УДК 631.4

РАЗВИТИЕ УЧЕНИЯ О ГУМУСЕ И ПОЧВЕННОМ ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ: ОТ ТЮРИНА И ВАКСМАНА ДО НАШИХ ДНЕЙ

© 2017 г. А. Л. Иванов 1 , Б. М. Когут 1,* , В. М. Семенов 2 , М. Тюрина Оберландер, Н. Ваксман Шанбахер 3

¹Почвенный институт им. В.В. Докучаева, Россия, 119017, Москва, Пыжевский пер., 7, стр. 2

²Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Россия, 142290 Пущино Московской обл., ул. Институтская, 2 ³Ваксмановский микробиологический фонд, США 19066, Пенсильвания, станция Мерион, Валей роуд, 218

*e-mail: kogutb@mail.ru

125-летию со дня рождения И.В. Тюрина и 130-летию со дня рождения З.А. Ваксмана посвящается

Отмечены особые заслуги З.А. Ваксмана и И.В. Тюрина в становлении теории познания гумуса и органического вещества почв. Представлены малоизвестные страницы из жизни этих выдающихся ученых-экспериментаторов, основоположников двух школ и признанных лидеров в исследовании почвенного органического вещества. Дан сравнительный анализ взглядов И.В. Тюрина и З.А. Ваксмана на происхождение, состав и свойства почвенного органического вещества. Изложены современные концептуальные подходы, способы и методы фракционирования органического вещества почв. Рассмотрены альтернативные точки зрения И.В. Тюрина и З.А. Ваксмана на гуминовые вещества почв. Приведен краткий аналитический обзор литературы по гетерополимерным и супрамолекулярным моделям строения гуминовых веществ почв.

Ключевые слова: органическое вещество почв, гумус, гуминовые вещества **DOI:** 10.19047/0136-1694-2017-90-3-38

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении всей истории своего развития человечество волновал извечный вопрос: "Что связывает живое с неживым?". Может быть, ответ заключается в известном изречении А. Тэера "Гумус есть продукт живого вещества и его источник", которое приводит З.А. Ваксман (1937) в своей известной монографии

"Гумус. Происхождение, химический состав и значение его в природе". По образному выражению С. Вильде (Wilde, 1971) гумус – "... Дух почвы. Один из компонентов почвы, который подобно философскому камню и гомункулусу был тайной для алхимиков и остается таковым до сих пор".

Вся история научного представления о гумусе и почвенном органическом веществе подразделяется на три периода: гуминовый, минеральный и экологический (Manlay et al., 2007) и три доминирующие парадигмы: агрономическую, почвенно-генетическую и экосистемную (Когут, Семенов, 2015). Каждая из парадигм базировалась на революционных для своего времени результатах исследований и осмысления проблем гумуса несколькими поколениями естествоиспытателей с признанными лидерами во главе национальных и международных школ.

В предисловии к русскому изданию своей монографии 3.А. Ваксман (1936) пишет: "Вклад, сделанный русскими исследователями в науку о почве вообще и о гумусе, в частности, имеет такое большое значение и является настолько общепризнанным, что на этом моменте нет необходимости останавливаться. Достаточно указать на труды ряда выдающихся русских почвоведов, химиков и микробиологов, посвященные вопросу о роли гумуса в процессе почвообразования, особенно в случае чернозема. Рупрехт рассматривал образование этого важного типа почвы с чисто ботанической точки зрения, Докучаев — с геологической и географической, а Костычев изучал его в связи с происхождением его органических составных частей. Сибирцев, Коссович и другие русские ученые также много сделали для углубления наших познаний о почве как естественно-историческом теле и о роли гумуса в образовании и изменениях почвы".

Российские (советские) ученые были хорошо осведомлены об исследованиях З.А. Ваксмана. В монографии И.В. Тюрина (1937) "Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии" процитировано 33 работы З.А. Ваксмана. Основные положения З.А. Ваксмана (1936; 1937; 1938) о происхождении, составе и процессах образования гумуса в почве детально рассматривались и экспериментально перепроверялись И.В. Тюриным и его учениками, а также исследователями разных стран. Было обнаружено, что не все гипотезы и выводы З.А. Ваксмана применимы

к результатам фракционирования почвенного органического вещества, составу гумуса в почвах разных климатических зон, структурному строению гуминовых веществ в виде "лигнино-протеинового комплекса". В середине 30-х годов прошлого века Шпрингер (Springer, 1934; 1935), Тюрин (1937) и ряд других ученых указали на необоснованность отрицания З.А. Ваксманом наличия в почве специфических гумусовых веществ, каковыми, в сущности, являются гуминовые вещества. В противоположность З.А. Ваксману утверждалось, что именно содержанием, составом и природой новосинтезированных гуминовых веществ обусловливается своеобразие органической части различных почв. Усилению позиций сторонников синтеза гуминовых веществ в почве *de novo* способствовали успехи химии высокомолекулярных соединений, достигнутые в эти годы.

3.А. Ваксман уже не участвовал в дискуссии, поскольку переориентировался в эти годы на исследование микробных метаболитов. Как следствие, критические высказывания по базовым положениям "негуминовой" теории З.А. Ваксмана остались неопровергнутыми. Со временем представления о гумусе как о почвенном веществе, состоящем на 80-90% из специфических гуминовых веществ, синтезированных при участии экстрацеллюлярных ферментов, стали превалирующими, а "концепция Ваксмана о составе почвенного гумуса и механизме образования гумусовых веществ в значительной мере утратила значение" (Кононова, 1963). Доказанное присутствие грибных меланинов в гумусе показало наличие иных источников ароматических структур в гуминовых веществах (Haider et al., 1975), дало новый повод усомниться в гумусовой концепции Ваксмана, в которой ключевая роль отводилась растительному лигнину. В классических монографиях 80-90-х годов прошлого века по почвенному органическому веществу (Орлов, 1990; Stevenson, 1982; Stevenson, 1994; Tate, 1987) гуминовые вещества однозначно рассматриваются как высокомолекулярные гетерополимеры, образованные путем реакций полимеризации (конденсации) разных предшественников с характерным ароматическим ядром и разветвленной алифатической периферией. Упоминание публикаций З.А. Ваксмана по почвенному гумусу становится номинальным и в англоязычной, и в русскоязычной литературе. Работы И.В. Тюрина по групповому и фракционному составу гумуса признаны классическими в русскоязычном сегменте науки, но для англоговорящих исследователей более известным оставался только его метод определения общего органического углерода в почве при помощи окисления бихроматом калия в сильнокислой среде.

Новые концептуальные, методические, инструментальные аналитические подходы и способы в исследовании почвенного органического вещества выявили много "узких мест" и неточностей в классической теории гумификации. Методами физического, химического и биологического фракционирования обнаружено несоответствие строения и свойств гуминовых веществ, выделяемых щелочной экстракцией, нативному почвенному органическому веществу. На базе супрамолекулярной химии, получившей развитие в конце XX в., стало возможным обосновать преобразование индивидуальных соединений, образующихся при разложении органических материалов, в псевдо-макромолекулярные объединения с характеристиками, приписываемыми гуминовым веществам. Были представлены альтернативные взгляды на состав и пути образования гуминовых веществ, предложены новые мицеллярные, агрегационные и супрамолекулярные модели гуминовых веществ и органоминеральных комплексов (Перминова, 2000; Burdon, 2001; Kleber, Johnson, 2010; Kleber et al., 2007; MacCarthy, 2001; Piccolo, 2001; Piccolo, 2002; Rice, 2001; Rillig, 2004; Sutton, Sposito, 2005; Simpson, 2001; Swift, 2001; von Wandruszka, 1999; Wershaw, 1999). Точно так же, как в свое время предлагалось З.А. Ваксманом, в современной литературе получает распространение такое радикальное суждение, что "...гумус, гумификация и гуминовые вещества должны быть совсем изъяты из употребления, потому что эти классические понятия вытекают из традиционных процедур фракционирования почвенного органического вещества по растворимоcmu" (von Lützow et al., 2007). Ренессанс идей З.А. Ваксмана не означает утраты значимости и забвения других знаний об источниках, агентах, процессах и условиях образования гуминовых веществ и гумуса, базовые представления о которых были сформированы при участии И.В. Тюрина. Можно предположить, что в будущем будут найдены доказательства одновременного присутствия в почвенном органическом веществе как гетерополимерных структур, так и супрамолекулярных ансамблей.

Эта статья — признание особых заслуг З.А. Ваксмана и И.В. Тюрина в становлении теории гумуса и почвенного органического вещества, краткое описание эволюции доминирующих взглядов на ключевые проблемы образования, состава, динамики и деградации гумуса, демонстрация характерных для науки борьбы идей, их сближения и конвергенции, напоминание, что идеи и предвидения, непонятые или недооцененные современниками, нередко становятся самыми востребованными у потомков.

ИСТОРИКО-БИОГРАФИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Два имени, золотыми буквами вписанные в историю мирового почвоведения. Если соблюдать принцип "по алфавиту" и писать их кириллицей, Ваксман будет первым, Тюрин – вторым. При написании латиницей они поменяются местами. Но от перемены мест суть не изменится. Две судьбы – ученых, рожденных в одной стране и потом творивших науку на разных континентах. Шедших параллельно и достигших пика своей научной карьеры в одно и то же время. Случайность? Совпадение? Или закономерность научных поисков? Наверное, все три компонента присутствовали. Плюс талант. После выхода книг, посвященных гумусу в середине 30-х прошлого века (Тюрин, 1937; Waksman, 1936, 1938), научная жизнь каждого потекла по разным руслам, приведя одного из них к Нобелевской премии, а другого – к Золотой медали имени Докучаева (не считая других наград). Две личности. Два характера. По времени рождения они были разделены четырьмя годами (Selman Waksman родился в 1888, Иван Тюрин – в 1892), а в пространстве – двумя тысячами километров (примерно столько от села Новая Прилука в Западной Украине до Мензелинска в Татарстане).

Оба были сыновьями арендаторов, т.е. выросли на земле. Дальнейшие их судьбы определила принадлежность к разным вероисповеданиям (один был иудеем, а другой православным). Желание получить высшее образование и заниматься наукой заставило Ваксмана после гимназии эмигрировать в 1910 г. в Америку. Перед Тюриным такой дилеммы не стояло. В это время он с успехом учился в Самарском среднем сельскохозяйственном училище, которое с отличием закончил двумя годами позднее и поступил в Петровскую Академию. В 1915 г., когда Ваксман закончил колледж со степенью магистра, Тюрину до окончания Академии оставалось

два года. В 1916 г. во время Первой мировой войны Тюрин добровольно сменил студенческий мундир на мундир прапорщика и возобновил занятия лишь в 1918, вернувшись с фронта. В это время З.А. Ваксман завершил работу над докторской диссертацией в Калифорнии и возвратился в свою alma mater, Ратгерский университет в штате Нью-Джерси, в котором спокойно и плодотворно проработал до выхода в отставку в 1958 г. И.В. Тюрину спокойной жизни уготовано не было. В общей сложности семь мест работы (четыре высших учебных заведения и три научно-исследовательских), пять переездов (Казань—Ленинград—Красноярск—Москва—Ленинград—Москва), войны, блокада, эвакуация, "лысенковщина", неизлечимая болезнь первенца-сына. И ушел он из жизни одиннадцатью годами раньше своего заокеанского коллеги, так и не успев, в отличие от З.А. Ваксмана, написать свою автобиографию.

Когда эта статья только была задумана, Марине Тюриной Оберландер посчастливилось разыскать внучку Зельмана Ваксмана, Нэн (в замужестве Шанбахер), которая сейчас является Вице-президентом Ваксмановского микробиологического фонда и возглавляет его правление. Оказалось, что Марина Тюрина Оберландер и Нэн Шанбахер почти ровесницы. В результате личной переписки Марины с Нэн удалось сдвинуть чисто научную оболочку с образа З.А. Ваксмана и увидеть за ней живого человека, многие черты которого схожи с чертами отца Марины Тюриной Оберландер.

Нэн Шанбахер рассказывает: "Когда мне было 11 лет, дедушка с бабушкой взяли меня в поездку по Греции, на острова Родос и Крит, и в Италию. Я знала, что дедушка был "важным" и ему оказывали определенный почет, но какой и почему, я не помню. Я знаю, что во время поездки мы встречались с другими "важными" людьми, но единственной запомнившейся мне персоной была внучка Джакомо Пуччини. Помню прием на открытом воздухе, где дедушка держал меня за руку и по ходу негромко объяснял, что и как.

В детстве я, конечно, не знала, что дедушка был глубоко альтруистичной личностью. Узнала только, когда выросла. Он чувствовал, какие огромные возможности открылись ему по приезде в Соединенные Штаты, и считал своим долгом отплатить этой стране хоть в какой-то мере. Мотивация его работы обусловливалась в первую очередь научными интересами, но он искренне считал, что его труд должен в любом случае служить людям на пользу. Исследуя гумус, он заботился об улучшении плодородия почв, дабы увеличить урожайность; в антибиотиках он искал средство облегчения страданий от болезней. Он щедро пожертвовал половину причитающегося ему дохода от продаж антибиотиков, полученных в его лаборатории, на строительство Ваксмановского института микробиологии в Ратгерском университете в Нью-Джерси и создание небольшого Ваксмановского микробиологического фонда для поддержки микробиологических исследований с помощью скромных, но существенных грантов. Он также убедил несколько иностранных фармацевтических компаний поделиться своими доходами от продаж стрептомицина, первого эффективного лекарства от туберкулеза, и создать аналогичные небольшие фонды в ряде европейских стран и в Японии.

Профессор Ваксман заботился о своих студентах и пестовал их как собственных детей. Он был образцовым учителем. Он приглашал их домой, делал все возможное для их продвижения и помогал в трудоустройстве по окончании работы в своей лаборатории. Большинство из них были ему преданы и сохраняли с ним связи до конца его жизни, а потом продолжали чтить его память. Я счастлива быть хранителем наследия Зельмана Ваксмана. Он был блестящим, трудолюбивым и профессиональным учителем и ученым, истинным филантропом и моим дедушкой".

З.А. Ваксман возглавлял Третью комиссию микробиологии почв с I Международного конгресса по почвоведению в 1927 г. в Вашингтоне до III конгресса – в 1935 г. в Англии. После этого он вышел из нее в знак протеста против предложения Комиссии провести очередной Конгресс по почвоведению в 1940 г. в Германии. Конгресс не состоялся из-за начавшейся Второй мировой войны, а последнее заседание Комиссии состоялось в Нью-Брунсвике (штат Нью-Джерси) в конце августа 1939 г.

З.А. Ваксман приезжал в СССР дважды: в 1924 г. навещал родные места, а в 1946 г. выступал с лекциями. И.В. Тюрин был в США тоже дважды: в 1927 и в 1960 гг., на I и на VII Международных конгрессах почвоведения, будучи членом советской делегации и главой делегации соответственно. Их пути пересеклись один раз, на I Международном конгрессе по почвоведению в США, но об их личном знакомстве сведений нет. Нет сведений и об их возможной встрече во время визита З.А. Ваксмана в СССР в 1946 г. Но, в сущности, какое это имеет



У Почвенного института

значение? Нам осталось их наследие, ценность которого не утратила своей актуальности и по сей день. И это самое главное.

ТЮРИН И ВАКСМАН О ПРОИСХОЖДЕНИИ, СОСТАВЕ И СВОЙСТВАХ ГУМУСА И ПОЧВЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

По И.В. Тюрину (1937) "органическая часть почвы представлена различными формами органического вещества, частью живого – в виде корней растений, тел микроорганизмов и почвенных животных, а большей частью мертвого – в виде остатков организмов и главным образом в виде специфических биокосных гумусовых веществ". А почвенный гумус – "это сложный и динамический комплекс многочисленных и разнообразных по химической природе соединений неразложившихся остатков растений, животных, живой и мертвой микробной биомассы, промежуточные продукты распада сложных органических групп и гуминовые вещества".



В.Н. Сукачев, И.В. Тюрин, А.А. Роде.

3.А. Ваксман предпочитал называть органическую часть почвы гумусом. Согласно Ваксману (1937), "гумус представляет собой сложный агрегат аморфных веществ, окрашенных в коричневый или темный цвет, получившийся путем разложения микроорганизмами растительных и животных остатков при аэробных или анаэробных условиях в почве, компостах, торфяных болотах и водных бассейнах". Известна и такая его формулировка: "гумус представляет собой гетерогенный комплекс, состоящий из ряда соединений растительного, животного и микробного происхождения, продуктов их превращения и разложения". При этом 3.А. Ваксман подчеркивал, что "правильно говорить о гумусе не как об определенном химическом комплексе, но как о некотором состоянии вещества".

С современных позиций отнесение И.В. Тюриным к гумусу биомассы живых организмов "в виде корней растений, тел микроорганизмов и почвенных животных" следует признать ошибочным. Микробная биомасса является значимым источником образования гумуса в почве, но только после отмирания биомассы и

стабилизации продуктов разложения. Также оспоренным оказалось и положение З.А. Ваксмана о повсеместном распространении гумуса в природных средах, в том числе в речных, озерных и морских сточных отложениях. осадках вол. В монографии говорится, (1980)Александровой что следует различать формирование гумуса и образования гуминовых веществ в результате гумификации. Образование гумуса – сугубо почвенный осуществляется процесс при сочетании факторов И почвообразования (климата, рельефа, почвообразующей породы, биоты, времени, антропогенного фактора), тогда как гумификация может протекать в любых объектах окружающей среды, а гуминовые вещества могут присутствовать во многих органических материалах, например, в торфе, угле, сапропеле и т.п.

По более поздним определениям почвенное органическое вещество — это вся совокупность органических соединений и органических материалов растительного, животного и бактериального происхождения, независимо от того, являются ли эти соединения природными или синтетическими (Орлов и др., 1996), а гумус — все органические соединения в почве за исключением неразложившихся растительных и животных тканей, продуктов их неполного разложения и биомассы почвы (Stevenson, 1994).

В рамках современной био-физико-химической концепции, синтезирующей идеи И.В. Тюрина и З.А. Ваксмана с новыми знаниями, под почвенным органическим веществом подразумевается "многокомпонентный, гетерогенный и полифункциональный континуум отдельных частиц и ансамблей биомолекул частично и полностью трансформировавшихся остатков биоты, которые отличаются по размеру, массе, химической структуре, возрасту, питательной ценности и доступности микроорганизмам, имеют разную природу и прочность внутренних и внешних химических связей, характеризуются объемной конфигурацией и пространственной неравномерностью расположения в конгломерате минеральных частиц" (Семенов, Когут, 2015). В свою очередь гумус является "подсистемой почвы, сформированной из органических веществ и соединений растительного, животного и микробного происхождения, прошедших гумификационные и негумификационные стадии стабилизации" (Kogut, Semenov, 2014). Из этих двух определений следует, что почвенное органическое вещество и

гумус не существуют друг без друга, но вместе с тем не идентичны друг другу.

Доказательство участия почвенных микроорганизмов в образовании и разложении гумуса стало одним из выдающихся результатов в исследованиях почвенного органического вещества в начале XX в. "Не отрицая роли чисто химических реакций в образовании и превращениях гумуса, особенно реакций окисления и восстановления, гидролиза и полимеризации, надо признать, что основными агентами в образовании и превращениях гумуса являются микроорганизмы. Прежние химики – со времен появления органической химии и до недавнего времени – не могли понять происхождения и значения гумуса, несмотря на все усилия, именно в силу того, что они не обращали внимания на функции микроорганизмов" (Ваксман, 1937). Исследуя основные направления процессов превращения органических остатков в почве, И.В. Тюрин (1937) отмечал, что "процессы распада сопровождаются противоположными процессами синтеза веществ, составляющих клетки микробов". При этом "образующиеся в результате микробного синтеза вещества отличаются значительно более высоким процентом азота по сравнению с растительными остатками", что объясняет "относительное увеличение содержания азота в почвенном гумусе". Микробная биомасса после отмирания подвергается тем же превращениям, что и исходные органические материалы, а "продукты аутолиза могут вступать в разнообразные химические и физико-химические реакции с другими органическими соединениями и с минеральной частью почвы".

Согласно З.А. Ваксману (1937), "гумус и живые микроорганизмы связаны многочисленными невидимыми нитями, которые надо оценить, чтобы понять происхождение и природу гумуса. Микроорганизмы влияют на круговорот гумуса в природе несколькими путями: 1) они содействуют его образованию из растительных и животных остатков; 2) они вызывают непрестанные превращения гумуса при благоприятных условиях и в конце концов совершенно разлагают или "минерализуют" его; 3) их собственное клеточное вещество является прямым источником гумуса".

Эти положения И.В. Тюрина и З.А. Ваксмана хорошо согласуются с современным представлением о преимущественно микробном происхождении гумуса, в составе которого могут

присутствовать фрагменты растительных остатков и образующиеся при разложении индивидуальные соединения (Schaeffer et al., 2015). Прямые наблюдения с использованием ЯМР-метода показали, что почвенное органическое вещество представлено веществами преимущественно микробного происхождения в виде сохранившихся фрагментов или целых клеток, на долю которых приходилось более 50% экстрагируемого и около 45% неэкстрагируемого органического углерода, а также 80% почвенного азота (Simpson et al., 2007). Углерод, стабилизированный на минеральных фракциях, имел более тесное отношение к органическому веществу микробных процессов, чем к соединениям растительного происхождения (Grandy, Neff, 2008). Рассчитано, что при соотношении живой микробной биомассы к отмершей, равном 40, и содержании углерода микробной биомассы в почве $\sim 2\%$ от C_{opr} , почти 80% почвенного органического вещества состоит из микробных метаболитов и остатков микробной биомассы (Liang et al., 2011). Доказано, что химический состав меланина и гломалина, синтезированного грибами и актиномицетами, подобен составу гуминовых веществ (Coelho et al., 1997; Rillig, 2004; Rillig et al., 2007). В почве идентифицированы соединения грибного (гидрофобины и репелленты) и бактериального (чеплины) происхождения, многие из которых имеют структуры, способствующие их длительному сохранению в почве (Epstein et al., 2008; Rillig et al., 2007).

З.А. Ваксман особое внимание уделял исследованию биологических и химических путей преобразования органического материала в гумус и последующего его разложения, впервые указав на присущие гумусу специфические свойства, которые отличают его от других природных тел и способствуют реализации биологических, физических и химических функций в почве. В настоящее время эти фундаментальные функции гумуса дополнены четвертой — экологической, которые вместе образуют группу почвенно-экологических функций, наряду с агроэкологическими и биосферно-экологическими (Семенов, Когут, 2015). Обсуждая вопросы происхождения гумуса, Ваксман (1937) отмечал: "Исследователи стали осознавать, что вместо того чтобы все внимание обращать на уже образовавшийся гумус, логичнее начать со свежих растительных остатков и следить за ходом их изменения в процессе их превращения в гумус. Такой путь исследования показал,

что гумус является не химическим индивидуумом, но смесью веществ, изменяющихся при различных условиях образования, зависящей от таких факторов, как природа растительности, природа и интенсивность разложения, климатические условия и физико-механические и химические свойства почвы". Какого химического состава органическое вещество поступает в почву с остатками растений и животных, и как химический состав свежего органического материала влияет на его разложение и включение в состав почвенного органического вещества? Какие микроорганизмы и ферменты вовлечены в процессы трансформации свежего и стабилизированного органического вещества? Как сильно и посредством каких механизмов внешние экологические факторы контролируют разложение, минерализацию и гумификацию органических остатков в почве? Эти вопросы продолжают оставаться ключевыми для понимания природы гумуса.

И.В. Тюрин, будучи почвоведом, рассматривал образование почвенного органического вещества и гумуса в единстве с процессами и факторами почвообразования. "Различные почвенные типы и подтипы, распределение которых подчиняется известным законам почвенной географии, весьма закономерно различаются по запасам гумуса, по его количественному составу и, наконец, по формам состояния главных гумусовых веществ. Процессы гумусообразования изменяются как с количественной, так и с качественной стороны географически закономерно, в соответствии с общим ходом почвообразования, и, следовательно, обусловливаются *одними и теми же причинами*" (Тюрин, <u>1937</u>). Использование российскими и советскими учеными географического и профильного подходов позволило установить меридианную, широтную и вертикальную зональность содержания органического вещества в почвах разных климатических поясов и выявить особенности распределения органического вещества по генетическим горизонтам в разных типах почв. Многие из этих работ подробно цитировались З.А. Ваксманом (1937) при описании характера почвообразовательного процесса, состава, свойств и профильного распределения гумуса в лесных, луговых, степных, каштановых почвах, сероземах, солончаках и солонцах. Так же, как И.В. Тюрин, З.А. Ваксман подчеркивал, что "гумус может рассматриваться в качестве особого естественно-исторического тела, связанного почвой или поверхностным слоем земной коры, с развитием растений, корни которых обитают в гумусе, и с большей частью микроорганизмов, находящих в гумусе естественное местообитание".

По существу, работы И.В. Тюрина и З.А. Ваксмана заложили основу современному экосистемному представлению о природе и составе почвенного органического вещества. И.В. Тюрин (1937), говоря о почвенном органическом веществе, отмечал, что "вся эта система динамична по своей природе и в ней непрерывно причем масштаб этих изменений, происходят изменения, очевидно, находится в обратном соотношении с величиной общего запаса гумуса в почве". З.А. Ваксман (1937) указывал, что "гумус не является промежуточным или окончательным продуктом разложения, и никогда не бывает в статическом состоянии". По мнению З.А. Ваксмана, утверждения о гумусе как веществе, обладающем абсолютной сопротивляемостью к разложению, не всегда справедливы. Не следует ожидать быстрого разложения гумуса в тех же условиях, в которых он образовался и накопился, как и судить о разложении гумуса, основываясь на исследовании препаратов гуминовых кислот.

К настоящему времени сложилось понимание, что сохранение почвенного органического вещества обусловлено не какими-то особыми внутренними его свойствами, а тем, что внешние физикохимические, биологические и экологические условия частично или полностью ограничивают скорость разложения органического вещества, обеспечивая тем самым его стабильность (Schmidt et al., 2011). Уровень содержания органического вещества в конкретной почве зависит от комбинаций таких факторов, как размеры чистой продукции экосистемы, качество растительных остатков, гидротермические условия, рельеф местности, минералогический и гранулометрический состав, химические и биологические свойства почвы, хозяйственная деятельность и наличие нарушающих воздействий, инициирующих потери органического углерода. В итоге, в необрабатываемых и обрабатываемых почвах проявляется пространственная, сезонная и многолетняя изменчивость содержания органического вещества с одним из четырех доминирующих трендов: аккумуляционно-насыщающим, перманентно-минимальным, равновесно-сбалансированным и циклически-флуктуационным (Magdoff, Weil, 2004; Семенов, Когут, 2015). Вывод И.В. Тюрина

(1937), что "при известных постоянных условиях в отношении поступления и разложения накопление органического вещества в почвах имеет предел, выше которого накопление невозможно", хорошо согласуется с современными результатами о способности почвы к насыщению органическим углеродом (West, Six, 2007). Эти положения чрезвычайно важны при оценке роли почвы как источника, стока и резервуара парниковых газов и при выборе приемов, способствующих почвенной секвестрации углерода. Гумус является стабильной частью почвенного органического вещества, придавая ему консервативные свойства и целостность.

ПРОГРЕСС ВО ФРАКЦИОНИРОВАНИИ ПОЧВЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Разнообразие химического состава органических материалов, поступающих в почву, и многочисленность путей их разложения, альтерации, превращения и ресинтеза предопределяют большое разнообразие органических соединений в составе почвенного органического вещества. Выделению индивидуальных веществ из гумуса химическими методами было посвящено множество работ. Обобщая таковые, З.А. Ваксман (1937) обосновывает наличие в составе гумуса четырех химических групп веществ: 1) жиры, воска и смолы; 2) углеводы и родственные им вещества (целлюлоза, пентозаны, крахмал и т.п.); 3) протеины и их производные; 4) лигнины и их производные. По его мнению "одни из этих веществ являются определенными химическими индивидуумами, другие же – коллоидными комплексами".

Последователи другого направления считали более правильным выделение не индивидуальных соединений, которые преобразовались комплексов, химических объединились органические соединения предшественников. Схема И.В. Тюрина, которая с небольшими модификациями применяется и в настоящее время, предусматривает разделение гумуса почвы на следующие группы и фракции: 1) вещества, растворимые в спиртобензольной смеси (смолы, воска липиды); неспецифические органические соединения и часть гуминовых веществ (вещества декальцината); 3) свободные гуминовые кислоты и кислоты, связанные с подвижными полуторными оксидами (фракция I); 4) гуминовые кислоты и фульвокислоты,

предположительно связанные с кальцием (фракция II). 5) гуминовые кислоты и фульвокислоты, прочно связанные с минеральной частью почвы (фракция III); 6) гумин – нерастворимый остаток органических веществ почвы.

Однако "гумус обладает определенными физическими, химическими и биологическими свойствами, которые отличают его от других природных тел" (Ваксман, 1937). Поэтому использование только химических процедур фракционирования дает одностороннее представление о состоянии почвенного органического вещества, не раскрывает механизмы физической и биологической защищенности органических компонентов, и не отражает их участия в физико-химических и биологических процессах (Olk, Gregorich, 2006; von Lützow et al., 2007). К настоящему времени предложено большое число способов разделения почвенного органического вещества на пулы и фракции на базе концептуальных подходов, использования физических, химических и биологических методов, а также математического моделирования.

По связанности с минеральной частью почвенное органическое вещество подразделяется на два (некомплексированное и комплексированное) (Christensen, 2001) или три (свежее, физически некомплексированное и стабилизированное) пула (Gregorich et al., 2006). По доступности микроорганизмам и устойчивости к биодеградации почвенное органическое вещество делят на незащищенный и защищенный пулы (Six et al., 2002). Пулы "молодого" и "старого" почвенного органического вещества дают представление о давности формирования и разновременности его обновления (Ларионова и др., 2011). Считается, что почвенное органическое вещество представляет собой континуум разновозрастных, от современных свежих до очень старых материалов, с постоянным и непрерывным обменом углерода между разными пулами (Haile-Mariam et al., 2008).

По изменчивости и чувствительности к природным и антропогенным факторам почвенное органическое вещество подразделяется на лабильный и стабильный пулы, а по времени оборачиваемости – на активный, медленный (промежуточный) и пассивный со временем полного оборота меньше 3–10, 10–100 и свыше 100 лет соответственно (Семенов и др., 2004; Титова, Когут, 1991; von Lützow et al., 2008; Schwendenmann, Pendall, 2008; Wander, 2004). В пределах активного пула возможно выделение легко ($k_1 > 0.1 \text{ сут}^{-1}$), умеренно ($0.1 > k_2 > 0.01 \text{ сут}^{-1}$) и трудно минерализуемых ($k_3 < 0.01 \text{ сут}^{-1}$) фракций (Семенов и др., 2006).

По способности к трансформации и регулированию агротехническими приемами почвенное органическое вещество подразделяется на инертный ("вечный гумус") и трансформируемый пулы (Körschens et al., 1998; Когут, 2003). Считается, что количество инертного углерода эквивалентно минимальному уровню содержания органического углерода, который устанавливается в почве длительного бессменного чистого пара без поступления свежего растительного материала и органических удобрений, но с регулярными агротехническими обработками.

По размеру частиц выделяется дисперсное органическое вещество (Cambardella, Elliott, 1992), органическое вещество фракций песка, пыли и глины (Christensen, 2001). По массе частиц почвенное органическое вещество подразделяется на "легкую" и "тяжелую" фракции, а при гранулоденсиметрическом фракционировании на свободное и окклюдированное органическое вещество (Артемьева, 2010; Травникова, 2012; Шаймухаметов и др., 1984; Gregorich et al., 2006; Sollins et al., 2006; von Lützow et al., 2007).

По растворимости в различных средах (воде, щелочи, кислотах, органических растворителях) — на растворимые (экстрагируемые) и нерастворимые фракции (<u>Hayes, 2006</u>). Самым мобильным в почве является растворенное органическое вещество и (или) растворимое водой, содержащее частицы размером <0.45 мкм в виде простых (аминокислоты, моносахара) и более сложных (аминосахара, фенолы, фульвокислоты и гуминовые кислоты) соединений (<u>Kalbitz et al., 2003</u>; <u>van Hees et al., 2005</u>). Отдельные характеристики состава и динамики некоторой части почвенного органического вещества получают при определении окисляемых (перманганат калия, перекись водорода, гипохлорит натрия, фотоокисление и др.), термолабильных или термоустойчивых фракций.

Разделение почвенного органического вещества по способности растворяться в щелочных и других минеральных растворителях и образовывать осадки при подкислении среды по-прежнему остается одним из распространенных, но вместе с тем и наиболее критикуемым методом (Hayes, 2006; Hayes, Clapp, 2001; MacCarthy, 2001; Olk, Gregorich, 2006). Во-первых, высока вероятность

неконтролируемого автоокисления, денатурации, реполимеризации, реконденсации, солюбилизации, перегруппировки органических соединений и веществ с объединением в одну фракцию компонентов разной природы и структуры. Во-вторых, растворимое в щелочной среде органическое вещество не однородно, имеет трудно распознаваемую структуру, представляя собой конгломерат индивидуальных соединений, разрушенных конденсированных образований и органоминеральных комплексов. В-третьих, использование вместо щелочного раствора "мягких" экстрагентов приводит к неполному извлечению органического вещества и преимущественно наименее сложных компонентов. В-четвертых, остаются сомнения в селективности фракционирования органических компонентов даже одним и тем же экстрагентом, поскольку при последовательном фракционировании извлекаются "новые" фракции. Впятых, практически невозможно отделить негуминовые компоненты, которые тесно связаны с гуминовыми веществами. Следовательно, можно использовать щелочную экстракцию для определения отдельных свойств почвенного органического вещества, но в случае ее применения с целью установления структуры полученных препаратов возникает ряд трудноразрешимых сложностей.

В этой статье не ставилась задача упомянуть всю библиотеку методов, употребляемых в исследованиях почвенного органического вещества, сравнить преимущества и недостатки, как и описать полученные результаты. Но из процитированных выше и других статей (Helfrich et al., 2007; Plante et al., 2011; Rovira et al., 2010; Strosser, 2010; Fang et al., 2010; Stockmann et al., 2013) видно, что со времен З.А. Ваксмана и И.В. Тюрина появилось большое число оригинальных методов, позволяющих исследовать и предсказать разные стороны состава, структуры, свойств почвенного органического вещества, его пространственного расположения среди минеральных частиц. Каждый из методов позволяет раскрыть только некоторые из свойств, присущих почвенному органическому веществу, или один из механизмов стабилизации продуктов разложения в почве. Одним из главных требований к методам фракционирования стало обеспечение наименьших видоизменений в конформации и структуре выделяемых компонентов почвенного органического вещества, и достижение наибольшей релевантности нативному состоянию. Перспективным является сочетание методов физической,

химической и биологической групп фракционирования, как, например, определение растворимых щелочью компонентов органического вещества в физических фракциях почвы или биологической активности физических и химических фракций.

ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА: ГЕТЕРОПОЛИМЕРЫ ИЛИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АНСАМБЛИ?

История науки о гумусе и почвенном органическом веществе — это эволюция альтернативных взглядов на природу, состав, структуру и механизмы формирования гуминовых веществ. Являются ли гуминовые вещества самостоятельным классом химических соединений, образующихся из предшественников, или представляют собой "суперсмесь" разлагающихся органических материалов? Объясняется ли стабильность гумуса только наличием гуминовых веществ? Насколько вообще многообразие свойств и функций почвенного органического вещества связано с присутствием в нем гуминовых веществ? Интересным выглядит заочная полемика между И.В. Тюриным и З.А. Ваксманом по этим вопросам.

И.В. Тюрин (1937) подчеркивал, что "как по способу своего образования, так и по своей природе гуминовые вещества представляют характерные для почв соединения, наличие которых отличает гумус от неизмененного вещества растений, животных и микроорганизмов, поэтому процессы их синтеза вправе выделить в особую категорию процессов гумификации". З.А. Ваксман (1937) указывал: "Органические вещества почвы представляют собой не таинственных соединений, требующих специальных названий как "гуминовые тела", но включают в себя химические комплексы, происходящие или из растительных остатков, или из микроорганизмов". Гуминовые вещества по И.В. Тюрину – это своеобразных процессов физико-химического внеклеточного энзиматического синтеза, значительная часть которых образует комплексы физико-химического и химического характера между собой и с минеральной частью почвы". Согласно 3.А. Ваксману, "простого факта, что часть гумуса растворима в легко может быть окислена некоторыми веществами, едва ли достаточно, чтобы заявлять, что он представляет совершенно новое соединение, которому можно

дать особое название гуминовая кислота. Такой фракции гумуса, возможно, пожалуй, дать название гумифицированная, а остающейся нерастворимой – негумифицированная". И.В. Тюрин отмечал: "Под гуминовой кислотой следует подразумевать целую группу высокомолекулярных соединений, имеющих несколько различный состав, но обладающих рядом общих свойств и известным общим типом строения". По З.А. Ваксману "химия различных гуминовых кислот в значительной степени зависит от метода, примененного для их разделения, в особенности от природы и концентрации щелочи и кислоты, от температуры экстрагирования и осаждения, и от длительности обработки. Было бы правильно целиком отбросить всю номенклатуру гуминовых кислот. Эти названия обозначают не определенные химические соединения, но просто препараты, полученные особыми способами". И.В. Тюрин считал: "наиболее характерной по закономерному изменению относительного содержания в гумусе и абсолютного количества в почве является группа гуминовых кислот. Гуминовая кислота составляет от 10 до 40% от общего содержания гумуса, следовательно, от 20 до 50% от гуминовых веществ, причем максимальные цифры соответствуют черноземам, а минимальные – подзолистым почвам". По мнению З.А. Ваксмана, "пока точная химическая природа этих кислот окончательно не установлена, пока их роль в гумусе не выяснена, едва ли правильно строить систему классификации химических свойств различных типов гумуса, основываясь именно на этих препаратах. Система, основанная на простом изолировании немногих веществ путем произвольных химических реакций, не даст истинной картины природы гумуса, его происхождения и его динамического состояния в почве".

Основные принципы состава и структуры гуминовых веществ, их роли в образовании гумуса, которых придерживался И.В. Тюрин, доминировали на протяжении всей второй половины ХХ в. По Д.С. Орлову и др. (1996) гуминовые вещества — это "совокупность веществ, образующихся в процессе разложения и трансформации растительных и животных остатков, не имеющих аналогов в живых организмах и отличающихся темной окраской, полидисперсностью, высокими молекулярными массами и высокой биотермодинамической устойчивостью". Широкое

распространение получило определение гуминовых веществ как темноокрашенных, высокомолекулярных, специфических, стабильных, обогащенных гетероциклическим азотом, темноокрашенных гетерополимеров с ароматической центральной или распределенной ядерной частью и совокупностью алифатических компонентов, образующих периферическую часть, растворимых в кислоты), (гуминовые шелочах и В (фульвокислоты) нерастворимых (неэкстрагируемых) И компонентов (гумин) гумуса (Семенов и др., 2013). Установлено, что гуминовым веществам присущи полидисперсность, гетерогенность, биофильность, полифункциональность, конформация, реактивность, амфифильность, набухание, регенерация, эмерджентность, поглотительная и комплексообразующая способность, специфическая окраска. Они демонстрируют свойства полиэлектролита, аморфны и способны подвергаться стеклованию.

Однако традиционные представления о гуминовых веществах стали противоречить результатам исследований нативного органического вещества в природных средах с помощью новых инструментальных методов (Семенов и др., 2013; Burdon, 2001; Kelleher, Simpson, 2006; Kleber, Johnson, 2010; Lehmann, Kleber, 2015; Piccolo, 2001; Piccolo, 2002; Schaeffer et al., 2015; Simpson, 2002; Simpson et al., 2002; Sutton, Sposito, 2005). Молекулярная масса гуминовых веществ оказалась не больше, чем у известных растительных и микробных биополимеров. Не получено никаких строгих доказательств, что реакции полимеризации и поликонденсации катализируются экзоферментами почвенных микроорганизмов. В гуминовых веществах не обнаружено новых или специфических структурных групп, каковых не было бы в молекулах предшественников. Доля азота гетероциклов в гуминовых веществах в действительности ниже, чем считалось ранее, а амидного азота – существенно выше. Ядерное расположение ароматических структур в гуминовых веществах может быть результатом присутствия микрочастиц "черного углерода" или развития гидрофобных взаимодействий с ориентацией гидрофильных групп в направлении водной фазы и кластеризацией гидрофобных, преимущественно ароматических групп, в центре гуминовой фазы. Постулируемая стабильность гуминовых веществ не столько приобретенное их свойство, сколько результат исходной прочности биомолекул, входящих в

состав, окклюдирования самих гуминовых веществ или несоответствия набора продуцируемых микроорганизмами ферментов всей совокупности гуминовых новообразований, каждое из которых уникально по компоновке индивидуальных соединений. В почвенном органическом веществе идентифицированы ранее не известные вещества (например, гломалин, гидрофобины) с характеристиками, сходными гуминовым веществам.

В предложенной супрамолекулярной модели гуминовые вещества являются супрамолекулярными агрегатами (ансамблями), формирующимися самопроизвольной сборкой из разного количества индивидуальных мономеров сравнительно низкой молекулярной массы растительного и микробного происхождения (Piccolo, 2001; Piccolo, 2002; von Wandruszka, 1999; Wershaw, 1999; Wershaw, 2004). Упорядоченность и объемная форма гуминовых объединений обеспечивается невалентными взаимодействиями (ароматические π - π и гидрофобные взаимодействия, силы Ван-дер-Ваальса, электростатические и водородные связи). Допускается, что в природных объектах гуминовые вещества находятся одновременно в виде макромолекулярных полимеров и супрамолекулярно организованных мономеров. Макромолекулярные полимеры гуминовых веществ обладают некоторыми свойствами супраструктур или объединяются в агрегаты, а между мономерами супрамолекул возможно образование ковалентных связей (Albers et al., 2008; Baigorri et al., 2007; Pédrot et al., 2010). Таким образом, гуминовые вещества представляют собой биогенный, химически активный и устойчивый в природе гетерогенный континуум биомолекул, образующих полимерно-супрамолекулярные ансамбли посредством случайных химических преобразований и невалентных взаимодействий разнообразных молекул-предшественников.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Двадцатый век был исключительно продуктивным в истории научного познания гумуса и почвенного органического вещества, открыв плеяду талантливых исследователей и дав множество новых открытий. Неоценимый вклад в сокровищницу фундаментального почвоведения внесли З.А. Ваксман и И.В. Тюрин, задавшие два направления в исследовании природы почвенного органического вещества. На "плечах гигантов" стало

возможным увидеть и понять новые, ранее неизвестные явления в формировании гумуса. Но особенностью исследований почвенного органического вещества является "наличие многочисленных противоречий взглядах. 60 заставляющих неоднократно возвращаться пересмотру даже основных положений, К касающихся самого факта существования гумусовых веществ, их природы, путей образования" (Кононова, 1963). Тайна гумуса остается по-прежнему не раскрытой, а его исследование продолжает быть актуальным.

Текущее столетие — это проблемы глобальных изменений природной среды и климата, дефицита продовольствия и энергии, сохранения биоразнообразия и устойчивости экосистем, дефорестизации и деградации почв. В этом же ряду стоит проблема превышения "углеродного бюджета человечества", тесно связанная с дегумусированием почв и разбалансированием биогеохимических циклов углерода и азота. Научное объяснение причин этих проблем и выработка стратегии смягчения последствий их проявления — одна из ключевых задач современного почвоведения и исследований органического вещества почвы.

В число приоритетных и требующих ответа в форме развития широких междисциплинарных исследований входит целый ряд вопросов к научному сообществу. Что является драйверами образования гуминовых веществ, если они реальны в природных средах? Можно ли адаптировать известные свойства гуминовых веществ и гумуса, установленные классическим способом щелочной экстракции, к характеристикам нативного почвенного органического вещества? Каков будет отклик почвенного органического вещества на глобальные изменения природной среды и климата? В какой мере увеличение и убыль запасов органического углерода в почве, сопутствующие соответственно его секвестрации и дегумусированию, отражаются на качестве почвенного органического вещества – соотношению биологических, физических и химических фракций? Имеются ли какие-либо взаимосвязи между органическим веществом и молекулярно-генетическим составом почвы и можно ли по видовому разнообразию микроорганизмов судить о функциональном статусе почвенного органического вещества? Эти и другие направления исследований позволят выявить и объяснить причинно-следственные отношения между живыми и неживыми органическими компонентами в почве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 288 с.
- 2. *Артемьева З.С.* Органическое вещество и гранулометрическая система почвы. М.: ГЕОС, 2010. 240 с.
- 3. *Ваксман С.А.* Гумус. Происхождение, химический состав и значение его в природе. М.: Огиз-Сельхозгиз, 1937. 471 с.
- 4. *Когут Б.М.* <u>Принципы и методы оценки содержания трансформируемого органического вещества в пахотных почвах</u> // Почвоведение. 2003. № 3. С. 308–316.
- 5. *Когут Б.М.*, *Семенов В.М.* <u>Эволюция доминирующих парадигм в учении о гумусе и почвенном органическом веществе</u> // Агрохимия. 2015. № 12. С. 3–19.
- 6. Кононова М.М. Органическое вещество почвы. Его природа, свойства и методы изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 314 с.
- 7. Ларионова А.А., Золотарева Б.Н., Евдокимов И.В., Быховец С.С., Кузяков Я.В., Бюггер Ф. Идентификация лабильного и устойчивого пулов органического вещества в агросерой почве // Почвоведение. 2011. № 6. С. 685–698.
- 8. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
- 9. *Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И.* Органическое вещество почв Российской Федерации. М.: Наука, 1996. 256 с.
- 10. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Автореф. дис. . . . докт. хим. н. М., 2000. 50 с.
- 11. Семенов В.М., Иванникова Л.А., Кузнецова Т.В., Семенова Н.А. <u>Роль</u> растительной биомассы в формировании активного пула органического вещества почвы // Почвоведение. 2004. № 11. С. 1350–1359.
- 12. Семенов В.М., Когут Б.М. <u>Почвенное органическое вещество</u>. М.: ГЕОС, 2015. 233 с.
- 13. Семенов В.М., Кравченко И.К., Иванникова Л.А., Кузнецова Т.В., Семенова Н.А., Гисперт М., Пардини Дж. Экспериментальное определение активного органического вещества почвы природных и сельскохозяйственных экосистем // Почвоведение. 2006. № 3. С. 282–292. 10.7868/S0032180X13040114
- 14. Семенов В.М., Тулина А.С., Семенова Н.А., Иванникова Л.А. <u>Гумификационные и негумификационные пути стабилизации органического вещества в почве (обзор)</u> // Почвоведение. 2013. № 4. С. 393–407.

- 15. Титова Н.А., Когут Б.М. Трансформация органического вещества при сельскохозяйственном использовании почв // Итоги науки и техники (серия почвоведение и агрохимия). Т. 8. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1991. 156 с.
- 16. *Травникова Л.С.* Органоминеральные взаимодействия: роль в процессах формирования почв, их плодородия и устойчивости к деградации. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2012. 296 с.
- 17. *Шаймухаметов М.Ш., Титова Н.А., Травникова Л.С., Лабенец Е.М.* Применение физических методов фракционирования для характеристики органического вещества почв // Почвоведение. 1984. № 10. С. 131–141.
- 18. *Тюрин И.В.* Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии. Учение о почвенном гумусе. М.–Л.: Сельхозгиз, 1937, 287 с. 19. *Albers C.N., Banta G.T., Jacobsen O.S., Hansen P.E.* Characterization and structural modelling of humic substances in field soil displaying significant differences from previously proposed structures // Eur. J. Soil Sci. 2008. V. 59. P. 693–705.
- 20. *Baigorri R., Fuentes M., Gonzalez-Gaitano G., Garcia-Mina J.M.* Analysis of molecular aggregation in humic substances in solution // Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2007. V. 302. P. 301–306.
- 21. *Burdon J.* Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? // Soil Science. 2001. V. 166(11). P. 752–769.
- 22. *Cambardella C.A.*, *Elliott E.T.* Particulate soil organic matter across a grassland cultivation sequence // Soil Sci. Soc. Am. J. 1992. V. 56. P. 777–783.
- 23. *Christensen B.T.* Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover // Eur. J. Soil Sci. 2001. V. 52. P. 345–353. 24. *Coelho R.R.R.*, *Sacramento D.R.*, *Linhares L.F.* Amino sugars in fungal melanins and soil humic acids // European J. Soil Sci. 1997. V. 48. P. 425–429.
- 25. *Epstein E.A.*, *Chapman M.R.* Polymerizing the fibre between bacteria and host cells: the biogenesis of functional amyloid fibres // Cellular Microbiology. 2008. V. 10. P. 1413–1420.
- 26. Fang X., Chua T., Schmidt-Rohr K., Thompson M.L. Quantitative ¹³C NMR of whole and fractionated Iowa Mollisols for assessment of organic matter composition // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2010. V. 74 (2). P. 584–598.
- 27. *Grandy A.S.*, *Neff J.C.* Molecular C dynamics downstream: The biochemical decomposition sequence and its impact on soil organic matter structure and function // Sci. Total Environ. 2008. V. 404. P. 297–307.
- 28. *Gregorich E.G.*, *Beare M.H.*, *McKim U.F.*, *Skjemstad J.O*. Chemical and Biological Characteristics of Physically Uncomplexed Organic Matter // Soil Sci. Soc. Am. J. 2006. V. 70. P. 975–985.
- 29. *Haider K., Martin J. P., Filip Z.* Humus biochemistry. In: E. A. Paul and A. D. McLaren (ed.), Biochemistry. V. 4. Marcel Dekker Inc., New York. 1975. p. 218–227.

- 30. *Haile-Mariam S., Collins H.P., Wright S., Paul E.A.* Fractionation and Long-Term Laboratory Incubation to Measure Soil Organic Matter Dynamics // Soil Sci. Soc. Am. J. 2008. V. 72. P. 370–378.
- 31. *Hayes M.H.B.* Solvent systems for the isolation of organic components from soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 2006. V. 70. P. 986–994.
- 32. *Hayes M.H.B.*, *Clapp C.E.* Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences // Soil Sci. 2001. P. 166. P. 723–737.
- 33. *Helfrich M., Flessa H., Mikutta R., Dreves A., Ludwig B.* Comparison of chemical fractionation methods for isolating stable soil organic carbon pools // Eur. J. Soil Sci. 2007. V. 58. P. 1316–1329.
- 34. *Kalbitz K.*, *Schmerwitz J.*, *Schwesig D.*, *Matzner E.* Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties // Geoderma. 2003. V. 113. No. 3–4. P. 273–291.
- 35. *Kelleher B.P.*, *Simpson A.J.* Humic substances in soils: are they really chemically distinct? // Environmental science and technology. 2006. V. 40. P. 4605–4611. 36. *Kleber M.*, *Johnson M.G.* Advances in understanding the molecular structure of soil organic matter: Implications for interactions in the environment // Advances in Agronomy. 2010. V. 106. P. 77–142.
- 37. *Kleber M., Sollins P., Sutton R.* A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces // Biogeochemistry. 2007. V. 85. P. 9–24.
- 38. *Kogut B.M.*, *Semenov V.M.* Theoretical concepts about organic matter, humus, humic substances in soils and their adequate experimental determination // Biogenic-abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems. V Intern. Symp. Saint Petersburg: VVM Publishing Lld., 2014. P. 105–106.
- 39. *Körschens M., Weigel A., Schulz E.* Turnover of soil organic matter (SOM) and long-term balances tools for evaluating sustainable productivity of soils // Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde. 1998. V. 161. P. 409–424.
- 40. *Lehmann J., Kleber M.* The contentious nature of soil organic matter // Nature. 2015. V. 528. P. 60–68.
- 41. *Liang C., Cheng G., Wixon D.L., Balser T.C.* An absorbing Markov Chain approach to understanding the microbial role in soil carbon stabilization // Biogeochemistry. 2011. V. 106. P. 303–309.
- 42. *MacCarthy P*. The principles of humic substances // Soil Science. 2001. V. 166 (11). P. 738–751.
- 43. *Magdoff F.*, *Weil R.R.* Soil organic matter management strategies // Soil organic matter in sustainable agriculture / Eds. Magdoff F., Weil R.R. Boca Raton etc: CRC Press, 2004. P. 45–65.
- 44. *Manlay R.J., Feller C., Swift M.J.* Historical evolution of soil organic matter concepts and their relationships with the fertility and sustainability of cropping systems // Agriculture, Ecosystems and Environment. 2007. V. 119. P. 217–233.

- 45. *Motavalli P.P.*, *Palm C.A.*, *Parton W.J.*, *Elliott E.T.*, *Frey S.D.* Comparison of laboratory and modeling simulation methods for estimating soil carbon pools in tropical forest soils // Soil Biol. Biochem. 1994. V. 26. P. 935–944.
- 46. *Olk D.C.*, *Gregorich E.G.* Overview of the symposium proceedings. Meaningful pools in determining soil carbon and nitrogen dynamics. // Soil Sci. Soc. Am. J. 2006. V. 70. P. 967–974.
- 47. *Pédrot M., Dia A., Davranche M.* Dynamic structure of humic substances: Rare earth elements as a fingerprint // J. Colloid Interface Sci. 2010. V. 345. P. 206–213.
- 48. *Piccolo A*. The supramolecular structure of humic substances // Soil Science. 2001. V. 166(11). P. 810–832.
- 49. *Piccolo A*. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science // Adv. Agronomy. 2002. V. 75. P. 57–134.
- 50. *Plante A.F., Fernández, J.M. Haddix M.L., Steinweg J.M., Conant R.T.* Biological, chemical and thermal indices of soil organic matter stability in four grassland soils // Soil Biol. Biochem. 2011. V. 43. P. 1051–1058.
- 51. Rice J.A. Humin // Soil Science. 2001. V. 166(11). P. 848–857.
- 52. *Rillig M.C.* Arbuscular mycorrhizae, glomalin and soil quality // Canadian J. Soil Sci. 2004. V. 84. P. 355–363.
- 53. *Rillig M.C.*, *Caldwell B.A.*, *Wosten H.A.B.*, *Sollins P.* Role of proteins in soil carbon and nitrogen storage: controls on persistence // Biogeochemistry. 2007. V. 85. P. 25–44.
- 54. *Rovira P., Jorba M., Romanyà J.* Active and passive organic matter fractions in Mediterranean forest soils // Biol. Fertil. Soils. 2010. V. 46. P. 355–369.
- 55. Schaeffer A., Nannipieri P., Kästner M., Schmidt B., Botterweck J. From humic substances to soil organic matter microbial contributions. In honour of Konrad Haider and James P. Martin for their outstanding research contribution to soil science // J. Soils Sediments. 2015. V. 15 (9). P. 1865–1881.
- 56. Schwendenmann L., Pendall E. Response of soil organic matter dynamics to conversion from tropical forest to grassland as determined by long-term incubation // Biol. Fertil. Soils. 2008. V. 44. P. 1053–1062.
- 57. Schmidt M.W.I., Torn M.S., Abiven S., Dittmar T., Guggenberger G., Janssens I.A., Kleber M., Kögel-Knabner I., Lehmann J., Manning D.A.C, Nannipieri P., Rasse D.P., Weiner S., Trumbore S.E. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property // Nature. 2011. V. 478. P. 49–56.
- 58. *Simpson A.* Multidimensional solution state NMR of humic substances: a practical guide and review // Soil Science. 2001. V. 166 (11). P. 795–809.
- 59. Simpson A.J. Determining the molecular weight, aggregation, structures and interactions of natural organic matter using diffusion ordered spectroscopy // Magnetic Resonance in Chemistry. 2002. V. 40. P. S72–S82.

- 60. Simpson A.J., Kingery W.L., Hayes M.H.B. et al. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment // Naturwissenschaften, 2002. V. 89. P. 84–88.
- 61. Simpson A.J., Simpson M.J., Smith E., Kelleher B.P. Microbially derived inputs to soil organic matter: Are current estimates too low? // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41. P. 8070–8076.
- 62. Six J., Conant R.T., Paul E.A., Paustian K. Stabilization mechanisms of soil organic matter: implications for C-saturation of soils // Plant and Soil. 2002. V. 241. P. 155–176.
- 63. Sollins P., Swanston C., Kleber M., Filley T., Kramer M., Crow S., Caldwell B.A., Lajtha K., Bowden R. Organic C and N stabilization in a forest soil: Evidence from sequential density fractionation // Soil Biol. Biochem. 2006. V. 38. P. 3313–3324.
- 64. *Springer U.* "Der Platz der Huminsäure in der Chemie des Humus". Eine Erwiderung // J. Plant Nutrition Soil Sci. (Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde). 1935, Bd 37, H. 3–4. S. 202–204.
- 65. *Springer U.* Ist der Begriff "Huminsäure" heute noch berechtigt? // Journal of Plant Nutrition and Soil Science (Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde), 1934, Bd. 35, H. 5–6. S. 334–343.
- 66. Stevenson F.J. Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions. John Wiley and Sons, N.Y., 1982. 443 p.
- 67. *Stevenson F.J.* Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions. N.Y: John Wiley and Sons, 1994. 496 p.
- 68. Stockmann U., Adams M.A., Crawford, J.W. Field D.J., Henakaarchchi N., Jenkins M., Minasny B., McBratney A.B., de Courcelles V.R., Singh K., Wheeler I., Abbott L., Angers D.A., Baldock J., Bird M., Brookes P.C., Chenu C., Jastrow J.D., Lal R., Lehmann J., O'Donnell A.G., Parton W.J., Whitehead D., Zimmermann M. The knowns, known unknowns and unknowns of sequestration of soil organic carbon // Agriculture, Ecosystems and Environment. 2013. V. 164. P. 80–99.
- 69. *Strosser E.* Methods for determination of labile soil organic matter: An overview // Journal of Agrobiology. 2010. V. 27(2). P. 49–60.
- 70. *Sutton R., Sposito G.* Molecular structure in soil humic substances: the new view // Environmental Science and Technol. 2005. V. 39. P. 9009–9015.
- 71. Swift R.S. Sequestration of carbon by soil // Soil Science. 2001. V. 166. P. 858–871.
- 72. *Tate R.L.III.* Soil organic matter: Biological and ecological effects. N.Y.: John Wiley and Sons, 1987. 291 p.
- 73. van Hees P.A.W., Jones D.L., Finlay R., Godbold D.L., Lundström U.S. The carbon we do not see the impact of low molecular weight compounds on carbon dynamics and respiration in forest soils: a review // Soil Biol. Biochem. 2005. V. 37. P. 1–13.

- 74. von Lützow M., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Flessa H., Guggenberger G., Matzner E., Marschner B. SOM fractionation methods: Relevance to functional pools and to stabilization mechanisms // Soil Biol. Biochem. 2007. V. 39. P. 2183–2207.
- 75. von Lützow M., Kögel-Knabner I., Ludwig B., Matzner E., Flessa H., Ekschmitt K., Guggenberger G., Marschner B., Kalbitz K. Stabilization mechanisms of organic matter in four temperate soils: Development and application of a conceptual model // J. Plant Nutrition and Soil Sci. 2008. V. 171. P. 111–124.
- 76. *von Wandruszka R*. The micellar model of humic acid: evidence from pyrene fluorescence measurements // Soil Sci. 1998. V. 163. P. 921–930.
- 77. *Waksman S.A.* Humus: origin, chemical composition, and importance in nature. Baltimore, The Williams & Wilkins Company, 1936. 494 p.
- 78. *Waksman S.A.* Humus: origin, chemical composition, and importance in nature. Baltimore: The Williams & Wilkins company, 1938. 526 p.
- 79. *Wander M*. Soil Organic Matter Fractions and Their Relevance to Soil Function // Soil organic matter in sustainable agriculture. Eds. F. Magdoff, R.R. Weil. Boca Raton etc: CRC Press, 2004. P. 67–102.
- 80. *Wershaw R.L.* Molecular aggregation of humic substances // Soil Sci. 1999. V. 164. P. 803–813.
- 81. Wershaw R.L. Evaluation of conceptual models of natural organic matter (humus) from a consideration of the chemical and biochemical processes of humifi cation // Scientific Investigations Report 2004-5121. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 2004. 44 p.
- 82. *West T.O.*, *Six J.* Considering the influence of sequestration duration and carbon saturation on estimates of soil carbon capacity // Climatic Change. 2007. V. 80. P. 25–41.
- 83. *Wilde S.A.* Forest humus: its classification on a genetic basis // Soil Science. 1971. V. 111. P. 1–12.

THE DEVELOPMENT OF THEORY ON HUMUS AND SOIL ORGANIC MATTER: FROM TURIN AND WAKSMAN TO PRESENT DAYS

A. L. Ivanov¹, B. M. Kogut¹, V. M. Semenov², M. Turina Oberlander, N. Waksman Schanbacher³

¹V.V. Dokuchaev Soil Science Institute, per. Pyzhevskii 7, Moscow, 119017 Russia

²Institute of Physicochemical and Biological Problems in Soil Science, RAS, Institutskaya st., 2, Pushchino, Moscow region, 142290, Russia ³Waksman Foundation for Microbiology, 218 Valley Road, Merion Station, PA 19066, USA The special merits of Z.A. Waksman and I.V. Turin are marked in the development of soil humus and organic matter theory. Little-known pages ex vivo of these outstanding experimentalist scientists, founders of two schools and acknowledged leaders in the investigation of the soil organic matter, are presented in the article. A comparative analysis of theories by I.V. Turin and Z.A. Waksman on the origins, composition and properties of the soil organic matter is given. Actual conceptions, ways and methods of the organic matter fractioning are described in the work. The alternative points of view on the humine matters of soils by I. V. Turin and Z. A. Waksman are considered. A brief review on the heteropolymeric and supramolecular models of soil humic matter composition is presented.

Keywords: soil organic matter, humus, humus matter

REFERENCES

- 1. Alexandrova L.N. *Organic matter of the soil and the processes of its transformation*. Leningrad, Nauka publ., 1980, 288 p. (in Russian)
- 2. Artemyeva Z.S. *Organic matter and granulometric system of soil*. Moscow: GEOS publ, 2010, 240 p. (in Russian)
- 3. Vaksman S.A. *Humus. Origin, chemical composition and its significance in nature.* Moscow: Ogiz-Sel'khozhiz, 1937, 471 p. (in Russian)
- 4. Kogut B.M. Principles and methods for assessing the content of the transformed organic matter in arable soils, *Pochvovedenie*, 2003, No. 3, pp. 308-316.
- 5. Kogut B.M, Semenov V.M. Evolution of dominant paradigms in the study of humus and soil organic matter, *Agrokhimiya*, 2015, № 12, pp. 3-19. (in Russian)
- 6. Kononova M.M. *Organic matter of the soil. Its nature, properties and methods of study*. Moscow: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1963. 314 p. (in Russian)
- 7. Larionova A.A., Zolotareva B.N., Evdokimov I.V., Bykhovets S.S., Kuzyakov Ya.V., Bugger F. Identification of labile and stable pools of organic matter in agroser soil, *Pochvovedenie*, 2011, No. 6, pp. 685-698.
- 8. Orlov D.S. *Humus acids of soils and general theory of humification*. Moscow: Publ. Mosk. University, 1990, 325 p. (in Russian)
- 9. Orlov D.S., Biryukova O.N., Sukhanova N.I. *Organic matter of soils of the Russian Federation*. Moscow: Nauka Publ., 1996, 256 p.
- 10. Perminova I.V. Analysis, classification and prognosis of the properties of humic acids: Author's abstract. dis. ... Doct. chem. n. M., 2000, 50 p. (in Russian)
- 11. Semenov V.M., Ivannikova L.A., Kuznetsova T.V., Semenova N.A. The Role of Plant Biomass in the Formation of the Active Pool of Soil Organic Matter, *Eurasian Soil Science*, 2004, No. 11. p. 1196–1205.

- 12. Semenov V.M., Kogut B.M. *Soil organic matter*, Moscow: GEOS Publ., 2015, 233 p. (in Russian)
- 13. Semenov V.M., Kravchenko I.K., Ivannikova L.A., Kuznetsova T.V., Semenova N.A., Gispert M., Pardini J. Experimental determination of active organic matter in soil of natural and agricultural ecosystems, *Eurasian Soil Science*, 2006, No. 3. P. 282-292. doi: 10.7868/S0032180X13040114
- 14. Semenov V.M., Tulina A.S., Semenova N.A., Ivannikova L.A. Humification and Nonhumification Pathways of the Organic Matter Stabilization in Soil: A Review, *Eurasian Soil Science*, 2013, V. 46, No. 4, pp. 355-368. doi: 10.1134/S106422931304011X
- 15. Titova N.A., Kogut B.M. Transformation of organic matter in agricultural use of soils, *Itogi Nauki i Tekhniki* (Series of Soil Science and Agrochemistry), V. 8, Moscow, Publishing house VINITI, 1991, 156 p. (in Russian)
- 16. Travnikova L.S. *Organomineral interactions: a role in the processes of soil formation, their fertility and resistance to degradation*. Moscow, Soil. Institute of. V.V. Dokuchaeva Publ., 2012, 296 p. (in Russian)
- 17. Shaimukhametov M.Sh., Titova NA, Travnikova LS, Labenets E.M. Application of physical methods of fractionation for the characteristic of organic matter of soils, *Pochvovedenie*, 1984, No. 10, pp. 131-141. (in Russian)
- 18. Tyurin I.V. Organic matter of soils and its role in soil formation and fertility. The doctrine of soil humus. Moscow-Leningrad, Sel'khozhiz Publ., 1937, 287 p. (in Russian).
- 19. Albers C.N., Banta G.T., Jacobsen O.S., Hansen P.E. Characterization and structural modelling of humic substances in field soil displaying significant differences from previously proposed structures, *Eur. J. Soil Sci.* 2008. V. 59. P. 693–705.
- 20. Baigorri R., Fuentes M., Gonzalez-Gaitano G., Garcia-Mina J.M. Analysis of molecular aggregation in humic substances in solution, *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, V. 302, pp. 301–306.
- 21. Burdon J. Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? *Soil Science*, 2001, V. 166(11), pp. 752–769.
- 22. Cambardella C.A., Elliott E.T. Particulate soil organic matter across a grassland cultivation sequence, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1992, V. 56, pp. 777–783.
- 23. Christensen B.T. Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover, *Eur. J. Soil Sci.* 2001, V. 52, pp. 345–353.
- 24. Coelho R.R.R., Sacramento D.R., Linhares L.F. Amino sugars in fungal melanins and soil humic acids, *European J. Soil Sci.* 1997, V. 48, pp. 425–429. 25. Epstein E.A., Chapman M.R. Polymerizing the fibre between bacteria and host cells: the biogenesis of functional amyloid fibres, *Cellular Microbiology*. 2008, V. 10, pp. 1413–1420.

- 26. Fang X., Chua T., Schmidt-Rohr K., Thompson M.L. Quantitative 13C NMR of whole and fractionated Iowa Mollisols for assessment of organic matter composition, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2010, V. 74 (2), pp. 584–598.
- 27. Grandy A.S., Neff J.C. Molecular C dynamics downstream: The biochemical decomposition sequence and its impact on soil organic matter structure and function, *Sci. Total Environ.* 2008, V. 404, pp. 297–307.
- 28. Gregorich E.G., Beare M.H., McKim U.F., Skjemstad J.O. Chemical and Biological Characteristics of Physically Uncomplexed Organic Matter, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2006, V. 70, pp. 975–985.
- 29. Haider K., Martin J. P., Filip Z. Humus biochemistry. In: E. A. Paul and A. D. McLaren (ed.), *Biochemistry*, V. 4. Marcel Dekker Inc., New York, 1975, pp. 218–227.
- 30. Haile-Mariam S., Collins H. P., Wright S., Paul E. A. Fractionation and Long-Term Laboratory Incubation to Measure Soil Organic Matter Dynamics, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2008, V. 72, pp. 370–378.
- 31. Hayes M.H.B. Solvent systems for the isolation of organic components from soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2006, V. 70, pp. 986–994.
- 32. Hayes M.H.B., Clapp C.E. Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences, *Soil Sci.* 2001, pp. 166, pp. 723–737.
- 33. Helfrich M., Flessa H., Mikutta R., Dreves A., Ludwig B Comparison of chemical fractionation methods for isolating stable soil organic carbon pools, *Eur. J. Soil Sci.* 2007, V. 58, pp. 1316–1329.
- 34. Kalbitz K., Schmerwitz J., Schwesig D., Matzner E. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties, *Geoderma*. 2003, V. 113, No. 3–4, pp. 273–291.
- 35. Kelleher B.P., Simpson A.J. Humic substances in soils: are they really chemically distinct? *Environ. Sci. Technol.* 2006, V. 40, pp. 4605–4611.
- 36. Kleber M., Johnson M.G. Advances in understanding the molecular structure of soil organic matter: Implications for interactions in the environment, *Adv. Agronomy.* 2010, V. 106, pp. 77–142.
- 37. Kleber M., Sollins P., Sutton R. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces, *Biogeochemistry*. 2007, V. 85, pp. 9–24.
- 38. Kogut B.M., Semenov V.M. Theoretical concepts about organic matter, humus, humic substances in soils and their adequate experimental determination, *Biogenic-abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems*. V Intern. Symp. Saint Petersburg: VVM Publishing Lld., 2014, pp. 105–106.
- 39. Körschens M., Weigel A., Schulz E. Turnover of soil organic matter (SOM) and long-term balances tools for evaluating sustainable productivity of soils, *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*. 1998, V. 161, pp. 409–424.

- 40. Lehmann J., Kleber M. The contentious nature of soil organic matter, *Nature*, 2015, V. 528, pp. 60–68.
- 41. Liang C., Cheng G., Wixon D.L., Balser T.C. An absorbing Markov Chain approach to understanding the microbial role in soil carbon stabilization, *Biogeochemistry*, 2011, V. 106, pp. 303–309.
- 42. MacCarthy P. The principles of humic substances, *Soil Science*, 2001, V. 166 (11), pp. 738–751.
- 43. Magdoff F., Weil R.R. Soil organic matter management strategies, *Soil organic matter in sustainable agriculture* / Eds. F. Magdoff, R.R. Weil. Boca Raton etc: CRC Press, 2004, pp. 45–65.
- 44. Manlay R.J., Feller C., Swift M.J. Historical evolution of soil organic matter concepts and their relationships with the fertility and sustainability of cropping systems, *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 2007, V. 119, pp. 217–233.
- 45. Motavalli P.P., Palm C.A., Parton W.J., Elliott E.T., Frey S.D. Comparison of laboratory and modeling simulation methods for estimating soil carbon pools in tropical forest soils, *Soil Biol. Biochem.* 1994, V. 26, pp. 935–944.
- 46. Olk D.C., Gregorich E.G. Overview of the symposium proceedings. Meaningful pools in determining soil carbon and nitrogen dynamics, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2006, V. 70, pp. 967–974.
- 47. Pédrot M., Dia A., Davranche M. Dynamic structure of humic substances: Rare earth elements as a fingerprint, *J. Colloid Interface Sci.* 2010, V. 345, pp. 206–213.
- 48. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances, *Soil Science*, 2001, V. 166(11), pp. 810–832.
- 49. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science, *Adv. Agronomy*. 2002, V. 75, pp. 57–134.
- 50. Plante A.F., Fernández, J.M. Haddix M.L., Steinweg J.M., Conant R.T. Biological, chemical and thermal indices of soil organic matter stability in four grassland soils, *Soil Biol. Biochem.* 2011, V. 43, pp. 1051–1058.
- 51. Rice J.A. Humin, Soil Science. 2001, V. 166(11), pp. 848-857.
- 52. Rillig M.C. Arbuscular mycorrhizae, glomalin and soil quality, *Canadian J. Soil Sci.* 2004, V. 84, pp. 355–363.
- 53. Rillig M.C., Caldwell B.A., Wosten H.A.B., Sollins P. Role of proteins in soil carbon and nitrogen storage: controls on persistence, *Biogeochemistry*. 2007, V. 85, pp. 25–44.
- 54. Rovira P., Jorba M., Romanyà J. Active and passive organic matter fractions in Mediterranean forest soils, *Biol. Fertil. Soils.* 2010, V. 46, pp. 355–369.
- 55. Schaeffer A., Nannipieri P., Kästner M., Schmidt B., Botterweck J. From humic substances to soil organic matter microbial contributions. In honour of Konrad Haider and James P. Martin for their outstanding research contribution to soil science, *J. Soils Sediments*. 2015, V. 15 (9), pp. 1865–1881.

- 56. Schwendenmann L., Pendall E. Response of soil organic matter dynamics to conversion from tropical forest to grassland as determined by long-term incubation, *Biol. Fertil. Soils*, 2008, V. 44, pp. 1053–1062.
- 57. Schmidt M.W.I., Torn M.S., Abiven S., Dittmar T., Guggenberger G., Janssens I.A., Kleber M., Kögel-Knabner I., Lehmann J., Manning D.A.C, Nannipieri P., Rasse D.P., Weiner S., Trumbore S.E. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property, *Nature*, 2011, V. 478, pp. 49–56.
- 58. Simpson A. Multidimensional solution state NMR of humic substances: a practical guide and review, *Soil Science*, 2001, V. 166 (11), pp. 795–809.
- 59. Simpson A.J. Determining the molecular weight, aggregation, structures and interactions of natural organic matter using diffusion ordered spectroscopy, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2002, V. 40, pp. S72–S82.
- 60. Simpson A.J., Kingery W.L., Hayes M.H.B. et al. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment, *Naturwissenschaften*, 2002, V. 89, pp. 84–88.
- 61. Simpson A.J., Simpson M.J., Smith E., Kelleher B.P. Microbially derived inputs to soil organic matter: Are current estimates too low? *Environ. Sci. Technol*, 2007, V. 41, pp. 8070–8076.
- 62. Six J., Conant R.T., Paul E.A., Paustian K. Stabilization mechanisms of soil organic matter: implications for C-saturation of soils, *Plant and Soil*. 2002, V. 241, pp. 155–176.
- 63. Sollins P., Swanston C., Kleber M., Filley T., Kramer M., Crow S., Caldwell B.A., Lajtha K., Bowden R. Organic C and N stabilization in a forest soil: Evidence from sequential density fractionation, *Soil Biol. Biochem.* 2006, V. 38, pp. 3313–3324.
- 64. Springer U. "Der Platz der Huminsäure in der Chemie des Humus". Eine Erwiderung, *J. Plant Nutrition Soil Sci.* (Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde), 1935, Bd 37, H. 3–4. S. 202–204.
- 65. Springer U. Ist der Begriff "Huminsäure" heute noch berechtigt? *J. Plant Nutrition and Soil Sci.* (Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde), 1934, Bd 35, H. 5–6. S. 334–343.
- 66. Stevenson F.J. *Humus Chemistry*. Genesis, Composition, Reactions. John Wiley and Sons, N.Y., 1982. 443 p.
- 67. Stevenson F.J. *Humus Chemistry*. Genesis, Composition, Reactions. N.Y: John Wiley and Sons, 1994. 496 p.
- 68. Stockmann U., Adams M.A., Crawford, J.W. Field D.J., Henakaarchchi N., Jenkins M., Minasny B., McBratney A.B., de Courcelles V.R., Singh K., Wheeler I., Abbott L., Angers D.A., Baldock J., Bird M., Brookes P.C., Chenu C., Jastrow J.D., Lal R., Lehmann J., O'Donnell A.G., Parton W.J., Whitehead D., Zimmermann M. The knowns, known unknowns and unknowns of sequestration of soil organic carbon, *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 2013, V. 164, pp. 80–99.

- 69. Strosser E. Methods for determination of labile soil organic matter: An overview, *J. Agrobiology*, 2010, V. 27(2), pp. 49–60.
- 70. Sutton R., Sposito G. Molecular structure in soil humic substances: the new view, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, V. 39, pp. 9009–9015.
- 71. Swift R.S. Sequestration of carbon by soil, *Soil Science*. 2001, V. 166, pp. 858–871.
- 72. Tate R.L.III. *Soil organic matter: Biological and ecological effects*, N.Y.: John Wiley and Sons, 1987, 291 p.
- 73. van Hees P.A.W., Jones D.L., Finlay R., Godbold D.L., Lundström U.S. The carbon we do not see the impact of low molecular weight compounds on carbon dynamics and respiration in forest soils: a review, *Soil Biol. Biochem.* 2005, V. 37, pp. 1–13.
- 74. von Lützow M., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Flessa H., Guggenberger G., Matzner E., Marschner B. SOM fractionation methods: Relevance to functional pools and to stabilization mechanisms, *Soil Biol. Biochem*, 2007, V. 39, pp. 2183–2207.
- 75. von Lützow M., Kögel-Knabner I., Ludwig B., Matzner E., Flessa H., Ekschmitt K., Guggenberger G., Marschner B., Kalbitz K. Stabilization mechanisms of organic matter in four temperate soils: Development and application of a conceptual model, *J. Plant Nutrition and Soil Sci.* 2008, V. 171, pp. 111–124.
- 76. von Wandruszka R. The micellar model of humic acid: evidence from pyrene fluorescence measurements, *Soil Sci.* 1998, V. 163, pp. 921–930.
- 77. Waksman S.A. *Humus: origin, chemical composition, and importance in nature.* Baltimore, The Williams & Wilkins Company, 1936. 494 p.
- 78. Waksman S.A. *Humus: origin, chemical composition, and importance in nature.* Baltimore: The Williams & Wilkins company, 1938. 526 p.
- 79. Wander M. Soil Organic Matter Fractions and Their Relevance to Soil Function, *Soil organic matter in sustainable agriculture*. Eds. F. Magdoff, R.R. Weil. Boca Raton etc: CRC Press, 2004, pp. 67–102.
- 80. Wershaw R.L. Molecular aggregation of humic substances, *Soil Sci.* 1999, V. 164, pp. 803–813.
- 81. Wershaw R.L. Evaluation of conceptual models of natural organic matter (humus) from a consideration of the chemical and biochemical processes of humifi cation, *Scientific Investigations Report 2004-5121*, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 2004. 44 p.
- 82. West T.O., Six J. Considering the influence of sequestration duration and carbon saturation on estimates of soil carbon capacity, *Climatic Change*, 2007, V. 80, pp. 25–41.
- 83. Wilde S.A. Forest humus: its classification on a genetic basis, *Soil Science*, 1971, V. 111, pp. 1–12.

Ссылки для цитирования

Иванов А. Л., Когут Б. М., Семенов В. М., Тюрина Оберландер М.И., Ваксман Шанбахер Н. Развитие учения о гумусе и почвенном органическом веществе: от Тюрина и Ваксмана до наших дней // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2017. Вып. 90. С. 3-38. doi: 10.19047/0136-1694-2017-3-38

Ivanov A. L., Kogut B. M., Semenov V. M., Turina Oberlander M. I., Waksman Schanbacher N. The Development of Theory on Humus and Soil Organic Matter: from Turin and Waksman to Present Days, *Byulleten Pochvennogo instituta im. V.V. Dokuchaeva*, 2017, Vol. 90, pp. 3-38. doi: 10.19047/0136-1694-2017-3-38