимых со всего бассейна. Здесь почвы и растительность являются природными биофильтрами. В зависимости от биоклиматических условий, режимов грунтовых вод, состава отложений формируются почвы, различающиеся составом гумуса и гуминовых кислот (ГК). В качестве объектов исследований служили аллювиальные (луговые, лугово-болотные, луговые солончаковатые) почвы дельты Селенги, по классификации WRB – Fluvisols. Анализ ¹³C-ЯМР-спектров препаратов ГК исследованных пойменных почв позволил выделить диапазоны химических сдвигов, принадлежащих атомам углерода различных функциональных групп и молекулярных фрагментов. Данные ЯМР-спектроскопии показали, что гуминовые кислоты аллювиальной луговой почвы более обогащены ароматическими фрагментами, чем гуминовые кислоты лугово-болотных и луговых солончаковатых почв. Несколько большая степень ароматичности в аллювиальной луговой и лугово-болотной почве связана с экологическими условиями и компонентным составом предшественников гумификации. Возрастание доли алифатических структур и снижение доли ароматических фрагментов в составе препаратов ГК луговой солончаковой почвы позволяют судить об упрощении строения гуминовой кислоты. Грунтовое увлажнение в совокупности с засолением заметно снижает скорость трансформации почвенного органического вещества (ПОВ) и приводит к увеличению доли неокисленных алифатических фрагментов. Применение ЯМР-спектроскопии при изучении ПОВ существенно расширило представления о его составе и структуре, углубило понимание механизмов гумификации и трансформации почв различного генезиса.

Ключевые слова: Fluvisols, аллювиальные почвы, дельта р. Селенги, гуминовые кислоты.

DOI: 10.31857/S0002188124040099, **EDN:** dlhset

ВВЕДЕНИЕ

Гумусовые вещества (ГВ) являются доминирующими компонентами органического вещества большинства минеральных почв (60–80%) и играют ключевую роль в экологической устойчивости, благодаря их вкладу в биологические, химические и физические свойства почвы. ГВ образуются в результате разложения и последующей полимеризации органических остатков растительного и животного происхождения, что приводит к образованию гетерогенных супрамолекулярных частиц с большой молекулярной массой [1], содержащих различные функциональные группы, состав и свойства которых различаются в зависимости от источника

почвенного органического вещества (ПОВ) и биоклиматических условий [2]. Происхождение, состав и структурные особенности ГВ до сих пор являются предметом интенсивных дискуссий и даже споров [3–8]. С физико-химической точки зрения ГВ представляют собой молекулярные агрегаты, состоящие из сахаров, жирных кислот, полипептидов, алифатических цепей и ароматических колец [9], а в работе [10] они описываются как континуум биомолекул на разных стадиях деградации.

Важным шагом к пониманию реакционной способности, свойств и функций гуминовых кислот (ГК) является определение их состава и функциональных групп, что чрезвычайно сложно из-за

структурной неоднородности почвенного ОВ. Для исследования структуры ГК используют различные методы, включая химическое и термическое разложение, спектроскопические методы [11–13]. Хотя химические и термические методы могут дать структурную информацию о субъединицах и их структуре, эти данные могут быть нерепрезентативными и их трудно напрямую связать с исходной структурой ПОВ. Многие спектроскопические методы, такие как инфракрасная, флуоресцентная и спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), применяли к изучению ГК [14–15]. Было установлено, что неразрушающие спектроскопические анализы, такие как ЯМР-спектроскопия, являются наилучшим выбором, чем деструктивные подходы [16, 17].

По сравнению с другими спектроскопическими методами, твердофазная ^{13}C -ЯМР позволяет получить всестороннюю количественную и структурную информацию ГК и, возможно, является одним из самых мощных методов для всесторонней характеристики сложных органических веществ [18, 19]. В настоящее время ЯМР-спектроскопия является наиболее эффективным аналитическим методом для получения информации о химическом составе и структуре ПОВ, что позволит расширить наши представления о молекулярной структуре ГК [20].

Дельта р. Селенги представляет уникальное природное образование, не имеющее аналогов в своем морфологическом ряду. Ее отличием от других дельт является сейсмическая активность территории, пресноводный характер вод, континентальность климата. Значимость результатов исследований предопределяется тем, что оз. Байкал имеет статус объекта мирового природного наследия ЮНЕСКО, а дельта р. Селенги рассматривается как естественный природный фильтр. Уникальность природной среды дельты — аккумулятивная направленность почвообразовательных процессов, высокая биопродуктивность и разнообразие должны были привести к образованию органического вещества, отличного от такового почв фоновых территорий.

В настоящее время исследованию особенностей пойменных почв дельты р. Селенги посвящено небольшое число работ, однако большинство этих исследований сводится к рассмотрению географических закономерностей формирования почв, биогеохимическим особенностям и микробиологическим исследованиям. Несмотря на относительную изученность основных типов почв дельты р. Селенги исследование качественного состава ГК, от природы которых зависит устойчивое функционирование почвы в целом, не проводили. Традиционные методы исследования (анализ группового и фракционного состава гумуса и др.) в значительной

степени исчерпали свои возможности, а ряд структурных методов исследования, широко используемых в биохимии, оказались либо трудно применимыми, либо слишком косвенными и сложными в интерпретировании, что ограничивает их широкое использование. Для дальнейшего развития биохимии ГК необходимо выйти на новый уровень методического обеспечения, связанный с использованием современных прямых методов изучения молекулярной структуры и функциональных свойств ГК [21–25].

В связи с этим цель работы — изучение высокомолекулярных органических соединений, таких как ГК, выделенных из пойменных почв Селенгинского дельтового района, с использованием ^{13}C -ядерного магнитного резонанса. Изучение структуры ГК по ЯМР-спектрам наряду с результатами элементного анализа необходимо для оценки экологического состояния и прогнозирования устойчивости ПОВ почв данного района в условиях усиливающегося антропогенного воздействия.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили в дельте р. Селенга (самой крупной в мире пресноводной дельты), расположенной в центральной зоне юго-восточного побережья оз. Байкал. Она представляет собой предгорную тектоническую впадину площадью 1120 км², заполненную аллювиальными и делювиальными отложениями. Ее территория находится в пределах Кабанского р-на Республики Бурятия и характеризуется значительным разнообразием экологических условий, обусловленных сложностью геоморфологического строения и разной степенью гидроморфности.

Климат района — резко континентальный, не сколько смягченный влиянием оз. Байкал. Годовая сумма осадков равна 400 мм, основная их часть выпадает во 2-й половине лета. Среднегодовая температура — -1°C , средняя температура января — -25°C , июля — 21°C . Коэффициент континентальности в межгорных впадинах Забайкалья достигает 85–90, а на побережье Байкала снижается до 67–73 [26]. Относительная мягкость климата благоприятно сказывается на продуктивности фитоценозов и процессах гумусообразования. Грунтовые воды в дельте залегают на глубинах 0.5–3.0 м в поймах и до 8–15 м — на надпойменных террасах. Дренажность территории дельты Селенги и промывка подтопляемых зон байкальскими водами ограничивает возможность засоления почв. Тем не менее, благодаря засушливому весенне-раннелетнему периоду встречается аккумуляция веществ на испарительном барьере [27].

Выделяют 3 высотных уровня в дельте: первый — это внешняя периферическая часть с отметками 455.5–457.5 м н.у.м. с притеррасными понижениями. Высокие острова дельты и центральная пойма с отметками 457.5–460.0 м составляют 2-й и 3-й уровень — высокая пойма с 460.0–464.0 м [27]. Благодаря разновысотности они отличаются по гидрологическому режиму. Каждому уровню характерен своеобразный рельеф, который обуславливает неоднородности почвенного покрова. На высоких островах преобладает грунтовое увлажнение, в центральной пойме в засушливые периоды почвы отрываются от грунтовых вод, а почвы высокой поймы развиваются преимущественно под влиянием атмосферного увлажнения.

Водные вытяжки из почв для определения сухого остатка готовили в соотношении 1: 5. Содержание хлорид-иона измеряли меркурометрическим методом, сульфат-иона — турбидиметрическим, ионов натрия и калия — методом пламенной фотометрии, кальция и магния — методом атомной абсорбции, сухой остаток — методом выпаривания и просушивания в сушильном шкафу при температуре 105°C. Физико-химические свойства определяли общепринятыми методами.

Выделение препаратов ГК из почвенных образцов (слой 0–20 см) и их очистку проводили стандартными методами [28] экстракцией 0.1 н. раствором гидроксида натрия после предварительного декальцирования. Препараты ГК очищали путем переосаждения 20%-ным раствором HCl до величины pH 1.5–2.0 и многократного центрифугирования. Осадок промывали 0.1 н. HCl, затем дистиллированной водой, высушивали и растирали до состояния пудры.

Элементный анализ выделенных препаратов ГК был проведен на автоматическом элементном анализаторе “CHNS/O-2400 series II” PerkinElmer (США). Спектры ядерно-магнитного резонанса ^{13}C -ЯМР были сняты на спектрометре “Avance 300 MHz” Вгукер (Германия) с рабочей частотой 100.53 МГц с использованием твердофазной методики CP-MAS. Химические сдвиги представлены относительно тетраметилсилана со сдвигом 0 ppm, в качестве стандарта использовали пик адамантана (в слабом поле) при 38.48 ppm. Для количественной обработки применяли численное интегрирование по областям, соответствующим расположению функциональных групп и молекулярных фрагментов. Для стандартизации количественных характеристик макромолекул ГК использованы следующие параметры: отношение углерода ароматических структур к углероду алифатических цепей (AR/AL), процентный показатель ароматичности f_a ($\text{Ar}/(\text{Ar} + \text{AL})$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфологическая характеристика и классификационное положение почв. В качестве объектов исследований были выбраны гумусово-аккумулятивные горизонты почв с разной степенью гидроморфности: аллювиальные лугово-болотные, аллювиальные луговые и аллювиальные луговые солончаковатые почвы дельты Селенги, по классификации WRB — Fluvisols [29].

В Центральной пойме под злаково-разнотравно-осоковым сообществом формируются аллювиальные луговые почвы ($\text{C}_{\text{орг}}$ — 4.04%, pH 7.5) (Mollic Fluvisols). В настоящее время эти почвы не затопляются паводковыми водами, а увлажняются атмосферными осадками. Изученная почва расположена в 1 км от ст. Тимлюй Кабанского р-на на слабо наклонной равнине (52°00' N, 106°32' E). Почва имеет профиль AU—C(ca) sim , среднесуглинистая, мелкозернистой структуры.

В понижениях и по террасам рек на участках с близким залеганием грунтовых вод под осоково-разнотравными сообществами формируются аллювиальные лугово-болотные почвы ($\text{C}_{\text{орг}}$ — 2.43%, pH 6.8) (Gleyic Fluvisols). Они формируются в условиях длительного поверхностного и грунтового увлажнения с практически постоянной капиллярной каймой на их поверхности и периодическим затоплением. Профиль их состоит (AU—AU(g)—C(G) sim) из задернованного аккумулятивного горизонта и с выраженным оглеением минеральных горизонтов. Разрез заложен около с. Закалтус (52°01' N, 106°35' E), среднесуглинистого гранулометрического состава, комковатой структуры.

На высокой пойме под злаково-разнотравно-овощным сообществом формируются аллювиальные луговые солончаковатые почвы ($\text{C}_{\text{орг}}$ — 2.49%, pH 8.3, сухой остаток — 0.43–0.67%) (Mollic Fluvisols (Salic)) с профилем: AU(s)—C(ca) sim . Данные почвы расположены в 2 км от с. Кабанск (52°03' N, 106°37' E) и характеризуются среднесуглинистым гранулометрическим составом, гумусово-аккумулятивный горизонт черного цвета имеет комковатую структуру, нижний (серого цвета) — пластинчатую.

Горный характер рельефа бассейна Селенги определяет низкое содержание илистой фракции, а аллювиальность — высокую степень сортированности с преобладанием мелкого песка и крупной пыли. Эти качества обуславливают усиление испарительного эффекта в условиях грунтового питания, неустойчивость агрегатов, быстрый отрыв почв от грунтовых вод и переход почв в посталлювиальную стадию.

Повышенное содержание плотного остатка (0.67%) в водной вытяжке исследованных почв

обнаруживает наличие испарительного барьера, в результате чего реакция среды становится щелочной сначала в верхних горизонтах профиля, затем по всему профилю и на отдельных участках приводит к накоплению водорастворимых солей в поверхностном горизонте в количестве, позволяющим отнести их к солончаковым. Ионный состав водной вытяжки свидетельствует о сульфатно-натриевом типе засоления, что обусловлено высоко минерализованными почвенно-грунтовыми водами.

Своеобразие дельты Селенги, связанное с ультрапресностью вод оз. Байкал, заключается в преобладании почв с реакцией среды близкой к нейтральной и слабощелочной. Отмеченная тенденция к засолению является отличительной чертой дельтовых почв и не характерна для поймы Селенги [30]. Засоленные, щелочные и оторфованные кислые почвы в отличие от дельт рек, впадающих в северные и южные моря, широкого распространения в современной дельте не имеют.

Элементный состав гуминовых кислот. Элементный состав ГК, представленный в атомных процентах, характеризуется пониженным содержанием углерода и несколько повышенным водорода и кислорода по сравнению с почвами других территорий [31, 32] (табл. 1).

Закономерное возрастание содержания углерода и снижение количества водорода в исследованных ГВ при переходе от засоленных к гидрометаморфизованным почвам объясняется нарастанием степени конденсированности, что соответствует экологическим условиям почвообразования и степени гидроморфности. Показатель Н/С является климатогенно обусловленным, имеющим свои пределы при разном сочетании теплообеспеченности и увлажненности, его количественные данные специфичны для почв Западной Сибири, Горного Алтая, Урала и Поволжья [33]. Относительное отношение Н/С уменьшается от аллювиальной темногумусовой гидрометаморфизованной к засоленной, что служит доказательством медленного

увеличения обуглероженности ГК и снижения степени их гидрогенизированнойности.

Отношение С/Н, свидетельствующее об обогащенности ПОВ азотом, в изученных препаратах ГК сужается в луговой солончаковой почве, что является результатом особых условий гумусообразования, связанных с засолением. В них снижается уровень потенциального плодородия, доступность макро- и микроэлементов для растений, ухудшаются водно- физические свойства почв, усиливается минерализация органического вещества. ГК из гумусово-аккумулятивного горизонта данных почв обогащены не только азотом, здесь же и самая высокая доля водорода, что свидетельствует об относительной незрелости этих кислот и значительном участии периферических фрагментов в их структуре.

ГК из аллювиальных лугово-болотных почв менее обогащены азотом, чем ГК аллювиальных луговых почв, при этом они более гидрогенизированы и несколько более окислены, что на фоне уменьшения содержания углерода свидетельствует о большей развитости периферической части молекул. Между тем нельзя делать вывод о развитии именно алифатических компонентов, по данным элементного состава, можно предполагать доминирование углеводных, алкильных и полисахаридных фрагментов. Повышенная степень окисленности ГК также свидетельствует о развитии периферических, в основном карбоксильных групп. В целом установленные уровни содержания углерода и азота в составе ГК исследованных почв близки к средним показателям ГК почв различных природных зон, вычисленным для выборок большого объема [13, 34].

Структурный состав ГК. Для анализа связи между элементным составом и структурными особенностями ГК проанализированы спектры ^{13}C -ЯМР препаратов ГК исследованных почв, идентифицированы следующие области: алифатическая (0–95 ppm), ароматическая (95–165 ppm), области карбоксилов, эфиров и амидов (эти

Таблица 1. Элементный состав гуминовых кислот и степень их окисленности в аллювиальных почвах дельты р. Селенги

Почва	Атомные %				Атомные отношения			ω^*
	С	Н	N	О	Н/С	О/С	С/Н	
Аллювиальная луговая	43.8 ± 0.7	32.3 ± 0.3	2.4 ± 0.2	21.1 ± 0.3	0.7	0.4	17.9	0.2
Аллювиальная лугово-болотная	41.1 ± 0.1	33.9 ± 0.1	2.2 ± 0.1	22.6 ± 0.3	0.8	0.5	18.7	0.3
Аллювиальная солончаковая	37.4 ± 0.5	35.0 ± 0.4	2.6 ± 0.1	25.0 ± 0.4	0.9	0.7	14.4	0.4

* Степень окисленности.

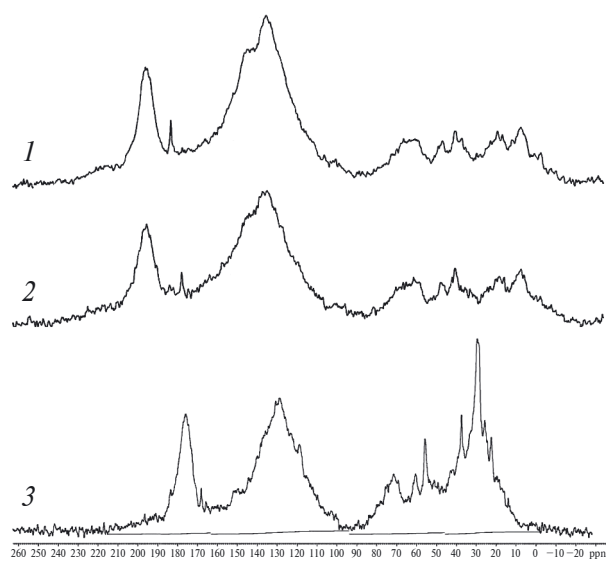


Рис. 1. Спектры ¹³С-ЯМР гуминовых кислот: 1 — аллювиальная луговая, 2 — аллювиальная лугово-болотная, 3 — аллювиальная луговая солончаковая почва.

функциональные группы могут быть связаны как с алифатической, так и с ароматической компонентой ГК (165–185 ppm) и карбонил (185–200 ppm), что свидетельствует о большой сложности строения ГК и полифункциональных свойствах, обуславливающих их активное участие в почвенных процессах (рис. 1).

Оценка относительного содержания атомов углерода основных функциональных групп и структурных фрагментов в препаратах ГК аллювиальных почв проведена интегрированием линий поглощения в соответствующих диапазонах химических сдвигов (табл. 2).

В алифатической области во всех спектрах ГК присутствуют СН₂– алкильные фрагменты, сосредоточенные в области 30–50 ppm, характеризующиеся наибольшей устойчивостью

к трансформации среди алифатических компонентов. Считается, что высокая доля атомов алифатических фрагментов связана с накоплением продуктов растительного происхождения — воско- смол, гликолипидов, кутина, жирных кислот [35]. В ГК луговых солончаковых почв он наиболее выражен, скорее всего из-за объема и состава органических остатков, так и специфическими биохимическими условиями их разложения.

Во всех спектрах ГК видны отчетливые пики, которые можно наблюдать в диапазоне 45–65 ppm, предполагается что данный диапазон связан с метоксильными группами, обусловленными присутствием лигниновых фрагментов, а также α- и β-углеродными атомами аминокислотных фрагментов [36]. Сильные сигналы в области 65–95 ppm относятся к алифатическим фрагментам, дважды замещенным гетероатомам (в том числе углеводными) и метиновому углероду простых и сложных эфиров [37].

В области ароматических фрагментов наиболее широкие пики приходятся на C-, H-замещенные ароматические фрагменты (110–130 ppm), что характерно в большей степени для почв под луговой растительностью. Пик при 147–149 ppm (область резонирования связей ароматической природы) обусловлен соединениями лигнинового происхождения [38], такие пики скорее всего обусловлены высоким содержанием целлюлозолигнинного комплекса в растительности Забайкалья [39]. ЯМР-спектры ГК аллювиальной луговой почвы имели более интенсивные сигналы в этой области по сравнению с луговой солончаковой почвой.

В области 172–174 ppm присутствует сигнал, относимый к углероду карбоксильных групп, но также он может принадлежать и карбонил группе амидов и полипептидов [40]. Преобладание карбоксильных групп служит основанием для причисления гуминовых веществ к кислотам, в частности, к высокомолекулярным ароматическим оксикарбоновым кислотам. Атомы углерода хинонных фрагментов и карбонильных групп альдегидов

Таблица 2. Содержание структурных фрагментов гуминовых кислот аллювиальных почв дельты р. Селенги по данным ¹³С-ЯМР, %

Почва	Химический сдвиг, ppm						AR/AL	fa, %
	0–45	45–65	65–95	95–165	165–185	185–200		
Аллювиальная луговая	12.3	6.5	8.5	55.1	15.5	2.1	2.0	66,9
Аллювиальная лугово-болотная	12.6	8.4	8.1	53.7	17.2		1.8	64.8
Аллювиальная луговая солончаковая	28.5	16.9		39.3	13.3	2.0	0.9	41.3

Примечание. AR/AL — сигналы от ¹³С ароматических структур (AR) суммированы по областям 165–95 ppm, алифатических структур (AL) — 95–0 ppm; fa — степень ароматичности.

и кетонов вносят свой вклад в слабые сигналы в области 185–200 ppm, и незначительное их содержание, вероятно, связано с невысокой скоростью разложения органического вещества в этих почвах в результате неблагоприятных водно-физических условий (переувлажнение), которые снижают активность почвенных микроорганизмов. Засоление также отрицательно влияет на многие почвенные организмы, ограничивая доступность воды в результате низкого осмотического потенциала в почве и ионной токсичности [41].

Полученные данные о составе ГК позволяют заключить, что изменения элементного состава сопровождаются изменениями состава и структурных особенностей гуминовых кислот. В целом ГК аллювиальной луговой почвы более обогащены ароматическими фрагментами, чем ГК лугово-болотных и луговых солончаковых почв. Они представляют собой более “зрелый” продукт гумификации. Для сравнения степени ароматичности (fa) структурных фрагментов ГК аллювиальных почв было использовано соотношение углерода ароматических структур к углероду алифатических цепей AR (165–95 ppm)/AL (95–0 ppm), которое отражает гидрофобно-гидрофильный баланс в ГК. Данное соотношение увеличилось более чем в 2 раза при переходе от аллювиальной луговой солончаковой к аллювиальной луговой. Меньшая степень ароматичности препарата ГК луговой солончаковой почвы также подтверждает величины Н/С, полученные по данным элементного состава, и указывает на большее содержание в них менее разложенных гидрофильных структур (в первую очередь — целлюлозных остатков).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, формирование в поймах р. Селенги аллювиальных почв с разным содержанием С, Н, О, N и с различными функциональными группами в гуминовых кислотах обусловлено биоклиматическими условиями, связанными с длительным нахождением их в мерзлотном состоянии, режимом грунтовых вод, составом отложений, ботанического состава растений. Несколько большая степень ароматичности в аллювиальной луговой и лугово-болотной почве связана с экологическими условиями и химическим составом предшественников гумификации. Возрастание доли алифатических структур и снижение доли ароматических фрагментов в составе препаратов гуминовых кислот (ГК) луговой солончаковой почвы позволяют говорить об упрощении строения гуминовой кислоты. Грунтовое увлажнение в совокупности с засолением заметно снижает скорость трансформации почвенного органического вещества (ПОВ) и приводит к увеличению доли неокисленных

алифатических фрагментов. Значительная доля реакционно-способных функциональных групп в составе ГК придает почвам высокую адсорбционную способность и является определяющим фактором при рассмотрении их в качестве биогеохимических природных барьеров в дельте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martin M.V., Gebuhr C., Daniel O., Wiltshire K.H.* Characterization of a humic acid extracted from marine sediment and its influence on the growth of marine diatoms // *J. Marine Biol. Associat. UK*. 2014. V. 94(5). P. 895–906. <https://doi.org/10.1017/S0025315414000368>
2. *Fernandes A.N., Giovanela M., Esteves V.I.* Elemental and spectral properties of peat and soil samples and their respective humic substances // *J. Mol. Str.* 2010. V. 971. P. 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.02.069>
3. *Nebbioso A., Piccolo A.* Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review // *Anal. Bioanal. Chem.* 2013. V. 405. P. 109–124. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6363-2>
4. *Schaeffer A., Nannipieri P., Kästner M.* From humic substances to soil organic matter—microbial contributions. In honour of Konrad Haider and James P. Martin for their outstanding research contribution to soil science // *J. Soil. Sediment.* 2015. V. 15. P. 1865–1881. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1177-4>
5. *Hayes M.H.B., Swift R.S.* An appreciation of the contribution of Frank Stevenson to the advancement of studies of soil organic matter and humic substances // *J. Soil. Sediment.* 2018. V. 18. P. 1212–1231. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1636-6>
6. *Kleber M., Lehmann J.* Humic substances extracted by alkali are invalid proxies for the dynamics and functions of organic matter in terrestrial and aquatic ecosystems // *J. Environ. Qual.* 2019. V. 48. P. 207–216. <https://doi.org/10.2134/jeq2019.01.0036>
7. *Dou S., Shan J., Song X., Cao R., Wu M., Li C., Guan S.* Are humic substances soil microbial residues or unique synthesized compounds? A perspective on their distinctiveness // *Pedosphere.* 2020. V. 30(2). P. 159–167. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(20\)60001-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(20)60001-7)
8. *Nobili M., Bravo C., Chen Y.* The spontaneous secondary synthesis of soil organic matter components: a critical examination of the soil continuum model theory // *Appl. Soil Ecol.* 2020. V. 154. P. 103655. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2020.103655>
9. *Simpson A.J., Kingery W.L., Hayes M.H., Spraul M., Humpfer E., Dvortsak P., Kerssebaum R., Godejohann M., Hofmann M.* Molecular structures and asso-

- ciations of humic substances in the terrestrial environment // *Naturwissenschaften*. 2002. V. 89. PP. 84–88. <https://doi.org/10.1007/s00114-001-0293-8>
10. *Lehmann J., Kleber M.* The contentious nature of soil organic matter // *Nature*. 2015. V. 528. P. 60–68. <https://doi.org/10.1038/nature16069>
 11. *Hatcher P.G., Dria K.J., Kim S., Frazier S.W.* Modern analytical studies of humic substances // *Soil Sci*. 2001. V. 166. P. 770–794. <https://doi.org/10.1097/00010694-200111000-00005>
 12. *Leenheer J.A.* Systematic approaches to comprehensive analyses of natural organic matter // *Ann. Environ. Sci.* 2009. V. 3. P. 1–130.
 13. *Stevenson F.J.* Humus chemistry: genesis, composition, reactions. N.Y.: John Wiley and Sons, 1994. 512 p.
 14. *Claridge T.D.W.* High-resolution NMR techniques in organic chemistry. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2016. 541 p.
 15. *Hedges J.I., Eglinton G., Hatcher P.G., Kirchman D.L., Arnosti C., Derenne S., Evershed R.P., Kögel-Knabner I., De Leeuw J.W., Littke R., Michaelis W., Rullkotter J.* The molecularly-uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments // *Org. Geochem.* 2000. V. 31. P. 945–958. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00096-6](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00096-6)
 16. *Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф.* Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
 17. *Чуков С.Н.* Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. 216 с.
 18. *Mao J., Cao X., Olk D.C., Chu W., Schmidt-Rohr K.* Advanced solid-state NMR spectroscopy of natural organic matter // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2017. V. 100. P. 17–51. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2016.11.003>
 19. *Чуков С.Н., Лодыгин Е.Д., Абакумов Е.В.* Использование ^{13}C -ЯМР-спектроскопии в исследовании органического вещества почв (обзор) // *Почвоведение*. 2018. № 8. С. 952–964.
 20. *Kogel-Knabner I., Rumpel C.* Advances in molecular approaches for understanding soil organic matter composition, origin, and turnover: A Historical overview // *Adv. Agron.* 2018. V. 149. P. 1–48. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2018.01.003>
 21. *Polyakov V., Abakumov E., Lodygin E., Vasilevich R., Lapidus A.* Distribution of molecular weight of humic substances isolated from soils of tallgrass temperate rainforests (Chernevaya Taiga) // *Agronomy*. № 12(8). 1760. <https://doi.org/10.3390/agronomy12081760>
 22. *Abakumov E.V., Polyakov V.I., Chukov S.N.* Approaches and methods for studying soil organic matter in the carbon polygons of Russia (Review) // *Euras. Soil Sci.* 2022. V. 55(7). P. 849–860. <https://doi.org/10.1134/S106422932207002X>
 23. *Lodygin E., Abakumov E.* The Impact of agricultural use of retisols on the molecular structure of humic substances // *Agronomy*. 2022. № 12(1). 144. <https://doi.org/10.3390/agronomy12010144>
 24. *Polyakov V., Loiko S., Istigechev G., Lapidus A., Abakumov E.* Elemental and molecular composition of humic acids isolated from soils of tallgrass temperate rainforests (Chernevaya taiga) by ^{1}H - ^{13}C HECTCOR NMR spectroscopy // *Agronomy*. 2021. № 11(10). 1998. <https://doi.org/10.3390/agronomy11101998>
 25. *Polyakov V.I., Chegodaeva N.A., Abakumov E.V.* Molecular and elemental composition of humic acids isolated from selected soils of the Russian Arctic // *Vestnik Tomskogo Gosudarstvennogo Universiteta, Biologiya*. 2019. № 47. P. 6–21. <https://doi.org/10.17223/19988591/47/1>
 26. *Жуков В.М.* Климат Бурятской АССР. Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1960. 188 с.
 27. *Гынинова А.Б., Шоба С.А., Балсанова Л.Д., Гынинова Б.Д.* Почвы дельты реки Селенги (генезис, география, геохимия). Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2012. 344 с.
 28. *Орлов Д.С., Гришина Л.А.* Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1981. 273 с.
 29. IUSS working group WRB world reference base for soil resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World soil resources Reports No. 106. Rome: FAO, 2015. 192 p.
 30. *Убугунова В.И., Убугунов Л.Л., Корсунов В.М., Балабко П.Н.* Аллювиальные почвы речных долин бассейна р. Селенги. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1998. 290 с.
 31. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 324 с.
 32. *Кленов Б.М.* Устойчивость гумуса автоморфных почв Западной Сибири. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. 173 с.
 33. *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 // *Сибир. экол. журн.* 2012. № 5. С. 643–647.
 34. *Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И.* Органическое вещество почв Российской Федерации. М.: Наука, 1996. 256 с.
 35. *Winkler A., Haumaier L., Zech W.* Insoluble alkyl carbon components in soils derive mainly from cutin and suberin // *Org. Geochem.* 2005. V. 36(4). P. 519–529. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.11.006>

36. Knicker H., Hilscher A., González-Vila F.J., Almendros G. A new conceptual model for the structural properties of char produced during vegetation fires // *Org. Geochem.* 2008. V. 39(8). P. 935–939. <https://doi.org/10.1016/j.org-geochem.2008.03.021>
37. Simpson A.J., Simpson M.J. Nuclear magnetic resonance analysis of natural organic matter. Biophysical-chemical processes in involving natural nonliving organic matter in environmental systems / Eds. N. Senesi, B. Xing, P.M. Huang. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2009. P. 589–650.
38. Ковалева Н.О., Ковалев И.В. Лигниновые фенолы в почвах как биомаркеры палеорастительности // *Почвоведение*. 2015. № 9. С. 1073–1086. [https://doi.org/10.7868/S0032180X15\(\(090063](https://doi.org/10.7868/S0032180X15((090063)
39. Чимитдоржиева Г.Д. Особенности органического вещества криогенных почв // *Почвоведение*. 1991. № 11. С. 125.
40. Лодыгин Е.Д., Безносилов В.А., Василевич Р.С. Молекулярный состав гумусовых веществ тундровых почв (^{13}C -ЯМР-спектроскопия) // *Почвоведение*. 2014. № 5. С. 546–552. <https://doi.org/10.7868/S0032180X14010079>
41. Ибраева М.А., Шаухарова Д.Е., Джуманова М. Влияние засоления почв на микробиологическую активность // *Почвовед. и агрохим.* 2020. № 2. С. 71–78.

Elemental Composition and Structural Features of Humic Acids from Floodplain Soils of the Selenga River Delta

E. Y. Milkheev^{a, #}, N. D. Baldanov^b

^a*Institute of General and Experimental Biology SB RAS,
ul. Sakhyanovoy 6, Ulan-Ude 670047, Russia*

^b*Filippov Buryatia State Academy,
ul. Pushkina 8, Ulan-Ude 670047, Russia*

[#]*E-mail: evg-milh@rambler.ru*

The study of the elemental composition and structure of humic acids of floodplain soils of the delta of the Selenga River (Western Transbaikalia) was carried out. The research area belongs to the delta meadow-marsh and forest-steppe region, which is an area where deposits of sandy and silty fractions are actively carried out from the entire basin. Here, soils and vegetation are natural biofilters. Depending on the bioclimatic conditions, groundwater regimes, and sediment composition, soils are formed that differ in the composition of humus and humic acids (HA). The objects of research were alluvial (meadow, meadow-marsh, meadow saline) soils of the Selenga delta, according to the classification WRB – Fluvisols. The analysis of ^{13}C -NMR spectra of HA preparations of the studied floodplain soils made it possible to identify ranges of chemical shifts belonging to carbon atoms of various functional groups and molecular fragments. NMR spectroscopy data showed that humic acids of alluvial meadow soil are more enriched in aromatic fragments than humic acids of meadow-marsh and meadow saline soils. A slightly higher degree of aromaticity in alluvial meadow and meadow-marsh soil is associated with environmental conditions and the component composition of the precursors of humification. An increase in the proportion of aliphatic structures and a decrease in the proportion of aromatic fragments in the composition of preparations of meadow salt marsh soil make it possible to judge the simplification of the structure of humic acid. Soil moisture in combination with salinization significantly reduces the rate of transformation of soil organic matter and leads to an increase in the proportion of non-oxidized aliphatic fragments. The use of NMR spectroscopy in the study of soils has significantly expanded the understanding of its composition and structure, deepened the understanding of the mechanisms of humification and transformation of soils of various genesis.

Keywords: Fluvisols, alluvial soils, Selenga River delta, humic acids.