

**ХИМИЯ ПОЧВ**

УДК 631.423

Ш. Х. БЕКОВА, Н. Б. КРЕСЛАВСКАЯ, В. М. ЛЕОНТЬЕВ

**ХАРАКТЕРИСТИКА СПЕКТРОВ ЭПР ЛУГОВО-ЛЕСНОЙ  
МЕРЗЛОТНОЙ ПОЧВЫ**

Приведены спектры ЭПР образцов воздушно-сухой мерзлотной лугово-лесной почвы, отобранной в различные сезоны года и их ТК и ФК. Показано, что в них наряду с очень стабильными органическими свободными радикалами содержатся ионы переходных металлов (марганца и меди). Высказана гипотеза о том, что схема Габера — Вейсса, возможно, объясняет одну из стадий гумификации, конечным результатом которой является создание гумуса.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) широко используется в физике, химии и биологии. Ценность этого метода состоит в том, что он позволяет обнаруживать неспаренные электроны даже при очень низкой их концентрации в любом веществе, не разрушая и не видоизменяя его. Неспаренные электроны играют очень большую роль в любой химической и биологической системе благодаря тому, что обладают высокой энергией и, следовательно, активностью, что важно для познания свойств молекулярной системы, в состав которой они входят.

Типичным спектром ЭПР является одиночная симметричная линия (простой синглет). Спектральная линия ЭПР характеризуется четырьмя параметрами: интегральной интенсивностью, шириной, формой, величиной  $g$ -фактора (фактор спектроскопического расщепления). Интегральная интенсивность спектра несет информацию о концентрации неспаренных электронов в исследуемом веществе. Ширина линии непосредственно определяется разбросом энергетических уровней, занимаемых неспаренными электронами и, следовательно, позволяет судить о реальных взаимодействиях, которые испытывает неспаренный электрон.

Величина  $g$ -фактора определяется значением поля, при котором имеет место резонанс. Величина  $g$ -фактора свидетельствует о характере магнетизма частицы: является ли магнетизм электрона чисто спиновым или имеется примесь орбитального магнетизма. Для свободного электрона  $g$ -фактор равен 2,0023. Отличие  $g$ -фактора от 2,00 и его угловые изменения характеризуют тип связей, образуемых данным атомом или радикалом.

Большинство приложений ЭПР основано на явлении расщепления линий, которое дает возможность получить более подробную информацию как об энергетическом состоянии неспаренных электронов, так и об их локализации. Существует два основных типа расщепления, характерных для спектра ЭПР. Первый — электронное расщепление — возникает в тех случаях, когда изучаемая молекула или атом обладает не

одним, а несколькими неспаренными электронами. Второй — сверхтонкое расщепление — наблюдается при взаимодействии неспаренного электрона с магнитным моментом ядер, находящихся в пределах его орбитали.

Разность значений магнитного поля, при которых наблюдается поглощение (расстояние между линиями при электронном расщеплении), служит мерой расстояния между подуровнями, возникшими под влиянием внутреннего электрического поля.

Расстояние между сверхтонкими компонентами служит мерой силы взаимодействия между неспаренным электроном и атомным ядром. Иными словами, оно дает очень специфическую количественную информацию об истинном распределении спиновой плотности неспаренного электрона в данной молекуле, позволяя идентифицировать активные группы молекулы [2].

Метод ЭПР для изучения гуминовых кислот почв применили Кононова [5—7], Семенов, Залетов, Соьер [11], Кухаренко, Екатеринаина [8], Ларина, Касаточкин [9], Алиев, Касимов [1].

В результате этих исследований в гумусовых веществах различного происхождения обнаружены отчетливые узкие сигналы ЭПР с  $g$ -фактором, весьма близким к  $g$ -фактору свободного электрона, указывающие на наличие свободных радикалов. М. М. Кононовой (1966) приведены результаты измерения концентрации свободных радикалов в препаратах ГК и ФК чернозема и дерново-подзолистых почв, а также в продуктах конденсации пирокатехина и лизина. Последнее дает основание предполагать, что конденсация и полимеризация компонентов, образующих гуминовые вещества, идут по цепному механизму с участием свободных радикалов.

Стиллинг и Толлин [16, 17] при изучении спектров ЭПР гуминовых кислот, выделенных из трех образцов почв, обнаружили высокие концентрации свободных радикалов и высказали предположение о том, что в гуминовых кислотах присутствуют свободные радикалы двух типов: семихинонные типа катехин — резорциновые сополимеры и радикалы, подобные хингидронным.

Хиноны, согласно Баху и Палларину, являются катализаторами окислительно-восстановительных реакций, протекающих через стадию образования свободных радикалов. По многочисленным экспериментальным данным [1, 3, 5—11, 13—18], окислительная конденсация полифенолов в почве является одной из важнейших стадий процесса гумусообразования. Процесс гумификации может проходить через образование семихиноновых свободных радикалов. Ступенчатое окисление полифенолов через семихиноны делает возможным радикально-цепной механизм полимеризации (поликонденсации) — одной из стадий формирования молекулы гумусового вещества. Отмеченный механизм делает теоретически возможным существование в гуминовых кислотах почв свободных радикалов.

Наши измерения проведены на образцах, отобранных на Забайкальском мерзлотном стационаре ИАП АН СССР (Читинская обл.), из гор. А (0—20 см) мерзлотной лугово-лесной почвы в различные сезоны года (весна, лето, осень 1971 г., зима 1972 г.).

Для снятия спектров ЭПР использовали образцы почвы, подготовленные по общепринятой методике, и экстрагированные из них гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК).

Образцы почв были высушены, отделены от корешков и просеяны через сито № 1. Навеску почвы декальцировали 0,1  $n$  HCl в течение суток, промывали дистиллированной водой, затем обрабатывали 4-кратно 0,1  $n$  NaOH при интенсивном встряхивании и отстаивании каждый раз в течение суток. Темно-коричневый экстракт гумусовых веществ отделяли от твердой фазы центрифугированием на центрифуге К-70 при ско-

рости 5,5 тысяч об/мин в течение 40 мин. В результате каждой операции полного выделения гумуса получалось 11—12 л щелочного экстракта, из которого затем отделяли ФК подкислением щелочного экстракта конц. HCl до pH 2—3. Хлопьевидный осадок ГК отделяли от кислой вытяжки центрифугированием на центрифуге К-70 при скорости 5,5 тысяч об/мин. ФК отделяли от неспецифических органических веществ на активированном угле по методу Форсита. Размельченный активированный уголь промывали последовательно 0,1 n NaOH, ацетоном, 0,1 n HCl и дистиллированной водой, затем на него медленно небольшими порциями наносили кислую вытяжку и промывали 0,1 n HCl, ацетоном, содержащим 10% воды, и дистиллированной водой для удаления примесей. ФК смывали с угля 0,5 n NaOH. Далее производили очистку ФК диализом. Диализ продолжался в течение недели, контроль производили по иону Cl'. Полученные препараты ФК высушивали с помощью вакуумной сублимационной установки. По внешнему виду ФК почвы, собранные в разные сезоны, практически не различаются и представляют собой коричневатое-желтое пушистое вещество. Зольность их равнялась 10%. ГК высушивали в вакуумном эксикаторе. Зольность «сырых» ГК (рассчитанная на окислы) равнялась 57%.

Для наших измерений получение препаратов низкой зольности не являлось необходимым. Желательно, чтобы химически связанные (в особенности координационными связями) элементы остались, поскольку такие формы ГК и ФК\* более соответствуют их природному состоянию.

Образцы ГК и ФК были тонко размолоты и затем перенесены в стандартную ампулу радиоспектрометра. Спектры ЭПР образцов получены на СВЧ спектрометре гомодинного типа 3-сантиметрового диапазона с ВЧ модуляцией магнитного поля.

Спектры ЭПР ФК имеют вид, показанный на рис. 1, *д, е*. Спектры сняты при условиях: усиление сигнала (у. с.) — 16; амплитуда модуляции (а. м.) — 5,04 эрстеда (*э*). Спектр состоит из симметричной синглетной линии.

Спектры ГК имеют вид, показанный на рис. 1, *а—г*. Спектры сняты при условиях: у. с. — 16; а. м.: *а, б* — 1,4 *э*; *в* — 2,8 *э*; *г* — 5,04 *э*.

Для определения концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) использовали сравнительный метод. В качестве эталона применяли кристаллогидрат  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , калиброванный по устойчивому радикалу (ДФПГ) с известной концентрацией ПМЦ.

Ширина линии поглощения  $\Delta H$  вычислена по расстоянию между экстремальными точками линии поглощения ЭПР. Количество ПМЦ в исследуемых образцах определяли по уравнению [2]:

$$N_x = N_s \frac{(\Delta H)_x^2 I_x}{(\Delta H)_s^2 I_s}$$

где  $N$  — количество ПМЦ (некомпенсированных спинов),  $I$  — интенсивность линии поглощения ЭПР,  $\Delta H$  — ее ширина,  $x, s$  — соответствуют исследуемому образцу и эталону. Все параметры определяли не менее 3 раз и ошибка в их определении не превышала 3—5%.

Измерения показали (табл. 1), что для всех препаратов ГК и ФК исследованной почвы выявлены отчетливые спектры поглощения ЭПР с характерными довольно узкими синглетными симметричными линиями с  $g$ -фактором, близким к  $g$ -фактору свободного электрона (табл. 1 и рис. 1, *а—е*). Это может служить доказательством присутствия в ГК и ФК органических свободных радикалов [1, 3, 5—11, 13—18]. Эти радикалы, по-видимому, гуминового происхождения, хотя неспецифические органические вещества, переходящие в щелочную вытяжку наряду с гу-

\* ГК и ФК извлечены В. В. Пиуновой.

миновыми веществами, дают аналогичный сигнал ЭПР. Однако, по данным ряда авторов [15—18], последующее подкисление экстракта для осаждения ГК и ФК разрушает радикалы почвенных неспецифических органических соединений.

В спектрах ЭПР ГК (рис. 1, *в, г*) четко вырисовывается спектр характерной сверхтонкой структуры, состоящей из хорошо разрешенных

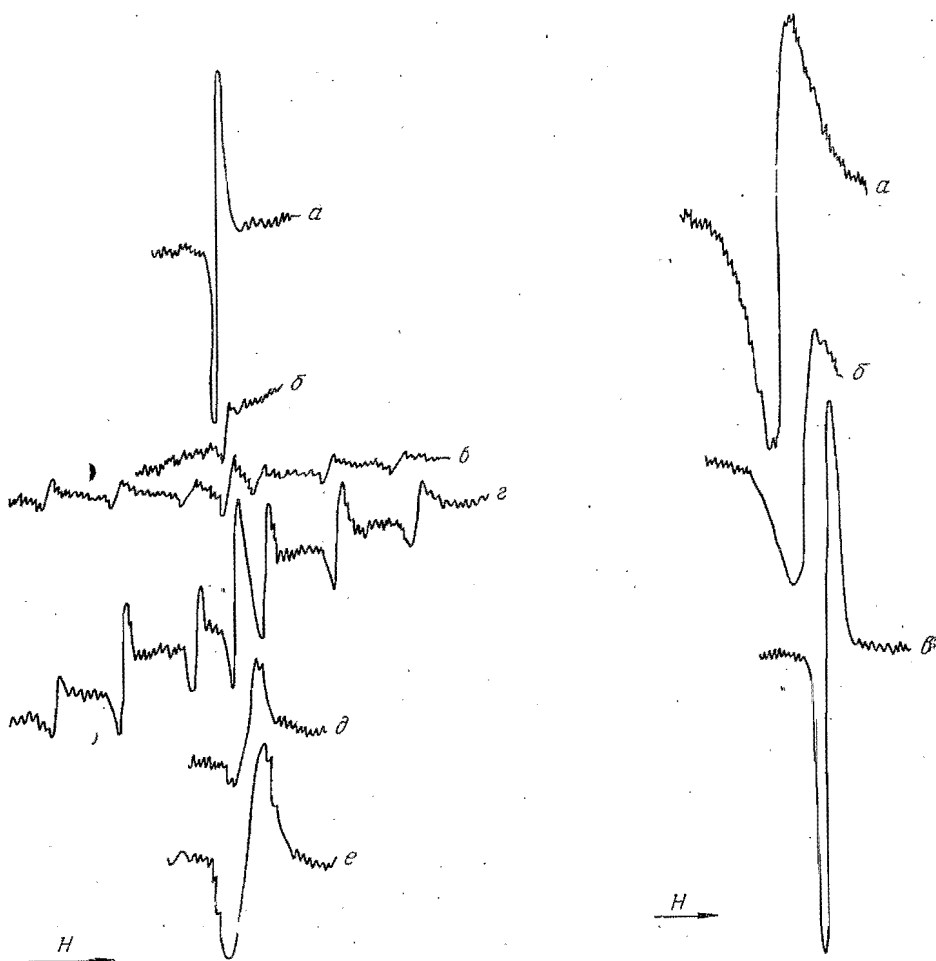


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР «сырых» ГК и ФК мерзлотной лугово-лесной почвы  
ГК: *а* — весна, *б* — лето, *в* — осень 1971 г.; *г* — зима 1972 г. ФК: *д* — весна, *е* — осень 1971 г.

Рис. 2. Спектры ЭПР ГК мерзлотной лугово-лесной почвы, отобранной зимой 1972 г.

*а* — после водного гидролиза, *б* — после кислотного гидролиза при комнатной температуре, *в* — после кислотного гидролиза в 0,1*н* растворе NaOH при 60°

шести линий, расположенных по обе стороны от линии, соответствующей свободным радикалам ГК. Как не раз отмечалось, любой спектр ЭПР характеризуется двумя важнейшими параметрами — значением *g*-фактора и фактической величиной расщепления между сверхтонкими компонентами. Спектр ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в разбавленном растворе  $MgO$  специально очищенном, состоит из 6 линий с центром, очень близким к *g*-фактору свободного электрона (2,0023). Также теоретически доказано (этого и следует ожидать для ядра  $Mn^{55}$ , спин которого равен 5/2), что величина расщепления между соседними (3—4) сверхтонкими ком-

понентами равна 83,6 э [2, 4]. Отсюда следует, что хорошо разрешенная сверхтонкая структура спектров ЭПР ГК (табл. 2) обусловлена, по-видимому, ионами марганца.

Концентрация парамагнитных ионов марганца в ГК равна  $1,39 \cdot 10^{17}$  *сп/г* ( $0,014$  *мг/г*). По данным химического анализа, валовое содержание марганца в этом же препарате на порядок больше ( $0,18$  *мг/г*).

Таблица 1

Параметры спектров ЭПР при комнатной температуре «сырых» ГК и ФК мерзлотной лугово-лесной почвы (узкая центральная линия)

Время отбора почвы	«Сырых» ГК				ФК			
	экспериментальная ширина линии, э	концентрация радикалов, $1 \text{ г} \cdot 10^{17}$			g-фактор <sup>2</sup>	Экспериментальная ширина линии, э	Концентрация радикалов, $1 \text{ г} \cdot 10^{17}$	g-фактор
		«сырых»	водного	кислотного				
Весна 1971 г.	6,10	7,08	195,0	346,0	2,0021	7,35	1,09	2,0021
Лето 1971 г.	6,19	3,37	24,0	655,0		7,23	8,30	
Осень 1971 г.	6,85	2,53	126,0	276,0	$\pm 0,0003$	7,85	4,40	$\pm 0,0003$
Зима 1972 г.	6,90	3,05	46,3	510,0		—	—	—

Таблица 2

Параметры спектров ЭПР при комнатной температуре «сырых» ГК мерзлотной лугово-лесной почвы (линии сверхтонкой структуры)

Время отбора почвы	Экспериментальная ширина одной компоненты, э	Расщепление между 3—4 компонентами ( $\Delta H_p^{3-4}$ ), э	Концентрация ионов марганца, $1 \text{ г} \cdot 10^{17}$	Время отбора почвы	Экспериментальная ширина одной компоненты, э	Расщепление между 3—4 компонентами ( $\Delta H_p^{3-4}$ ), э	Концентрация ионов марганца, $1 \text{ г} \cdot 10^{17}$
Весна 1971 г.	Нет	Нет	Нет	Осень 1971 г.	2,18	82,6	1,39
Лето 1971 г.	»	»	»	Зима 1972 г.	1,99	82,6	1,39

Такое расхождение можно объяснить тем, что методом химического анализа определяется общее содержание марганца в препаратах ГК, в то время как методом ЭПР обнаруживается лишь та часть марганца, которая находится в виде парамагнитных ионов. Поскольку зольность исследованных препаратов ГК очень высокая (57%), то полученный результат можно использовать для качественного определения катионов металлов в парамагнитном состоянии в препаратах ГК почв.

На рис. 2, а, б (у. с.— 16; а. м.: а — 1,4 э; б — 1 э) показаны спектры ЭПР ГК, снятые при комнатной температуре после водного и кислотного гидролизом. Водный гидролиз ГК проведен путем кипячения в 12-кратном объеме воды в течение 20 часов. Остаток, полученный в результате гидролиза, выдерживали в вакууме и использовали для снятия спектров ЭПР. Надосадочную жидкость анализировали методом хроматографии. После водного гидролиза препараты ГК подвергали кислотному гидролизу путем кипячения с 30 объемами 6 *n* HCl в течение 20 часов. Навески ГК в результате водного и кислотного гидролиза потеряли 30—60% своего первоначального веса. Зольность гидролизированных препаратов ГК равна 1,7%.

Из табл. 1 видно, что ГК и ФК мерзлотной лугово-лесной почвы характеризуются высокими показателями концентрации радикалов: 7,08·

$\cdot 10^{17}$  —  $3,05 \cdot 10^{17}$  и  $1,09 \cdot 10^{17}$  —  $8,30 \cdot 10^{17}$  *сн/г* соответственно. Для ГК этих почв характерна слабая конденсированность ароматического углерода, что иллюстрируется узкими отношениями С : Н (9,14—6,77) (табл. 3).

Наиболее высокие показатели концентрации радикалов  $7,08 \cdot 10^{17}$  *сн/г* и сужение ширины линии (6,90—6,10) наблюдаются для ГК в весенний период. По-видимому, вследствие процесса гидролитического распада гумусовых веществ конденсированность ароматического ядра ГК в этот

Таблица 3

Элементный состав ГК (% на абсолютно сухое беззольное вещество)  
мерзлотной лугово-лесной почвы \*

Время отбора почвы	С	Н	N	S	С:Н	С:N
Весна 1971 г.	46,74	6,09	2,32	6,20	7,67	20,14
	56,40	3,50	2,09	Нет	16,11	26,98
Лето 1971 г.	35,11	5,18	2,32	4,65	6,77	15,13
	—	—	—	—	—	—
Осень, 1971 г.	57,10	7,23	3,53	5,79	7,89	16,17
	61,74	4,93	2,09	Нет	12,52	29,54
Зима 1972 г.	53,14	5,81	3,33	5,11	9,14	15,95
	54,34	3,67	1,96	Нет	14,80	27,72

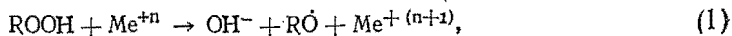
\* Числитель — «сырых» ГК до гидролиза, знаменатель — после кислотного гидролиза.

период наиболее низкая. Возможно, разрыв радикальных цепей является причиной роста концентрации радикалов до  $7,08 \cdot 10^{17}$  в 1 г препарата. Однако по вопросу о концентрации свободных радикалов и степени конденсированности ароматического углерода гумусовых веществ почвы в литературе не существует единого мнения. Алиев, Касимов [1] и Семенов, Залетов, Соьер [11] отмечают, что наблюдается закономерное снижение конденсированности ароматического ядра ГК при последовательном увеличении концентрации свободных радикалов. Блюменфельд, Воеводский, Семенов [2] считают возможным протекание полимеризации при обычных органических свободных радикалах без повышения содержания неспаренных электронов на единицу веса полимера.

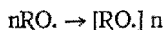
Вместе с тем Инграм [4] и Бюменфильд, Воеводский и Семенов [2], ссылаясь на опыты по исследованию ЭПР в углях и других продуктах карбонизации органических веществ (отличающихся по сравнению с гуминовыми кислотами почв высокой степени конденсированности ароматического ядра), отмечают, что интенсивность сигнала ЭПР возрастает с увеличением размеров системы с сопряженными связями или с ростом системы конденсированных колец. М. М. Кононова также показала наличие прямой связи между концентрацией свободных радикалов ГК чернозема и дерново-подзолистой почвы и выраженностью процессов конденсации и полимеризации, сопровождающих образование и последующее усложнение углеродной сетки гумусовых веществ. Изложенное свидетельствует о том, что для однозначного решения этого вопроса необходимы исследования по установлению структуры свободных радикалов ГК.

Из табл. 1 и 2 следует, что существует взаимозависимость между концентрациями ионов марганца и радикалов в ГК мерзлотной лугово-лесной почвы, отобранной в различные сезоны года. Так, например, весной и летом концентрация радикалов наибольшая, в то время как в эти сезоны ионы марганца не обнаруживаются (вероятно, за счет изменения валентности ионов и перехода их в непарамагнитное состояние) на уровне чувствительности прибора. Для того чтобы объяснить получен-

ные результаты, нами высказано следующее предположение. Имеет место одна из следующих реакций перекисного соединения с различными валентными формами соли переходного металла. Такая схема катализа известна в литературе как схема Габера — Вейса [12]:



Эти реакции, возможно, объясняют полимерное строение ГК, так как в химии известно, что полимеризация протекает и инициируется в средах с радикалами, т. е.



Начальным реагентом является перекисный радикал, который образуется в почве микробиологическим путем в аэробных условиях. Приведенные реакции объясняют, возможно, одну из стадий гумификации, конечным результатом которой является создание гумуса.

На рис. 2, *в* (у. с. — 16; а. м. — 2,8 э) показаны спектры ЭПР, снятые при — 60° гидролизованных ГК в 0,1 *n* растворе NaOH.

Ширина линии спектра ЭПР твердых препаратов ГК в жидком состоянии равна 6,9 и 2,3 э соответственно. Уменьшение ширины линии спектра объясняется динамическим обменным сужением [4].

Сравнивая спектры ЭПР гидролизованных и негидролизованных ГК (рис. 1, *а—г* и рис. 2, *а, б*), можно увидеть их идентичность. В данном случае, когда зольность гидролизованных ГК достаточно низкая (1,7%) мы можем исключить возможность появления сигнала ЭПР, связанного с поглощением примесей (загрязнениями) или нестабильными промежуточными продуктами, захваченными твердой матрицей полимера ГК.

Как видно, органические радикалы, обнаруживаемые в спектрах ЭПР ГК воздушно-сухой почвы, обладают высокой стабильностью, устойчивы. Они обнаруживаются в спектрах ЭПР ГК даже после кислотного гидролиза. Такая стабильность обусловлена, по-видимому, тем, что неспаренный электрон делокализован и стабилизирован большим числом взаимодействующих структур в молекулах ГК [2, 4]. Присутствие радикалов в гидролизованных ГК указывает на то, что свободные радикалы являются неотъемлемой частью молекул гуминовых кислот.

Концентрация радикалов в препаратах «сырых» ГК примерно на 2 порядка ниже, чем в гидролизованных. Увеличение концентрации радикалов в гидролизованных ГК связано, по-видимому, с разрывом связей полимерных систем и образованием отдельных молекул меньших размеров.

В табл. 3 приведены результаты элементного анализа ГК на содержание С, Н, N, S. ГК мерзлотной лугово-лесной почвы бедны азотом, вследствие чего отношение С : N в них очень широкое (15,95—20,14). Содержание азота в гидролизованных препаратах (в негидролизованном остатке) ГК равно 2%. Следовательно, азот является обязательным элементом ГК мерзлотной лугово-лесной почвы, т. е. азотсодержащие компоненты можно считать структурными единицами данных ГК. Из табл. 3 следует, что гидролиз ГК мерзлотной лугово-лесной почвы приводит к увеличению в них содержания углерода.

На рис. 3, *а, б, б', в, в'* приведены спектры ЭПР при комнатной температуре воздушно-сухих образцов мерзлотной лугово-лесной почвы. Узкий сигнал в почве (рис. 3, *а—в*; у. с.: *а—16, б', в'—8*; а. м.: *а—0,7 э, б', в'—2,8 э*) с *g*-фактором, близким к 2, по-видимому, связан со свободными органическими радикалами, присутствующими в почве.

Появление сигнала ЭПР непосредственно в образце почвы может быть обусловлено свободными радикалами ГК и радикалами негуми-

нового происхождения. По опубликованным данным [5, 15, 17] негуминовые органические вещества почвы составляют около 10% общего гумуса и из всех соединений, являющихся источником ПМЦ в почве, наибольший вклад в содержание ПМЦ (90%) вносит гуминовая фракция. Гуминовая фракция наиболее устойчива к атаке микроорганизмов и ферментов, в то время как метаболизм негуминовой фракции достаточ-

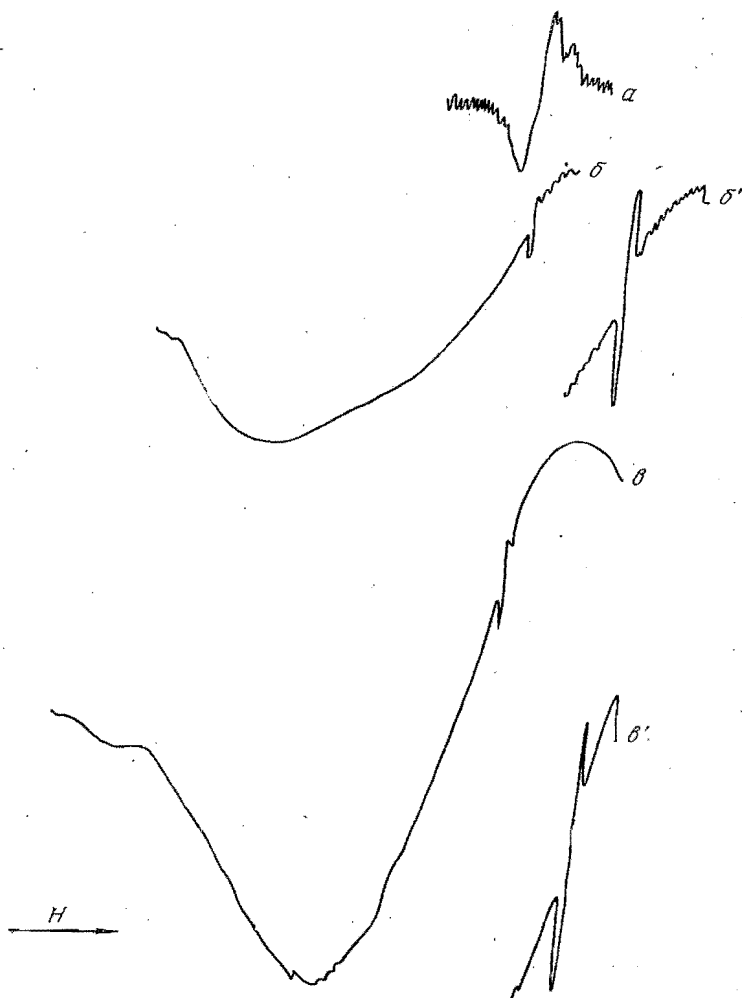


Рис. 3. Спектры ЭПР при комнатной температуре воздушно-сухой мерзлотной почвы, отобранной осенью 1971 г. (а, а', а'') и зимой 1972 г. (б, б')

но эффективен. Поэтому, вероятнее всего, этот сигнал обусловлен радиками ГК.

Концентрация радикалов в образце почвы примерно на порядок ниже, чем в препаратах ГК. Форма спектра ЭПР почвы и ее ГК также различны (рис. 1, а—г и рис. 3, а, б', в'). Эти различия вызваны изменением окружения молекул ГК в почве, взаимодействием их с другими соединениями, с образованием органо-минеральных комплексов.

Спектры ЭПР при комнатной температуре почвенного образца содержат также широкий сигнал ЭПР поглощения (рис. 3, б, в). Ширина линии спектра равна 300 э. Появление широкой линии может быть связано с наличием ионов парамагнитного металла, например, меди. По-



следнее согласуется с данными Стиллинка и Толлина [17], которые наблюдали аналогичный спектр ЭПР поглощения при комнатной температуре подзолистой воздушно-сухой почвы.

### Выводы

1. Показано, что стабильные органические свободные радикалы, присутствующие в препаратах ГК и ФК, можно обнаружить непосредственно в образцах воздушно-сухой почвы.

2. Установлено, что хорошо разрешенная сверхтонкая структура спектров ЭПР ГК обусловлена ионами переходного металла (марганца).

3. Высказана гипотеза о том, что схема Габера — Вейсса, возможно, объясняет одну из стадий гумификации, конечным результатом которой является образование гумуса. Природа парамагнетизма в ГК почв требует дальнейших исследований методом ЭПР.

### Литература

1. Алиев С. А., Касимов Р. М. Почвоведение, 1971, № 1.
2. Блюменфельд Л. А. и др. Применение ЭПР в химии. Изд. АН СССР, 1962.
3. Григорьева З. В., Королева Р. П., Ларина Н. К., Назарова Н. И., Недошивин Ю. Н., Касаточкин В. И. Химия тв. топлива, 1967, № 2.
4. Ингрэм Д. Электронный парамагнитный резонанс в биологии. «Мир», 1972.
5. Кононова М. М. Органическое вещество почвы. Изд. АН СССР, 1963.
6. Кононова М. М. Гумус почвы и жизнь растения. Агрохимия, 1965, № 1.
7. Кононова М. М. Почвоведение, 1968, № 8.
8. Кухаренко Т. А., Екатеринина Л. Н. Почвоведение, 1971, № 1.
9. Ларина М. К., Касаточкин В. И. Спектральные методы исследования гумусовых веществ почвы. В сб.: Физико-химические методы исследования почв. «Наука», 1966.
10. Пономарева В. В. К методике изучения состава гумуса по схеме Тюрина И. В. Почвоведение, 1957, № 8.
11. Семенов А. Д., Залетов В. Г., Сойер В. Г. Гидрохимические материалы, т. 41. Гидрометиздат, 1966.
12. Шляпигтох В. Я., Карпунин О. Н., Постников Л. М. и др. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. «Наука», 1966.
13. Dubach Pl., Metha N. C. Soils Fertilizers, v. 26, 1963.
14. Flaig W. Geochim. Cosmochim. acta, v. 28, 1964.
15. Haworth R. D. Chemical nature of Humic acid. Soil Sci., v. 3, № 1, 1971.
16. Steelink C., Tollin G. Biochim. et biophys. acta, v. 59, № 1, 1962.
17. Steelink C., Tollin G. Soil Biochem., № 1, 1967.
18. Schnitzer M. Soil Sci., v. 10, 1959.

Институт агрохимии  
и почвоведения АН СССР

Дата поступления  
15.X.1976 г.

Sh. K. BEKOVA, N. B. KRESLAVSKAYA, V. M. LEONTYEV

### CHARACTERISTIC OF EPR SPECTRA OF MEADOW-FOREST PERMAFROST SOILS

EPR (electron paramagnetic resonance) spectra of soils and humic and fulvic acids of a number of soil types: permafrost (in 4 seasons), meadow-dark-coloured and grey forest are presented. Results of measuring EPR spectra have shown that a stable organic free radical is present in humic and fulvic acids extracted from natural soils. It is noted that this radical may be detected directly in an air dry soil at room temperature.