

**ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ПРИМЕНЕНИЯ УДОБРЕНИЙ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ
ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ**

Р. Ф. Байбеков, С. Л. Белопухов, С. Э. Старых, А. Н. Куприянов

*РГАУ-МСХА имени К. А. Тимирязева
127550, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49
E-mail: belopuhov@mail.ru**Поступила в редакцию 05 августа 2019 г. принята к печати 28 августа 2019 г.*

В условиях интенсификации сельского хозяйства необходимо проводить мониторинг гумусового состояния почв с целью прогноза и управления трансформацией органического вещества. Для этого подходят различные физико-химические методы анализа, в частности элементный анализ, который использовался в настоящей работе. Эксперимент проведен на базе Длительного стационарного опыта Полевой опытной станции РГАУ-МСХА имени К. А. Тимирязева. В варианте «бессменный пар» в составе гумусовых кислот (ГК) отмечена высокая доля фрагментов, имеющих циклическое строение, при этом они являются наиболее окисленными. Бессменное выращивание ржи способствует смещению процессов трансформации в сторону усиления реакции метилирования и гидрогенизации, в результате чего гумусовые кислоты являются более восстановленными. Установлено, что длительное внесение минеральных удобрений содействует развитию процессов, приводящих к максимальному снижению степени окисленности ГК (в четыре раза), но при этом для них характерна наибольшая величина теплоты сгорания (до 2520 кал г⁻¹). В варианте с внесением навоза установлено наибольшее отношение Н/С (до 1,67), а процессы трансформации органического вещества смещены в сторону гидратации и гидрирования.

Ключевые слова: элементный анализ, дерново-подзолистая почва, гумусовые кислоты, органическое вещество, процессы трансформации, степень окисленности, теплота сгорания.

**THE EFFECT OF LONG-TERM FERTILIZER APPLICATION ON THE HUMIC ACIDS ELEMENTAL
COMPOSITION**

R. F. Baibekov, S. L. Belopukhov, S. E. Starikh, A. N. Kupriyanov

*Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy
127550, Moscow, Timiryazevskaya st., 49
e-mail: belopuhov@mail.ru*

Under the conditions of intensiv agriculture it is necessary to monitor the humus status of soils in order to predict and control the processes of organic matter transformation. Various physical and chemical methods of analysis are suitable for this purpose, in particular, elemental analysis, which was used in this study. The soil samples were collected at the long-term stationary field experiment of the Field Experimental Station of the Russian State Agrarian University-Moscow Agricultural Academy named after K. A. Timiryazeva. It was found that in the composition of humic acids (HA) of the permanent fallow treatment there was a high proportion of fragments having cyclic structure and these fragments were highly oxidized. The permanent cultivation of rye shifts the organic matter transformation processes in the direction of enhancing the reaction of methylation and hydrogenation, as a result, humic acids become more alkaline. It was established that prolonged application of mineral fertilizers resulted in the development of processes that were reducing the HA oxidation degree 4 times, but at the same time, the organic matter was characterized by the highest value of combustion heat (up to 2520 cal g⁻¹). The treatment with manure was characterized by the highest H/C ratio (1.67) in HA, and the processes of organic matter transformation were shifted towards hydration and hydrogenation.

Key words: elemental analysis, sod-podzolic soil, humic acids, organic matter, transformation processes, degree of oxidation, calorific value.

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире интенсивная система земледелия является наиболее предпочтительной методологией ведения сельского хозяйства. Одно из её основных отличий заключается в оптимизации применения удобрений и других средств химизации. Рациональная система применения удобрений обеспечивает не менее 50% прироста всего урожая. В то же время длительное применение удобрений, несомненно, должно оказывать влияние на

качественный и количественный состав органического вещества (ОВ) почвы. Исключительная роль органического вещества почвы обуславливает необходимость поиска мер, направленных на регулирование его содержания и качественного состава в условиях интенсивного земледелия (Завьялова, 2006; Завьялова, 2011; Клёнов, 2013; Стекольников и др., 2006; Теоретические и технологические основы..., 2012).

Длительные стационарные опыты являются наиболее подходящими для изучения гумусового состояния почв, поскольку они дают возможность выявить фундаментальные процессы трансформации органического вещества при внесении различных видов удобрений. Для всестороннего изучения органического вещества почвы используется ряд физико-химических методов анализа, которые позволяют оценить качественные и количественные характеристики гумусовых кислот (Длительный полевой опыт..., 2012; Завьялова, 2006; Попов, 2004).

Элементный анализ является одним из основных методов количественного определения элементов, входящих в состав гумусовых кислот. Также он позволяет выявить особенности процессов трансформации органического вещества под воздействием различных антропогенных факторов (Кончиц и др., 1991; Попов, 2004). Данный метод служит для идентификации, изучения изменений гумусовых веществ, происходящих под влиянием различных биохимических агентов, составления простейших формул, а также для определения атомных отношений элементов (Н/С, О/С и С/Н) (Горбов, 2013; Дергачева и др., 2012; Завьялова, Кончиц, 2011; Попов, 2004).

Цель работы заключалась в изучении количественного состава органического вещества дерново-подзолистой почвы и оценке процессов трансформации гумусовых кислот, происходящих при длительном внесении различных видов удобрений, в рамках длительного полевого опыта РГАУ-МСХА имени К. А. Тимирязева.

Для достижения указанной цели потребовалось решить следующие задачи:

- выделить чистое органическое вещество почвы методом предельного экстрагирования;
- определить элементный состав полученных препаратов (С, Н, N, O, S и P);
- интерпретировать полученные данные, определить атомные отношения, степень окисленности и теплоту сгорания гумусовых веществ;
- составить диаграмму атомных отношений и изучить влияние различных видов удобрений на трансформацию органического вещества.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводились в рамках длительного стационарного опыта, заложенного А. Г. Дояренко в 1912 г. на поле Московского сельскохозяйственного института (ныне — РГАУ-МСХА имени К. А. Тимирязева). Координаты места проведения опыта: 55°50'25" с.ш., 37°33'29" в.д. (Длительный полевой опыт ..., 2012).

В настоящее время на поле проводится стационарный многофакторный опыт (рис. 1) для изучения бессменных посевов ржи, картофеля, ячменя, клевера, льна и чистого пара, а также указанных культур в севообороте. В исследовании использовалась классическая схема опыта Дж. Вилля с добавлением новых вариантов: 0, N, P, K, NP, NK, PK, NPK, NPK ± навоз, навоз. Каждая делянка была разделена вдоль на две половины, на одной из которых проводилось известкование. Удобрения применялись в следующих дозах: N₁₀₀P₁₅₀K₁₂₀ кг га, навоз – в дозе 18–20 т га⁻¹ (Длительный полевой опыт..., 2012).

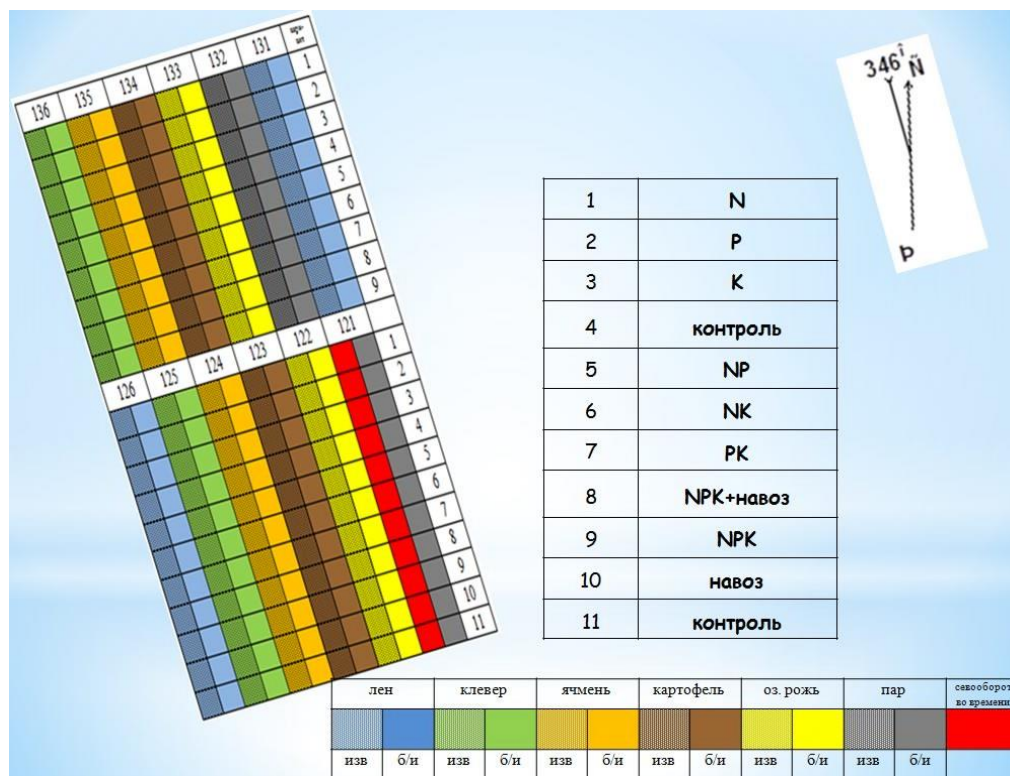


Рис. 1. Схема длительного опыта РГАУ-МСХА

Объектом исследования являлась дерново-подзолистая почва под бессменными посевами ржи. Изучались следующие варианты: контроль (без удобрений), с применением НРК, с внесением навоза, а также чистый пар без внесения извести. Почвенные образцы с каждой делянки отбирались ручным буром в количестве 10 проб на глубину 0–20 см. С 2010 г. в опыте бессменно возделывается озимая рожь сорта Валдай.

После отбора почвенных образцов применялся метод препаративного выделения и очистки гумусовых кислот (Завьялова, Кончиц, 2011; Ускова и др., 2018).

Для экстрагирования использовался 0,1 н. раствор NaOH, поскольку было установлено, что он не оказывает деструктивного воздействия на гумусовые кислоты. После полного экстрагирования раствор упаривался, центрифугировался и очищался от щелочи методом диализа, затем упаривался до конца, после чего был получен готовый препарат. Препарат анализировался как единый комплекс гумусовых веществ, без разделения на гуминовые и фульвокислоты с целью сохранения их «нативного» состояния (Клёнов, 2013).

Элементный анализ органического вещества проводился на автоматическом анализаторе фирмы «Паккард». Определялось содержание углерода, водорода, азота, серы и фосфора, а содержание кислорода рассчитывалось по разности. Степень окисленности (ω) определялась по Д. С. Орлову по формуле: $\omega = \frac{2Q_o - Q_H}{Q_C}$, где Q – число атомов элемента.

Если $\omega = 0$, то степень окисления соединения нулевая; если $\omega > 0$, то соединение окисленное; если $\omega < 0$, то соединение восстановленное (Клёнов, 2013; Кончиц и др., 1991; Попов, 2004).

В настоящей работе содержание элементов представлено в атомных процентах, поскольку это позволяет наиболее четко определить различия в элементном составе. При изучении элементного состава использовался метод графостатистического анализа по Ван-Кревелену, позволяющий по соотношению Н/С – О/С выявить процессы трансформации, предположительно способствующие

формированию соединений органической природы (Горбов, Безуглова, 2013; Дергачева и др., 2012; Клёнов, 2013). Рядом исследователей было установлено, что изменение элементного состава гумусовых кислот даже в пределах одного типа почв зависит в первую очередь от интенсивности протекающих в почве биохимических процессов, связанных с деятельностью микроорганизмов и антропогенной нагрузкой, а также от ряда других факторов (Клёнов, 2013; Попов, 2004).

В последнее время опубликовано множество исследований, посвященных изучению органических серы и фосфора, входящих в состав гумусовых кислот (Байбеков, 2018; Ганжара, 2005).

Данные элементы находятся в составе конституционной части молекулы и включаются в состав гумусовых кислот в ходе процесса гумификации. Фосфор входит в состав неспецифических органических соединений, в первую очередь нуклеотидов и нуклеиновых кислот, которые в процессе биохимической трансформации могут встраиваться в гумусовые вещества, в виде моноэфиров фосфата, диэфиров фосфата, глюкозо-1-фосфатов, пирофосфатов и полифосфатов (Попов, 2004). Сера также входит в состав неспецифических органических соединений – серосодержащих аминокислот (цистеин, метионин), а после гумификации может войти в состав гумусовых веществ. Имеются данные, что большая часть серы образует прямые С-S связи, но также может присутствовать и в виде сульфгидрильных групп S-H, оставшихся после неполного разрушения аминокислот. Также сера может присутствовать в адсорбированной форме, например, в форме сульфатов (Попов, 2004; Байбеков и др., 2012). Сера и фосфор поступают в почву вместе с растительными и животными остатками.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данном разделе рассматриваются изменения элементного состава органического вещества дерново-подзолистой почвы, происходящие при длительном применении различных способов землепользования.

Элементный состав гумусовых кислот представлен в табл. 1, атомные отношения, степень окисленности и теплота сгорания – в табл. 2.

Таблица 1. Элементный состав гумусовых кислот.

	Массовые % на беззольное вещество					
	С	Н	Н	С	Р	О
Бессменный пар	38,24	4,77	3,70	0,54	1,82	52,75
Бессменная рожь (контроль)	37,63	5,05	3,91	0,57	2,09	50,63
Бессменная рожь ± НРК	40,38	5,52	3,88	0,61	1,80	47,81
Бессменная рожь ± навоз	38,78	5,42	3,55	0,66	1,73	49,86
	Атомные % на беззольное вещество					
Бессменный пар	27,53	40,95	2,25	0,17	0,52	28,57
Бессменная рожь (контроль)	26,82	42,93	2,40	0,17	0,60	27,08
Бессменная рожь ± НРК	27,56	44,95	2,30	0,16	0,50	24,53
Бессменная рожь ± навоз	26,78	44,61	2,07	0,17	0,50	25,87

Таблица 2. Отношение Н/С, О/С, С/Н, ω и теплота сгорания

	Отношение Н/С, О/С, С/Н и ω					
	Н/С	О/С	С/Н	ω	Брутто-формула вещества	Теплота сгорания (кал/г) гумусовых веществ
Бессменный пар	1,49	1,04	12,23	$\pm 0,59$	$C_{32}H_{47}O_{33}N_3$	2051
Бессменная рожь (контроль)	1,60	1,01	11,17	$\pm 0,42$	$C_{34}H_{55}O_{30}N_3$	2140
Бессменная рожь \pm NPK	1,63	0,89	12,36	$\pm 0,15$	$C_{31}H_{50}O_{32}N_3$	2520
Бессменная рожь \pm навоз	1,67	0,97	12,94	$\pm 0,27$	$C_{32}H_{54}O_{31}N_3$	2219

Содержание всех элементов колеблется в следующих пределах (ат. %): углерода — от 26,78 до 27,56%; водорода — 40,95–44,95%; азота — 2,07–2,40%; серы — 0,16–0,17%; фосфора — 0,50–0,60%; кислорода — 24,53–28,57%. При этом наиболее существенные изменения по вариантам опыта характерны для водорода и кислорода, что, в свою очередь, приводит к значительным изменениям отношений Н/С и О/С.

Также существенно варьируются степень окисленности и теплота сгорания гумусовых веществ, что предположительно связано с изменением состава и строения ГК по вариантам опыта.

Гумусовые кислоты в варианте «бессменный пар» отличаются высоким содержанием углерода и кислорода — 27,53% и 28,57% соответственно. Отношение О/С является наибольшим, что может свидетельствовать о наличии в составе ГК большого количества кислородсодержащих группировок, таких как карбоксильные, гидроксильные, фенольные, хинонные и др. При этом содержание водорода является минимальным (40,95%). Таким образом, ГК в данном варианте являются наиболее окисленными соединениями ($\omega = \pm 0,59$), предположительно характеризуются высоким содержанием циклопарафинов (циклоалканов) и небольшим количеством алифатических фрагментов, в которых водород замещен другими элементами, а также, как следствие, самым низким отношением Н/С (1,49). Можно предположить, что гумусовые вещества в данном варианте имеют самую сложную структуру вследствие значительного замещения водорода в алифатических цепочках. Наименьшая величина теплоты сгорания в данном варианте также свидетельствует о том, что в составе ГК преобладают циклические формы, по большей части не ароматические, а в виде циклоалканов. Содержание фосфора и серы является средним (0,52 и 0,17% соответственно).

При бессменном выращивании озимой ржи (более 100 лет) также происходят изменения в элементном составе. Содержание углерода и кислорода уменьшается до 26,82% и 27,08% соответственно, количество водорода незначительно увеличивается до 42,93%, в результате чего повышается атомное соотношение Н/С (1,60). По Ван-Кревелену данное отношение предположительно означает, что в составе молекулы ОВ увеличивается содержание предельных алифатических фрагментов. Отношение О/С незначительно уменьшается по

сравнению с вариантом «бессменный пар» (1,01). Это свидетельствует о меньшем количестве кислородсодержащих группировок в составе гумусовых кислот, определившем снижение степени окисленности. Следует отметить, что в данном варианте установлено наибольшее содержание азота и, следовательно, наименьшее отношение С/Н, что можно объяснить увеличением количества негидролизованного азота и, соответственно, меньшим поглощением его растениями. Теплота сгорания ГК в данном варианте увеличилась по сравнению с вариантом «бессменный пар». Предположительно это связано с упрощением строения молекулы гумусовых кислот из-за повышения количества алифатических фрагментов в их составе. Поскольку энергия связи в ароматических соединениях ниже, чем в метиленовых группах, то теплота сгорания гумусовых кислот увеличилась по сравнению с вариантом «бессменный пар». Содержание фосфора в рассматриваемом варианте являлось максимальным (0,60%).

В варианте «бессменная рожь \pm NPK» содержание углерода и водорода в составе ГК являлось максимальным — 27,56% и 44,95% соответственно. Количество кислорода значительно уменьшилось (24,53%), что, естественно, привело к изменению атомных отношений. Отношение Н/С увеличилось, что указывает на преобладание предельных парафинов и снижение содержания циклических структур в составе ГК. Отношение О/С существенно уменьшилось и оказалось минимальным среди изученных вариантов (0,89). Это позволяет сделать вывод, что при длительном применении минеральных удобрений происходят уменьшение количества кислородсодержащих группировок в молекуле гумусовых кислот и снижение степени окисленности, которая в рассматриваемом варианте являлась минимальной ($\pm 0,15$), в то время как в варианте «бессменный пар» ее значение составляло $\pm 0,59$. Теплота сгорания ГК в данном варианте была максимальной (2520 кал г^{-1}), что может свидетельствовать о большом количестве алифатических фрагментов или других группировок с меньшей энергией связи в их составе. Содержание серы и фосфора являлось средним.

При длительном внесении навоза в составе ГК происходит снижение содержания углерода до значения 26,78%, которое приближается к показателю, отмеченному в варианте без применения удобрений, при этом содержание водорода значительно выше —

44,61%, а кислорода – 25,87%. В варианте с внесением навоза установлено резкое увеличение отношения Н/С (1,67) по сравнению с вариантом «бесменный пар» (1,49). Таким образом, при длительном внесении органических удобрений увеличивается количество алифатических группировок в молекуле гумусовых кислот. По-видимому, за счет внесения свежего органического вещества в молекулу гумусовых веществ встраиваются лабильные фрагменты, содержащие группировки $-(CH_2)_n-CH_3$. Отношение О/С составляет 0,97, что свидетельствует о снижении количества кислородсодержащих группировок в составе ГК по сравнению с вариантом с бесменным паром, гумусовые кислоты при этом являются более восстановленными. Содержание азота существенно снижается, соответственно, отношение С/Н увеличивается. Можно предположить, что при внесении навоза повышается микробиологическая активность и, как следствие, усиливаются различные биохимические процессы трансформации гумусовых кислот, такие как минерализация и высвобождение свободного азота, который поглощается растениями. Теплота сгорания ГК уменьшилась по сравнению с предыдущим вариантом и составила 2219 кал г^{-1} .

Таким образом, исходя из результатов элементного анализа можно сделать вывод, что длительное парование почв приводит к увеличению количества циклических компонентов в составе органического вещества, а также к повышению содержания кислородсодержащих группировок в молекуле гумусовых кислот, в результате чего они

являются окисленными. Это можно объяснить тем, что структура ГК при минимальном воздействии стремится к энергетически выгодному строению, для которого характерно преобладание циклических структур на фоне меньшего содержания алифатических фрагментов.

Гумусовые кислоты в контрольном варианте являются менее окисленными, чем в варианте «бесменный пар». Также в контроле отмечено увеличение отношения Н/С, что свидетельствует о более развитой периферии молекул ОВ в данном варианте. В результате произошло увеличение теплоты сгорания.

Внесение минеральных удобрений способствует повышению содержания углерода и снижению содержания кислорода, в результате чего атомное отношение О/С является минимальным. Таким образом, гумусовые кислоты в данном варианте наиболее восстановлены и характеризуются максимальной величиной теплоты сгорания, что указывает на преобладание парафинов в составе молекулы.

В варианте с внесением навоза установлено самое высокое отношение Н/С. Как отмечено выше, это свидетельствует о высокой доле предельных алифатических фрагментов в молекуле гумусовых кислот.

По результатам элементного анализа были определены предположительные механизмы трансформации и примерные типы реакций, влияющие на изменение состава гумусовых кислот (рис. 2).

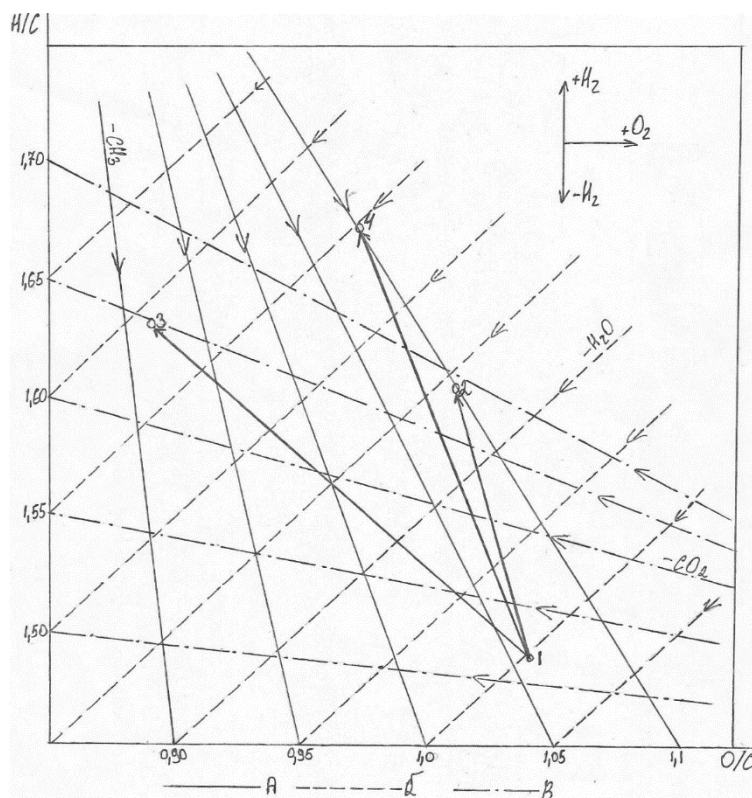


Рис. 2. Диаграмма атомных отношений Н/С – О/С.

1 – бесменный пар; 2 – бесменная рожь (контроль); 3 – бесменная рожь ± НРК; 4 – бесменная рожь ± навоз;
 А – потеря CH_3 ; б – дегидратация; В – декарбоксилирование

Диаграмма атомных отношений отражает процессы трансформации гумуса, происходящие при применении различных видов удобрений, а также без их внесения (в варианте с бессменными посевами ржи).

Длительное парование дерново-подзолистой почвы приводит к наибольшему снижению количества CH_3 -групп в составе гумусовых кислот, в результате чего уменьшается отношение Н/С. Также в данном варианте отмечена высокая степень окисленности и дегидрогенизации, а процессы трансформации сопровождались наименьшим снижением содержания карбоксильных групп.

При выращивании монокультуры без удобрений увеличивается количество метильных групп, реакции смещаются в сторону гидрогенизации, в результате чего ГК становятся более восстановленными.

Применение минеральных удобрений вызывает усиление процессов декарбоксилирования и дегидратации. Гумусовые

кислоты в варианте с внесением минеральных удобрений являются менее окисленными по сравнению с остальными вариантами опыта.

В варианте с внесением навоза отмечены те же процессы трансформации ГК, что и в варианте без удобрений, только в более выраженном виде. Основными процессами, приводящими к образованию гумусовых кислот в варианте с применением навоза, являются реакции гидратации и гидрогенизации.

Согласно данным графостатистического анализа, внесение удобрений различных форм по-разному влияет на процессы трансформации гумуса. Внесение навоза приводит к увеличению количества CH_3 -групп и усилению процессов гидратации и гидрирования. Минеральные удобрения способствуют усилению реакции декарбоксилирования и дегидратации. Гумусовые кислоты в варианте с применением минеральных удобрений являются более восстановленными по сравнению с вариантами без их внесения.

ВЫВОДЫ

1. Гумусовые кислоты в варианте «бессменный пар», исходя из отношения Н/С, имеют циклическую структуру с преобладанием циклоалканов и небольшим количеством ароматических структур. Они являются наиболее окисленными и характеризуются наименьшей теплотой сгорания (2051 кал г^{-1}). Таким образом, процессы трансформации ОВ, формирующихся в естественных условиях, направлены на образование особой структуры молекулы ГК, максимально приближенной к энергетически выгодному строению, с целью сохранения гомеостаза своей системы.

2. Бессменное выращивание ржи без применения удобрений приводит к усилению реакции гидрирования и метилирования, в результате чего в структуре гумусовых кислот увеличивается доля периферических фрагментов.

3. Применение минеральной и органической системы удобрений способствует тому, что гумусовые кислоты становятся более метилированными и имеют развитую периферическую часть. Внесение только минеральных удобрений приводит к смещению процессов трансформации в сторону дегидратации, внесение органических удобрений – к усилению процесса гидратации. Также в варианте с применением минеральных удобрений ГК являются наиболее восстановленными и характеризуются наибольшей теплотой сгорания.

4. Теплота сгорания может служить критерием оценки развитости центральной или периферической части в составе молекул гумусовых кислот. Так, в варианте «бессменный пар», где теплота сгорания являлась минимальной, ГК характеризовались циклическим строением, а в варианте с применением минеральных удобрений, наоборот, отмечены высокая теплота сгорания и развитая периферическая часть в составе ОВ.

Список литературы

- Байбеков Р.Ф., Седых В.А., Поветкина Н.Л. Влияние на развитие дернового процесса высоких доз органических удобрений // Плодородие. 2012. № 4. С. 7–9.
- Байбеков Р.Ф. Природоподобные технологии– основа стабильного развития земледелия // Земледелие. 2018. № 2. С. 5–8.
- Ганжара Н.Ф., Верзилин В.В., Байбеков Р.Ф., Борисов Б.А. Состояние органического вещества и соединений азота черноземов выщелоченных в зависимости от способов возделывания культур // Известия ТСХА. 2005. № 3. С. 1–13.
- Горбов С.Н., Безуглова О.С. Элементный состав гуминовых кислот почв урбанизированных территорий (на примере Ростова-на-Дону) // Почвоведение. 2013. № 11. С. 13–16.
- Дергачева М.И., Некрасова О.А., Васильева Д.И., Фадеева В.П. Элементный состав гуминовых кислот целинных черноземов разных условий формирования // Вестник ОГУ. 2012. № 10. С. 87–93.
- Длительный полевой опыт 1912–2012: Краткие итоги научных исследований / Под ред. акад. РАСХН В. М. Баутина. М.: Изд-во РГАУ-МСХА, 2012.
- Завьялова Н.Е. Методические подходы к изучению гумусового состояния пахотных почв (обзор) // Плодородие. 2006. № 1. С. 11–15.
- Завьялова Н.Е., Кончиц В.А. Влияние приёмов землепользования на трансформацию гумусовых кислот дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы Предуралья // Почвоведение. 2011. № 1. С. 03–110.

- Клёнов Б.М. Элементный состав гуминовых кислот как индикатор экологической устойчивости почв // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2013. № 2. Т. 4. С. 48–50.
- Кончиц В.А., Черников В.А., Пупонин А.И. Влияние различных способов и приемов обработки суглинистой дерново-подзолистой почвы на ее гумусовое состояние. М., 1991. 39 с.
- Попов А.И. Гумусовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Е.И. Ермакова. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2004. 248 с.
- Стекольников К.Е., Котов В.В., Донских И.Н., Гридяева Е.С. Элементный состав гуминовых кислот чернозема выщелоченного при различных видах антропогенного воздействия // Вестник ВГУ. 2006. № 2.
- Теоретические и технологические основы воспроизводства плодородия почв и урожайность сельскохозяйственных культур: Материалы международной научно-практической конференции. М.: Изд-во РГАУ-МСХА, 2012. 636 с.
- Ускова Н.В., Черников В.А., Белоухов С.Л. Агроэкологическая оценка влияния длительного применения удобрений на гумусовое состояние дерново-подзолистой почвы // Известия ТСХА. 2018. № 2. С. 18–33.

References

- Baybekov R.F., Sedykh V.A., Povetkina N.L. Vliyaniye na razvitiye dernovogo protsessa vysokikh doz organicheskikh udobreniy [Effect of high doses of organic fertilizers on the development of the sod process] // *Plodorodiye*, 2012, no. 4, pp. 7–9.
- Baybekov R.F. Prirodopodobnyye tekhnologii – osnova stabil'nogo razvitiya zemledeliya [Nature-like technologies as the basis for the sustainable development of agriculture] // *Zemledeliye*, 2018, no. 2, pp. 5–8.
- Ganzhara N.F., Verzilin V.V., Baybekov R.F., Borisov B.A. Sostoyaniye organicheskogo veshchestva i soyedineniy azota chernozemov vyshchelochennykh v zavisimosti ot sposobov vozdeystviya kul'tur [The state of organic matter and nitrogen compounds of leached chernozems depending on the methods of cultivation] // *Izvestiya TSKHA*, 2005, no. 3, pp. 1–13.
- Gorbov S.N., Bezuglova O.S. Elementnyy sostav guminovykh kislot pochv urbanizirovannykh territoriy (na primere Rostova-na-Donu) [Elemental composition of humic acids in soils of urbanized territories (on the example of Rostov-on-Don)] // *Pochvovedeniye*, 2013, no. 11, pp. 13–16.
- Dergacheva M.I., Nekrasova O.A., Vasil'yeva D.I., Fadeyeva V.P. Elementnyy sostav guminovykh kislot tselinnykh chernozemov raznykh usloviy formirovaniya [The elemental composition of humic acids in virgin chernozems of different conditions of formation] // *Vestnik OGU*, 2012, no. 10, pp. 87–93.
- Dlitel'nyy polevoy opyt 1912–2012: Kratkiye itogi nauchnykh issledovaniy* [Long field experience 1912–2012: Brief results of researches] // Pod red. akademika RASKHN V.M. Bautina. Moscow: Publishing house of RGAU-MSKHA, 2012.
- Zav'yalova N.Ye. Metodicheskiye podkhody k izucheniyu gumusovogo sostoyaniya pakhotnykh pochv (obzor) [Methodical approaches to the study of the humus state of arable soils (review)] // *Plodorodiye*, 2006, no. 1, pp. 11–15.
- Zav'yalova N.Ye., Konchits V.A. Vliyaniye priyomov zemlepol'zovaniya na transformatsiyu gumusovykh kislot dernovo-podzolistoy tyazhelosuglinistoy pochvy Predural'ya [The influence of land use techniques on the transformation of humic acids in sod-podzolic heavy loamy soil of the Pre-Urals] // *Pochvovedeniye*, 2011, no. 1, pp. 103–110.
- Klenov B.M. Elementnyy sostav guminovykh kislot kak indikator ekologicheskoy ustoychivosti pochv [The elemental composition of humic acids as an indicator of soil environmental sustainability] // *Interekspo Geo-Sibir*, 2013, no. 2, v. 4, pp. 48–50.
- Konchits V.A., Chernikov V.A., Puponin A.I. Vliyaniye razlichnykh sposobov i priyemov obrabotki suglinistoy dernovo-podzolistoy pochvy na yeye gumusovoye sostoyaniye [The influence of various methods and techniques for processing loamy sod-podzolic soil on its humus state]. Moscow, 1991. 39 p.
- Popov A.I. *Gumusovyye veshchestva: svoystva, stroeniye, obrazovaniye* [Humic substances: properties, structure, education] / Pod red. Ye.I. Yermakova. Saint-Petersburg: Publishing house of St. Petersburg University, 2004. 248 p.
- Stekol'nikov K.Ye., Kotov V.V., Donskikh I.N., Gridyayeva Ye.S. Elementnyy sostav guminovykh kislot chernozema vyshchelochennogo pri razlichnykh vidakh an-tropogennogo vozdeystviya [Elemental composition of humic acids of leached chernozem under various types of anthropogenic effects] // *Vestnik VGU*, 2006, no. 2.
- Teoreticheskiye i tekhnologicheskkiye osnovy vosproizvodstva plodorodiya pochv i urozhaynost' sel'skokhozyaystvennykh kul'tur: Materialy mezhdunarodnoy nauchno prakticheskoy konferentsii* [Theoretical and technological bases for the reproduction of soil fertility and crop yields: Materials of the international scientific-practical conference]. Moscow: Publishing house of RGAU-MSKHA, 2012. 636 p.
- Uskova N.V., Chernikov V.A., Belopukhov S.L. Agroekologicheskaya otsenka vli-yaniya dlitel'nogo primeneniya udobreniy na gumusovoye sostoyaniye dernovo-podzolistoy pochvy [Agroecological assessment of the impact of long-term fertilizer use on the humus state of sod-podzolic soils] // *Izvestiya TSKHA*, 2018, no. 2, pp. 18–33.