

Номер 7

ISSN 0032-180X

Июль 2024



ПОЧВОВЕДЕНИЕ

125 лет журналу

Журнал основан в январе 1899 г. На его страницах публикуются оригинальные статьи, обзоры; отражаются различные аспекты теоретических и экспериментальных исследований генезиса, географии, физики, химии, биологии, плодородия почв; освещаются результаты теоретических и экологических исследований в глобальном и региональном планах.



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 7, 2024

ХИМИЯ ПОЧВ

Водоэкстрагируемое органическое вещество почв разной степени смывтости и намытости на малом водосборе в центральной лесостепи Среднерусской возвышенности: намытые почвы в днище балки

*В. А. Холодов, Н. В. Ярославцева, А. Р. Зиганшина, Н. Н. Данченко,
И. В. Данилин, Ю. Р. Фарходов, А. П. Жидкин* 921

Влияние буферной способности почв на трансформацию соединений свинца и кадмия

*М. В. Бурачевская, Т. М. Минкина, С. С. Манджиева, Т. В. Бауэр,
М. В. Киричков, Д. Г. Невидомская, И. В. Замулина* 936

Использование вариаций $\delta^{13}\text{C}$ органического вещества палеопочв Западного Забайкалья для реконструкции динамики атмосферного увлажнения позднеледниковья и голоцена

В. А. Голубцов, Ю. В. Рыжов, А. А. Черкашина 950

Состав и генезис полиаренов в почвах разновозрастных гарей Байкальского заповедника

Т. С. Кошовский, А. Н. Геннадиев, Н. С. Гамова 968

Химическая структура органического вещества водоустойчивых макроагрегатов агрочерноземов разных позиций на склоне

*З. С. Артемьева, Ю. Г. Колягин, Е. С. Засухина,
Е. В. Цомаева, Н. В. Ярославцева, Б. М. Козут* 983

ФИЗИКА ПОЧВ

Метрологические аспекты исследования гранулометрического состава почв по методике Н.А. Качинского

*Е. В. Ванчикова, Е. М. Лаптева, Н. А. Васильева,
Б. М. Кондратёнок, Е. В. Шамрикова* 997

БИОЛОГИЯ ПОЧВ

Некоторые аспекты мониторинга содержания микробной биомассы в почвах (на примере дерново-подзолистых почв заповедных лесов Московского региона)

О. В. Чернова, К. С. Дуцанова, А. А. Петросян, Т. Э. Хомутова 1019

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

Методические аспекты изучения эродированности почв методом размыва

С. Ф. Краснов, А. В. Горобец, О. Г. Бушуева 1034

Contents

No 7, 2024

SOIL CHEMISTRY

Water-Extractable Organic Matter of Soils with Different Degrees of Erosion and Avulsion in a Small Catchment in the Central Forest-Steppe of the Central Russian Uplands: Soil Sediments at the Dry Valley Bottom

V.A. Kholodov, N.V. Yaroslavtseva, A.R. Ziganshina, N.N. Danchenko, I.V. Danilin, Yu. R. Farkhodov, and A. P. Zhidkin 921

The Effect of Soil Buffering Capacity on the Transformation of Lead and Cadmium Compounds

M.V. Burachevskaya, T.M. Minkina, S.S. Mandzhieva, T.V. Bauer, M.V. Kirichkov, D.G. Nevidomskaya, and I.V. Zamulina 936

Using of the $\delta^{13}\text{C}$ Variations of Paleosols Organic Matter in Western Transbaikalia for Reconstruction of Paleoprecipitation Dynamics During Late Glacial and Holocene

V.A. Golubtsov, Yu. V. Ryzhov, and A.A. Cherkashina 950

Composition and Genesis of Polyarenes in Soils of Various Aged Burnt Areas in the Baikal Nature Reserve

T.S. Koshovskii, A. N. Gennadiyev, and N. S. Gamova 968

Chemical Structure of Organic Matter of Water-stable Macroaggregates of Agrochernozems of Different Positions on the Slope

Z.S. Artemyeva, Yu. G. Kolyagin, E. S. Zasukhina, E. V. Tsomaeva, N.V. Yaroslavtseva, and B. M. Kogut 983

SOIL PHYSICS

Metrological Aspects of Studying the Granulometric Composition of Soil According to The Method of N.A. Kachinsky

E. V. Vanchikova, E. M. Lapteva, N.A. Vasilyeva, B.M. Kondratenok, and E. V. Shamrikova 997

SOIL BIOLOGY

Problems of Estimation of Microbial Biomass in Soddy-Podzolic Soils (Forests of the Protected Areas of Moscow Region)

O. V. Chernova, K. S. Duschanova, A.A. Petrosyan, and T.E. Khomutova 1019

DEGRADATION, REHABILITATION, AND CONSERVATION OF SOILS

Methodological Aspects of Studying Soil Erodibility Using Washout Technique

S. F. Krasnov, A. V. Gorobets, and O. G. Bushueva 1034

УДК 631.459.2 631.417

ВОДОЭКСТРАГИРУЕМОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ПОЧВ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ СМЫТОСТИ И НАМЫТОСТИ НА МАЛОМ ВОДОСБОРЕ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЛЕСОСТЕПИ СРЕДНЕРУССКОЙ ВОЗВЫШЕННОСТИ: НАМЫТЫЕ ПОЧВЫ В ДНИЩЕ БАЛКИ

© 2024 г. В. А. Холодов^{а,*} (<http://orcid.org/0000-0002-6896-7897>),
Н. В. Ярославцева^а, А. Р. Зиганшина^а, Н. Н. Данченко^а,
И. В. Данилин^а, Ю. Р. Фарходов^а, А. П. Жидкин^а

^аПочвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжевский пер., 7, стр. 2, Москва, 119017 Россия

*e-mail: vkholod@mail.ru

Поступила в редакцию 30.10.2023 г.

После доработки 06.02.2024 г.

Принята к публикации 07.02.2024 г.

Изучено водоекстрагируемое органическое вещество (ВЭОВ) намытых почв: стратоземов темно-гумусовых водно-аккумулятивных, Novic Protocalcic Chernozems, в нераспахиваемом днище балки. Оно сопоставлено с ВЭОВ расположенных рядом распахиваемых почв на пашне малого водосбора. Проведено послойное исследование состава ВЭОВ стратоземов от поверхности до глубины 120 см с шагом 20 см. Водные вытяжки были охарактеризованы по содержанию органического углерода, азота и величине pH. Оптические свойства ВЭОВ оценивали методами спектрофотометрии и флуориметрии. Проведено сравнение оптических свойств ВЭОВ агро-черноземов и балочных стратоземов; выявлены особенности изменения этих свойств с глубиной в стратоземах. Показано, что эрозионно-аккумулятивные процессы оказывают значимое воздействие на состав ВЭОВ почв. При этом содержание растворенного углерода в ВЭОВ значительно не различается ни между пахотными черноземами и балочными стратоземами, ни вглубь по профилю стратоземов в днище балки. В свою очередь, содержание азота в ВЭОВ пахотных черноземов в целом больше, чем в ВЭОВ балочных стратоземов, и в последних оно закономерно убывает с глубиной. Вероятно, уменьшение содержания азота в ВЭОВ с глубиной связано с его поглощением корнями растений и с увеличением с глубиной доли анаэробных зон, где активизируются процессы денитрификации. Верхние 0–60 см балочных стратоземов активно задерживают привносимые из пахотных почв элементы питания, в первую очередь, растворенный азот. С глубины 60 см отмечается возрастание содержания общего органического углерода. Увеличение содержания углерода в глубинных слоях стратоземов можно объяснить накоплением проникающего сверху растворенного органического вещества, которое, с одной стороны, сорбируется почвой, а с другой, консервируется вследствие снижения микробной активности из-за недостатка элементов питания.

Ключевые слова: Protocalcic Chernozems, Novic Protocalcic Chernozems, типичные черноземы, агростратоземы темно-гумусовые водно-аккумулятивные, ВЭОВ, флуоресценция, UV-vis

DOI: 10.31857/S0032180X24070018, **EDN:** XVMYZQ

ВВЕДЕНИЕ

Растворенное органическое вещество (РОВ) является значимой составляющей почвенного органического вещества (ОВ) и представляет собой наиболее мобильную его часть. Состав РОВ очень

сложен и включает в себя более тысячи соединений, среди которых идентифицированы аминокислоты, белки и продукты их частичной трансформации, углеводы, фенольные соединения, низко- и высокомолекулярные органические кислоты (карбоновые и ароматические), амиды, альдегиды, кетоны,

спирты, а также специфические вещества — гуминовые и фульвокислоты [1]. РОВ участвует в цикле углерода, влияет на миграцию элементов питания растений, загрязняющих веществ, в том числе наночастиц [1, 7, 13, 15, 17, 30, 44, 47, 49]. Также РОВ можно рассматривать как агент влияния педосферы на гидросферу и основную форму миграции органического вещества по профилю почвы.

Связи РОВ между биологической активностью и содержанием до определенных пороговых значений почвенных элементов питания весьма сложны и неоднозначны, и, чем больше доступных питательных элементов в почве, тем выше биологическая активность почвы и тем больше содержание РОВ (особенно азотсодержащих веществ) в почвенном растворе. Однако при избытке и недостатке питательных элементов эти связи нарушаются; кроме того, микробная биомасса в квазиравновесных условиях не переходит в РОВ: ее можно извлечь только лизисом микробных клеток [48]. Например, для почв тундры была установлена корреляция биологической активности с содержанием углерода и азота РОВ. Однако множественный регрессионный анализ выявил связь этого показателя только с содержанием углерода микробной биомассы и водорастворимых соединений азота [8]. В целом влияние биологической активности и доступности элементов питания на свойства РОВ требует дальнейшего изучения и уточнения, особенно при исследовании пахотных почв и продуктов смыва и переотложения вещества почв в днище овражно-балочной сети.

Растворимая часть специфического органического вещества почв, по-видимому, существует в квазиравновесии с РОВ и является его основным источником, однако, не до конца ясно, какая именно часть почвенного ОВ переходит в РОВ. Некоторые исследователи считают, что основным источником РОВ являются свежееобразованные специфические почвенные соединения [33, 34], некоторые, напротив, предполагают, что основным источником РОВ являются продукты разложения устойчивого почвенного ОВ [22, 58]. Вероятно, что обе указанные составляющие вносят вклад в содержание РОВ.

Прежде всего, РОВ — это ОВ почвенного раствора, выделение которого в ненарушенном виде весьма трудоемко. Обычно о составе и свойствах РОВ судят на основе изучения лизиметрических вод или водных вытяжек. Для массовых экологических исследований наиболее подходящий подход — водные вытяжки. Органическое вещество, извлекаемое водной вытяжкой, называют водоэкстрагируемым органическим веществом (**ВЭОВ**). ВЭОВ легко извлекается из почвы, относительно экспрессно и недорого анализируется, а также является надежным показателем свойств почв, что делает этот объект весьма перспективным для изучения.

Для изучения ВЭОВ наиболее эффективны оптические методы, среди которых наиболее распространены и доступны спектрометрия ультрафиолетовой (**УФ**) и видимой части спектра, а также флуоресцентная спектрометрия. Эти методы сочетают в себе простоту определения, высокую информативность и приемлемую воспроизводимость результатов.

Водная эрозия почв — процесс, приводящий к значимым потерям углерода пахотных почв, в том числе черноземов [2]. При этом практически отсутствуют работы, посвященные оценке качества РОВ, вовлеченного в эрозионные процессы. Особую актуальность имеет изучение эрозионных процессов в черноземах — самых плодородных почвах России и мира. Также отмечается существенный дефицит исследований свойств намытых почв (стратоземов).

Цель работы — изучение состава ВЭОВ намытых почв (аггстратоземов темногумусовых водно-аккумулятивных (Novic Protocalcic Chernozems)) в нераспахиваемом днище балки и соотнести его с составом ВЭОВ расположенных рядом распахиваемых почв на пашне малого водосбора.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Балка “Хвошин лог” расположена в Курском районе Курской области в 2 км к востоку от пос. Березка (рис. 1). В пределах пашни доминируют типичные черноземы [4] (Protocalcic Chernozems [29]) разной степени смытости [6]. Почвенное вещество, смываемое с пашни, переотлагается преимущественно в нераспахиваемом днище балки с луговой растительностью. В результате в днище балки сформированы намытые почвы: аггстратоземы темно-гумусовые водно-аккумулятивные [3] — Novic Protocalcic Chernozems [29]. Мощность наносов в днище балки составила: 110 см — в намытой почве в устьевой части днища балки (Д1); 136 см — в намытой почве в центральной части днища балки (Д2); 115 см — в намытой почве в верхней части днища балки (Д3). Основная масса корней сосредоточена в слое 0–60 см. Наносы промачиваются до дна балки, в нижней части профиля весной даже отмечали признаки оgleения.

Образцы отбирали послойно через каждые 20 см с поверхности до глубины 120 см. Также на пашне исследуемого водосбора были взяты образцы из слоя 0–20 см типичного чернозема несмытого, чернозема среднеэродированного и стратозема в распахиваемой западине. Подробные характеристики этих почв приведены в [11]. Для лучшей ясности, почвы, обследованные на пашне (точки П1, П2, П3), далее обозначены как пахотные черноземы; а почвы, обследованные в днище балки (Д1, Д2, Д3), — стратоземы. Как показал анализ данных, отличия между пахотными почвами гораздо меньше, чем между пахотными черноземами

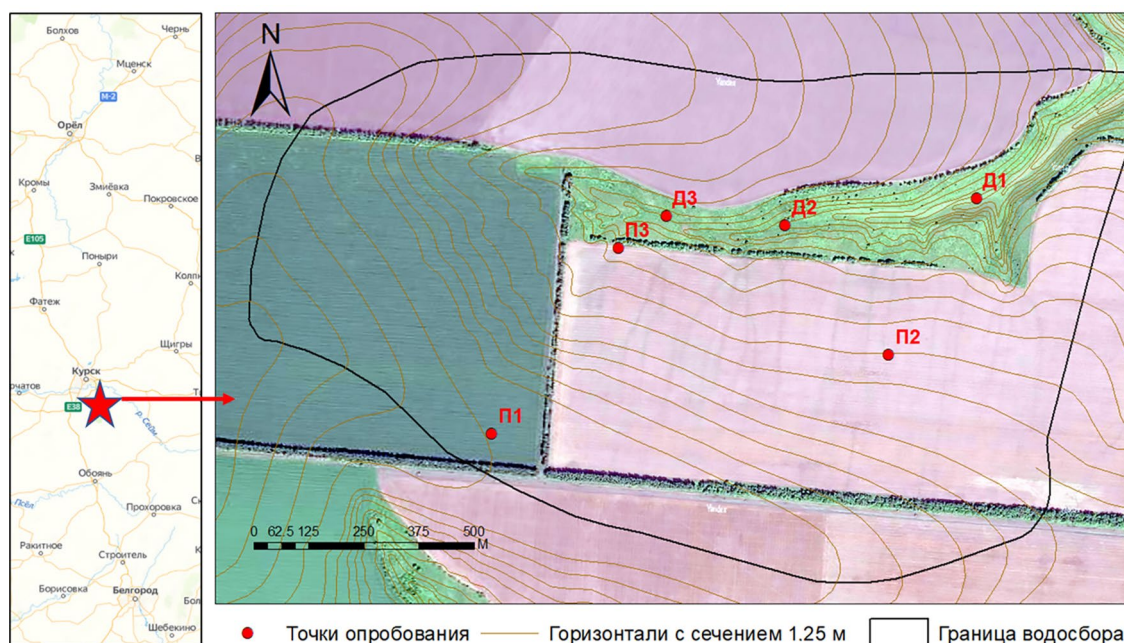


Рис. 1. Схема расположения малого водосбора (слева) и космический снимок малого водосбора с наложенными горизонталями и точками обследования почв (справа).

и стратоземами балки. В связи с этим усредненные данные по пахотным черноземам из слоя 0–20 см были сопоставлены со свойствами балочных почв, так как пахотные черноземы являются источником почвенного материала для стратоземов.

Анализ на содержание общего углерода и азота в почве проводили методом сухого сжигания в токе кислорода на элементном анализаторе vario MACRO Cube (Elementar) [27]. В связи с тем, что рН водной вытяжки всех образцов составил <7 ед. и отсутствовала реакция с 10%-ным раствором HCl, весь определенный углерод был отнесен к органическому (ОС) [9].

Получение водной вытяжки проводили с использованием ультрачистой воды первого типа с удельным сопротивлением >18 МОм. Массовое отношение почва : вода составило 1 : 5. Суспензию встряхивали 8 ч, затем отделяли ВЭОВ от осадка центрифугированием, после чего фильтровали через целлюлозную мембрану с диаметром отверстий 0.2 мкм. Образцы, предназначенные для определения растворенного С, подкисляли до рН 2 соляной кислотой для вытеснения CO₂, в вытяжках дополнительно определяли рН.

Определение содержания водоэкстрагируемых углерода (ВЭОС) и азота (ВЭН) в ВЭОВ проводили на анализаторе Shimadzu TOC-L CSN [28].

Оптические характеристики ВЭОВ получали методами спектроскопии в УФ-видимой части спектра и флуоресцентной спектроскопии. УФ-видимые спектры ВЭОВ получали на спектрофотометре

Shimadzu UV-1800 сканированием от 200 до 800 нм. Спектры использовали для расчета оптических дескрипторов $SUVA_{254}$, E_2/E_3 , E_4/E_6 , $S_{275-295}$, $S_{350-400}$, $S_{300-700}$ и S_R . $SUVA_{254}$ рассчитывали как оптическую плотность при длине волны 254 нм, нормированную на содержание углерода (л/мг см), $S_{275-295}$ — это крутизна (спад) графика оптической плотности на участке от 275 до 295 нм; $S_{350-400}$ и $S_{300-700}$ — аналогичные показатели для участков 350–400 и 300–700 нм соответственно; S_R — отношение $S_{275-295}$ к $S_{350-400}$ [26].

Спектры флуоресценции получали в диапазоне длин возбуждения 220–480 нм с шагом 2 нм, эмиссии от 300 до 550 нм. Ширина щели возбуждения и эмиссии — 5 нм. Съемку проводили на спектрофлуориметре Shimadzu RF 6000 при скорости сканирования 6000 нм/мин. Для обработки спектров использовали пакет staRdom для языка R. Обработку проводили согласно рекомендациям [36, 42]. Она включала в себя инструментальную коррекцию спектра, вычитание матрицы-растворителя (вода с удельным сопротивлением 18 МОм или больше), коррекцию на внутренний (цветовой) фильтр по данным спектров поглощения, нормализацию к стандартной шкале рамановских единиц (Raman Units, RU), вычитание полос рамановского и рэлеевского рассеяния, интерполяцию и параллельный факторный анализ (PARAFAC) [36, 42]. Анализ моделей с разным количеством компонентов показал, что оптимальной является пятикомпонентная модель; для апробации использовали split-half анализ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание в почвенных образцах органического углерода, азота, величина рН водной вытяжки, количество растворенного органического углерода и азота, извлекаемых водной вытяжкой

1 : 5 (ВЭОС и ВЭН соответственно) в 20-сантиметровых слоях с поверхности до глубины 120 см показаны на рис. 2. Кроме того, приведены средние значения для верхнего слоя 0–20 см пахотных черноземов, обследованных в трех точках: на водораздельном участке, в средней части склона

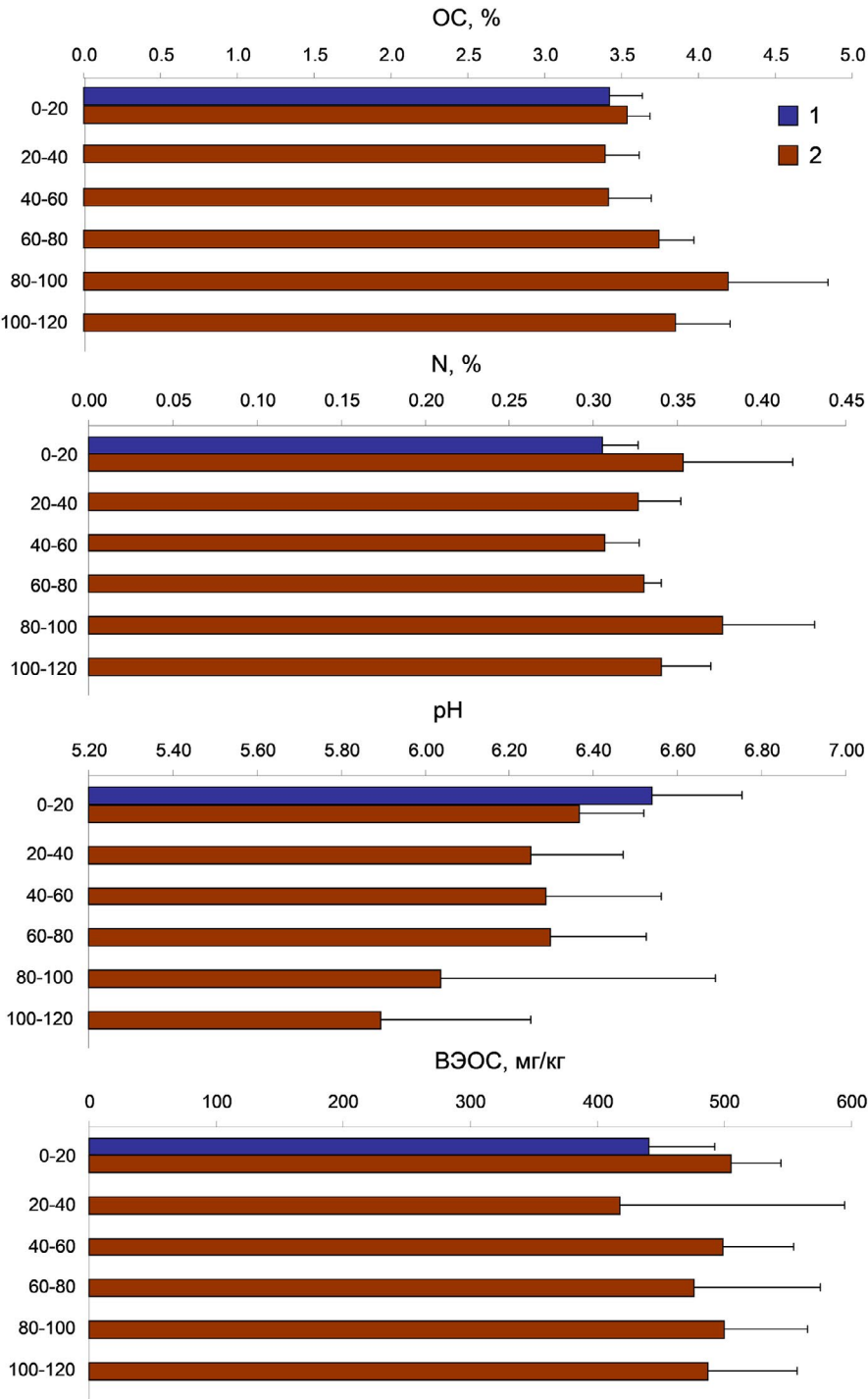


Рис. 2. Содержание в слоях почв органического углерода (ОС), азота (N), величина рН водной вытяжки (рН), количество растворенного органического углерода в ВЭОВ (ВЭОС): 1 – средние показатели слоя 0–20 см пахотных черноземов; 2 – средние показатели слоев с разных глубин стратоземов в днище балки.

северной экспозиции и в днище распахиваемой ложбины в нижней части склона северной экспозиции.

Содержание органического углерода в слое 0–60 см черноземов балки значимо не отличается от верхнего слоя пахотных черноземов. С глубиной содержание органического углерода имеет тенденцию к возрастанию. При этом содержание азота в почвах балки на глубине 0–20 см значимо выше, чем в пахотных черноземах, и его содержание не зависит от глубины. Такие связи указывают на изменение свойств ОВ с глубиной: вероятно, происходит накопление более устойчивых соединений. Величина рН уменьшается с глубиной, что не характерно для черноземов. Видимо, привносимый в почву поверхностный материал имеет больший рН, на что указывает рН черноземов пашни, а затем с глубиной происходит подкисление среды за счет корневых выделений и уголекислоты, выделяемой вследствие микробной активности. Можно предложить и другое объяснение: сначала со склона смывается верхний, с несколько меньшей величиной рН, слой (что характерно для ненарушенных черноземов), а затем и нижележащий слой, рН которого выше. Одновременное протекание обоих процессов равновероятно.

Содержание растворенного углерода в ВЭОВ значимо не различается ни между пахотными и балочными черноземами, ни вглубь по профилю. Содержание азота в ВЭОВ пахотных черноземов

значимо больше, чем в балочных, при этом в балке этот показатель закономерно убывает с глубиной. Вероятно, снижение азота в ВЭОВ с глубиной связано с его поглощением корнями растений. Кроме того, с глубиной возрастает доля анаэробных зон, в которых активизируются денитрификаторы, что также способствует снижению ВЭН.

Для качественной характеристики ВЭОВ были получены УФ-видимые и флуоресцентные спектры. Спектры поглощения, усредненные по вариантам, показаны на рис. 3.

Общий характер спектров поглощения схож с ранее полученными для ВЭОВ черноземов и черноземоподобных почв [12, 10, 50]. При подробном сопоставлении спектров можно выделить ряд отличий. Форма спектра поглощения ВЭОВ пахотных черноземов несколько отличается от спектра ВЭОВ стратоземов балки. Для него характерно резкое, по сравнению с другими, падение в области 220–250 нм. Спектры поглощения ВЭОВ стратоземов в верхних слоях от 0 до 60 см практически не различаются. Ниже прослеживается четкая зависимость от глубины: поглощение в зоне от 220 до 440 нм закономерно снижается с глубиной в каждом слое. В то же время форма спектра, в том числе перегиб 240–300 нм, существенно не различается. Учитывая, что содержание углерода в ВЭОВ по глубинам практически не менялось (рис. 2), то все различия можно считать обусловленными строением ОВ. Для количественной оценки различий

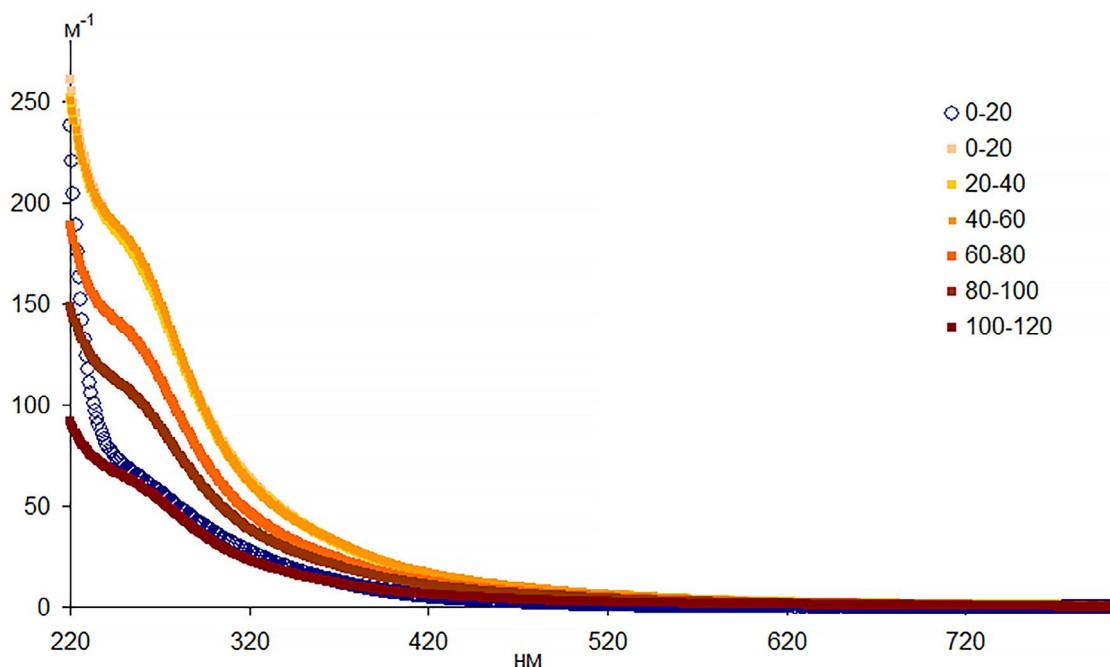


Рис. 3. Усредненные спектры поглощения ВЭОВ почв: затянутые символы — слои стратоземов дна балки через каждые 20 см от 0 до 120 см; незатянутые символы — для слоя 0–20 см выше расположенных пахотных черноземов.

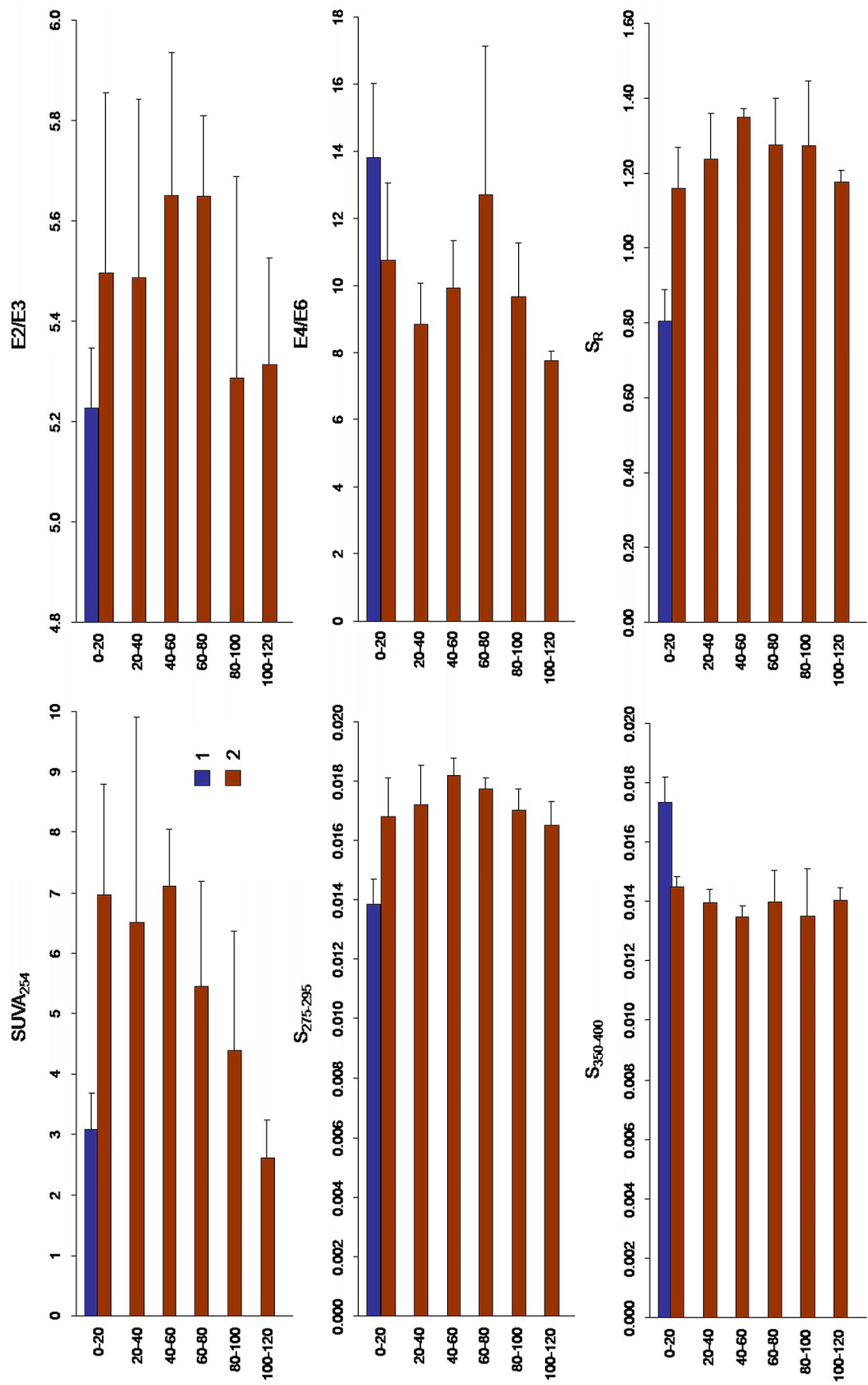


Рис. 4. Показатели спектров поглощения $SUVA_{254}$, E_2/E_3 , E_4/E_6 , $S_{275-295}$, $S_{350-400}$ и S_R ВЭОВ в слоях почв: 1 — средние показатели слоя 0–20 см выше расположенных пахотных черноземов; 2 — стратоземы дна балки.

спектров для них были рассчитаны основные дескрипторы строения (рис. 4).

Ясно видно, что ВЭОВ пахотных черноземов отличается от ВЭОВ балочных стратоземов. В некоторых случаях близки оптические индексы пахотного варианта и слоя 100–120 см ($SUVA_{254}$ и E_2/E_3). Оптические дескрипторы стратоземов балки для первых трех слоев, до 60 см, значимо не отличаются. Затем в ряде случаев наблюдается зависимость от глубины. Наиболее четко описанная зависимость видна для $SUVA_{254}$ — этот показатель отражает содержание ароматических структур в ОВ [32]. Величина $SUVA_{254}$ значимо не изменяется в слоях 0–60 см, а затем имеет тенденцию к снижению через каждые 20 см, причем в слое 100–120 см значимо не отличается от показателя для пахотных черноземов. Схожую картину демонстрирует индекс $S_{275-295}$, снижение этого показателя связывают с увеличением молекулярной массы [26]. Хотя, в этом случае значимо отличается только ВЭОВ пахотных черноземов в слое 0–20 см от всех остальных вариантов. Уменьшение ароматичности ВЭОВ с глубиной объясняется снижением доли фрагментов лигнина в ВЭОВ [32]. Ароматические соединения имеют более высокое сродство по сравнению с другими компонентами ОВ к некоторым глинистым минералам [14] и, видимо, эффективнее собираются почвой с глубиной [14]. Кроме того, в корневых и микробных выделениях также содержится много ароматических веществ [21, 35], количество которых также закономерно снижается с глубиной. Близость показателя ароматичности ($SUVA_{254}$) ВЭОВ верхнего слоя пахотных черноземов и глубинных слоев стратоземов объясняется видом использования почв: в пахотных черноземах гораздо меньше корней (отбор образцов проводили весной) и растительных остатков, соответственно, меньше ароматических компонентов, связанных с этими источниками.

Показатель E_2/E_3 ВЭОВ пахотных черноземов по своей величине близок к ВЭОВ нижних слоев стратозема (80–120 см), однако из-за большого разброса можно говорить только о тенденции, согласно которой это отношение в ВЭОВ пахотного чернозема меньше, чем в верхних (0–80 см) слоях черноземов балки, и не отличается от нижележащих слоев. Показатель E_4/E_6 является обратным степени гумификации [5, 40, 46] и имеет большой разброс. Можно выявить только значимо большие значения этого показателя в ВЭОВ пахотных черноземов по сравнению со стратоземами. В целом нужно заключить, что ВЭОВ пахотных черноземов по сравнению с черноземами балки менее ароматичное, имеет несколько большую молекулярную массу, менее гумифицировано.

Трехмерные флуоресцентные спектры показаны на рис. 5.

Спектры флуоресценции изучаемых почв схожи, можно лишь отметить меньшую интенсивность флуоресценции в пахотных черноземах и снижение интенсивности с глубиной. Вероятно, это связано с меньшим содержанием свежих растительных остатков или корневых выделений, которые имеют относительно высокую флуоресценцию, их меньше в пахотных почвах, и их содержание убывает с глубиной. Полученные спектры были разложены методом PARAFAC [36, 42] на пять компонентов (рис. 6).

Данные пять компонентов (C1, C2, C3, C4 и C5) были сопоставлены с базой данных OpenFluor [37], которая позволяет искать совпадения с ранее опубликованными аналогичными компонентами. Был выявлен ряд компонентов со схожестью 95% и выше.

Наибольшее количество работ, приуроченных РОВ, посвящены морским системам, при этом самой актуальной задачей являлось разделение компонентов ОВ по происхождению: наиболее часто выявляли морское ОВ и терригенное, что отражено в табл. 1. В приложении к ВЭОВ почв эти разделения следует рассматривать как ОВ разного строения.

Резюмируя данные табл. 1, можно предположить свойства выявленных компонентов:

C1 — часть флуоресцирующего ОВ с относительно небольшой молекулярной массой, но при этом достаточно гидрофобная, чтобы реагировать на увеличение ионной силы;

C2 — часть ОВ, представленная частично разложенными танинами и лигнинами в ВЭОВ;

C3 — часть ОВ хинонной природы, наиболее устойчивая, в том числе к фоторазложению, с высоким сродством к тонкодисперсным минералам;

C4 — доступное для разложения ОВ, в том числе крупные небелковые биомолекулы;

C5 — триптофановый компонент, отражающий содержание полипептидов и биологическую активность.

Величины компонентов: суммарная интенсивность флуоресценции для каждого компонента в Рамановских единицах (RU) — приведены на рис. 7.

У ВЭОВ пахотного чернозема первые четыре флуоресцирующих компонента (C1–C4) количественно меньше по сравнению с полученными для трех верхних слоев балки (0–60 см) и сопоставимы с нижележащими. Эти составляющие спектра характеризуют разные компоненты ВЭОВ, прежде всего — гуминоподобной части. С глубиной убывают компоненты ОВ, связанные с поступлением свежего ОВ. Видимо это отражается и в стратификации: с глубиной накапливается наиболее переработанное ОВ, при этом свойства его приближаются к показателям ВЭОВ пахотных черноземов,

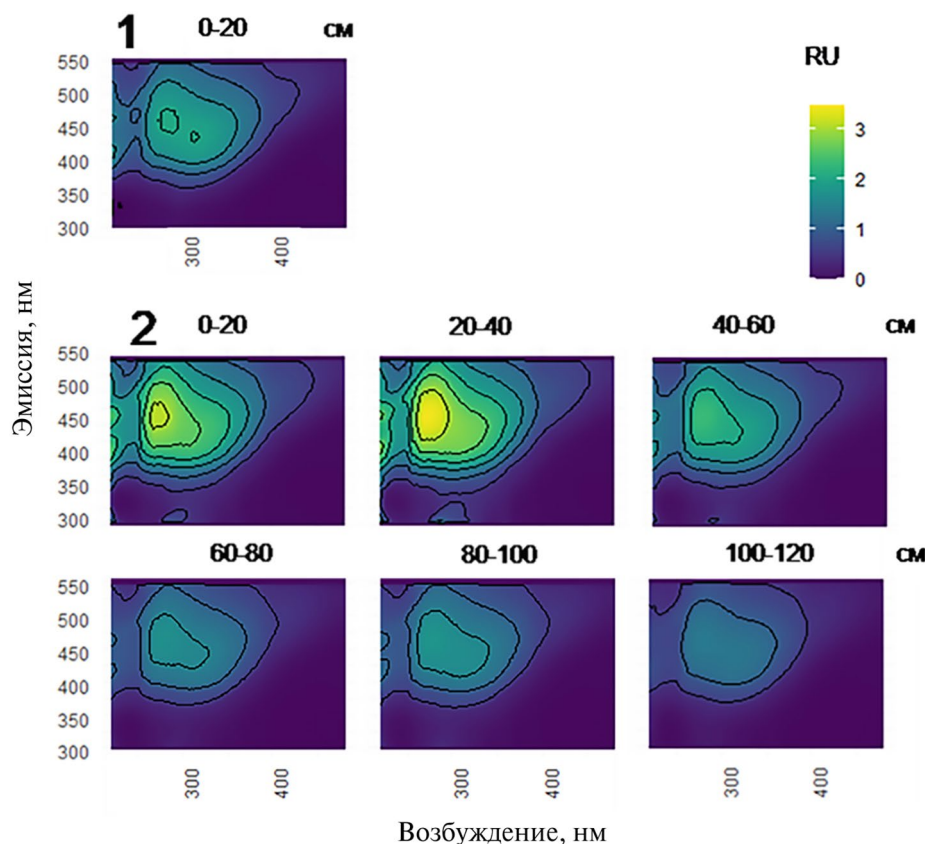


Рис. 5. Типичные трехмерные спектры флуоресценции ВЭОВ в слоях почв (0–120 см): 1 – пахотные черноземы; 2 – стратоземы балки.

более гумифицированных, как это свойственно обрабатываемым черноземам по сравнению с неиспользуемыми аналогами [5]. В этом плане интересно отметить, что С1 – менее трансформированное ОВ.

Триптофановый (белковый) компонент (С5) в ВЭОВ пахотных черноземов в несколько раз меньше, чем в балке, что согласуется с вышеизложенными рассуждениями. Меньшее содержание белкового компонента отражает меньшее содержание микроорганизмов и, соответственно, более низкий уровень биологической активности. В стратоземах балки она закономерно снижается с глубиной в связи с уменьшением количества доступных субстратов и элементов питания. А в пахотных черноземах С5 в несколько раз меньше, даже чем в слое 100–120 см стратоземов (где этот показатель в почвах балки минимален). При этом доступных минеральных элементов в пахотных черноземах больше, чем в балке (как минимум азота, рис. 2), поэтому низкая биологическая активность вероятно связана с недостатком субстрата – растительных остатков, что характерно для агроценозов.

Зависимость флуоресцентных свойств ВЭОВ от глубины в черноземах балки напоминает

тенденции, отмеченные выше для оптического поглощения. Общая тенденция – снижение соответствующих показателей с глубиной. Выделяется слой 0–60 см, в котором близки величины флуоресцирующих компонентов С1, С3 и С5, а в ниже расположенных слоях (60–120 см) показатели меньше. Для С2 и С4 выражено закономерное снижение интенсивности флуоресценции с глубиной в каждом слое. Предположительно, в слоях 0–60 см происходит как активная переработка ОВ микроорганизмами ризосферы, так и его выделение корнями растений и поглощение веществ, поступивших из вышерасположенных пахотных черноземов.

В первую очередь, видна задержка и изъятие из состава ВЭОВ легкорастворимого азота, количество которого резко снижается в балке по сравнению с пашней, очевидно поглощаемого корнями и ризосферной микрофлорой. Связанное с этим процессом активное размножение микроорганизмов выражается в резком (на порядок) увеличении триптофанового компонента С5 по сравнению с ВЭОВ пахотных черноземов.

Обращает на себя внимание тот факт, что, несмотря на примерно одинаковое содержание

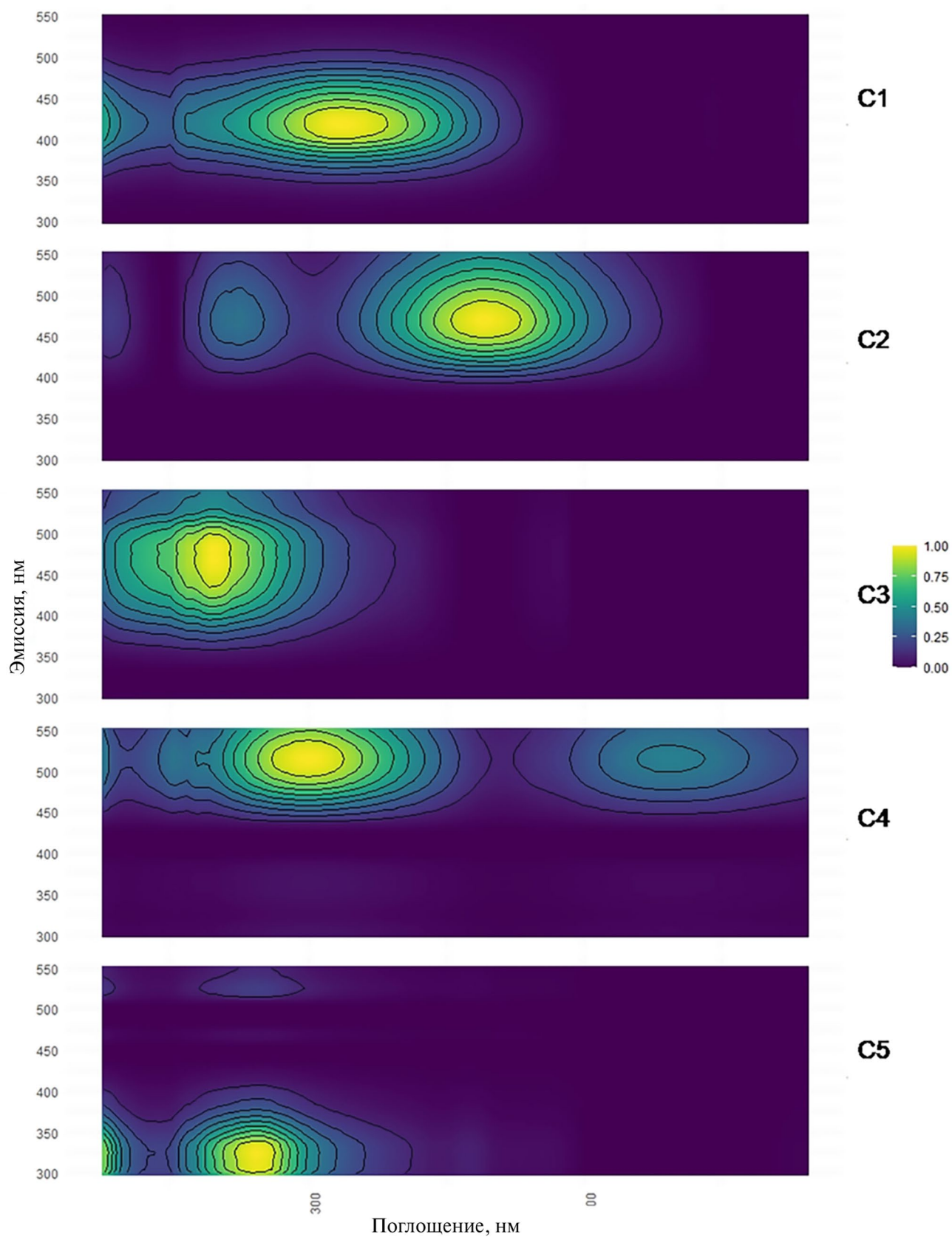


Рис. 6. Компоненты C1–C5 см. табл. 1, полученные разложением флуоресцентных 3D-спектров ВЭОВ с помощью PARAFAC. Каждая компонента в RU нормирована на свой максимум интенсивности.

Таблица 1. Описание индивидуальных флуоресцирующих компонентов, идентифицированных с помощью PARAFAC-моделирования в ВЭОВ черноземов

Компонент	λ возбуждения*, нм	λ эмиссия, нм	Описание (обозначение компонента в работе и его предполагаемая природа)
C1	312 (<220)	420	C3 морские гуминоподобные вещества [18], пик М по [19] или микробное окисленное ОВ [54] C1 морские гуминоподобные вещества, величина снижается с увеличением молекулярной массы [23] C ₄₁₀ обратно коррелирует с соленостью [53]
C2	362 (274)	470	C3 смесь гуминоподобных пиков А и С по [19, 57] C3 терригенные гуминоподобные [23] C2 коррелирует с содержанием фенолов лигнина [51] CP3(флю) высокопреобразованный органический материал, который имеет тенденцию сохраняться в почвах (биodeградируемые танины) [39]
C3	264	470	C2 терригенные гуминоподобные предположительно фотоустойчивые, окисленные хиноноподобные [56] C1 гуминоподобные, с высоким сродством к глинам [25] C ₄₆₀ фотоустойчивые в диапазоне UVC, гуминоподобные компоненты антарктических вод [31] C4 терригенные гуминоподобные, устойчивые, возможный индикатор трансформации РОВ в озерах [20]
C4	300 (<220)	515	C3 гуминоподобные компоненты [16] C ₅₀₀ плохо сорбируется на PPL сорбент при твердофазной экстракции [52] C3 терригенные гуминоподобные компоненты тесно отрицательно коррелирующие с соленостью [55] C4 биоразлагаемые гуминоподобные компоненты, вероятно включают большие гидрофобные молекул, хорошо сорбируются почвой [45]
C5	280 (<220)	325 (305)	C3 пик В Кобла [19], протеиноподобные компоненты [24] C5 триптофаноподобный компонент [57] SW3 белковый материал [41] C5 протеиноподобные компоненты [38]

*В скобках даны цифры для вторичных максимумов.

ВЭОВ во всех слоях, интенсивность его флуоресценции убывает с глубиной. Таким образом, на фоне неизменного содержания ВЭОВ происходит снижение в ее составе флуоресцентного ОВ и накопление ОВ, не обладающего флуоресцентными свойствами.

Из крупных групп ОВ не обладают флуоресценцией полисахариды. Эти вещества достаточно легко перерабатываются микроорганизмами, однако с глубиной количество растворимого (и потенциально доступного) азота в черноземах балки

существенно уменьшается, и на фоне его дефицита микроорганизмы не могут использовать полисахариды как субстрат, вследствие чего эта группа ОВ может накапливаться. Кроме того, менее доступные ароматические соединения (наиболее оптически активные) в составе ОВ могут иметь большее сродство к глинистым минералам [14], из-за чего лучше сорбироваться почвой по сравнению с полисахаридами и, по мере просачивания в глубину, исчезают из состава ВЭОВ, что хорошо видно по снижению показателя SUVA₂₅₄.

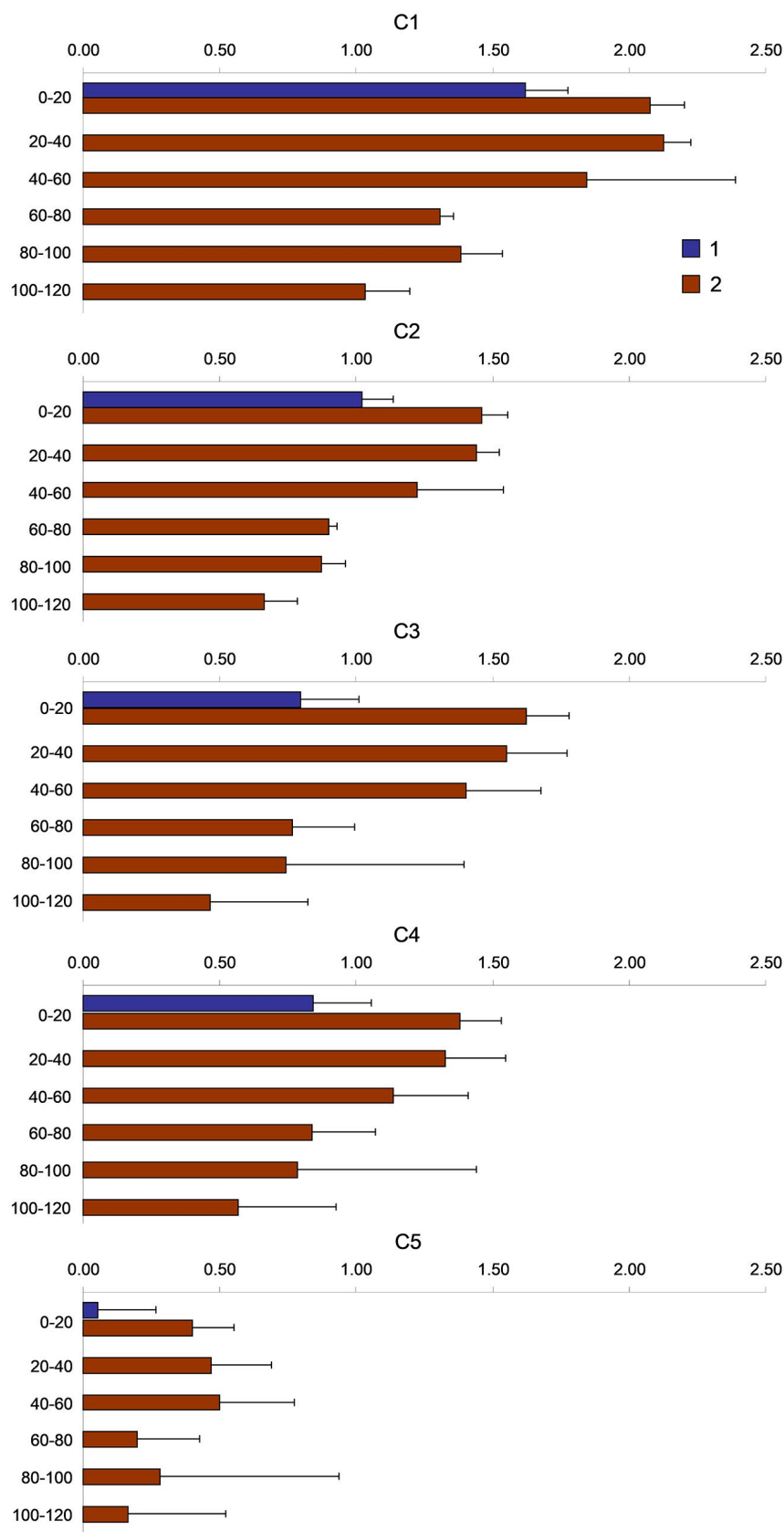


Рис. 7. Величины флуоресцирующих компонентов C1–C5 см. табл. 1 (RU) ВЭОВ в слоях почв: 1 – средние показатели слоя 0–20 см выше расположенных пахотных черноземов; 2 – стратоземы дна балки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общее содержание органического углерода в слоях черноземов балки имеет тенденцию увеличиваться с глубины 60 см, а с 80 см оно уже значительно больше, чем в вышележащих слоях. Глубина 60 см балочных наносов — значение, при котором начинают существенно изменяться оптические показатели ВЭОВ. Поэтому, привлекая полученные данные о ВЭОВ, можно описать этот феномен. В ВЭОВ стратоземов в балке с глубиной снижаются величины всех оптических показателей ВЭОВ, напрямую связанные с содержанием хромофоров и флюорофоров ($SUVA_{254}$, C1–C5). Однако содержание ВЭОС не изменяется. Среди оптических показателей с глубиной снижаются, в том числе, индикаторы устойчивого ОВ: $SUVA_{254}$ и C3. Наиболее логичное объяснение заключается в накоплении в составе ВЭОВ веществ, не обладающих флуоресценцией, вероятнее всего — полисахаридов. Эта группа ОВ неустойчива к микробному разложению, но в силу недостатка потенциально доступного азота (ВЭН) в нижних слоях, она сохраняет устойчивость. На правильность этого предположения указывает консервация ОВ на фоне дефицита азота и снижение общего содержания азота с глубиной. Также в пользу этого аргумента говорит уменьшение в нижней части профиля компонента C5, отражающего содержание белков в ВЭОВ. При этом уменьшение с глубиной содержания в ВЭОВ ароматических и устойчивых соединений можно объяснить их связыванием с твердой фазой почвы, что и выражается в накоплении общего органического углерода в нижней части профиля.

Таким образом, при эрозии пахотных черноземов, их РОВ оказывает существенное влияние на зону переотложения наносов. При этом поверхностная часть намывных почв задерживает дефицитные биогенные вещества, в первую очередь доступный азот, а в нижней (глубже 60 см) части профиля закрепляется растворенное, и аккумулируется доступное ОВ вследствие сорбции и недостатка азота.

Для полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- эрозионно-аккумулятивные процессы оказывают значимое воздействие на состав ВЭОВ почв, судя по его оптическим свойствам;

- с глубиной (более 60 см) в стратоземах в днище балки возрастает содержание органического углерода, что объясняется накоплением проникающего сверху РОВ;

- закрепление растворенного углерода в нижней части профиля происходит предположительно путем консервации относительно доступных фракций ОВ из-за недостатка элементов питания, в первую очередь азота, и сорбции ароматического ОВ твердой фазой почв;

- верхние 0–60 см стратоземов балочных наносов активно задерживают привносимый растворенный азот, что способствует накоплению углерода в нижележащих слоях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Полевые исследования были выполнены при поддержке гранта Российского научного фонда: проект № 22-17-00071, <https://rscf.ru/project/22-17-00071/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Караванова Е.И. Водорастворимые органические вещества: фракционный состав и возможности их сорбции твердой фазой лесных почв // Почвоведение. 2013. № 8. С. 924–936.
2. Каштанов А.Н., Явтушенко В.Е. Агроэкология почв склонов. М.: Колос, 1997. С. 88–107.
3. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
4. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 223 с.
5. Кононова М.М. Органическое вещество почвы. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 315 с.
6. Кошовский Т.С. Латеральная миграция твердофазного вещества лесостепных почв в ландшафтно-геохимических ареалах Среднерусской возвышенности. Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. М., 2019. 25 с.
7. Куликова Н.А. Влияние водорастворимых компонентов почв на размер и электрокинетический потенциал наноалмазов // Почвоведение. 2020. № 7. С. 816–827.
8. Маслов М.Н., Токарева О.А., Караванова Е.И., Маслова О.А., Копеева Е.И. Динамика биологической активности и водорастворимого органического вещества в почвах горной тундры Хибин на склонах разной экспозиции // Почвоведение. 2021. № 4. С. 436–450.
9. Пансю М., Готеру Ж. Анализ почвы. Справочник. Минералогические, органические и неорганические методы анализа. СПб.: ЦОП Профессия, 2014. 800 с. Pansu M., Gauthery J. Handbook of Soil Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods. New York: Springer, 2003. 995 p.
10. Холодов В.А., Иванов В.А., Фарходов Ю.Р., Сафронова Н.А., Артемьева З.С., Ярославцева Н.В. Оптические характеристики фракций органического вещества агрегатов типичных черноземов // Бюл. Почв. Ин-та им. В.В. Докучаева. 2017. Вып. 90. С. 56–72. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2017-90-56-72>
11. Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Зиганшина А.Р., Данченко Н.Н., Фарходов Ю.Р., Максимович С.В., Жидкин А.П. Водоэкстрагируемое органическое

- вещество почв разной степени смывости и намытости на малом водосборе в центральной лесостепи Среднерусской возвышенности: распахиваемые почвы // Почвоведение. 2024. № 6. С. 783–796.
12. Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Фарходов Ю.Р., Яшин М.А., Лазарев В.И., Ильин Б.С., Филиппова О.И., Воликов А.Б., Иванов А.Л. Оптические характеристики экстрагируемых фракций органического вещества типичных черноземов в многолетних полевых опытах // Почвоведение. 2020. № 6. С. 691–702. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20060052>
 13. Чеботина М.Я. Влияние водорастворимого вещества лесной подстилки на поглощение радиоактивных изотопов в почве // Радиоэкологические исследования почв и растений. Сер. Тр. Ин-та экологии растений и животных. Свердловск, 1975. С. 21–25.
 14. Balcke G.U., Kulikova N.A., Hesse S., Kopinke F.-D., Perminova I. V., Frimmel F.H. Adsorption of Humic Substances onto Kaolin Clay Related to Their Structural Features // Soil Sci. Soc. Am. J. 2002. V. 66(6). P. 1805–1812.
 15. Bengtsson M.M., Attermeyer K., Catalán N. Interactive effects on organic matter processing from soils to the ocean: are priming effects relevant in aquatic ecosystems? // Hydrobiologia. 2018. V. 822(1). P. 1–17.
 16. Bistarelli T.L., Poyntner C., Santín C., Doerr S.H., Talluto M. V., Singer G., Sigmund G. Wildfire-Derived Pyrogenic Carbon Modulates Riverine Organic Matter and Biofilm Enzyme Activities in an In Situ Flume Experiment // ACS ES&T Water. 2021. V. 1(7). P. 1648–1656.
 17. Chantigny M.H. Dissolved and water-extractable organic matter in soils: A review on the influence of land use and management practices // Geoderma. 2003. V. 113(3–4). P. 357–380.
 18. Chen M., Jung J., Lee Y.K., Hur J. Surface accumulation of low molecular weight dissolved organic matter in surface waters and horizontal off-shelf spreading of nutrients and humic-like fluorescence in the Chukchi Sea of the Arctic Ocean // Sci. Total Environ. 2018. V. 639. P. 624–632.
 19. Coble P.G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy // Marine Chemistry. 1996. V. 51(4). P. 325–346.
 20. Eder A., Weigelhofer G., Pucher M., Tiefenbacher A., Strauss P., Brandl M., Blöschl G. Pathways and composition of dissolved organic carbon in a small agricultural catchment during base flow conditions // Ecohydrol. Hydrobiol. Elsevier, 2022. V. 22(1). P. 96–112.
 21. Fortier M., Lemyre J., Ancelin E., Oulyadi H., Driouich A., Vitré M., Follet-Gueye M.L., Guilhaudis L. Development of a root exudate collection protocol for metabolomics analysis using Nuclear Magnetic Resonance // Plant Science. 2023. V. 331. P. 111694.
 22. Fröberg M., Berggren D., Bergkvist B., Bryant C., Knicker H. Contributions of Oi, Oe and Oa horizons to dissolved organic matter in forest floor leachates // Geoderma. 2003. V. 113. P. 311–322.
 23. Gao Z., Guéguen C. Size distribution of absorbing and fluorescing DOM in Beaufort Sea, Canada Basin // Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. 2017. V. 121. P. 30–37.
 24. Gold-Bouchot G., Polis S., Castañón L.E., Flores M.P., Alsante A.N., Thornton D.C.O. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in a subtropical estuary (Galveston Bay, USA) and the impact of Hurricane Harvey // Environ. Sci. Poll. Res. 2021. V. 28(38). P. 53045–53057.
 25. Groeneveld M., Catalán N., Attermeyer K., Hawkes J., Einarsdóttir K., Kothawala D. Selective adsorption of terrestrial dissolved organic matter to inorganic surfaces along a boreal inland water continuum // J. Geophys. Res.: Biogeosciences. 2020. V. 125. P. <https://doi.org/10.1029/2019JG005236>
 26. Helms J.R., Stubbins A., Ritchie J.D., Minor E.C., Kieber D.J., Mopper K. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter // Limnology and Oceanography. 2008. V. 53(3). P. 955–969.
 27. ISO 10694:1995 Soil quality – Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis).
 28. ISO 8245:1999 Water quality – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC).
 29. IUSS Working Group WRB. 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.
 30. Kalbitz K., Solinger S., Park J.H., Michalzik B., Matzner E. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review // Soil Science. 2000. V. 165. P. 277–304.
 31. Kida M., Kojima T., Tanabe Y., Hayashi K., Kudoh S., Maie N., Fujitake N. Origin, distributions, and environmental significance of ubiquitous humic-like fluorophores in Antarctic lakes and streams // Water Research, 2019. V. 163. P. 114901.
 32. Mann P.J., Spencer R.G.M., Hernes P.J., Six J., Aiken G.R., Tank S.E., McClelland J.W., Butler K.D., Dyda R.Y., Holmes R.M. Pan-Arctic Trends in Terrestrial Dissolved Organic Matter from Optical Measurements // Front. Earth Sci. 2016. V. 4(25). P. 1–19.

33. McDowell W.H., Likens, G.E. Origin, composition, and flux of dissolved organic carbon in the Hubbard Brook Valley // *Ecolog. Soc. Am.* 1988. V. 58. P. 177–195.
34. Michalzik B., Tipping E., Mulder J., Gallardo-Lancho J.F., Matzner E., Bryant C.L., Clarke N., Loftis S., Vicente-Esteban M. Modelling the production and transport of dissolved organic carbon in forest soils // *Biogeochemistry*. 2003. V. 66. P. 241–264.
35. Morales M.E., Iocoli G.A., Allegrini M., Villamil M.B., Zabalo M.C. Response of root exudates and bacterial community to N fertilization and termination methods in *Avena sativa* L. as a winter cover crop model // *Eur. J. Soil Biol.* 2023. V. 114. 103453.
36. Murphy K.R., Stedmon C.A., Graeber D., Bro R. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC // *Anal. Methods*. 2013. V 5(23). P. 6557–6566.
37. OpenFluor, Lablicate GmbH. URL: <https://openfluor.lablicate.com/home>
38. Osburn C.L., Wigdahl C.R., Fritz S.C., Saros J.E. Dissolved organic matter composition and photoreactivity in prairie lakes of the U.S. Great Plains // *Limnology and Oceanography*. 2011. V. 56(6). P. 2371–2390.
39. Panettieri M., Guigue J., Chemidlin Prevost-Bouré N., Thévenot M., Lévêque J., Guillou C. Le, Maron P.A., Santoni A.L., Ranjard L., Mounier S., Menasseri S., Viard V., Mathieu O. Grassland-cropland rotation cycles in crop-livestock farming systems regulate priming effect potential in soils through modulation of microbial communities, composition of soil organic matter and abiotic soil properties // *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 2020. V. 299. P. 106973.
40. Perminova I.V., Shirshin E.A., Konstantinov A.I., Zhrebker A.Ya., Dubinenkov I.V., Lebedev V.A., Kulikova N.A., Nikolaev E.N., Bulygina E., Holmes R.M. The Structural Arrangement and Relative Abundance of Aliphatic Units May Effect Long-Wave Absorbance of Natural Organic Matter as Revealed by ¹H NMR Spectroscopy // *Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 52(21). P. 12526–12537. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01029>
41. Pitta E., Zeri C. The impact of combining data sets of fluorescence excitation – emission matrices of dissolved organic matter from various aquatic sources on the information retrieved by PARAFAC modeling // *Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2021. V. 258. P. 119800.
42. Pucher M. PARAFAC analysis of EEM data to separate DOM components in R staRdom : spectroscopic analysis of dissolved organic matter in R. https://cran.r-project.org/web/packages/staRdom/vignettes/PARAFAC_analysis_of_EEM.html
43. Pucher, M., Wünsch, U., Weigelhofer, G., Murphy, K., Hein, T., Graeber, D. StaRdom: Versatile software for analyzing spectroscopic data of dissolved organic matter in R // *Water (Switzerland)*. 2019. V. 11. P. <https://doi.org/10.3390/w11112366>
44. Rodrigues S.M., Trindade T., Duarte A.C., Pereira E., Koopmans G.F., Römken P.F.A.M. A framework to measure the availability of engineered nanoparticles in soils: Trends in soil tests and analytical tools // *TrAC – Trends Anal. Chem.* 2016. V. 75. P. 129–140.
45. Sharma P., Laor Y., Raviv M., Medina S., Saadi I., Krasnovsky A., Vager M., Levy G.J., Bar-Tal A., Borisover M. Compositional characteristics of organic matter and its water-extractable components across a profile of organically managed soil // *Geoderma*. 2017. V. 286. P. 73–82.
46. Stevenson, F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. New York: John Wiley, , 1994. P. 512.
47. Stockdale A., Bryan N.D. The influence of natural organic matter on radionuclide mobility under conditions relevant to cementitious disposal of radioactive wastes: A review of direct evidence // *Earth-Science Rev.* 2013. V. 121. P. 1–17.
48. Swenson T.L., Jenkins S., Bowen B.P., Northen T.R. Untargeted soil metabolomics methods for analysis of extractable organic matter // *Soil Biol. Biochem.* 2015. V. 80. P. 189–198.
49. Toosi E.R., Schmidt J.P., Castellano M.J. Land use and hydrologic flowpaths interact to affect dissolved organic matter and nitrate dynamics // *Biogeochemistry*. 2014. V. 120 (1–3). P. 89–104.
50. Vergnoux A., Di Rocco R., Domeizel M., Guiliano M., Doumenq P., Theraulaz F. Effects of forest fires on water extractable organic matter and humic substances from Mediterranean soils: UV–vis and fluorescence spectroscopy approaches // *Geoderma*. 2011. V. 160 (3–4), P. 434–443.
51. Walker S.A., Amon R.M.W., Stedmon C.A. Variations in high-latitude riverine fluorescent dissolved organic matter: A comparison of large Arctic rivers // *J. Geophys. Res: Biogeosciences*. 2014. V. 118(4). P. 1689–1702.
52. Wünsch U.J., Geuer J.K., Lechtenfeld O.J., Koch B.P., Murphy K.R., Stedmon C.A. Quantifying the impact of solid-phase extraction on chromophoric dissolved organic matter composition // *Marine Chem.* 2018. V. 207. P. 33–41.
53. Wünsch U.J., Murphy K.R., Stedmon C.A. The One-Sample PARAFAC Approach Reveals Molecular Size Distributions of Fluorescent Components in Dissolved Organic Matter // *Environ. Sci. Technol.* 2017. V. 51(20). P. 11900–11908.
54. Yamashita Y., Maie N., Briceño H., Jaffé R. Optical characterization of dissolved organic matter in tropical rivers of the Guayana Shield, Venezuela // *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. 2010a. V. 115. P. G00F10.
55. Yamashita Y., Panton A., Mahaffey C., Jaffe R. Assessing the spatial and temporal variability of dissolved organic matter in Liverpool Bay using excitation–emission matrix fluorescence and parallel factor analysis // *Ocean Dynamics*. 2011. V. 61. P. 569–579. <https://doi.org/10.1007/s10236-010-0365-4>

56. Yamashita, Y., Scinto, L.J., Maie, N., Jaffe, R. Dissolved Organic Matter Characteristics Across a Subtropical Wetland's Landscape: Application of Optical Properties in the Assessment of Environmental Dynamics // *Ecosystems*. 2010. V. 13. P. 1006–1019.
57. Zhou, X., Johnston, S.E., Bogard, M.J. Organic matter cycling in a model restored wetland receiving complex effluent // *Biogeochemistry*. 2023. V. 162. P. 237–255. <https://doi.org/10.1007/s10533-022-01002-x>
58. Zsolnay A., Baigar E., Jimenez M., Steinweg B., Saccomandi F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying // *Chemosphere*. 1999. V. 38(1). P. 45–50.

Water-Extractable Organic Matter of Soils with Different Degrees of Erosion and Avulsion in a Small Catchment in the Central Forest-Steppe of the Central Russian Uplands: Soil Sediments at the Dry Valley Bottom

V.A. Kholodov^{1, *}, N.V. Yaroslavtseva¹, A.R. Ziganshina¹, N.N. Danchenko¹, I.V. Danilin¹, Yu.R. Farkhodov¹, and A.P. Zhidkin¹

¹*Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia*

*e-mail: vkholod@mail.ru

We studied the composition of water-extractable organic matter (WEOM) of reclaimed soils (Novic Protocalcic Chernozems) in the unplowed bottom of the dry valley and to compared it with the composition of WEOM of the plowed soils (Protocalcic Chernozems) on cropland in the small catchment. A layer-by-layer study of the composition of the WEOM of reclaimed soils was carried out from the surface to a depth of 120 cm with a step of 20 cm. Aqueous extracts were characterized by the content of organic carbon, nitrogen and pH value. The optical properties of WEOM were assessed by spectrophotometry and fluorescence spectroscopy. The optical properties of WEOM of Protocalcic Chernozems were compared with those of sediments. The features of changes in these properties with depth in sediments were also analyzed. It was revealed that erosion-accumulation processes have a significant impact on the composition of soil WEOM. The content of dissolved carbon in WEOM does not differ significantly either between arable chernozems and sediments, or along the depth of the vertical profiles of sediments. At the same time, content of nitrogen WEOM in the arable chernozems is generally higher than in the sediments, and in the sediments it naturally decreases with the depth. Probably the decrease of nitrogen content of WEOM with the depth of sediments is associated with its absorption by plant roots and with an increase with the depth in the proportion of anaerobic zones where denitrification processes are activated. The top 0–60 cm of soil sediments actively retain nutrients leached from arable soils, primarily dissolved nitrogen. This process promotes the accumulation of carbon in the underlying layers. The increase in the content of total organic carbon in Novic Protocalcic Chernozems layers deeper than 60 cm can be explained by the accumulation of DOM penetrating from above. DOM in the lower layers of Novic Protocalcic Chernozems, on the one hand, is sorbed by the soil, and on the other hand, it is preserved due to a decrease in microbial activity due to a lack of nutrients.

Keywords: Protocalcic Chernozems, Novic Protocalcic Chernozems, WEOM, DOM, fluorescence, UV-vis, PARAFAC, TOC

УДК 631.412

ВЛИЯНИЕ БУФЕРНОЙ СПОСОБНОСТИ ПОЧВ НА ТРАНСФОРМАЦИЮ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА И КАДМИЯ

© 2024 г. М. В. Бурачевская^{а, *}, Т. М. Минкина^а, С. С. Манджиева^а, Т. В. Бауэр^а,
М. В. Киричков^а, Д. Г. Невидомская^а, И. В. Замулина^а

^аЮжный федеральный университет, ул. Большая Садовая, 105/42, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: mburachevskaya@sfedu.ru

Поступила в редакцию 03.12.2023 г.

После доработки 08.02.2024 г.

Принята к публикации 09.02.2024 г.

Цель работы – изучить трансформацию приоритетных поллютантов – соединений Pb и Cd в почвах с разной буферной способностью и уровнем загрязнения. Объект исследования – чернозем южный (Haplic Chernozem) карбонатный тяжелосуглинистый, отобранный на целинном участке в Ростовской области, слой 0–20 см. Нитраты Pb и Cd вносили отдельно в дозах 2, 5, 10 ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) металла (для Pb 130 мг/кг, Cd – 2 мг/кг) в образцы почв модельного опыта, содержащие кварцевый песок в соотношениях 1 : 0.25, 1 : 0.5, 1 : 0.75 от массы почвы. Оценку буферной способности почв по отношению к Pb и Cd проводили по методике В.Б. Ильина (1995), исходя из содержания физической глины, гумуса, карбонатов, R_2O_3 , величины pH. Способность почв прочно удерживать Pb и Cd изучали по результатам фракционно-группового состава металлов, с использованием комбинированной схемы фракционирования. В незагрязненном черноземе южном тяжелосуглинистом буферная способность почв по отношению к Pb и Cd высокая и обеспечивается прочным удерживанием металлов силикатами и глинистыми минералами (50–64% от суммы фракций). Разбавление исходной почвы кварцевым песком уменьшает ее буферную способность от повышенной к средней и низкой. При загрязнении почвы наиболее активную роль при взаимодействии с Pb играет органическое вещество, в случае Cd – оксиды Fe–Mn. С уменьшением буферности почв и ростом загрязнения происходит увеличение на 6–54% группы непрочносвязанных соединений преимущественно за счет комплексных соединений в случае Pb, обменных и специфически сорбированных с оксидами Fe–Mn в случае Cd. При дозе внесения 10 ОДК Pb происходит изменение градиции буферности почв с низкой до очень низкой. Полученные данные имеют важное значение для прогноза и нормирования загрязнения почв с различными физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: буферность почвы, черноземы, почвенно-песчаные субстраты, загрязнение тяжелыми металлами, фракционный состав, подвижность элементов

DOI: 10.31857/S0032180X24070029, **EDN:** XVKUGN

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами (ТМ) признаны и выявлены во многих странах мира [29, 32, 41, 45]. Поскольку почва является одним из главных объектов функционирования биосферы, контроль содержания поллютантов в ней является важным инструментом рационального природопользования [5, 31, 35]. Тяжелые металлы, в отличие от большинства органических загрязняющих веществ, теряющих свою токсичность в результате биodeградации, могут приводить к длительным токсическим

эффектам [24, 39]. Острота проблемы состоит в том, что ТМ не разлагаются и при попадании в почву могут мигрировать между отдельными компонентами экосистемы, создавая серьезные риски для здоровья человека и окружающей среды [27, 30, 36, 47]. Особенно опасно загрязнение почв группой поллютантов, входящих в первый класс опасности по степени воздействия на живые системы и относящихся к группе приоритетных для мониторинга окружающей среды [12, 28]. Элементы данной группы подлежат первоочередному контролю. Такими элементами являются Pb и Cd. Большинство

соединений Pb токсичны [17, 28]. Соединения Cd высокотоксичны и миграционно способны, также многие его производные являются канцерогенами [22, 46].

Исследуемые ТМ различаются по геохимическому поведению при попадании в почву. Свинец является активным комплексообразователем, Cd отличается высокой миграционной способностью и низкой комплексообразующей способностью [2, 3, 49]. Данный факт придает особую актуальность изучению Pb и Cd в почвах и оценке их влияния на окружающую среду [20].

Изучение только валового содержания ТМ в почвах является недостаточным и малоинформативным. Для понимания основных механизмов накопления и трансформации техногенных соединений ТМ в почве, оценки и прогноза их негативного воздействия на биоту наиболее целесообразным является изучение распределения металлов по формам соединений [34].

Для изучения трансформации металлов в почвах в мировой практике применяются химические методы последовательных селективных экстракций: Тессье [40], Макларена [33], Миллера [26], BCR [42] и др., которые позволяют получить информацию о формах нахождения ТМ, предположительно удерживаемых активными центрами почвенной матрицы. Сложность их применения заключается в отсутствии возможности показать все разнообразие существующих взаимодействий между почвенными компонентами и металлами. Это разнообразие обусловлено, прежде всего, химической неоднородностью органической и минеральной составляющей почв, которая является результатом условий почвообразовательных процессов [13]. Учет данный факт позволяет авторская комбинированная схема фракционирования соединений ТМ [13, 14] на основе сочетания данных, полученных методами параллельных и последовательных экстракций.

Исследования показали, что химические формы и биодоступность ТМ зависят от таких показателей почвы, как pH, катионообменная способность, содержание органического вещества, тонкодисперсных частиц, R_2O_3 и карбонатов [25, 37, 38, 48]. Исходя из данных показателей, в [6, 9] была разработана шкала и на ее основе градация буферности почв по отношению к ТМ.

Анализ природы буферной способной почв по отношению к загрязняющим веществам сводится в целом к анализу закономерностей поглощения их почвами. Чем больше и прочнее может удерживать почва ТМ, тем активнее они удаляются из почвенного раствора в состав твердых фаз почв и тем лучше почва сопротивляется повышению их концентрации в растворе [17]. Определение буферной способности почв позволяет оценить устойчивость

почвы к загрязнению ТМ, так как устойчивость является мерой внешнего воздействия относительно отклика системы, а буферность — мерой внутрисистемных сил, компенсирующих это воздействие [16]. При рассмотрении механизмов проявления буферной способности почв можно исходить из анализа физико-химических свойств и процессов трансформации веществ, входящих в разные фазы почв. Это позволяет глубже понять химические основы буферной способности почв по отношению к поллютантам и определить показатели удерживания почвой загрязняющих веществ.

Цель работы — изучить трансформацию соединений Pb и Cd в черноземе в зависимости от буферной способности и уровня загрязнения почвы по данным фракционного-группового состава металлов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для изучения влияния свойств почвы на проявление ее буферной способности по отношению к Pb и Cd и фракционно-групповой состав металлов был заложен модельный опыт. Для закладки модельного опыта отбирали 0–20 см слой чернозема южного (Haplic Chernozem) [44] среднемощного тяжелосуглинистого целинного участка Миллеровского района Ростовской области, находящегося вдали от возможных источников загрязнения. Отбор почвы проводили в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-2017.

Схема модельного опыта состояла из 28 вариантов в трех повторностях и включала варианты с разбавлением почвы промытым крупным (0.5–1.0 мм) кварцевым песком в концентрациях 25, 50 и 75% от массы почвы. Нитраты Pb и Cd вносили в дозах 2, 5, 10 ОДК (ОДК Pb = 130 мг/кг; ОДК Cd = 2 мг/кг) [21], что соответствовало встречающемуся уровню загрязнения почв исследуемыми металлами [35] (табл. 1). Валовое содержание ТМ в почве определяли рентген-флуоресцентным методом с использованием спектроскана Макс-GV.

В сосуды с дренажем помещали по 2 кг почвы, просеянной через сито диаметром ячеек 2 мм. Инкубацию проводили при температуре +20...+22°C и естественном освещении. Почву инкубировали 6 мес. при влажности 60% от полной влагоемкости.

Общие физические и химические характеристики отобранной почвы проанализированы стандартными методами: pH потенциометрическим методом при соотношении почва : вода 1 : 2.5 [4]; содержание органического вещества титриметрическим методом (бихроматное окисление по Тюрину) [4]; емкость катионного обмена (ЕКО) — по методу Шаймухаметова [23]; содержание обменных катионов — по методу Пфеффера в модификации

Молодцова и Игнатовой [11], содержание карбонатов комплексонометрическим методом по Кудрину; гранулометрический состав почвы пипет-методом с пирофосфатной подготовкой пробы [4].

На основе исследуемого чернозема южного тяжелосуглинистого были смоделированы почвенно-песчаные субстраты с различным гранулометрическим составом: среднесуглинистым (25% песка), легкосуглинистым (50% песка) и супесчаным (75% песка).

В исходной почве и приготовленных на ее основе почвенно-песчаных субстратах рассчитана буферность по отношению к ТМ по методике Ильина [6]. Согласно методике, буферность почвы рассчитывается как сумма показателей: $pH_{водн} + (\text{содержание гумуса, \%}) + (\text{содержание карбонатов, \%}) + (\text{содержание подвижных полоторных оксидов Fe+Al, \%}) + (\text{содержание частиц } <0.01 \text{ мм, \%})$. Каждому показателю, используемому в расчетах, соответствует определенное количество баллов в зависимости от его величины и вклада в буферные свойства почв. Цена балла для каждого показателя определена эмпирически [6–8]. На основе методики [6] была рассчитана градация буферности почв по отношению к тяжелым металлам согласно работе [9].

Таблица 1. Схема модельного опыта с разбавлением чернозема южного ($Ч_{ю}$) тяжелосуглинистого песком и загрязнением тяжелыми металлами

№	Варианты опыта
1	$Ч_{ю}$ (контроль)
2	Контроль 25% песка
3	Контроль 50% песка
4	Контроль 75% песка
5	ТМ 2 ОДК
6	ТМ 2 ОДК + 25% песка
7	ТМ 2 ОДК + 50% песка
8	ТМ 2 ОДК + 75% песка
9	ТМ 5 ОДК
10	ТМ 5 ОДК + 25% песка
11	ТМ 5 ОДК + 50% песка
12	ТМ 5 ОДК + 75% песка
13	ТМ 10 ОДК
14	ТМ 10 ОДК + 25% песка
15	ТМ 10 ОДК + 50% песка
16	ТМ 10 ОДК + 75% песка

Примечание. ТМ – Pd/Cd.

Фракционно-групповой состав соединений ТМ в почвах модельного опыта изучали комбинированным методом фракционирования [13, 14]. Данный метод основан на сочетании результатов, полученных путем применения параллельных и последовательных экстракций и расчетного метода (табл. 2). Содержание Pb и Cd в вытяжках определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. На основе фракционно-группового состава соединений ТМ возможно определить способность как в почве в целом, так и отдельных ее компонентов удерживать загрязняющие вещества. Весь пул соединений ТМ в почвах разделяется на две группы: непрочносвязанные (обменные, комплексные, специфически сорбированные карбонатами, специфически сорбированные оксидами Fe–Mn) и прочносвязанные (прочносвязанные с оксидами Fe–Mn; прочносвязанные с органическим веществом; прочносвязанные с силикатами). По соотношению групп и входящих в них фракций можно охарактеризовать уровень техногенной нагрузки на систему и потенциальные возможности почвы в регулировании подвижности поступающих металлов.

Таблица 2. Комбинированная схема фракционирования соединений металлов в почве [13, 14]

Извлекаемые формы соединений	Условия экстракции и расчетный метод
Обменные	1 М $MgCl_2$, pH 7.0
Комплексные	Разность 1% ЭДТА в 1 н. ААБ – 1 н. ААБ, pH 4,8
Специфически сорбированные с карбонатами	1 М $NaCH_3COO$, pH 5.0
Специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn	Разность между (1 н. HCl – 1 н. ААБ) – 1 М $NaCH_3COO$
Прочносвязанные с оксидами Fe–Mn	Разность $0.04 M NH_2OH \cdot HCl$ – (1 н. HCl – 1 н. ААБ – 1 М $NaCH_3COO$)
Прочносвязанные с органическим веществом	Разность 30% H_2O_2 – 1% ЭДТА в 1 н. ААБ
Прочносвязанные с силикатами	Вытяжка $HF + HClO_4$ из остаточной фракции почвы (после всех экстракций)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Буферная способность почвы по отношению к тяжелым металлам. Исходная незагрязненная почва — чернозем южный среднесуглинистый имеет высокую буферность согласно методике [6, 9]. Исследуемая почва имеет следующие физико-химические свойства: pH 7.5, 49.3% физической глины, 24.6% ила, содержание гумуса 5.0%; карбонатов — 0.3%; ЕКО — 36.5 смоль(+)/кг. При постепенном разбавлении почвы песком в образующихся почвенно-песчаных субстратах также происходило изменение основных физико-химических свойств (табл. 3): закономерное уменьшение содержания гумуса (до 6 раз), физической глины (до 5 раз), Fe + Al (до 9 раз), карбонатов (до 4 раз). Отмечается уменьшение значений pH со слабощелочных значений до нейтральных. При загрязнении почвы наблюдаются небольшие изменения в сторону снижения значений основных физико-химических показателей почвы, а также подкисление почвы, наиболее заметное при самом высоком уровне загрязнения Pb (10 ОДК). В случае загрязненных почвенно-песчаных субстратов наблюдается такая же тенденция, как и для незагрязненных вариантов, с несколько большим уменьшением значений показателей, что очевидно связано с влиянием внесенных солей ТМ [41, 43].

Выявлено снижение буферной способности почвы при разбавлении ее песком. Чем больше степень разбавления, тем заметнее уменьшается буферная способность: с повышенной (25% песка), через среднюю (50% песка) до низкой (75% песка). В вариантах с загрязнением данная закономерность была более выражена, особенно при внесении Pb, что связано с уменьшением содержания высокодисперсных частиц и значений pH. Данная тенденция происходит за счет процессов гидролиза солей, вытеснения протона из ППК при адсорбции ТМ и ассоциации катионов ТМ с ионами OH^- [15, 19]. Внесение Pb и Cd в почву не оказывало столь сильного влияния на изменение буферной способности по сравнению с разбавлением песком. Так, при загрязнении чернозема южного супесчаного Pb в дозе 10 ОДК металла градиция буферности почвы уменьшалась до очень низкой. В то же время в случае загрязнения 10 ОДК Cd снижение баллов буферности почв не привело к изменению ее градиции.

Фракционно-групповой состав Cd и Pb в черноземе южном. Изменение буферной способности почв отразилось на результатах фракционно-группового состава ТМ. По результатам комбинированной схемы фракционирования установлено, что основная часть Pb и Cd (79–91% от суммы фракций) в незагрязненном черноземе находится в прочносвязанном состоянии, на долю группы

непрочносвязанных соединений приходится 9–21% (рис. 1, 2). В незагрязненном черноземе южном супесчаном и легкосуглинистом с меньшей буферной способностью установлено высокое содержание непрочносвязанных соединений Cd и Pb (табл. S1, S2). Повышение доли подвижных форм металлов при уменьшении буферной способности почвы авторами также отмечено в работах [1, 10, 50].

В незагрязненной почве (контроль) наблюдается следующее фракционное распределение соединений Pb: прочносвязанные с силикатами > прочносвязанные с органическим веществом > прочносвязанные с оксидами Fe–Mn > комплексные > специфически сорбированные с карбонатами $\geq$ специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn > обменные. Уменьшение буферной способности почвы приводило к росту непрочносвязанных соединений Pb (до 25% от суммы фракций). Наиболее активный рост наблюдался в случае обменных форм Pb (до 14% от суммы фракций). При этом происходило уменьшение долей металла прочносвязанных с оксидами Fe–Mn (до 9% от суммы фракций) и органическим веществом (до 8% от суммы фракций).

Последовательность в распределении форм Cd в черноземе южном тяжелосуглинистом иная: соединения прочносвязанные с силикатами > прочносвязанные с оксидами Fe–Mn > прочносвязанные с органическим веществом > специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn > специфически сорбированные с карбонатами > обменные > комплексные. При уменьшении буферной способности почвы наблюдалось увеличение непрочносвязанных соединений Cd (до 31% от суммы фракций), прежде всего, обменных соединений (19% от суммы фракций). В то же время сокращались доли Cd прочносвязанные с органическим веществом, оксидами Fe–Mn, а также карбонатами (до 6, 7 и 3% от суммы фракций соответственно).

Влияние буферной способности почвы на фракционный состав Cd и Pb. При загрязнении чернозема южного меняется взаимодействие ТМ с почвенными компонентами, что находит отражение в их фракционном составе. Ряд фракционного распределения Pb в черноземе южном при низком уровне загрязнения повторяет ряд на незагрязненной почве. При больших дозах внесения металла увеличивается доля непрочносвязанных соединений металла в почве. При этом значительную роль играет органическое вещество почвы как в прочном (до 22% от суммы фракций), так и непрочном (комплексные соединения) закреплении ТМ (до 19% от суммы фракций). При загрязнении почвы Pb 5 ОДК образуется следующий ряд соединений металла: прочносвязанные с силикатами > прочносвязанные с органическим веществом > прочносвязанные с оксидами Fe–Mn > комплексные > обменные $\geq$ специфически сорбированные с карбонатами $\geq$ специфически сорбированные с

Таблица 3. Значения буферности по отношению к тяжелым металлам, физико-химические свойства почвы при модельном загрязнении и разной степени разбавления песком

Вариант	Гумус, %	Физическая глина, %	Fe + Al, %	CaCO ₃ , %	pH H ₂ O	Буферность, баллы	Градация буферности
Ч _ю (контроль)	4.95	49.30	6.16	0.33	7.56	47	Высокая
Песок	—	—	—	—	6.95	10	Очень низкая
Контроль +25% песка	3.78	39.10	5.39	0.26	7.42	35	Повышенная
Контроль +50% песка	2.10	21.91	2.57	0.14	7.27	30	Средняя
Контроль +75% песка	0.77	12.56	0.69	0.09	7.00	19	Низкая
Pb 2 ОДК	4.81	48.04	6.00	0.31	7.44	41	Высокая
Pb 2 ОДК+25% песка	3.65	39.00	5.11	0.22	7.30	35	Повышенная
Pb 2 ОДК+50% песка	1.86	20.52	2.50	0.11	7.14	30	Средняя
Pb 2 ОДК+75% песка	0.61	12.10	0.66	0.12	7.00	19	Низкая
Pb 5 ОДК	4.50	45.50	6.00	0.32	7.30	36	Повышенная
Pb 5 ОДК+25% песка	3.50	34.20	4.00	0.15	7.20	33	Повышенная
Pb 5 ОДК+50% песка	2.02	20.50	2.00	0.10	7.00	26	Средняя
Pb 5 ОДК+75% песка	0.50	11.00	0.60	0.10	6.50	16	Низкая
Pb 10 ОДК	4.00	43.00	5.10	0.20	7.00	32	Повышенная
Pb 10 ОДК+25% песка	3.00	31.80	4.00	0.21	6.50	28	Средняя
Pb 10 ОДК+50% песка	1.61	20.00	1.70	0.10	6.11	19	Низкая
Pb 10 ОДК+75% песка	0.55	10.00	0.60	0.07	5.50	9	Очень низкая
Cd 2 ОДК	4.90	49.41	6.12	0.30	7.48	41	Высокая
Cd 2 ОДК+25% песка	3.71	39.20	5.24	0.27	7.35	35	Повышенная
Cd 2 ОДК+50% песка	1.94	21.01	2.60	0.11	7.19	30	Средняя
Cd 2 ОДК+75% песка	0.64	11.96	0.78	0.10	7.00	19	Низкая
Cd 5 ОДК	4.60	49.10	6.10	0.30	7.30	41	Высокая
Cd 5 ОДК+25% песка	3.50	39.00	5.14	0.25	7.25	35	Повышенная
Cd 5 ОДК+50% песка	2.02	21.54	2.40	0.13	7.22	30	Средняя
Cd 5 ОДК+75% песка	0.60	11.30	0.60	0.10	7.04	19	Низкая
Cd 10 ОДК	4.50	48.00	6.00	0.30	7.10	41	Высокая
Cd 10 ОДК+25% песка	3.40	38.90	5.10	0.21	7.16	35	Повышенная
Cd 10 ОДК+50% песка	1.82	20.74	2.50	0.10	7.11	30	Средняя
Cd 10 ОДК+75% песка	0.55	11.00	0.60	0.10	7.00	19	Низкая

Примечание. Баллы и градация буферной способности почв рассчитаны по методике Ильина [6, 9].

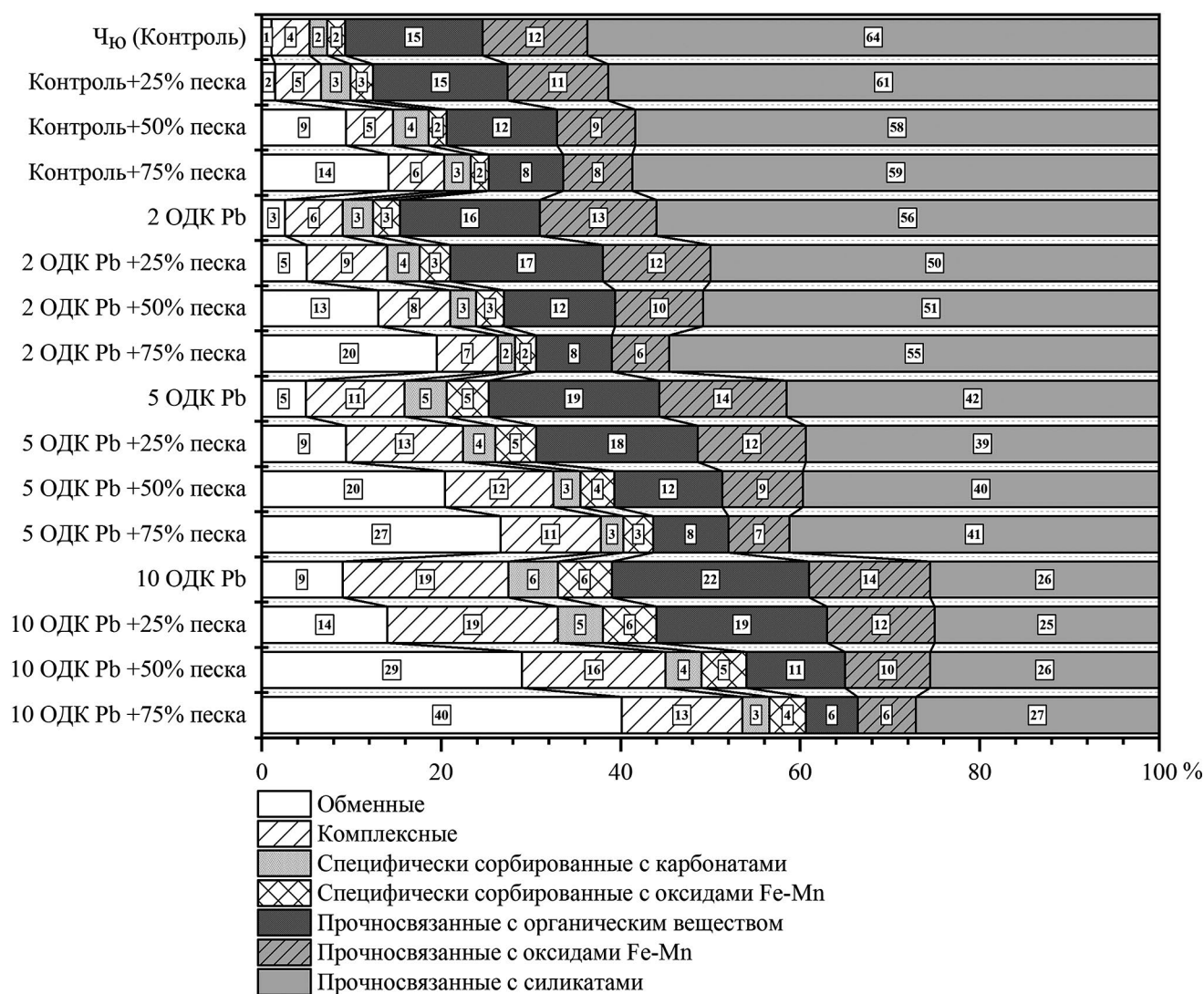


Рис. 1. Фракционно-групповой состав Pb в почве при модельном загрязнении с разной степенью разбавления песком, % от суммы фракций.

оксидами Fe–Mn. При высоком загрязнении почвы 10 ОДК Pb увеличивается доля наиболее подвижных обменных, а также комплексных соединений металла.

При снижении буферной способности почвы путем постепенного разбавления загрязненной почвы песком наблюдаются изменения во фракционном распределении Pb. Большую роль начинают играть непрочносвязанные соединения (21–61% от суммы фракций), главным образом, обменные и комплексные соединения Pb (6–40% от суммы фракций). При внесении 2 ОДК металла, фракционное распределение Pb менялось в основном за счет повышения обменных и комплексных соединений. В черноземах с меньшей буферностью легкосуглинистого и супесчаного состава наблюдается следующее фракционное

распределение Pb: прочносвязанные с силикатами > обменные > прочносвязанные с органическим веществом > прочносвязанные с оксидами Fe–Mn ≥ комплексные > специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn ≥ специфически сорбированные с карбонатами. При большем уровне загрязнения 5 ОДК Pb, в вариантах с облегчением грансостава также растет роль комплексных (до 13% от суммы фракций) и обменных соединений металла (до 27% от суммы фракций).

Наибольшие изменения фракционного состава Pb наблюдаются при внесении 10 ОДК металла в почвенно-песчаный субстрат. В вариантах с 25, 50 и 75% песка отмечается соответствующее снижение градации буферности до средней, низкой и очень низкой и повышение подвижности Pb за счет обменных и комплексных соединений

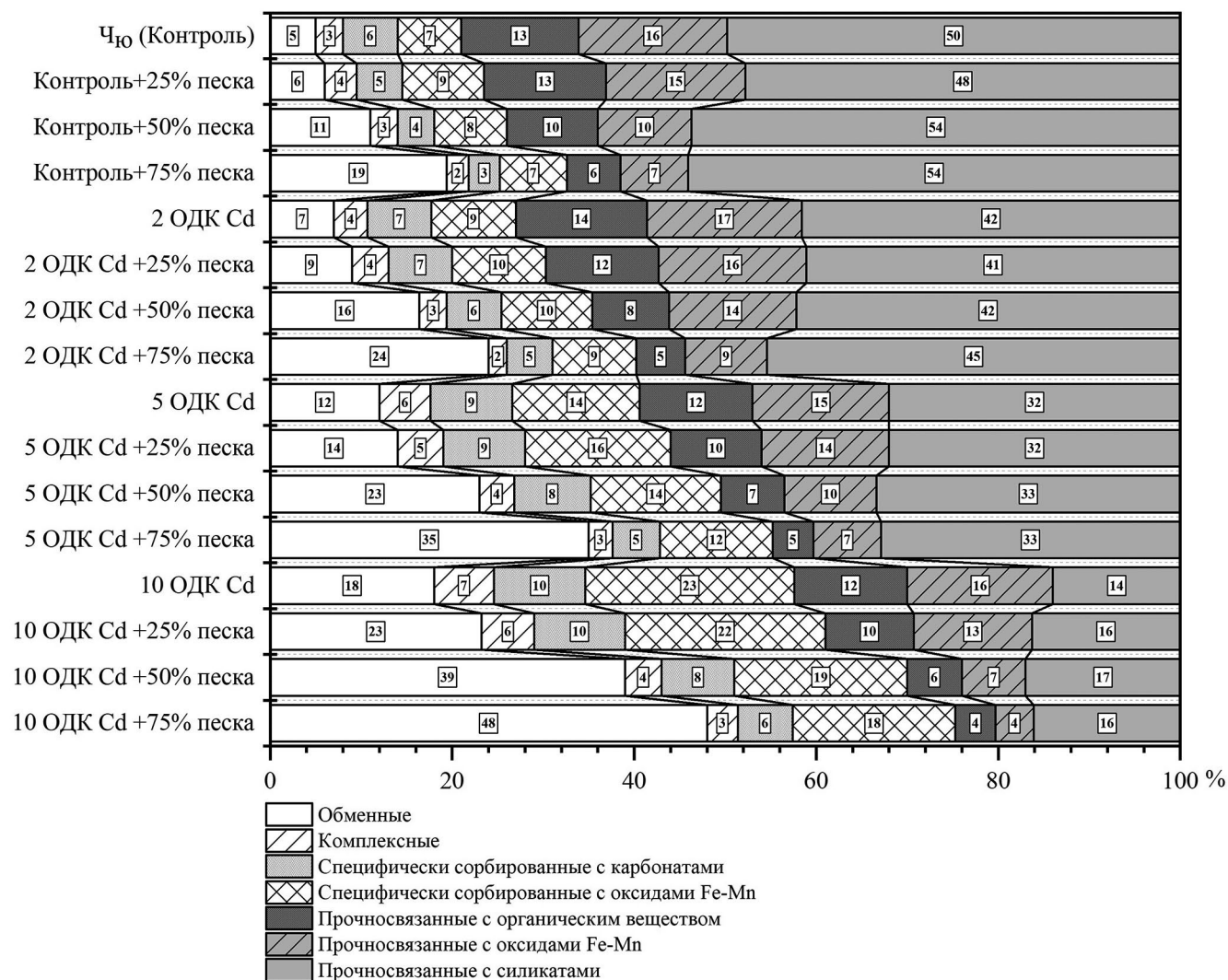


Рис. 2. Фракционно-групповой состав Cd в почве при модельном загрязнении с разной степенью разбавления песком, % от суммы фракций.

металла. Эти изменения отражаются на последовательности в распределении металла по формам соединений в почве. С облегчением грансостава увеличивается и становится доминирующей доля самых подвижных обменных и комплексных соединений в черноземе южном легкосуглинистом и супесчаном. Наблюдается следующее фракционное распределение металла: обменные > прочносвязанные с силикатами > комплексные > прочносвязанные с органическим веществом > прочносвязанные с оксидами Fe–Mn > специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn > специфически сорбированные с карбонатами.

В загрязненном Cd черноземе обыкновенном тяжелосуглинистом изменения во фракционном составе металла приводят к изменению соотношения слагающих его соединений. Значительно

увеличивается доля непрочносвязанных соединений Cd (до 58% от суммы фракций), в большей степени за счет обменных и специфически сорбированных форм Fe–Mn оксидами Cd (от 5 до 18% и от 7 до 23% от суммы фракций соответственно). Это приводит к изменению последовательности распределения металла по формам соединений. В вариантах с дозой внесения Cd, равной 10 ОДК, отмечается преобладание специфически сорбированных и обменных соединений во фракционном составе металла: специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn > обменные > прочносвязанные с оксидами Fe–Mn > прочносвязанные с силикатами > прочносвязанные с органическим веществом > специфически сорбированные с карбонатами > комплексные.

На почвах с низкой буферностью рассмотренные изменения во фракционном составе Cd выражены в большей степени. Уменьшение буферной способности почвы приводит к увеличению подвижности металла за счет меньшей прочности связи с основными почвенными компонентами. Увеличение наиболее подвижной обменной фракции металла составляет до 48% от суммы фракций. При низком уровне загрязнения изменения во фракционном составе Cd отмечаются на черноземе легкосуглинистого и супесчаного состава: прочно-связанные с силикатами > обменные > прочно-связанные с оксидами Fe–Mn ≥ специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn > прочно-связанные с органическим веществом > специфически сорбированные с карбонатами > комплексные. На почве с низкой буферностью с загрязнением 5 и 10 ОДК металла фракционное распределение Cd в целом сохраняется по сравнению с загрязненной почвой, однако отмечается большая роль обменных и комплексных соединений во фракционном составе металла. Так же, как для Pb при облегчении грансостава, на почве со средней и низкой буферностью еще большую роль начинают играть обменные соединения Cd (до 35% от суммы фракций). При самом высоком загрязнении уменьшение буферной способности почвы приводило к существенным изменениям во фракционном распределении и к высокой мобильности Cd: обменные > специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn > прочно-связанные с силикатами > специфически сорбированные с карбонатами > прочно-связанные с оксидами Fe–Mn > прочно-связанные с органическим веществом > комплексные.

Влияние буферной способности почвы на групповой состав Cd и Pb. Изменения в содержании и соотношении соединений Cd и Pb в почве при загрязнении приводят к изменению в соотношении слагающих их двух групп соединений – непрочно- и прочносвязанных с почвенными компонентами, что может служить диагностическим признаком при выявлении степени техногенного воздействия на почвенную систему.

Группа прочносвязанных соединений. В незагрязненном черноземе южном тяжелосуглинистом групповой состав соединений Pb в исследуемой почве представлен в основном прочносвязанными соединениями (91% от суммы фракций), в которых доминируют силикаты (70% от группы прочносвязанных соединений) (рис. 3а). Преобладание прочносвязанных соединений Cd (79% от суммы фракций) обеспечивается, главным образом, их удерживанием в составе первичных и вторичных минералов (63% от группы прочносвязанных соединений) (рис. 3б). В незагрязненной почве по мере уменьшения буферной способности наблюдается постепенное сокращение доли ТМ, прочносвязанных с органическим веществом почвы и оксидами Fe–Mn: Pb до 11 и 10%, Cd до 8 и 11% от группы соответственно.

С ростом загрязнения почвы ТМ (2 ОДК, 5 ОДК, 10 ОДК) доля их прочносвязанных соединений снижается (85, 75, 61 для Pb и 73, 59 и 42% от суммы фракций для Cd). Основным агентом закрепления Cd в почве являются оксиды Fe–Mn (23–38% от группы). В случае Pb в поглощении металла активно участвует органическое вещество почвы (18–36%).

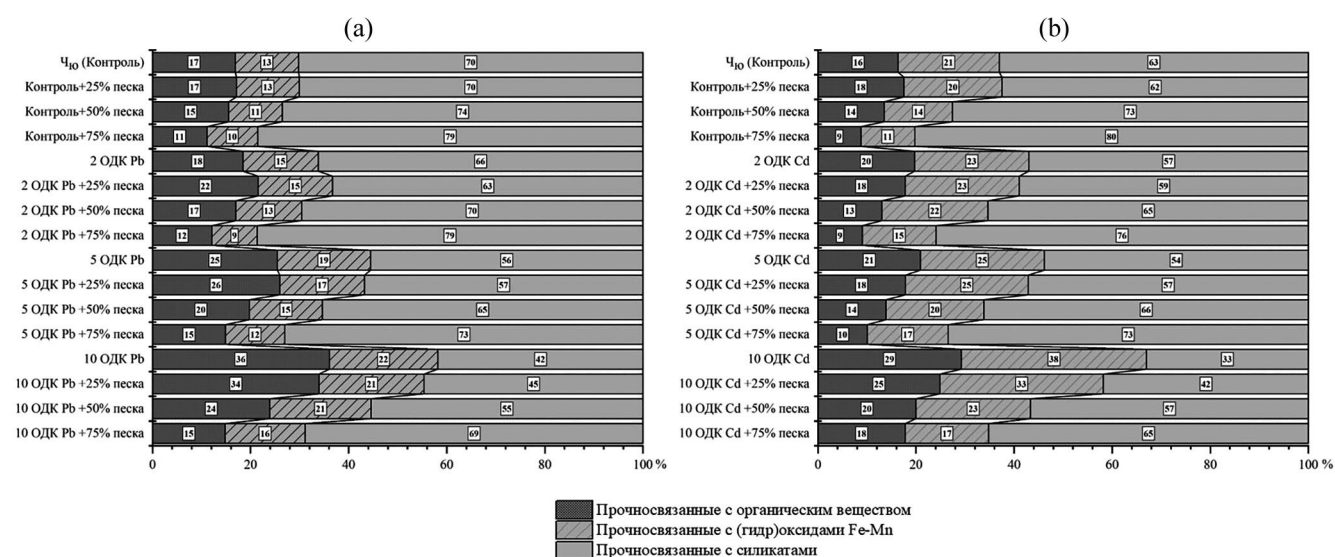


Рис. 3. Группы прочносвязанных соединений Pb (а) и Cd (б) в почве модельного опыта с меняющимися физико-химическими свойствами при разбавлении песком, % от группы.

При уменьшении буферной способности чернозема южного и облегчения его гранулометрического состава при разбавлении песком отмечается снижение доли Pb и Cd, связанных с органическим веществом и оксидами Fe–Mn. В случае Pb наблюдалось наибольшее сокращение доли фракции металла с органическим веществом внутри группы прочносвязанных соединений (до 11–15%), особенно заметно на самой высокой дозе загрязнения. Доля соединений Cd, связанного с оксидами Fe–Mn, снижается до 11–17% от группы прочносвязанных соединений. Наибольшие изменения происходили при самом высоком уровне загрязнения и разбавления песком.

Группа непрочносвязанных соединений. В незагрязненной почве доля непрочносвязанных соединений Pb не превышает 9% от суммы фракций, а для Cd выше – 21%. Соединения Pb в основном представлены комплексными соединениями с органическим веществом (45% от группы непрочносвязанных соединений). Наибольшая доля непрочносвязанных соединений Cd представлена специфически сорбированными с оксидами Fe–Mn и карбонатами (33 и 29% соответственно) (рис. 4). При уменьшении буферной способности почв наблюдается рост группы непрочносвязанных соединений до 12–25% от суммы фракций для Pb и до 24–31% для Cd.

При искусственном загрязнении происходят изменения в сторону увеличения доли непрочносвязанных соединений (до 58% от суммы фракций для Cd и до 39% – для Pb). Повышается доля обменных соединений Pb (до 23%) и Cd (до 31%) в составе группы непрочносвязанных соединений.

Специфической особенностью Cd является его активное взаимодействие с оксидами Fe–Mn, которое проявляется в увеличении доли специфически сорбированных соединений металла в групповом составе (до 40%). Для Pb отличительной чертой является высокий уровень взаимодействия с органическим веществом, как на незагрязненной почве, так и при загрязнении (42–47%). Основными агентами удерживания, как в прочно, так и в непрочносвязанном состоянии Pb и Cd выступают органическое вещество и несиликатные минералы Fe–Mn [3, 18, 35].

При уменьшении буферной способности загрязненной почвы наблюдаются изменения в групповом составе соединений Pb и Cd. Растет уровень подвижности металлов и доли группы непрочносвязанных соединений (до 61% от суммы фракций в случае Pb и до 75% – в случае Cd). В самой группе большее значение приобретают наиболее подвижные обменные соединения металла (24–66% Pb и Cd от группы). Причем с ростом уровня загрязнения ТМ в почвах легкосуглинистого и супесчаного состава увеличивается и доля наиболее подвижных обменных соединений Pb и Cd, что очевидно связано с физическим разбавлением фаз-носителей почвы. Одновременно наблюдается снижение доли соединений, связанных с почвенными компонентами (комплексных с органическим веществом и специфически сорбированных с оксидами Fe–Mn и карбонатами).

Полифункциональность несиликатных соединений Fe–Mn и органического вещества почвы по отношению к Cd и Pb. На основе комбинированного способа фракционирования выявлена

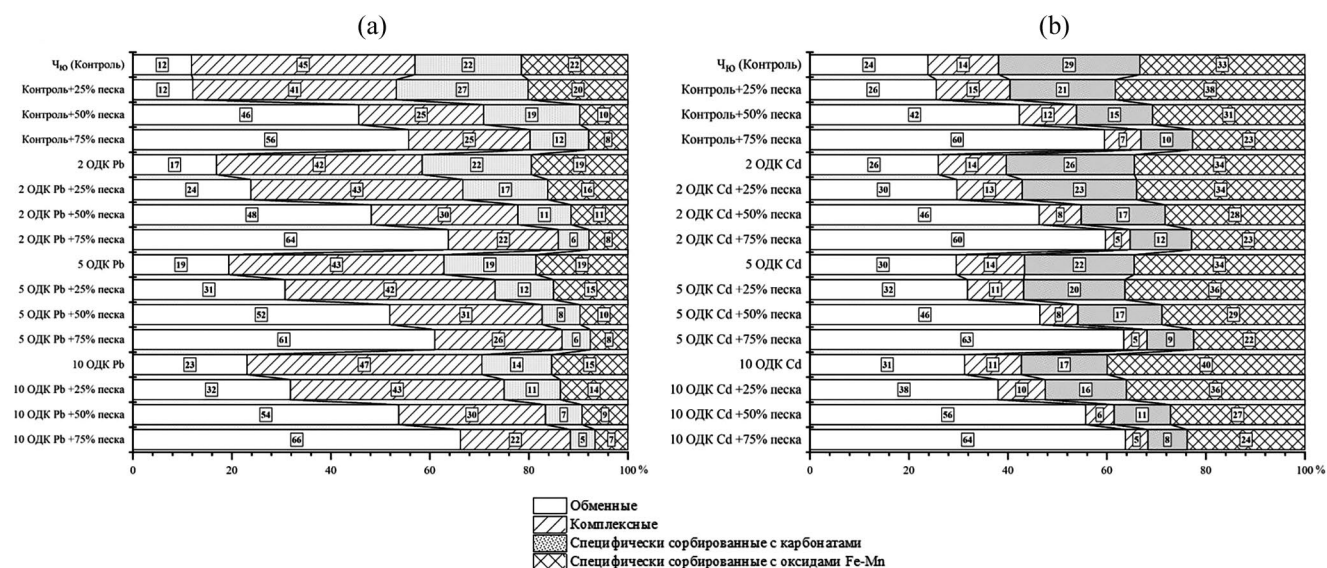


Рис. 4. Группа непрочносвязанных соединений Pb (a) и Cd (b) в почве модельного опыта с меняющимися физико-химическими свойствами при разбавлении песком, % от группы.

полифункциональность несиликатных соединений Fe–Mn и органического вещества в закреплении Pb и Cd и влияние на данный процесс степени загрязнения и буферной способности почвы. Установлено, что Pb и Cd в исходной незагрязненной почве с высокой буферной способностью образуют с оксидами Fe–Mn преимущественно прочносвязанные соединения (70 и 85% от общего количества связанного с несиликатными соединениями Fe–Mn соответственно). Доля непрочносвязанных форм металлов с данным компонентом не превышает для Cd 30%, для Pb – 15% (табл. 4). На незагрязненных почвах с меньшей буферной способностью, легкого гранулометрического состава, растет доля непрочносвязанных соединений Cd с оксидами Fe–Mn до 50% и Pb – до 21%.

Более выраженные изменения в уменьшении прочности удерживания Cd данными компонентами происходит при загрязнении почв. Данный эффект усиливается на почвах с меньшей буферной способностью. При росте разбавления песком на 25, 50 и 75% увеличивается доля непрочносвязанных с оксидами Fe–Mn соединений Cd до 39–63, 42–73, 51–81% соответственно. В случае Pb данная

тенденция менее выражена: рост до 22–33, 24–33, 27–38% непрочносвязанных соединений с оксидами Fe–Mn соответственно.

Как и в случае с несиликатными соединениями Fe–Mn, установлено изменение соотношения соединений Pb и Cd с разной прочностью связи с органическим веществом (табл. 5). В незагрязненных почвах соединения Pb и Cd прочно связаны с органическим веществом (78 и 81% от суммы соединений, связанных с органическим веществом, соответственно). При уменьшении буферной способности почвы, а также с ростом загрязнения наблюдается повышение подвижности металлов, связанных с органическим веществом. Это выражается в изменении соотношения соединений металла в сторону увеличения доли непрочносвязанных форм как в случае с Cd, так и со Pb.

При загрязнении доля непрочносвязанного с органическим веществом Cd увеличивается до 25% и составляет 44% на низкобуферной супесчаной почве при дозе внесения 10 ОДК. В случае со Pb данные изменения более выражены, доля непрочносвязанных соединений растет до 48% на супесчаном черноземе с внесением 10 ОДК металла.

Таблица 4. Соотношение непрочно/прочносвязанных соединений Pb и Cd с оксидами Fe–Mn, %

Вариант	Pb		Cd	
	непрочносвязанные	прочносвязанные	непрочносвязанные	прочносвязанные
Ч _ю (контроль)	15	85	30	70
Контроль + 25% песка	18	82	37	63
Контроль + 50% песка	19	81	44	56
Контроль + 75% песка	21	79	50	50
2 ОДК	19	81	35	65
2 ОДК + 25% песка	22	78	39	61
2 ОДК + 50% песка	24	76	42	58
2 ОДК + 75% песка	27	73	51	49
5 ОДК	25	75	48	52
5 ОДК + 25% песка	28	72	53	47
5 ОДК + 50% песка	30	70	59	41
5 ОДК + 75% песка	33	67	63	37
10 ОДК	31	69	59	41
10 ОДК + 25% песка	33	67	63	37
10 ОДК + 50% песка	34	66	73	27
10 ОДК + 75% песка	38	62	81	19

Таблица 5. Соотношение непрочно/прочносвязанных соединений Pb и Cd с органическим веществом, %

Вариант	Pb		Cd	
	непрочносвязанные	прочносвязанные	непрочносвязанные	прочносвязанные
Ч _ю (контроль)	22	78	19	81
Контроль + 25% песка	25	75	21	79
Контроль + 50% песка	30	70	23	77
Контроль + 75% песка	43	57	27	73
2 ОДК	29	71	20	80
2 ОДК+25% песка	35	65	24	76
2 ОДК+50% песка	39	61	26	74
2 ОДК+75% песка	45	55	27	73
5 ОДК	37	63	31	69
5 ОДК+25% песка	42	58	33	67
5 ОДК+50% песка	50	50	35	65
5 ОДК+75% песка	57	43	37	63
10 ОДК	46	54	35	65
10 ОДК+25% песка	50	50	37	63
10 ОДК+50% песка	59	41	40	60
10 ОДК+75% песка	70	30	44	56

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью анализа фракционно-группового состава выявлено воздействие буферных свойств почвы и уровня загрязнения на трансформацию Pb и Cd. С облегчением гранулометрического состава чернозема южного отмечается уменьшение его буферной способности по отношению к Pb и Cd от высокой (исходная почва) до низкой (75% песка). Внесение в почву ТМ в дозе 2, 5 и 10 ОДК приводило к уменьшению количества баллов для вариантов опыта, что не оказывало существенного влияния на градицию буферности почвы. Почвы с низкой буферностью мало устойчивы к загрязнению, эффект особенно выражен при высоком уровне загрязнения Pb в дозе 10 ОДК металла, при этом буферность почв изменяется от низкой до очень низкой. Также при снижении буферной способности загрязненной почвы увеличивается доля обменной фракции Pb и Cd – до 64–66% от группы непрочносвязанных соединений. Одновременно с этим отмечается сокращение долей ТМ, связанных с основными почвенными компонентами (органическим веществом, карбонатами, оксидами Fe–Mn).

В незагрязненной почве преобладание прочносвязанных соединений Pb и Cd (79–91% от суммы фракций) обеспечивается удержанием

ТМ первичными и вторичными минералами (50–64% от суммы фракций), подвижность металлов в почвах невысока (до 9–21% от суммы фракций). Главной особенностью фракционного состава соединений Cd при загрязнении почвы является высокая подвижность (до 58% непрочносвязанных соединений), при этом активнее всего принимают участие оксиды Fe–Mn. При загрязнении почвы Pb также наблюдается увеличение группы непрочносвязанных соединений (до 39%), представленной в основном комплексными соединениями с органическим веществом почвы.

Показано, что при снижении буферной способности почв и повышении уровня техногенной нагрузки меняется механизм взаимодействия металла с почвенными компонентами. Рост содержания непрочносвязанных соединений Cd с оксидами Fe–Mn (до 81% внутри фракции) и Pb с органическим веществом (до 70% внутри фракции) опережает содержание их прочносвязанных форм.

Таким образом, буферная способность почв по отношению к ТМ является комплексным показателем, который учитывает влияние важнейших компонентов и свойств почв на поведение и функции металлов в них.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ, проект № 23-24-00646.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0032180X24070029>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимов В.С., Кочетков И.В., Дикарев Д.В., Анисимова Л.Н., Корнеев Ю.Н., Фригидова Л.М. Влияние физико-химических характеристик почв на биологическую доступность природного и радиоактивного цинка // Почвоведение. 2016. № 8. С. 942–954.
2. Васильев А.А., Лобанова Е.С. Эколого-геохимическая оценка почвенного покрова г. Перми: тяжелые металлы и мышьяк // Пермский аграрный вестник. 2015. № 1. С. 34–49.
3. Водяницкий Ю.Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами и металлоидами и их экологическая опасность (аналитический обзор) // Почвоведение. 2013. № 7. С. 872–872.
4. Воробьева Л.А. Теория и практика химического анализа почв. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
5. Ермаков В.В., Сарьян В.К. Развитие исследований по применению новых информационных технологий в экологическом мониторинге и биогеохимии // Доклады Томск. гос. ун-та систем управления и радиоэлектроники. 2018. Т. 21. № 3. С. 129–134.
6. Ильин В.Б. Оценка буферности почв по отношению к тяжелым металлам // Агрохимия. 1995. № 10. С. 109–113.
7. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение // Почвоведение. 2007. № 9. С. 1112–1119.
8. Ильин В.Б. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва-растение. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 218 с.
9. Ильин В.Б., Сысо А.И. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 229 с.
10. Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Власов Д.В. Факторы накопления тяжелых металлов и металлоидов на геохимических барьерах в городских почвах // Почвоведение. 2015. № 5. С. 536–536.
11. Мамонтов В.Г., Гладков А.А., Кузелев М.М. Практическое руководство по химии почв. М.: Изд-во РГАУ-МСХА, 2012. 225 с.
12. Методические рекомендации по гигиеническому обоснованию ПДК химических веществ в почве. М.: Минздрав СССР, 1982. 57 с.
13. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Манджиева С.С., Назаренко О.Г., Бурачевская М.В., Антоненко Е.М. Фракционно-групповой состав Mn, Cr, Ni и Cd в почвах техногенных ландшафтов (район Новочеркасской ГРЭС) // Почвоведение. 2013. № 4. С. 414–425.
14. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г., Крыщенко В.С., Манджиева С.С. Комбинированный прием фракционирования соединений металлов в почвах // Почвоведение. 2008. № 11. С. 1324–1333.
15. Минкина Т.М., Пинский Д.Л., Манджиева С.С., Бауэр Т.В., Сушкова С.Н., Кушнерева А.В. Влияние сопутствующего аниона на баланс катионов в системе почва-раствор (на примере чернозема обыкновенного) // Почвоведение. 2014. № 8. С. 932–932.
16. Мирошниченко Н.Н., Пащенко Я.В., Фатеев А.И. Показатели буферности и устойчивости в оценке барьерной функции почв // Почвоведение. 2003. № 7. С. 808–817.
17. Пантюхин Д.В. Влияние свинца на здоровье человека и его содержание в г. Орле // Теоретические и практические аспекты научных исследований. Матер. междунар. (заочной) науч.-пр. конф. София, 19 апреля 2019 года. София, 2019. С. 25–30.
18. Пинский Д.Л., Минкина Т.М., Бауэр Т.В., Невидомская Д.Г., Шуваева В.А., Манджиева С.С., Цицуашивили В.С. и др. Идентификация соединений тяжелых металлов в техногенно преобразованных почвах методами последовательного фракционирования, XAFS-спектроскопии и XRD порошковой дифракции // Почвоведение. 2022. № 5. С. 600–614.
19. Пинский Д.Л., Шарый П.А., Манджиева С.С., Минкина Т.М., Переломов Л.В., Мальцева А.Н., Дудникова Т.С. Влияние состава и свойств почв и почвенно-песчаных субстратов, загрязненных медью, на морфометрические показатели растений ячменя // Почвоведение. 2023. № 3. С. 393–404.
20. Потатуева Ю.А., Прищеп Е.Г., Сидоренкова Н.К., Виндекер Т.А. Влияние карбоната кадмия на урожай сельскохозяйственных культур, подвижность кадмия в почве и накопление растениями // Агрохимия. 2005. № 8. С. 50–57.
21. СанПиН 1.2.3685-21 Об утверждении санитарных правил и норм “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания” постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 № 2.
22. Серегин И.В., Кожевникова А.Д., Жуковская Н.В., Схат Х. Устойчивость и накопление кадмия растением *Thlaspi arvense* и различными экотипами гипераккумулятора *Nocca caerulea* // Физиология растений. 2015. Т. 62. № 6. С. 854–854.

23. Шаймухаметов М.Ш. К методике определения поглощенных Са и Mg в черноземных почвах // Почвоведение. 1993. № 12. С. 105–112.
24. Acosta J., Gabarrón M., Faz A., Martínez-Martínez S., Zornoza R., Arocena J.M. Influence of population density on the concentration and speciation of metals in the soil and street dust from urban areas // Chemosphere. 2015. V. 134. P. 328–337. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.038>
25. Amery F., Degryse F., Degeling W., Smolders E., Merckx R. The copper-mobilizing-potential of dissolved organic matter in soils varies 10-fold depending on soil incubation and extraction procedures // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41. P. 2277–2281. <https://doi.org/10.1021/es062166r>
26. Berti W.R., Jacobs L.W. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications // J. Environ. Qual. 1996. V. 25. P. 1025–1032. <https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500050014x>
27. Fan H., Zhao C., Yang Y. A comprehensive analysis of the spatio-temporal variation of urban air pollution in China during 2014–2018 // Atmospheric Environ. 2020. V. 220. P. 117066. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117066>
28. Gomes F.P., Barreto M.S.C., Amoozegar A., Aleoni L.R.F. Immobilization of lead by amendments in a mine-waste impacted soil: Assessing Pb retention with desorption kinetic, sequential extraction and XANES spectroscopy // Sci. Total Environ. 2022. V. 807. P. 150711. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150711>
29. Gržetić I., Ghariani R.H.A. Potential health risk assessment for soil heavy metal contamination in the central zone of Belgrade (Serbia) // J. Serbian Chem. Soc. 2008. V. 73 (8–9). P. 923–934. <https://doi.org/10.2298/JSC0809923G>
30. Huang H., Yang Y., Yuan C.Y., Li Q., Ouyang K., Wang B., Wang Z.X. Pollution evaluation of heavy metals in soil near smelting area by index of geoaccumulation (Igeo) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2017. V. 52. P. 012095. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/52/1/012095>
31. Kabata-Pendias A., Szteke B. Trace elements in abiotic and biotic environments. Taylor & Francis, 2015. 468 p.
32. Lu A.X., Wang J.H., Qin X.Y., Wang K.Y., Han P., Zhang S.Z. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China // Sci. Total Environ. 2012. V. 425. P. 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.03.003>
33. McLaren R.G., Crawford D.V. Studies on soil copper: II. the specific adsorption of copper by soils // J. Soil Science. 1973. V. 24(4). P. 443–452. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1973.tb02311.x>
34. Meng J., Wang L., Zhong L.B., Liu X.M., Brookes P.C., Xu J.M., Chen H.J. Contrasting effects of composting and pyrolysis on bioavailability and speciation of Cu and Zn in pig manure // Chemosphere. 2017. V. 180. P. 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.009>
35. Minkina T.M., Nevidomskaya D.G., Pol'shina T.N., Fedorov Y.A., Mandzhieva S.S., Chaplygin V.A., Bauer T.V., Burachevskaya M.V. Heavy metals in the soil–plant system of the Don River estuarine region and the Taganrog Bay coast // J. Soils Sediments. 2017. V. 17 (5). P. 1474–1491. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1381-x>
36. Niu L., Yang F., Xu C., Yang H., Liu W. Status of metal accumulation in farmland soils across China: from distribution to risk assessment // Environ. Poll. 2013. V. 176. P. 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.01.019>
37. Serrano S., Garridoa F., Campbell C.G., García-González M.T. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain // Geoderma. 2004. V. 125. P. 94–105. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.04.002>
38. Sungur A., Soylak M., Ozcan H. Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: relationship between soil properties and heavy metals availability // Chem. Speciat. Bioavailab. 2014. V. 26. P. 219–230. <https://doi.org/10.3184/095422914X14147781158674>
39. Tashakor M., Zuhairi Wan Yaacob W., Mohamad H., Abdul Ghani A., Saadati N. Assessment of selected sequential extraction and the toxicity characteristic leaching test as indices of metal mobility in serpentinite soils // Chem. Speciat. Bioavailab. 2014. V. 26(3). P. 139–147. <https://doi.org/10.3184/095422914X14036277112433>
40. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Anal. Chem. 1979. V. 51(7). P. 844–850. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
41. Tianlik T.E.H., Norulaini N.A.R.N., Shahadat M., Yoonsing W.O.N.G., Omar A.K.M. Risk assessment of metal contamination in soil and groundwater in Asia: A review of recent trends as well as existing environmental laws and regulations // Pedosphere. 2016. V. 26(4). P. 431–450. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(15\)60055-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(15)60055-8)
42. Ure A.M. Single extraction schemes for soil analysis and related applications // Science of the Total Environment. 1996. V. 178. P. 3–10. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04791-3](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04791-3)
43. Veeresh H., Tripathy S., Chaudhuri D., Ghosh B., Hart B., Powell M. Changes in physical and chemical properties of three soil types in India as a result of amendment with fly ash and sewage sludge // Environ. Geol. 2003. V. 43. P. 513–520. <https://doi.org/10.1007/s00254-002-0656-2>
44. WRB. IUSS Working Group WRB. 2014. World reference base for soil resources 2014, International soil

- classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.
45. Xiang M., Li Y., Yang J., Lei K., Li Y., Li F., Zheng F., Fang X., Cao Y. Heavy metal contamination risk assessment and correlation analysis of heavy metal contents in soil and crops // *Environ. Poll.* 2021. V. 278. P. 116911.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116911>
 46. Yang P., Yang X., Sun L., Han X., Xu L., Gu W., Zhang M. Effects of cadmium on oxidative stress and cell apoptosis in *Drosophila melanogaster* larvae // *Scientific Reports*. 2022. V. 12 P. 4762.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-08758-0>
 47. Yaylali-Abanuz G. Heavy metal contamination of surface soil around Gebze Industrial area, Turkey // *Microchem. J.* 2011. V 99. P. 82–92.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.04.004>
 48. Zhang J., Li H., Zhou Y., Dou L., Cai L., Mo L., You J. Bioavailability and soil to crop transfer of heavy metals in farmland soils: a case study in the Pearl River Delta, South China // *Environ. Poll.* 2018. V. 235. P. 710–719.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.106>
 49. Zhao F.J., Tang, Z., Song, J.J., Huang, X.Y., Wang P. Toxic metals and metalloids: Uptake, transport, detoxification, phytoremediation, and crop improvement for safer food // *Molecular Plant*. 2022. V. 15 (1). P. 27–44.
<https://doi.org/10.1016/j.molp.2021.09.016>
 50. Zhong X., Chen Z., Li Y., Ding K., Liu W., Liu Y., Yuan Y., Zhang M., Baker A.J.M., Yang W., Fei Y., Wang Y., Chao Y., Qiu R. Factors influencing heavy metal availability and risk assessment of soils at typical metal mines in Eastern China // *J. Hazardous Mater.* 2020. V. 400. P. 123289.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123289>

The Effect of Soil Buffering Capacity on the Transformation of Lead and Cadmium Compounds

**M. V. Burachevskaya¹*, T. M. Minkina¹, S. S. Mandzhieva¹, T. V. Bauer¹,
M. V. Kirichkov¹, D. G. Nevidomskaya¹, and I. V. Zamulina¹**

¹*Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344006 Russia*

*e-mail: mburachevskaya@sfsu.ru

The aim of the work is to study the transformation of priority pollutants Lead (Pb) and Cadmium (Cd) in soils with different buffering capacities and pollution levels. The object of the study is the southern Chernozem (Haplic Chernozem) carbonate-heavy loamy soil, selected from a virgin site in the Rostov region, with a layer of 0–20 cm. Lead and Cd nitrates were introduced separately in doses of 2, 5, and 10 approximately permissible concentrations (APC) of metal (for Pb 130 mg/kg and for Cd 2 mg/kg) into soil samples of the model experiment containing quartz sand in the ratios 1:0.25, 1:0.5, and 1:0.75 from the mass of the soil. The assessment of the buffer capacity of soils in relation to Pb and Cd was carried out according to the method of V.B. Ilyin (1995), based on the content of physical clay, humus, carbonates, R₂O₃, and pH. The ability of soils to firmly bound Pb and Cd was studied based on the results of the fractional group composition of metals using a combined fractionation method. In uncontaminated southern heavy loamy Chernozem, the buffering capacity of soils in relation to Pb and Cd is high and is ensured by the strong retention of metals by silicates and clay minerals (50–64% of the sum of fractions). Dilution of the initial soil with quartz sand reduces its buffering capacity from high to medium and low. When soil is polluted, organic matter plays the most active role in the interaction with Pb, as in the case of Cd–Fe–Mn oxides. With a decrease in soil buffering and an increase in pollution, the group of loosely bound compounds increases by 6–54%, mainly due to complex compounds in the case of Pb and exchangeable and specifically sorbed with Fe–Mn oxides in the case of Cd. At a dose of 10 APC of Pb, the gradation of soil buffering changes from low to very low. The data obtained are important for the prediction and normalization of soil pollution with various physico-chemical properties.

Keywords: soil buffering, chernozems, soil-sand substrates, heavy metal pollution, fractional composition, mobility of elements

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВАРИАЦИЙ $\delta^{13}\text{C}$ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПАЛЕОПОЧВ ЗАПАДНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ ДИНАМИКИ АТМОСФЕРНОГО УВЛАЖНЕНИЯ ПОЗДНЕЛЕДНИКОВЬЯ И ГОЛОЦЕНА

© 2024 г. В. А. Голубцов^{a,*}, Ю. В. Рыжов^{a,b}, А. А. Черкашина^a

^aИнститут географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, ул. Улан-Баторская, 1, Иркутск, 664033 Россия

^bИнститут земной коры СО РАН, ул. Лермонтова, 128, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: tea_88@inbox.ru

Поступила в редакцию 01.11.2023 г.

После доработки 12.01.2024 г.

Принята к публикации 12.01.2024 г.

Анализ состава стабильных изотопов углерода ($\delta^{13}\text{C}$) органического вещества разновозрастных почв играет важную роль в оценке климатических изменений прошлого и отклика на них компонентов ландшафта. Объектом исследования послужили почвы девяти почвенно-седиментационных серий, сформированных в различных ландшафтных и геоморфологических условиях Западного Забайкалья. Время формирования большинства исследуемых толщ охватывает последние 15 тыс. лет. Фазы педогенеза протекали довольно синхронно в пределах генетически различных форм рельефа, что позволяет рассматривать их в качестве обусловленных региональными ландшафтно-климатическими изменениями, оказавшими влияние и на $\delta^{13}\text{C}$ органического вещества почв. Наблюдается широкий диапазон варьирования значений $\delta^{13}\text{C}$ (от -20.99 до -27.00‰). Наиболее контрастные изменения значений $\delta^{13}\text{C}$ во времени отмечены для разрезов, формировавшихся в наиболее сухих степных условиях, наименьшая амплитуда значений $\delta^{13}\text{C}$ характерна для разрезов, сформированных под таежными ландшафтами с наибольшим увлажнением. Однако в целом тенденции изменений значений $\delta^{13}\text{C}$ во времени в пределах различных ландшафтных зон сходны: наименьшие значения $\delta^{13}\text{C}$ характерны для органического вещества почв позднеледниковья, формировавшихся 14–15 и 12 тыс. кал. л.н., а также почв позднего голоцена (3.5–2.0 и 1.0–0.3 тыс. кал. л.н.). Обогащено ^{13}C органическое вещество почв среднего голоцена (9.0–4.0 тыс. кал. л.н.) и временного интервала 13–14 тыс. кал. л.н. Основываясь на выявленной зависимости значений $\delta^{13}\text{C}$ органического вещества современных почв региона от количества осадков, выполнена количественная реконструкция осадков вегетационного периода. Полученные данные позволяют оценивать временные интервалы 11.7–10.0 и 4.0–1.5 тыс. кал. л.н. в качестве оптимальных для формирования почв на территории Западного Забайкалья. Рост температур и снижение атмосферного увлажнения в среднем голоцене, характерные как для Забайкалья, так и для прилегающих территорий, негативно отразились на развитии почв.

Ключевые слова: почвенно-седиментационные серии, палеорекострукции, ландшафтно-климатические изменения, Байкальская Сибирь

DOI: 10.31857/S0032180X24070036, EDN: XVHQS

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних десятилетий применение методов геохимии стабильных изотопов углерода вносит существенный вклад в понимание ландшафтно-климатических изменений прошлого [46, 47, 61, 62, 69, 71]. Одним из основных архивов таких изменений является органическое

вещество (ОВ) почв. Главным источником для формирования почвенного ОВ является биомасса растений, которые в зависимости от условий произрастания и типа фотосинтеза могут характеризоваться различным составом стабильных изотопов углерода ($\delta^{13}\text{C}$).

Значения $\delta^{13}\text{C}$ C3 растений варьируют от -20 до -32‰ . C4 растения характеризуются $\delta^{13}\text{C}$ от -10

до -17‰ [43, 59]. Соотношение C3/C4 растений в составе растительных сообществ рассматривается в качестве ведущего фактора изотопной неоднородности почв в пространстве и времени [42, 59]. $\delta^{13}\text{C}$ ОВ почв в целом тесно коррелирует с $\delta^{13}\text{C}$ биомассы продуцирующих его растений, несмотря на фракционирование изотопов в ходе разложения органических остатков [37, 38, 69, 73]. Таким образом, факторы, влияющие на $\delta^{13}\text{C}$ растений, отражаются и в $\delta^{13}\text{C}$ ОВ почв.

Одним из важных факторов, влияющих на $\delta^{13}\text{C}$ растений, является температура. Однако ее воздействие довольно неоднозначно [75] и оценивается как незначительное для растений с C3 фотосинтезом [50, 63]. В то же время именно температура во многом определяет распределение C3 и C4 растений на земной поверхности [42, 50, 63]. Наибольший вклад в вариации значений $\delta^{13}\text{C}$ C3 растений вносит влагообеспеченность, что проявляется как в глобальном [41, 55, 63], так и в региональном масштабе [10, 44, 56, 78]. Основной реакцией растений на водный стресс является сокращение устьиц [59, 67], ведущее к снижению диффузии CO_2 в ткани растений, что приводит к выраженному (до 4–5‰) росту значений $\delta^{13}\text{C}$ [41, 55, 67]. По сравнению с C3 растениями, C4 растения менее чувствительны к доступности влаги [63], что связано с особенностями ассимиляции углерода и высокой эффективностью C4 фотосинтеза [42, 66].

Зависимость $\delta^{13}\text{C}$ C3 растений и почв, формирующихся под фитоценозами с доминированием C3 растений, от уровня увлажнения позволяет считать $\delta^{13}\text{C}$ ОВ палеопочв важным показателем, позволяющим реконструировать динамику увлажнения в прошлом [63]. Подобные реконструкции были выполнены для Европы [47], центральной Азии [56, 74], лессового плато Китая [62, 76].

Исследования, проведенные ранее на территории Байкальской Сибири, показали, что C3 растения преобладают в данном регионе как в настоящее время [48], так и в геологическом прошлом, начиная с последнего оледенения [37] и даже МИС (морской изотопной стадии) 3 [9, 15]. В настоящее время регион характеризуется существенной ландшафтно-климатической неоднородностью, проистекающей, в частности, из неоднородности атмосферного увлажнения. Динамика увлажнения в позднем плейстоцене и голоцене также существенно различается в различных районах Байкальской Сибири и по-разному трактуется в зависимости от источника палеоклиматической информации [11, 52, 53].

Основными источниками информации о региональных палеоклиматических изменениях и отклике на них различных компонентов ландшафтов представляются озерные архивы [2, 23, 34, 40, 54, 70] и рыхлые отложения различных генетических типов [13, 14, 18, 21, 28, 68]. Почвы, являющиеся

важнейшим архивом природных изменений, исследованы в значительно меньшей степени [7, 11, 15, 17].

Исходя из вышеперечисленного, изучение $\delta^{13}\text{C}$ ОВ разновозрастных почв региона представляется актуальной задачей, решение которой будет способствовать углублению знаний об истории развития природной среды Байкальской Сибири. Подобные работы в регионе до настоящего времени единичны [9, 12].

Цель работы — количественная реконструкция увлажнения в Селенгинском среднегорье в позднеледниковье и голоцене на основании анализа $\delta^{13}\text{C}$ ОВ разновозрастных почв и сопоставление полученных данных с другими источниками палеоклиматической информации.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Территория исследования относится к области древней складчатости, расположенной на юге Восточной Сибири (рис. 1). Рельеф представлен средневысотными горными хребтами северо-восточного простирания и межгорными котловинами. Абсолютные высоты колеблются от 500–700 до 800–1500 м [3].

Рельеф и неоднородное геологическое строение обуславливают значительное многообразие материнских пород. Преобладающими породами в горных районах являются гнейсы, граниты, амфиболиты, сланцы, известняки, кварциты. Породы часто сменяют друг друга в пространстве и во многих местах выходят на дневную поверхность в виде скальных массивов или крупноглыбистых каменистых россыпей [16]. Относительно мощные покровы мелкоземистых наносов встречаются только на территориях межгорных котловин и представлены преимущественно песками, супесями и в меньшей степени лессовидными суглинками. Широко распространены делювиальные и делювиально-пролювиальные отложения, покрывающие склоны, слагающие предгорные шлейфы и конусы выноса [3, 16].

Климат резко континентальный с большими суточными и годовыми (до 30–45°C) колебаниями температур. Средние годовые температуры повсеместно отрицательные [25]. Температура наиболее холодного месяца (январь) от -21°C до -24°C , с абсолютным минимумом до -50°C , наиболее теплого (июль) $14\text{--}17^\circ\text{C}$, с абсолютным максимумом до 38°C .

Отмечается неоднородное внутригодовое распределение осадков. Основная масса осадков (75%) выпадает летом. При этом первая половина вегетационного периода (май–июнь) отличается засушливостью, для июля–августа — увлажнение оптимально. Однако последнее справедливо в большей степени для таежных и лесостепных ландшафтов, где годовая сумма осадков может достигать 400 мм [25]. Степные ландшафты с годовой

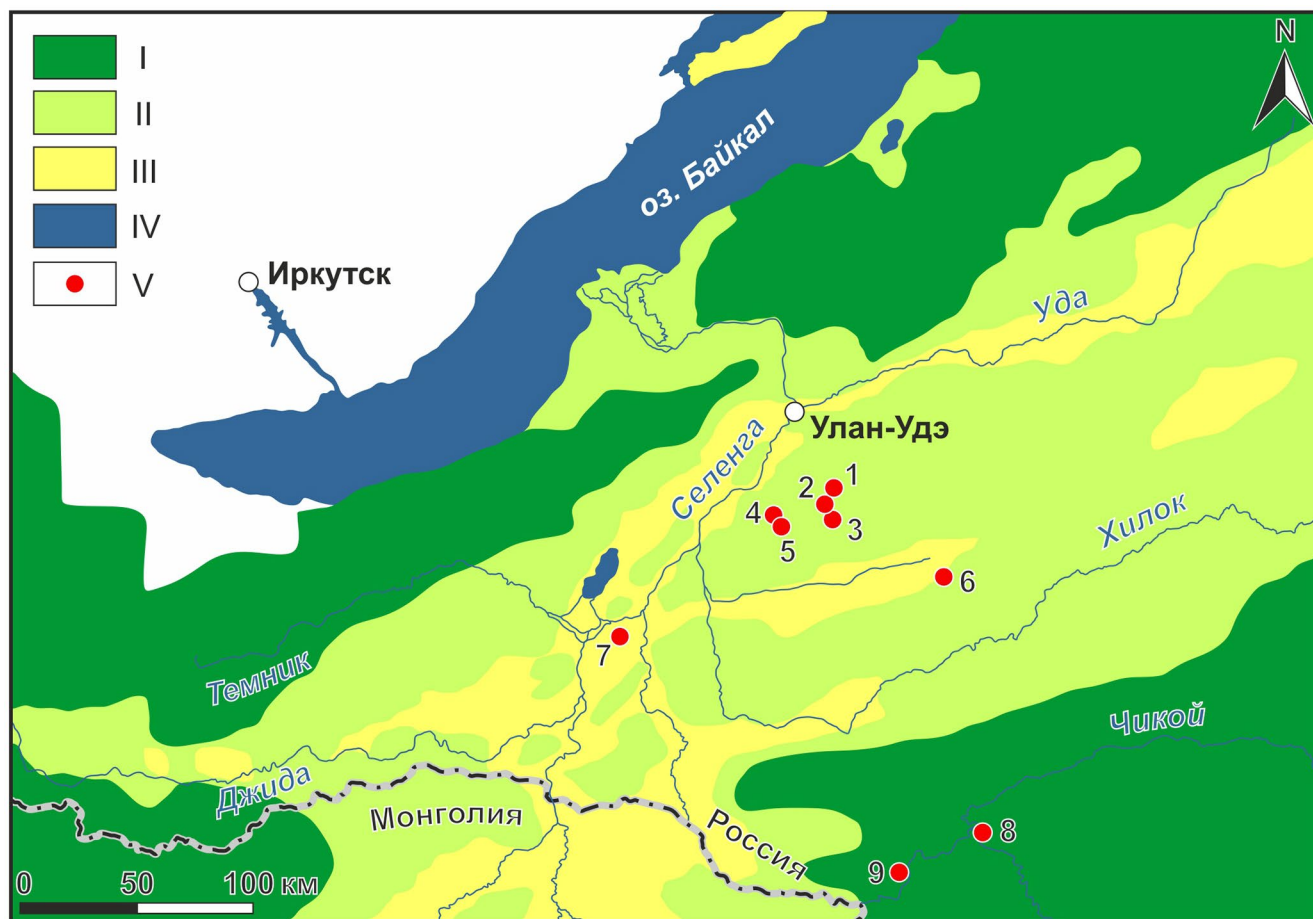


Рис. 1. Положение исследуемых почвенно-седиментационных серий в пределах Западного Забайкалья. I – тайга; II – лесостепь; III – степь; IV – водные объекты; V – разрезы (1 – Надеино; 2 – Нижняя Буланка; 3 – Большой Куналей-1; 4 – Тарбагатайка-1; 5 – Тарбагатайка-2; 6 – Никольск; 7 – Номохонов-1; 8 – Усть-Менза-1; 9 – Студеное-1).

суммой осадков 200–250 мм испытывают дефицит увлажнения [19].

Рельеф оказывает существенное влияние на формирование климата исследуемой территории, обуславливая, в частности, значительную неоднородность по атмосферному увлажнению [31]. Преимущественно северо-восточное простираение хребтов и межгорных котловин при господствующем северо-западном переносе воздушных масс способствует процессам конденсации и осадкообразования на наветренных склонах. Подветренные склоны и межгорные котловины, в связи с проявлением барьерного и котловинного эффектов, оказываются значительно менее увлажненными [19].

Регион характеризуется значительным ландшафтным разнообразием. Здесь представлены горно-тундровые, таежные, лесостепные, луговые и степные геосистемы. Основным ландшафтный фон составляет тайга, включающая в пределах горных территорий незначительные по площади

изолированные ареалы горно-тундровых ландшафтов. Здесь распространены буроземы, торфянистые, подзолистые почвы, глееземы, различные типы органо-аккумулятивных почв и криоземы. В южной части среднегорья в пределах котловин большую роль в составе растительного покрова начинают играть лесостепные и степные ассоциации с преобладанием черноземов, каштановых и криоаридных почв [32].

Исследуемые разрезы сложены рыхлыми делювиальными, эоловыми и аллювиальными отложениями, сменяющими друг друга в вертикальном профиле и включающими многочисленные профили погребенных почв. Почвенно-седиментационные серии сформированы в различных ландшафтных условиях (табл. S1), характеризующих исследуемую территорию, и расположены в высотном градиенте 575–825 м, вскрывая строение различных форм рельефа (заполнения древних эрозионных форм, конусы выноса, предгорные делювиальные шлейфы, низкие речные террасы)

(табл. S2). Детальное описание строения разрезов, хронологии их формирования, мест заложения, а также строения погребенных почв опубликовано ранее [11, 12, 26, 28, 49].

В ходе полевых работ основное внимание уделялось фациальному анализу отложений и морфогенетическому анализу современных и погребенных почв. Различные пачки отложений выделены на основании вариаций текстуры, цвета и гранулометрического состава отложений, а также строения погребенных почв. Для дальнейших исследований отобрано 94 образца преимущественно из гумусовых горизонтов погребенных и современных почв (табл. S3).

При изучении физико-химических свойств почв руководствовались общепринятыми методами исследования [6, 8]. В лабораторных условиях образцы высушены до воздушно-сухого состояния, растерты и просеяны через сито, диаметром 1 мм, с последующим удалением тонких корней. Содержание карбонатов (CaCO_3) определено ацидиметрическим методом. В дальнейшем образцы были обработаны 10% HCl при комнатной температуре для удаления карбонатов, промыты дистиллированной водой и высушены при температуре 40°C . Определение гранулометрического состава выполнено по средней пробе в стоячей воде пирофосфатным методом. Изучение группового состава гумуса почв проводили согласно [22].

Общее содержание органического углерода и азота ОВ почв определено методом пиролиза проб на элементарном анализаторе CHNS Vario Isotope Cube (Elementar, Германия). Состав стабильных изотопов углерода ($\delta^{13}\text{C}$) измерен на комплексе оборудования CHNS-анализатор Vario Isotope Cube – масс-спектрометр Isoprime precisION IRMS (Elementar, Великобритания), соединенных в режиме непрерывного потока. Измерения проводили в ЦКП “Лаборатория радиоуглеродного датирования и электронной микроскопии” Института географии РАН. Изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) выражен в промилле (‰) относительно международного стандарта белемнита Vienna Pee Dee (VPDB, США):

$$\delta X \text{ образец (‰)} = \frac{(R_{\text{образец}} - R_{\text{стандарт}})}{R_{\text{стандарт}}} 1000,$$

где X – это элемент (C), а R – отношение тяжелого изотопа к более легкому. Стандартные отклонения для измерения концентраций $\delta^{13}\text{C}$ составили $<0.1\text{‰}$.

Хронология формирования исследуемых толщ контролируется более чем 50 ^{14}C датами (табл. S2). Возраст погребенных почв определен радиоуглеродным методом со сцинтилляционным измерением активности ^{14}C по углероду гуминовых кислот в Санкт-Петербургском государственном университете [1]. При дальнейшем обсуждении в тексте используется калиброванный возраст. Калибровка выполнена с помощью кривой IntCal13 [64].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Хронология формирования почвенно-седиментационных серий, состав отложений и морфология погребенных почв. Одним из наиболее существенных отличий исследуемых разрезов является различная хронология их формирования (рис. 2, 3). Так, формирование конуса выноса, вскрытого разрезом Номохоново-1, охватывало наиболее длительный временной промежуток (последние 21 тыс. лет), тогда как заполнение древнего оврага (разрез Надеино) происходило относительно непрерывно, начиная с позднеледниковья (12–14 тыс. л.н.). С этого периода берет свое начало и аккумуляция отложений в днищах древних эрозионных форм рельефа, вскрытых разрезами Нижняя Буланка и Никольск [11], а также формирование террас рек Тарбагатайка (разрез Тарбагатайка-2) [28] и Менза (разрез Усть-Менза-1) [26]. Тем не менее их активное формирование прерывается преимущественно в среднем голоцене. Причиной для этого стала динамика развития овражной (в случае с Н. Буланкой и Никольском) и речной сети (в случае с Тарбагатайкой-2 и Усть-Мензой-1), обусловившая выход рассматриваемых форм рельефа из сферы деятельности активных экзогенных процессов рельефообразования. Еще раньше (в раннем голоцене) зафиксирован длительный перерыв в осадконакоплении для низкой террасы р. Чикой (разрез Студеное-1) [49]. С раннего голоцена (11.7–11.5 тыс. кал. л.н.) начинается активное формирование кровли делювиального шлейфа, вскрывающегося разрезом Большой Куналей-1. Наиболее молодой из исследуемых форм рельефа является низкая терраса р. Тарбагатайка, формирование которой началось около 6.5 тыс. кал. л.н.

Наличие палеопочв, а вместе с ними и изотопных данных, четко привязано к определенным хронологическим интервалам. К ним можно отнести позднеледниковье (15.0–11.7 тыс. кал. л.н.), первую половину раннего голоцена (11.7–10.1 тыс. кал. л.н.), границу ранне-среднего голоцена (9.6–7.8 тыс. кал. л.н.), вторую половину среднего голоцена (7.0–6.0 и 5.2–4.2 тыс. кал. л.н.), а также последние 3.2 тыс. л. За пределами перечисленных временных промежутков мы сталкиваемся с неполнотой почвенной летописи и этапами активного осадконакопления. Причем хронологически такие этапы проявляются довольно синхронно на различных формах рельефа и охватывают временные промежутки 10.1–9.6, 7.8–7.0, 6.0–5.2 и 4.2–3.2 тыс. кал. л.н. В разрезах они фиксируются пачками отложений, лишенными признаков педогенеза, либо имеющих единичные профили слабо развитых почв, формирование которых хронологически точно не определено (отсутствуют ^{14}C -даты).

Наиболее полноразвитые почвы, гумусовые горизонты которых богаты органическим веществом,

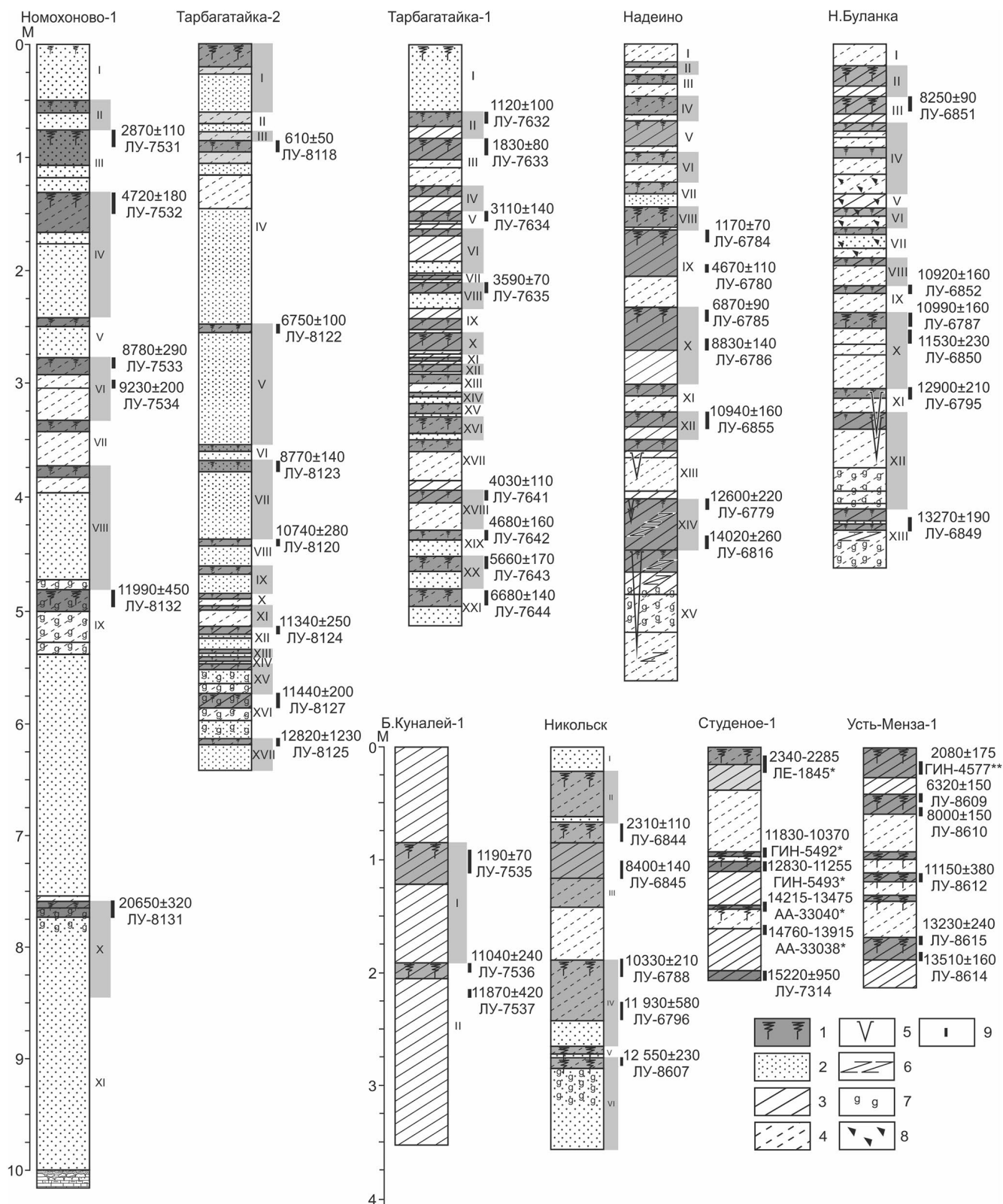


Рис. 2. Строение почвенно-седиментационных серий и возраст погребенных почв: 1 – гумусовые горизонты; 2 – пески; 3 – суглинки; 4 – супеси; 5 – криогенные клинья; 6 – криотурбации; 7 – признаки переменного окислительно-восстановительного режима; 8 – включения углей; 9 – места отбора образцов для проведения ^{14}C -датирования и календарный возраст. * – согласно [49]; ** – согласно [26].

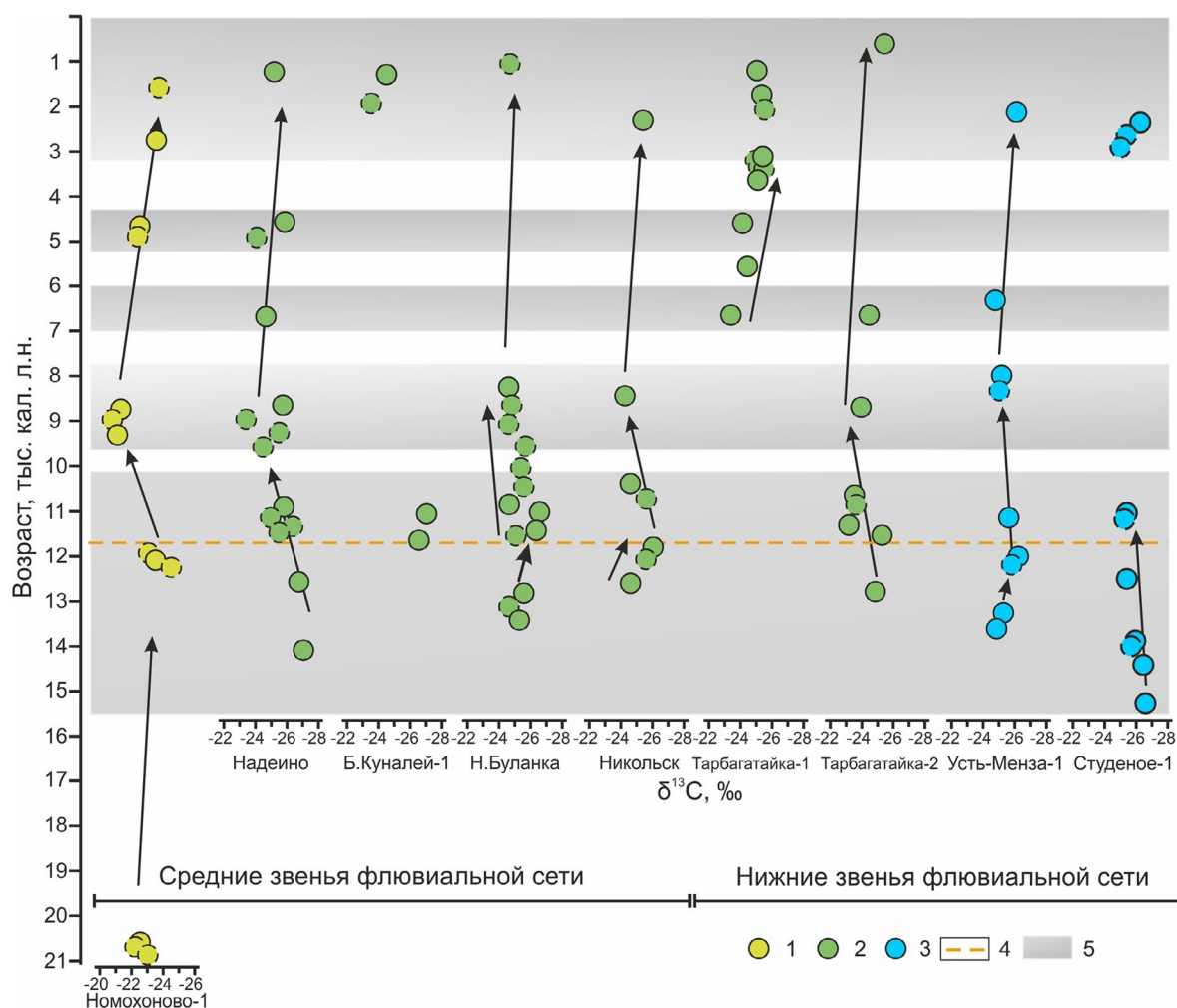


Рис. 3. Проявление периодов педогенеза в пределах различных звеньев флювиальной сети и вариации значений $\delta^{13}\text{C}$ в разновозрастных почвах: 1 – степь; 2 – лесостепь; 3 – тайга; 4 – граница верхнего плейстоцена и голоцена; 5 – периоды почвообразования.

а профили часто дифференцированы на генетические горизонты, фиксируются в пределах таких форм рельефа, формирование которых происходило при менее интенсивном протекании экзогенных процессов рельефообразования (разрезы Надеино, Н. Буланка, Большой Куналей-1 и Никольск). Этому способствовало сочетание таких факторов, как геоморфологическое положение (средние звенья эрозионной сети, овражно-балочная сеть), относительно большая влажность климата (лесостепные условия) и более тяжелый гранулометрический состав отложений (лессовидные суглинки, и в меньшей степени, супеси). Менее развитые почвы характерны преимущественно для флювиальных форм рельефа (поймы, низкие террасы), формирующихся в более активных обстановках осадконакопления (разрезы Тарбагатайка-1, Тарбагатайка-2, Студеное-1, Усть-Менза-1), чему способствовал засушливый климат (разрез Номохонов-1).

Отложения и почвы, формировавшиеся в различных звеньях флювиальной сети, заметно различаются по гранулометрическому составу в силу различий обстановок седиментации. Для пойм и низких террас, формирующихся в нижних звеньях (поймы, низкие речные террасы), характерен относительно более грубый состав отложений, связанный с их выпадением из активных постоянных водотоков. Отложения в данном случае представлены преимущественно чередованием супесей и легких суглинков (Усть-Менза-1, Студеное-1, Тарбагатайка-1). В большей степени песчаные толщи с маломощными прослоями супесей характерны для более высоких террасовых уровней (Тарбагатайка-2). Преимущественно песчаные отложения слагают высокие речные террасы и перекрывающие их конусы выноса (разрез Номохонов-1). Здесь прослои супесей четко соотносятся с профилями погребенных почв.

В средних звеньях флювиальной сети, где седиментация обусловлена деятельностью временных водотоков, а также плоскостным смывом (разрезы Надеино, Н.Буланка, Большой Куналей и Никольск), отложения представлены лёссовидными суглинками с супесчаными прослоями. Какие-либо закономерности по этому признаку трудно выделить для разновозрастных отложений и почв в силу высокой изменчивости гранулометрического состава в вертикальном профиле разрезов.

Наибольшее содержание карбонатов в мелкозем и в виде карбонатных новообразований отмечается в отложениях и почвах, характеризующихся более суглинистым составом и формирующихся в более засушливых условиях степи-лесостепи (разрезы Надеино, Н.Буланка, Большой Куналей-1, Тарбагатайка-1, Тарбагатайка-2, Никольск, Номоново-1). Отложения террас рек Чикой и Менза (разрезы Усть-Менза-1, Студеное-1), ныне формирующиеся под таежными ландшафтами с высоким увлажнением, практически бескарбонатны. В исследуемых разрезах более карбонатны отложения и почвы, формировавшиеся ~2–3, 8.8–10.9 и 11.5–12.9 тыс. кал. л.н. Исключение составляют разрезы под тайгой, где изменения в содержании карбонатов в разновозрастных отложениях и почвах не выражены.

Несмотря на обозначенные различия, существует ряд общих черт в морфологии разновозрастных почв:

1) Почвы позднеледниковья, современными аналогами которых могут служить Mollic Stagnic Fluvisols, Phaeozems (Calcaric), Stagnic Relictiturbic Cryosols, характеризуются многочисленными признаками переменного окислительно-восстановительного режима в виде чередования окристых и голубовато-сизых морфонов, обильных Fe–Mn-новообразований, криогенными нарушениями в виде неглубоких грунтовых жил, заполненных материалом гумусовых горизонтов и криотурбаций [11, 28]. На микроуровне фиксируется криогенная сортировка материала песчаной размерности среди более тонкозернистого (пылеватого), обломки-обрывки карбонатной плазмы [15]. Эти признаки отмечаются для позднеледниковых пачек исследуемых разрезов и не характерны для почв и отложений голоцена.

2) Большинство почв раннего голоцена, по-видимому, формировалось в течение относительно непродолжительных фаз педогенеза. Они характеризуются, как правило, недифференцированным почвенным профилем, его малой мощностью и наиболее сопоставимы с темногумусовыми. На этом фоне выделяются почвы, формировавшиеся в первой половине пребореала, дифференцированные на генетические горизонты, отличающиеся повышенной мощностью

гумусово-аккумулятивных горизонтов, их обогащенностью органическим веществом. Современными их аналогами могут служить Luvic Chernozems.

3) В средне-позднем голоцене отмечаются наиболее продолжительные интервалы почвообразования, на протяжении которых формировались почвы близкие к современным Calcic Chernozems и Mollic Phaeozems. Фиксируются аккумуляции вторичных карбонатов и повышенное содержание карбонатов в мелкозем.

4) На протяжении последней тысячи лет формировались педоседименты с маломощными Calcaric Phaeozems, Mollic Phaeozems. На участках меньшего влияния экзогенных процессов продолжалось формирование полноразвитых Calcic Chernozems.

Органическое вещество погребенных почв: содержание $C_{орг}$, N, соотношения $C : N$ и $C_{гк} : C_{фк}$, состав стабильных изотопов углерода. Распределение органического углерода ($C_{орг}$) и общего азота ($N_{общ}$) в профилях исследуемых почв демонстрирует сходные закономерности. Их количество резко убывает за пределами гумусовых горизонтов современных почв, с дальнейшим плавным снижением вниз по профилю. Отмечаются относительные максимумы содержания $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в гумусовых горизонтах погребенных почв. Отношение C/N также в целом снижается вниз по профилю отдельно взятых почв [11].

Наименьшим содержанием $C_{орг}$ (менее 1%) характеризуются гумусовые горизонты почв в разрезах, ныне находящихся под степными ландшафтами. Для почв под лесостепями и тайгой отмечаются значительные колебания данного показателя (от 0.3 до 5.8%). Наименьшим содержанием органического углерода характеризуются почвы финально-плейстоценового времени (12.5–11.7 тыс. кал. л.н.) и среднего голоцена (7.5–5.0 тыс. кал. л.н.). Относительные пики данного показателя фиксируются в раннеголоценовых почвах и почвах возрастом 14.0–14.5 тыс. кал. л.н. (рис. 4).

Отношение C/N в целом снижается от современных почв к почвам позднеледниковья. Однако на фоне низких значений C/N (10–12), характерных для позднего голоценовых почв (1.5–2.0 тыс. лет), выделяются почвы среднего голоцена, органическое вещество которых обеднено азотом, что фиксируется по расширению отношения C/N до 17–20.

Почвы позднеледниковья характеризуются наибольшей долей фульвокислот в составе органического вещества в соответствии с более низкими значениями отношения $C_{гк} : C_{фк}$ (1.0–1.5). Органическое вещество почв голоцена, за исключением ряда таежных и степных почв среднего и позднего голоцена, обогащено гуминовыми кислотами и имеет повышенные значения отношения $C_{гк} : C_{фк}$ (1.5–3.0).

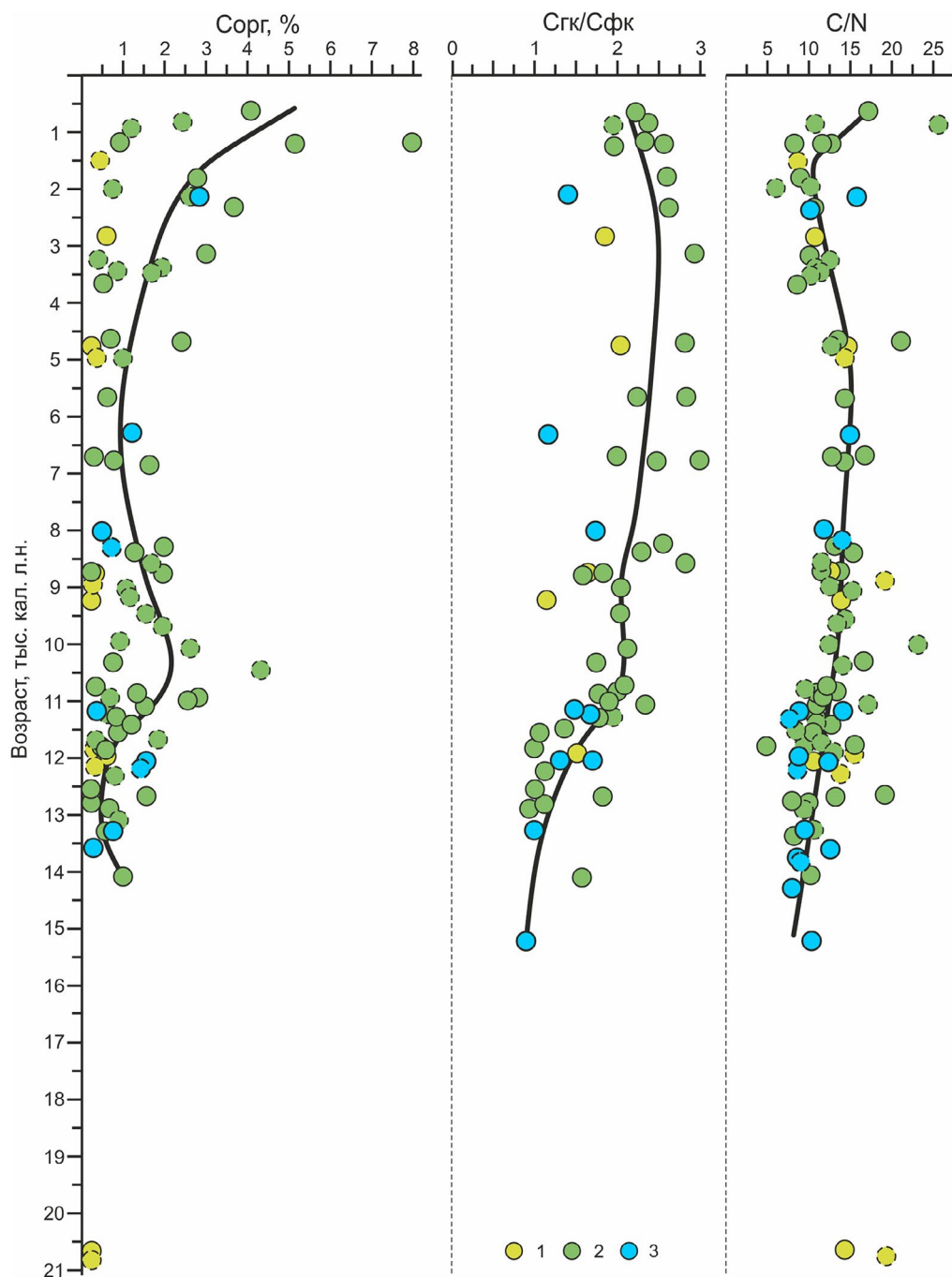


Рис. 4. Динамика изменения некоторых свойств органического вещества почв во времени: 1 – степь; 2 – лесостепь; 3 – тайга.

Значения $\delta^{13}\text{C}$ органического вещества исследуемых палеопочв колеблются от -20.99 до -27.00‰ и не демонстрируют каких-либо различий в зависимости от форм рельефа. При этом максимальные значения фиксируются под степями, тогда как органическое вещество лесостепных и таежных почв обеднено ^{13}C (рис. 5). Не наблюдается тенденции к утяжелению изотопного состава углерода с

увеличением радиоуглеродного возраста органического вещества почв. Наиболее низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ отмечаются для органического вещества позднеледниковых почв, формировавшихся 14–15 и 12 тыс. кал. л.н., а также почв позднего голоцена (3.5–2.0 и 1.0–0.3 тыс. кал. л.н.). Обогащено ^{13}C органическое вещество почв среднего голоцена (9.0–4.0 тыс. кал. л.н.) и временного интервала 13–14 тыс. кал. л.н.

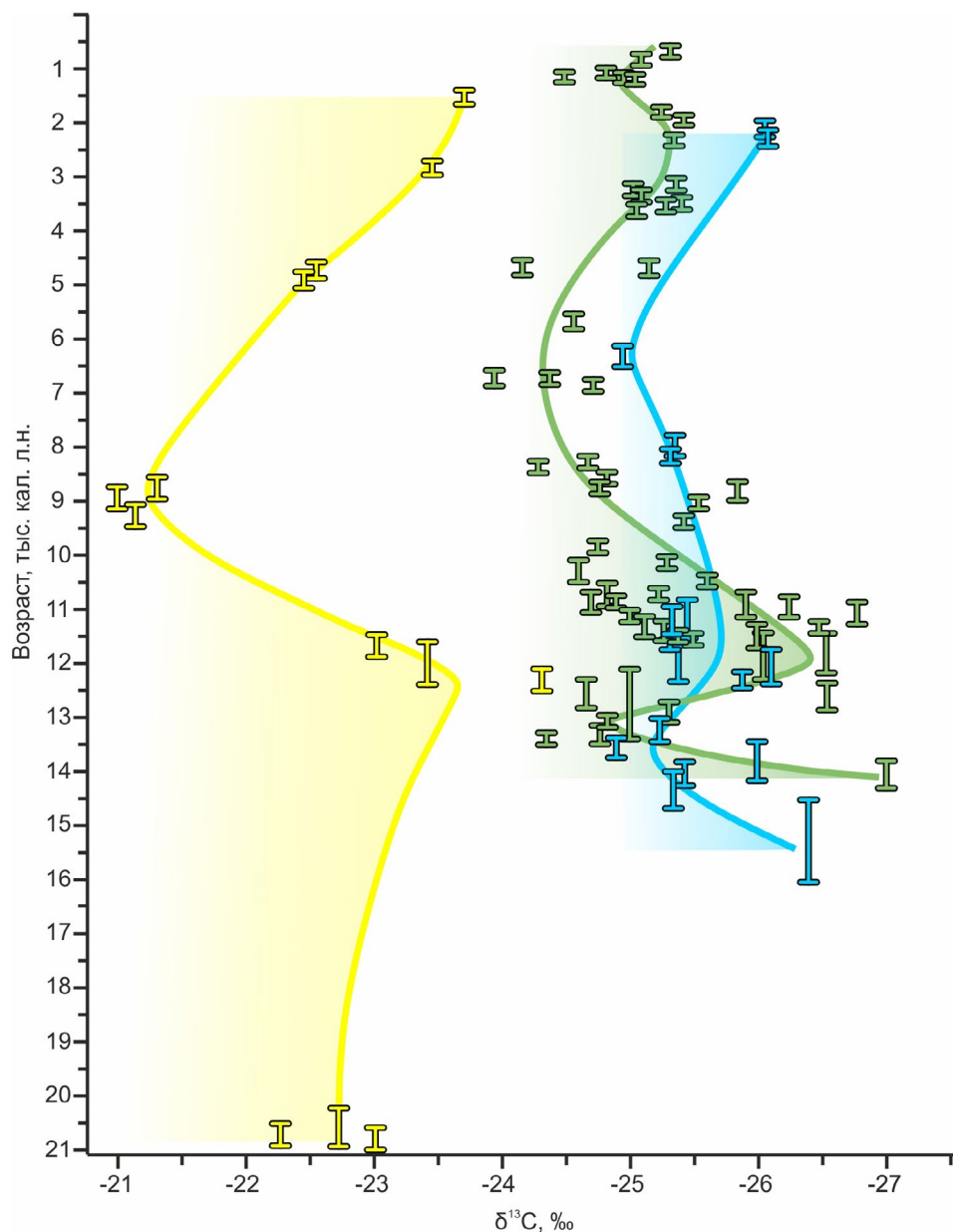


Рис. 5. Вариации значений $\delta^{13}\text{C}$ во времени в зависимости от ландшафтно-климатических условий. Желтые маркеры — степные ландшафты; зеленые — лесостепь; голубые — тайга.

ОБСУЖДЕНИЕ

Вариации $\delta^{13}\text{C}$ ОВ погребенных почв в свете специфики формирования почвенно-седиментационных толщ. Минерализация органического вещества со временем приводит к утяжелению его изотопного состава, что особенно характерно для полноразвитых автоморфных почв [33]. В исследуемых разрезах состав стабильных изотопов часто обеднен ^{13}C в более древних почвах по сравнению с более молодыми. В отличие от полноразвитых почв, длительное время экспонированных на дневную

поверхность, рассматриваемые почвы формируются по синседиментационной модели [30] с меньшим временем формирования и быстрым погребением. Относительная кратковременность пребывания таких почв в условиях дневной поверхности и активного оборота углерода могла ограничивать интенсивность процессов трансформации органического вещества. Учитывая тесную корреляцию изотопного состава углерода ОВ почв с $\delta^{13}\text{C}$ биомассы продуцирующих его растений [37, 38, 69, 73] и допуская подчиненное значение внутрипочвенного фракционирования изотопов углерода, можно

предполагать, что наибольшее влияние на $\delta^{13}\text{C}$ ОБ почв в рассматриваемом случае оказывали климатические условия, реализующиеся через фотосинтетические эффекты растений, формирующих органическое вещество. Такое предположение вполне согласуется с представлениями о том, что изотопный состав углерода является достаточно стабильным маркером и в основном отражает фотосинтетические эффекты [37].

Привлекая климат в качестве ведущего фактора изотопной неоднородности, стоит еще раз обратиться к специфике аккумуляции исследуемых толщ, в значительной степени отражающих морфолитоогенный отклик ландшафтов на изменения климата. Почвы в таких условиях служат маркером стабилизации экзогенных процессов рельефообразования, которая происходит, в частности, благодаря развитию устойчивого плотного растительного покрова [12]. Учитывая современные условия территории исследования, характеризующиеся дефицитом атмосферного увлажнения, такое развитие возможно преимущественно вследствие роста количества осадков и равномерности их выпадения. Привязка этапов почвообразования в пределах генетически различных форм рельефа к определенным временным интервалам (рис. 3) позволяет считать данные периоды не локальными проявлениями развития индивидуальных форм рельефа, а рассматривать их в качестве обусловленных региональными ландшафтно-климатическими изменениями.

Вариации $\delta^{13}\text{C}$ ОБ почв в контексте региональных палеоклиматических изменений. Региональный масштаб отклика исследуемых почв на ландшафтно-климатические изменения последних 15 тыс. лет подчеркивается сходным распределением значений $\delta^{13}\text{C}$ во времени в пределах разных ландшафтных зон. При этом амплитуда колебаний во времени различна. Наиболее контрастные изменения значений $\delta^{13}\text{C}$ отмечены в степи, наименьшая амплитуда значений $\delta^{13}\text{C}$ характерна для таежных почв. Промежуточный вариант характерен для лесостепных условий. Подобная неоднородность отклика почв в разных ландшафтных зонах может дополнительно указывать на динамику увлажнения как один из основных факторов изменения состава стабильных изотопов углерода во времени, так как лимитированная по осадкам степь будет демонстрировать максимальный отклик на изменения условий увлажнения, тайга — наименьший. Данное предположение правомерно с учетом доминирования СЗ растений, демонстрирующих максимальный отклик на условия увлажнения [62, 63] в фитоценозах региона [9, 36, 48].

При этом динамика временных изменений значений $\delta^{13}\text{C}$ в лесостепных условиях может служить индикатором периодов, когда этот экотон приобретал более таежные черты (позднеледниковье

(около 14.0 тыс. кал. л.н.), ранний и поздний голоцен), а когда остепнялся (финальные стадии позднего плейстоцена и средний голоцен). Данные изменения в составе стабильных изотопов углерода хорошо укладываются в контекст региональных ландшафтно-климатических изменений.

Позднеледниковье рассматривается как время нестабильной ландшафтно-климатической обстановки, характеризующейся чередованием кратковременных потеплений и похолоданий [29, 34, 52, 54]. Фазы потепления совпадали с расширением ареала таежных ландшафтов [34, 54] и совпадают с ростом атмосферного увлажнения [39, 54]. Одна из них фиксируется около 13.5–14.0 тыс. кал. л.н. В фазы похолоданий широкое распространение имели заболоченные и луговые ландшафты. Однако основной растительный покров составляли тундры и степи, обычно произрастающие в холодном климате при низком атмосферном увлажнении, но высокой влажности почв, обусловленной сезонным протаиванием мерзлоты. Такой взгляд согласуется с результатами палинологического исследования отложений и почв разреза Надеино [27], указывающими на распространение в это время холодных полынных степей с заболоченными низменностями и широким распространением многолетней мерзлоты.

Относительно низкое содержание гуминовых кислот в ОБ исследуемых почв позднеледниковья, заметная доля негидролизующихся форм в составе гумуса также может указывать на формирование этих почв в относительно гумидных холодных условиях [20]. Учитывая строение профиля почв позднеледниковья, повсеместное наличие хорошо выраженных признаков переменного окислительно-восстановительного режима, наиболее близким их современным аналогом являются тундрово-глеевые.

Многие из почв этого времени сформированы в разрезах, в настоящее время расположенных в средних звеньях флювиальной сети, где более молодые почвы (начиная с голоцена) лишены признаков гидроморфизма и криогенеза. Поэтому можно предположить слабую расчлененность рельефа в позднеледниковое время и его последующее активное расчленение в голоцене, обусловленное деградацией многолетней мерзлоты [52, 65].

Ранний голоцен широко задокументирован в Сибири, Монголии и, в целом, Внутренней Азии как период роста температур и увлажнения [52, 53, 72]. В исследуемом регионе рост уровня увлажнения фиксируется по снижению эоловой активности [14], росту водности рек и повышению флювиальной активности [57], интенсивному протеканию селевых процессов в горах [24], трансгрессивным фазам развития озер Забайкалья [2]. Отмечается рост температур и увлажнения в

Байкальском регионе, приведший к экспансии тайги после 11.5 тыс. кал. л.н. [54].

Предполагается, что доля мезоксерофитных травяных ассоциаций в сочетании с мелколиственными березовыми лесами была наиболее значительна в Забайкалье в раннем голоцене [34, 52]. На формирование почв этого времени в относительно теплых и влажных условиях лесостепи указывает существенное повышение доли гуминовых кислот в органическом веществе в сочетании со снижением негидролизующих форм, более полное развитие профилей с дифференциацией на генетические горизонты.

Максимальное расширение таежных ландшафтов отмечается в районе 9–7 тыс. кал. л.н. [29, 34, 54], что указывает на продолжающийся рост атмосферного увлажнения. Тем не менее в среднем голоцене рост количества осадков происходил совместно с существенным ростом летних температур и испаряемости [54]. Рост летних температур, особенно выраженный в исследуемом регионе во второй половине среднего голоцена, фиксируется по повышенному содержанию диатомовых в донных отложениях озера Байкал [54] и малых озер севера Монголии [45], снижению стока рек бассейна р. Селенга 8.6–7.0 тыс. кал. л.н. [57], снижению уровня озер севера Монгольского плато [60, 77], фазам активного протекания эоловых процессов в Забайкалье [2]. Авторы [39], на основании исследования геохимии озерных отложений Внутренней Монголии, указывают на временной отрезок 8.0–4.3 тыс. кал. л.н. как наиболее засушливый в голоцене, что подтверждается по данным исследования биомаркеров [35] и характерно также для Байкальского региона [40], однако, возможно, с меньшей продолжительностью. Палинологические исследования показывают рост доли *Pinus sylvestris* в составе лесов, что, несмотря на наиболее широкое распространение таежных ландшафтов в Прибайкалье, может указывать на расширение теплых и засушливых местообитаний за счет более длительного и теплого вегетационного периода [29].

На этом фоне выделяется среднеголоценовый интервал с минимальной интенсивностью аккумуляции гумуса и его наиболее низкой обогащенностью азотом, а также с повышением доли нерастворимого остатка в составе гумуса, что может указывать на снижение биологической активности в это время, обусловленное аридизацией. Предположение о выраженной аридизации в среднем голоцене подтверждается и утяжелением состава стабильных изотопов органического вещества среднеголоценовых почв, выраженным во всех ландшафтных зонах (рис. 5), а также более интенсивной аккумуляцией карбонатов как в мелкоземной почве, так и в форме вторичных карбонатных новообразований.

Климат позднего голоцена оценивается как более континентальный и холодный, что было характерно и для исследуемого региона [5, 29, 52]. Более низкие температуры вегетационного периода способствовали снижению испаряемости [29, 58] и водного стресса растений, что, возможно, находит свое отражение в изотопном составе органического вещества почв этого времени. Снижение значений $\delta^{13}\text{C}$, увеличение содержания $\text{C}_{\text{орг}}$, повышение доли гуминовых кислот и азота отмечается в почвах, формировавшихся в районе 4.0–1.8 тыс. кал. л.н., климат которого в работе [52] оценивают как относительно влажный. Эта точка зрения хорошо согласуется с анализом колебаний оз. Телмен и Хубсугул [60], указывающим на период высокого увлажнения 4.5–1.6 тыс. кал. л.н. Фаза увлажнения 4.0–3.5 тыс. кал. л.н. фиксируется по карбонатным кутанам в почвах Байкальского региона [15]. Начиная с 1.2 тыс. л.н., фиксируется рост значений $\delta^{13}\text{C}$, совпадающий с ростом фульвокислот в ОВ почв, что хорошо укладывается в представления о существовании короткой фазы иссушения климата в это время [60], начало которого коррелирует со средневековым теплым периодом (1.2–0.7 тыс. кал. л.н.).

Чувствительность отклика $\delta^{13}\text{C}$ ОВ почв к изменениям условий увлажнения в современных ландшафтах региона. Проведенные ранее исследования выявили сильную зависимость изменений значений $\delta^{13}\text{C}$ органического вещества современных региональных почв на изменения количества осадков [10]. Отмечено, что при увеличении количества осадков в вегетационный период на каждые 100 мм в исследуемых почвах Байкальского региона значения $\delta^{13}\text{C}$ будут уменьшаться на 1.35‰. Связь $\delta^{13}\text{C}$ (y) с суммой осадков за вегетационный период описывается уравнением: $y = -0.01355x - 21.53$.

Важным моментом является хорошая сходимость полученного градиента с таковыми для прилегающих территорий Монголии и Китая [44]. Здесь изотопный градиент составляет $-1.16\text{‰}/100\text{ мм}$. Тесная связь изотопного состава углерода органического вещества почв с влагообеспеченностью дает возможность выполнить реконструкцию количества осадков вегетационного периода для различных временных промежутков.

Указанный выше изотопный градиент [10] основан на данных из широкого спектра ландшафтно-климатических условий региона, включая степные, лесостепные и таежные почвы. Тем не менее, исходя из изотопных данных, в степных ландшафтах на ряде временных отрезков почвы формировались, по-видимому, в заметно более засушливых условиях, чем современные (разрез Номохово-1, интервал 5–9 тыс. кал. л.н.). В данном случае использование зависимости [10] некорректно. Несмотря на объем выборки и обширный пространственный охват исследования,

почв, формирующихся в сходных по засушливости условиях, в регионе не было выявлено. Соответственно, они не были охарактеризованы и в изотопно-геохимическом отношении и не были учтены в модели.

Для решения этой проблемы необходимо использование изотопных градиентов, включающих более широкий диапазон условий почвообразования, особенно в аридном спектре. Наиболее корректной оказалась модель [44], описывающая состав стабильных изотопов органического вещества почв на макротрансекте, заложенном с северной части Китая и проходящем через всю Монголию. На большей части территории здесь также доминирует СЗрастительность [44, 56]. Данная модель применена для реконструкции условий увлажнения для почв разреза Номохоново.

Реконструкция динамики увлажнения в позднеледниковье и голоцене. Одной из наибольших сумм осадков вегетационного периода на исследуемой территории характеризуется ранний голоцен (рис. 6). Количество осадков в течение вегетационного периода здесь могло достигать около 330 мм в лесостепных и таежных ландшафтах. В степных ландшафтах уровень увлажнения вегетационного периода оценивается в 110–160 мм. Значительным увлажнением характеризуются интервалы, соответствующие кратковременным потеплениям в пределах позднеледниковья (сумма осадков за вегетационный период оценивается в 350–400 мм). Минимальная сумма осадков характерна для интервала 10.0–4.2 тыс. кал. л.н. с наименьшим увлажнением в конце данного временного отрезка (200–210 мм). В степных ландшафтах этот показатель колебался в пределах 70–110 мм. В дальнейшем вплоть до 2.0 тыс. кал. л.н. наблюдался рост увлажнения, сменившийся относительно кратковременным этапом аридизации около 1.0 тыс. кал. л.н. и дальнейшим ростом сумм осадков.

В целом полученные результаты неплохо укладываются в представления о дифференциации современных ландшафтов территории по суммам осадков вегетационного периода. Хорошо сопоставимы они и с данными о динамике климатических изменений в позднеледниковье и голоцене в Байкальской Сибири и на прилегающих территориях, выявленной с использованием различных архивов. Это вселяет определенный оптимизм при оценке достоверности полученных результатов. В то же время справедливо отметить, что модель, используемая для реконструкции, еще далека от совершенства.

Прежде всего, в ней не учтены изменения концентрации CO_2 в атмосфере. Данный фактор может оказывать влияние на состав стабильных изотопов углерода растительных тканей [43, 78]. Тем не менее в рассматриваемом случае предполагается

его незначительное влияние на основании анализа [46], указывающего на то, что в период между последним ледниковым максимумом и началом голоцена (11.7 тыс. л.н.) в ледовых кернах зафиксирован рост $p\text{CO}_2$ на 80 ppmv, что сопровождалось колебаниями $\delta^{13}\text{C}$ CO_2 до 0.3‰. За тот же период изменение аналогичной величины (т.е. 0.3‰) предсказано различными моделями фракционирования углерода в растительных тканях, что предполагает незначительный эффект $p\text{CO}_2$ [46]. Амплитуда изменений $\delta^{13}\text{C}$ в рассматриваемом случае достигает 2‰ и более. Колебания $p\text{CO}_2$ за голоцен были существенно ниже (в пределах 20–25 ppmv) [46].

Кроме того, мы допускаем предположение об отсутствии фракционирования изотопов в ходе диагенетических и иных трансформаций органического вещества палеопочв, характерное для большинства работ в этой области и основанное на представлениях об устойчивости изотопных отношений $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ во времени [47, 55, 61, 62, 73, 74, 76].

Стоит обратить внимание и на необходимость осторожной оценки уровня увлажнения позднеледниковых интервалов, несмотря на его соответствие представлениям о повышении уровня атмосферного увлажнения для ряда временных отрезков данного периода [34, 40]. К сожалению, остается открытым вопрос о роли мерзлоты и ее сезонного протаивания в повышении влажности позднеледниковых почв, фиксирующей по многочисленным криогенным и гидроморфным признакам. Как известно, динамика органического углерода в таких условиях существенно изменяется, что влияет и на фракционирование изотопов [9]. Выяснение обозначенных вопросов и допущений считаются авторами наиболее приоритетными темами дальнейших исследований.

Анализ полученных на данном этапе результатов в совокупности с иной палеогеографической информацией позволяет высказать сомнения в трактовке среднего голоцена как климатического оптимума на исследуемой территории с точки зрения формирования почв [7]. Более перспективным кажется подход [4], позволивший выделить два крупных оптимальных периода в голоцене (влажностного и термического) на основе анализа климатических и эколого-эдафических факторов распределения растительности. Тем не менее временные рамки этих периодов видятся в несколько иных границах для территории Селенгинского среднегорья.

К оптимальным с точки зрения увлажнения относятся интервалы 11.7–10.0 и 4.0–1.5 тыс. кал. л.н., тогда как термический максимум соответствует среднему голоцену, особенно его второй половине. Однако сложно назвать его оптимальным с точки зрения формирования почв на территории Селенгинского среднегорья с ее незначительным

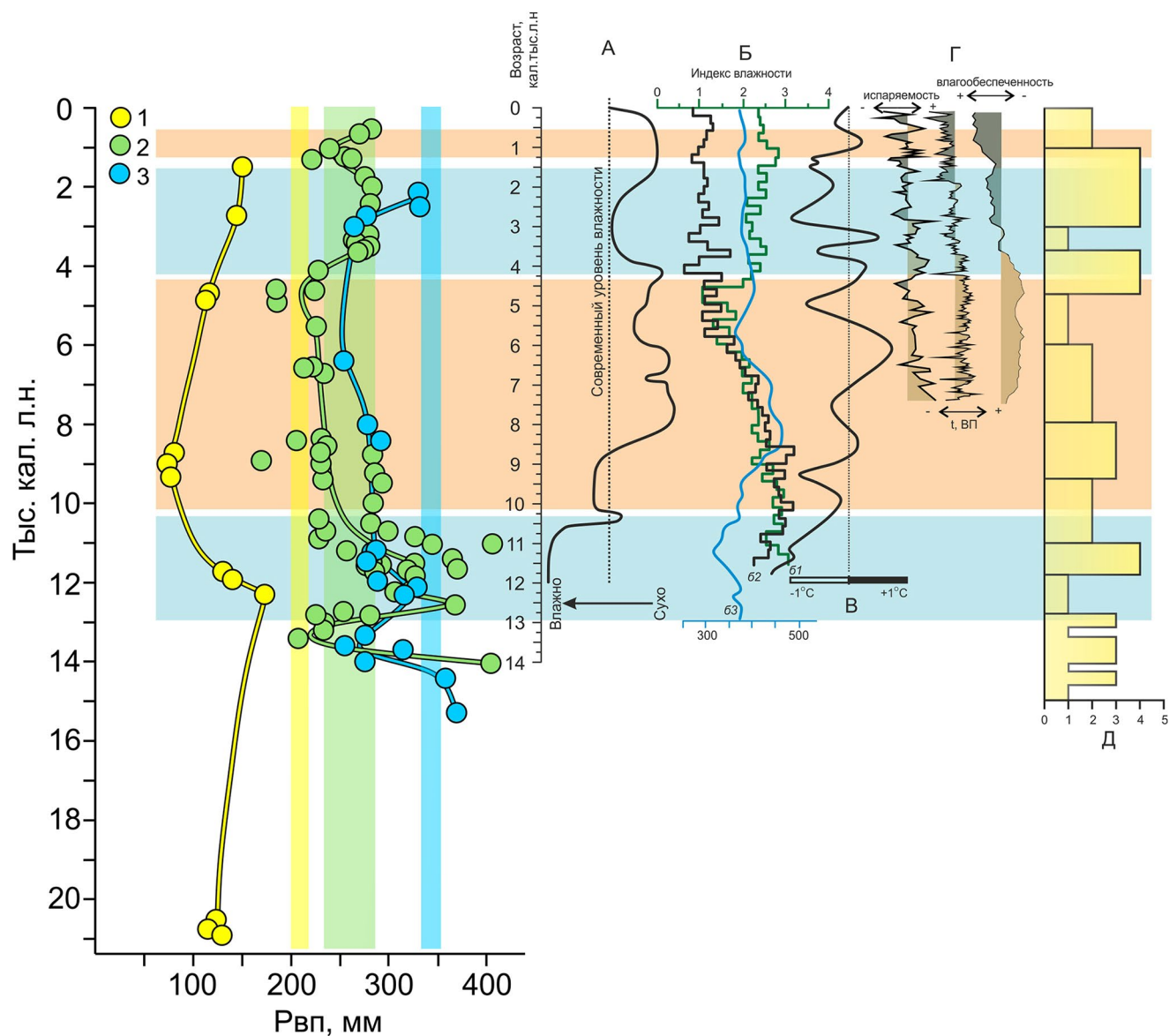


Рис. 6. Реконструированные значения сумм осадков вегетационного периода в течение последних 15 тыс. лет и их сопоставление с региональными палеоклиматическими данными. А – уровень увлажнения, реконструированный по данным изучения колебаний озер севера Монголии [60]; Б – динамика увлажнения на севере Монголии (61) [72] и в Байкальском регионе (62 [72], 63 [70]); В – реконструкция температур в Байкальском регионе [7]; Г – динамика увлажнения и изменения температур вегетационного периода [35]; Д – интенсивность педогенеза [11]. 1 – степь; 2 – лесостепь; 3 – тайга. Вертикальные прямоугольники желтого, зеленого и голубого цветов указывают на современные суммы осадков вегетационного периода в степных, лесостепных и таежных ландшафтах исследуемой территории, соответственно.

атмосферным увлажнением. Почвы этого времени характеризуются малой мощностью, незначительной дифференциацией профиля, низким содержанием органического углерода. Важнейшей причиной этого выступает аридизация климата, способствовавшая активному протеканию экзогенных процессов рельефообразования, которые в свою очередь обусловили малую длительность фаз педогенеза [12].

Расхождение временных рамок для влажностных и термических максимумов голоцена для Селенгинского среднегорья, с одной стороны, и котловины озера Байкал [4] и Прибайкалья [5], с другой – логично связывать с асинхронностью и неравнозначностью отклика различных районов Байкальской Сибири на изменения климата, что подчеркивает сложность региональных проявлений климата голоцена [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ изменений состава стабильных изотопов углерода органического вещества разновозрастных почв, сформированных в пределах почвенно-седиментационных серий Западного Забайкалья, позволил выявить неоднородный отклик почв региона на изменения уровня атмосферного увлажнения последних 15 тыс. лет. Наиболее контрастные изменения значений $\delta^{13}\text{C}$ отмечены в степи, характеризующейся дефицитом увлажнения, наименьшая амплитуда значений $\delta^{13}\text{C}$ характерна для таежных почв, наиболее гумидных в исследуемом ряду. Данное обстоятельство подчеркивает неравнозначность отклика различных ландшафтов исследуемой территории на изменения климата.

Вариации состава стабильных изотопов углерода хорошо укладываются в контекст региональных ландшафтно-климатических изменений, позволяя оценивать временные интервалы 11.7–10.0 и 4.0–1.5 тыс. кал. л.н. в качестве оптимальных для протекания процессов почвообразования на территории Западного Забайкалья. Рост температур и снижение атмосферного увлажнения в среднем голоцене, фиксирующиеся как в Байкальской Сибири, так и на прилегающих территориях, отрицательно отразились на развитии почв. Это позволяет высказать сомнения в трактовке среднего голоцена как климатического оптимума на исследуемой территории с точки зрения формирования почв.

В целом полученные данные впервые для исследуемой территории позволили количественно оценить отклик почв на изменения климата финальных этапов позднего неоплейстоцена и голоцена, что приближает нас к возможности более обоснованной оценки развития ландшафтов региона во времени.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность к.г.н. Э.П. Зазовской и С.М. Турчинской за организацию и проведение изотопных измерений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственных заданий АААА-А21-121012190055-7 (FWEM-2021-0002).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0032180X24070036>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсланов Х.А. Радиоуглерод. Геохимия и геохронология. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1987. 300 с.
2. Баженова О.И., Черкашина А.А. Голоценовый морфолитогенез Онон-Торейской равнины // География и природные ресурсы. 2022. № 4. С. 70–83.
3. Базаров Д.-Д.Б. Кайнозой Прибайкалья и Западного Забайкалья. Новосибирск: Наука, 1986. 180 с.
4. Безрукова Е.В., Кривоногов С.К., Абзаева А.А., Вершинин К.Е., Летунова П.П., Орлова Л.А., Тахара Х., Миши Н., Накамура Т., Крапивина С.М., Кавамура К. Ландшафты и климат Прибайкалья в позднеледниковье и голоцене по результатам комплексных исследований торфяников // Геология и геофизика. 2005. Т. 46. № 1. С. 21–33.
5. Безрукова Е.В., Белов А.В. Эволюция растительности на северо-востоке Лено-Ангарского плато в среднем-позднем голоцене // География и природные ресурсы. 2010. № 1. С. 90–98.
6. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.
7. Воробьева Г.А. Почва как летопись природных событий Прибайкалья: проблемы эволюции и классификации почв. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2010. 205 с.
8. Воробьева Л.А. Теория и практика химического анализа почв. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
9. Голубцов В.А. Состав стабильных изотопов углерода органического вещества позднеледниковых и голоценовых почв Байкальского региона // Почвоведение. 2020. № 6. С. 673–690.
10. Голубцов В.А., Вантеева Ю.В., Воронин Н.Н. Влияние влагообеспеченности на состав стабильных изотопов углерода органического вещества почв Байкальского региона // Почвоведение. 2021. № 10. С. 1182–1194.
11. Голубцов В.А., Рыжов Ю.В., Кобылкин Д.В. Почвообразование и осадконакопление в Селенгинском среднегорье в позднеледниковье и голоцене. Иркутск: Изд-во ИГ СО РАН, 2017. 139 с.
12. Голубцов В.А., Рыжов Ю.В. Реконструкция ландшафтно-климатических изменений позднеледниковья и голоцена в центральной части Селенгинского среднегорья на основании данных

- изотопного состава органического вещества // Почвоведение. 2017. № 2. С. 195–204.
13. Голубцов В.А., Опекунова М.Ю. Строение и хронология формирования пойменных отложений рек бассейна р. Белая // Геоморфология. 2022. Т. 53. № 4. С. 42–55.
<https://doi.org/10.31857/S0435428122040046>
 14. Голубцов В.А., Опекунова М.Ю., Максимов Ф.Е., Петров А.Ю. Эоловые процессы в лесостепных ландшафтах Верхнего Приангарья в голоцене // География и природные ресурсы. 2020. № 4. С. 142–151.
 15. Голубцов В.А., Черкашина А.А., Бронникова М.А. Карбонатные новообразования в степных и лесостепных почвах Байкальского региона: генезис, условия и хронология формирования. Новосибирск: СО РАН, 2021. 222 с.
 16. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Алдано_Забайкальская серия. Лист М_48 — Улан_Удэ. Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2009а. 271 с.
 17. Данько Л. В. Эволюция почв экотона тайги и степи Прибайкалья в голоцене // География и природ. ресурсы. 2009. № 4. С. 17–25.
 18. Ербаева М.А., Щетников А.А., Казанский А.Ю., Матасова Г.Г., Хензыхенова Ф.И., Филинов И.А., Намзалова О.Ц.Д., Нечаев И.О. Новый опорный разрез плейстоцена Улан-Жалга в Западном Забайкалье // Доклады Академии наук. 2019. Т. 488. № 3. С. 277–281.
 19. Жуков В.М. Климат // Предбайкалье и Забайкалье. М.: Наука, 1965. С. 91–127.
 20. Зыкина В.С., Зыкина В.С. Лессово-почвенная последовательность и эволюция природной среды и климата Западной Сибири в плейстоцене. Новосибирск: Акад. изд-во “Гео”, 2012. 477 с.
 21. Иванова В.В., Ербаева М.А., Щетников А.А., Казанский А.Ю., Матасова Г.Г., Алексеева Н.В., Филинов И.А., Кузьмин М.И. Опорный разрез Тологой (верхний кайнозой, Забайкалье): реконструкция условий и особенностей осадконакопления // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 12. С. 1672–1691.
 22. Кононова М.М., Бельчикова Н.П. Ускоренные методы определения состава гумуса минеральных почв // Почвоведение. 1961. № 10. С. 75–87.
 23. Кострова С.С., Майер Х., Тарасов П.Е., Безрукова Е.В., Чаплыгин Б., Косслер А., Павлова Л.А., Кузьмин М.И. Изотопный состав кислорода створок диатомовых водорослей из донных отложений озера Котокель (Бурятия) // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 8. С. 1571–1580.
 24. Макаров С.А., Черкашина А.А. Изучение селевой активности в голоцене по данным радиоуглеродного датирования (на примере южного Прибайкалья) // Геоморфология. 2020. № 1. С. 96–106.
 25. Научно-прикладной справочник по климату СССР. Сер. 3. Многолетние данные. Ч. 1–6. Вып. 23. Бурятская АССР, Читинская область. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 549 с.
 26. Рыжов Ю.В., Голубцов В.А. Новые данные о литологическом составе, возрасте и этапах формирования отложений первой надпойменной террасы р. Мэнза (древнее поселение Усть-Мэнза-1, Забайкальский край) // Евразия в кайнозое. Стратиграфия, палеоэкология, культуры. 2018. Выпуск 7. С. 41–50.
 27. Рыжов Ю.В., Голубцов В.А., Кулагина Н.В., Опекунова М.Ю., Смирнов М.В. Природно-климатические условия осадконакопления и почвообразования в бассейне р. Селенги в позднеледниковье и раннем голоцене // География: развитие науки и образования. Т. I. СПб: Астерион; Изд-во РГПУ им. Герцена, 2020. С. 472–476.
 28. Рыжов Ю.В., Голубцов В.А., Опекунова М.Ю. Формирование террас реки Тарбагатайки (Западное Забайкалье) в позднеледниковье и голоцене // География и природные ресурсы. 2021. Т. 42. № 2. С. 132–140.
 29. Солотчина Э.П., Безрукова Е.В., Солотчин П.А., Шток О., Жданова А.Н. Позднеплейстоцен-голоценовое осадконакопление в озерах центрального Забайкалья как показатель состояния окружающей среды // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 11. С. 1777–1794.
 30. Таргульян В.О., Соколова Т.А. Почва как биокосная природная система “реактор”, “память” и регулятор биосферных взаимодействий // Почвоведение. 1996. № 1. С. 34–47.
 31. Трофимова И.Е., Осипова О.П., Балыбина А.А. Подходы к оценке климатоэкологических ресурсов территории Сибири // Сибирский экологический журнал. 2019. № 5. С. 538–549.
 32. Убугунов Л.Л., Белозерцева И.А., Убугунова В.И., Сороковой А.А. Экологическое районирование почв бассейна озера Байкал // Сибирский экологический журнал. 2019. № 6. С. 640–653.
 33. Acton P., Fox J., Campbell E., Rowe H., Wilkinson M. Carbon isotopes for estimating soil decomposition and physical mixing in well-drained forest soils // J. Geophys. Res. Biogeosci. 2013. V. 118 (4). P. 1532–1545.
<https://doi.org/10.1002/2013JG002400>
 34. Bezrukova E.V., Tarasov P.E., Solovieva N., Krivonogov S.K., Riedel F. Last glacial-interglacial vegetation and environmental dynamics in southern Siberia: Chronology, forcing and feedbacks // Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 2010. V. 296. P. 185–198.
<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2010.07.020>
 35. Bliedtner M., Strobel P., Struck J., Prochnow M., Bazzardnaa E., Zech R. Mid to Late Holocene moisture evolution of semi-arid Mongolia and its anti-phase relationship with monsoonal Asia // Quaternary Science Reviews. 2023. V. 313. 108201.
<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2023.108201>

36. Brincat D., Yamada K., Ishiwataya R., Uemura H., Naraoka H. Molecular-isotopic stratigraphy of long-chain n-alkanes in Lake Baikal Holocene and glacial age sediments // *Org. Geochem.* 2000. V. 31. P. 287–294.
37. Camino-Serrano M., Tifafi M., Balesdent J., Hatté C., Peñuelas J., Cornu S., Guenet B. Including stable carbon isotopes to evaluate the dynamics of soil carbon in the land-surface model ORCHIDEE // *J. Adv. Modeling Earth Systems*. 2019. V. 11. P. 3650–3669. <https://doi.org/10.1029/2018MS001392>
38. Connin S.L. Isotopic discrimination during long-term decomposition in an arid land ecosystem // *Soil Biol. Biogeochem.* 2001. V. 33(1). P. 41–51.
39. Chen C.-T., Lan H.-C., Lou J.-Y., Chen Y.-C. The dry Holocene Megathermal in Inner Mongolia // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2003. V. 193. P. 181–200. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(03\)00225-6](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(03)00225-6)
40. Demske D., Heumann G., Granoszewski W., Nita M., Mamakowa K., Tarasov P. E., Oberhansli H. Late Glacial and Holocene vegetation and regional climate variability evidenced in high-resolution pollen records from Lake Baikal // *Global and Planetary Change*. 2005. V. 46(1–4). P. 275–279. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2004.09.020>
41. Diefendorf A.F., Mueller K.E., Wing S.L., Koch P.L., Freeman K.H. Global patterns in leaf ^{13}C discrimination and implications for studies of past and future climate // *PNAS*. 2010. V. 107. P. 5738–5743. <https://doi.org/10.1073/pnas.0910513107>
42. Ehleringer J.R. The influence of atmospheric CO_2 , temperature, and water on the abundance of C_3/C_4 taxa / A history of atmospheric CO_2 and its effects on plants, animals and ecosystems. *Ecological Studies*. New York: Springer, 2005. P. 214–231. https://doi.org/10.1007/0-387-27048-5_10
43. Farquhar G.D., Ehleringer J.R., Hubick K.T. Carbon isotope discrimination and photosynthesis // *Annual Review Plant Physiology and Plant Molecular Biology*. 1989. V. 40. P. 503–537.
44. Feng Z.D., Wang L.X., Ji Y.H., Guo L.L., Lee X.Q., Dworkin S.I. Climatic dependency of soil organic carbon isotopic composition along the S–N transect from 34°N to 52°N in central-east Asia // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2008. V. 257. P. 335–343. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.10.026>
45. Fukumoto Y., Kashima K., Orkhonselenge A., Ganzorig U. Holocene environmental changes in northern Mongolia inferred from diatom and pollen records of peat sediment // *Quat. Int.* 2012. V. 254. P. 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2011.10.014>
46. Hare V.J., Loftus E., Jeffrey A., Bronk Ramsey C. Atmospheric CO_2 effect on stable carbon isotope composition of terrestrial fossil archives // *Nature Commun.* 2018. V. 9. 252. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02691-x>
47. Hatté C., Antoine P., Fontugne M., Lang A., Rousseau D.-D., Zöller L. $\delta^{13}\text{C}$ of loess organic matter as a potential proxy for paleoprecipitation // *Quat. Res.* 2001. V. 55. P. 33–38. <https://doi.org/10.1006/qres.2000.2191>
48. Ivanova L.I., Ivanov L.A., Ronzhina D.A., Yudina P.K., Migalina S.V., Shinehuv T., Tserenkhand G., Voronin P. Yu., Anenkhonov O.A., Bazha S.N., Gunin P.D. Leaf traits of C_3 - and C_4 -plants indicating climatic adaptation along latitudinal gradient in Southern Siberia and Mongolia // *Flora*. 2019. V. 254. P. 122–134. <https://doi.org/10.1016/j.flora.2018.10.008>
49. Izuho M., Iizuka F., Buvit I., Konstantinov M. Problems associated with the age determination of the oldest pottery yielding cultural layers at the Studenoe 1 site, Transbaikal (southern Siberia) // *Quaternary International*. 2022. V. 608–609. P. 120–136. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2021.02.002>
50. Jia Y., Wang G., Tan Q., Chen Z. Temperature exerts no influence on organic matter $\delta^{13}\text{C}$ of surface soil along the 400mm isopleth of mean annual precipitation in China // *Biogeosciences*. 2016. V. 13. P. 5057–5064. <https://doi.org/10.5194/bg-13-5057-2016>
51. Karabanov E.B., Prokopenko A.A., Williams D.F., Khursevich G.K. A new record of Holocene climate change from the bottom sediments of Lake Baikal // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2000. V. 156 (3/4). P. 211–224.
52. Khenzykhenova F., Dorofeyuk N., Shchetnikov A., Danukalova G., Bazarova V. Palaeoenvironmental and climatic changes during the Late Glacial and Holocene in the Mongolia and Baikal region: A review // *Quat. Int.* 2021. V. 605–606. P. 300–328. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2021.04.038>
53. Klinge M., Sauer D. Spatial pattern of Late Glacial and Holocene climatic and environmental development in Western Mongolia. A critical review and synthesis // *Quat. Sci. Rev.* 2019. V. 210. P. 26–50. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2019.02.020>
54. Kobe F., Bezrukova E., Leipe C., Shchetnikov A., Goslars T., Wagner M., Kostrova S., Tarasov P. Holocene vegetation and climate history in Baikal Siberia reconstructed from pollen records and its implications for archaeology // *Archaeological Research in Asia*. 2020. V. 23. 100209. <https://doi.org/10.1016/j.ara.2020.100209>
55. Kohn M.J. Carbon isotope compositions of terrestrial C_3 plants as indicators of (paleo)ecology and (paleo)climate // *PNAS*. 2010. V. 107. P. 19691–19695. <https://doi.org/10.1073/pnas.1004933107>
56. Lee X., Feng Z., Guo L., Wang L., Jin L., Huang Y., Chopping M., Huang D., Jiang W., Jiang Q., Cheng H. Carbon isotope of bulk organic matter: A proxy for precipitation in the arid and semiarid central East Asia // *Global Biochem. Cycles*. 2005. V. 19. GB4010. <https://doi.org/10.1029/2004GB002303>

57. Mackay A.W., Swann G.E.A., Brewer T.S., Leng M.J., Morley D.W., Piotrowska N., Rioaul P., White D. A reassessment of late glacial-Holocene diatom oxygen isotope record from Lake Baikal using a geochemical mass-balance approach // *J. Quaternary Science*. 2011. V. 26(6). P. 627–634.
58. Mackay A., Bezrukova E., Leng M., Meaney M., Nunes A., Piotrowska N., Self A., Shchetnikov A., Shilland E., Tarasov P., Wang L., White D. Aquatic ecosystem responses to Holocene climate change and biome development in boreal, central Asia // *Quat. Sci. Rev.* 2012. V. 41. P. 119–131.
<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2012.03.004>
59. O'Leary M.H. Carbon isotopes in photosynthesis // *Bioscience*. 1988. V. 38. P. 328–336.
60. Orkhonselenge A., Krivonogov S., Mino K., Kashiwaya K., Safonova I., Yamamoto M., Kashima K., Nakamura T., Kim J. Holocene sedimentary records from Lake Borsog, eastern shore of Lake Khuvsgul, Mongolia, and their paleoenvironmental implications // *Quat. Int.* 2013. V. 290–291. P. 95–109.
<https://doi.org/10.1016/j.quaint.2012.03.041>
61. Pötter S., Schmitz A., Lücke A., Schulte P., Obrecht I., Zech M., Wissel H., Marković S., Lehmkuhl F. Middle to Late Pleistocene environments based on stable organic carbon and nitrogen isotopes of loess-palaeosol sequences from the Carpathian Basin // *Boreas*. 2021. V. 50. P. 184–204.
<https://doi.org/10.1111/bor.12470>
62. Rao Z.G., Chen F.H., Cheng H., Liu W.G., Wang G.A., Lai Z.P., Bloemendal J. High resolution summer precipitation variations in the western Chinese Loess Plateau during the last glacial // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. P. 2785.
<https://doi.org/10.1038/srep02785>
63. Rao Z., Guo W., Cao J., Shi F., Jiang H., Li C. Relationship between the stable carbon isotopic composition of modern plants and surface soils and climate: A global review // *Earth-Sci. Rev.* 2017. V. 165. P. 110–119.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.12.007>
64. Reimer P.J., Bard E., Bayliss A., Beck J.W., Blackwell P.G., Bronk Ramsey C., Buck C.E., Cheng H. et al. IntCal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0–50,000 years cal BP // *Radiocarbon*. 2013. V. 55(4). P. 1869–1887.
65. Ryzhov Yu.V., Golubtsov V.A. Paleocryogenesis and erosional landform development in the Baikal region, Siberia, during the second half of the Late Pleistocene and the Holocene // *Archaeological Research in Asia*. 2021. V. 26. 100277.
<https://doi.org/10.1016/j.ara.2021.100277>
66. Sage R.F. Atmospheric CO₂, environmental stress and the evolution of C₄ photosynthesis / A history of atmospheric CO₂ and its effects on plants, animals and ecosystems. *Ecological Studies*. 177. N.Y.: Springer, 2005. P. 185–213.
https://doi.org/10.1007/0-387-27048-5_9
67. Seibt U., Rajabi A., Griffiths H., Berry J. Carbon isotopes and water use efficiency: sense and sensitivity // *Oecologia*. 2008. V. 155. P. 441–454.
<https://doi.org/10.1007/s00442-007-0932-7>
68. Shchetnikov A., Bezrukova E., Maksimov F., Kuznetsov V., Filinov I. Environmental and climate reconstructions of the Fore-Baikal area during MIS 5-1: Multiproxy record from terrestrial sediments of the Ust-Oda section (Siberia, Russia) // *J. Asian Earth Sciences*. 2016. V. 129. P. 220–230.
<https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2016.08.015>
69. Stein R.A., Sheldon N.D., Smith S.Y. Soil carbon isotope values and paleoprecipitation reconstruction // *Paleoceanography and Paleoclimatology*. 2021. V. 36. 2020PA004158.
<https://doi.org/10.1029/2020PA004158>
70. Tarasov P., Bezrukova E., Karabanov E., Nakagawa T., Wagner M., Kulagina N., Letunova P., Abzaeva A., Granoszewski W., Riedel F. Vegetation and climate dynamics during the Holocene and Eemian interglacials derived from Lake Baikal pollen records // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2007. V. 252. P. 440–457.
<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.05.002>
71. Vinnepand M., Fischer P., Fitzsimmons K., Thornton B., Fiedler S., Vött A. Combining inorganic and organic carbon stable isotope signatures in the Schwalbenberg loess-palaeosol-sequence near Remagen (Middle Rhine Valley, Germany) // *Front. Earth Sci.* 2020. V. 8. P. 276.
<https://doi.org/10.3389/feart.2020.00276>
72. Wang W., Feng Z. Holocene moisture evolution across the Mongolian Plateau and its surrounding areas: A synthesis of climatic record // *Earth-Science Reviews*. 2013. V. 122. P. 38–57.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.03.005>
73. Wynn J.G. Carbon isotope fractionation during decomposition of organic matter in soils and paleosols: Implications for paleoecological interpretations of paleosols // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2007. V. 251. P. 437–448.
<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.04.009>
74. Xie H., Zhang H., Ma J., Li G., Wang Q., Rao Z., Huang W., Huang X., Chen F.H. Trend of increasing Holocene summer precipitation in arid central Asia: Evidence from an organic carbon isotopic record from the LJW10 loess section in Xinjiang, NW China // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2018. V. 509. P. 24–32.
<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2018.04.006>
75. Xu M., Wang G., Li X., Cai X., Li X., Christie P., Zhang J. The key factor limiting plant growth in cold and humid alpine areas also plays a dominant role in plant carbon isotope discrimination // *Frontiers in Plant Science*. 2015. V. 6. P. 961.
<https://doi.org/10.3389/fpls.2015.00961>

76. Youfeng N., Weiguo L., Zhisheng A. A 130-ka reconstruction of precipitation on the Chinese Loess Plateau from organic carbon isotopes // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2008. V. 270. P. 59–63. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.08.015>
77. Zhang C., Zhang W., Feng Z.-D., Mischke S., Gao X., Gao D., Sun F. Holocene hydrological and climatic change on the northern Mongolian Plateau based on multi-proxy records from Lake Gun Nuur // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2012. V. 323–325. P. 75–86. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2012.01.032>
78. Zhao Y., Wu F., Fang X., Yang Y. Altitudinal variations in the bulk organic carbon isotopic composition of topsoil in the Qilian Mountains area, NE Tibetan Plateau, and its environmental significance // *Quat. Int.* 2017. V. 454. P. 45–55. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2017.08.045>

Using of the $\delta^{13}\text{C}$ Variations of Paleosols Organic Matter in Western Transbaikalia for Reconstruction of Paleoprecipitation Dynamics During Late Glacial and Holocene

V.A. Golubtsov^{1, *}, Yu. V. Ryzhov², and A. A. Cherkashina¹

¹*Sochava Institute of Geography, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*

²*Institute of Earth's Crust, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*

*e-mail: tea_88@inbox.ru

Analysis of the stable carbon isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$) of soil organic matter plays an important role in assessing past climate changes and feedback of landscape components. The object of the study was the soils of nine soil-sedimentary sequences formed in various landscape and geomorphological conditions of the Western Transbaikalia region. The formation time of sections covers the last 15 kyr. The phases of pedogenesis occurred quite synchronously within genetically different landforms, which allows us to consider them as caused by regional landscape-climatic changes, which also influenced the $\delta^{13}\text{C}$ of soil organic matter. There is a wide range of variations in $\delta^{13}\text{C}$ values (from -20.99 to -27.00‰). The most contrasting changes in $\delta^{13}\text{C}$ values over time were noted for sections formed in the driest steppe conditions; the smallest amplitude of $\delta^{13}\text{C}$ values is characteristic of sections formed under taiga landscapes with the greatest moisture. However, in general, the trends in changes in $\delta^{13}\text{C}$ values over time within different landscape zones are similar: the lowest $\delta^{13}\text{C}$ values are characteristic of the organic matter of Late Glacial soils formed 14–15 and 12 kyr BP, as well as soils of the late Holocene (3.5–2.0 and 1.0–0.3 kyr BP). The organic matter of soils of the Middle Holocene (9.0–4.0 kyr BP) and the time interval of 13–14 kyr BP is enriched in ^{13}C . Based on the identified dependence of the $\delta^{13}\text{C}$ values of organic matter of modern soils in the region on the amount of precipitation, a quantitative reconstruction of precipitation during the growing season was carried out. The data obtained allow us to estimate the time intervals of 11.7–10.0 and 4.0–1.5 kyr BP as the most optimal for the formation of soils in Western Transbaikalia. An increase in temperatures and a decrease in atmospheric humidity in the Middle Holocene, characteristic of both Transbaikalia and adjacent territories, had a negative impact on the intensity of pedogenesis.

Keywords: soil-sedimentary sequences, paleoreconstructions, landscape-climatic changes, Baikal Siberia

СОСТАВ И ГЕНЕЗИС ПОЛИАРЕНОВ В ПОЧВАХ РАЗНОВОЗРАСТНЫХ ГАРЕЙ БАЙКАЛЬСКОГО ЗАПОВЕДНИКА

© 2024 г. Т. С. Кошовский^{a, *}, А. Н. Геннадиев^a, Н. С. Гамова^{a, b}

^aМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1 Москва, 119991 Россия

^bБайкальский государственный природный биосферный заповедник,
ул. Красногвардейская, 34, п. Танхой, 671220 Россия

*e-mail: tkzv@ya.ru

Поступила в редакцию 21.11.2023 г.

После доработки 10.02.2024 г.

Принята к публикации 12.02.2024 г.

Приведены данные по содержанию одиннадцати полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в почвах под гарями различного возраста, однократных и повторных, в таежных ландшафтах среднегорий хребта Хамар-Дабан (Южное Прибайкалье, Бурятия). Выявлены морфологические признаки почв, унаследованные от пожара: слои углей (руг), золы (Сруг), обугленная лесная подстилка (Оруг) и пирогенный гумусовый горизонт (Аруг). Охарактеризована послепожарная вариабельность почвенного покрова, формирующаяся из-за наличия внутри гари участков с шестью степенями прогорания опадо-подстилочного материала. Показано уменьшение содержания ПАУ при увеличении интенсивности пожара, а также в случае повторного прохождения огня по существующей гари. Фоновые почвы лесов, не нарушенных пожаром, имеют большее содержание ПАУ в сравнении с гарями 42-летнего возраста и участками интенсивного горения на гари однолетнего возраста. Путем факторного анализа выделены четыре группы ПАУ, различающиеся по происхождению: полиарены пирогенного автохтонного происхождения, формирующиеся *in situ*, – нафталин, тетрафен, пирен, хризен, антрацен, нафталин, в меньшей степени бенз(а)пирен и бенз(ghi)перилен; группа полиаренов пирогенного аллохтонного происхождения, накапливающихся в почвах из-за атмосферного переноса пепла, – бенз(а)пирен и бенз(ghi)перилен; группа полиаренов биохимического происхождения – флуорен и дифенил; полиарены – биохимического и петрогенного происхождения, накапливающиеся в глубине почвы, – фенантрен.

Ключевые слова: лесные пожары, повторные гари, полициклические ароматические углеводороды, пирогенные сукцессии, дерново-подбуры, Albic Skeletic Podzols

DOI: 10.31857/S0032180X24070049, **EDN:** XVGQWC

ВВЕДЕНИЕ

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ, полиарены) относятся к числу наиболее опасных поллютантов в окружающей среде, даже в нанокolicествах некоторые из них могут оказывать на живые организмы канцерогенное, мутагенное и другое токсичное воздействие [41, 42]. ПАУ представляют собой сложные органические соединения, основной структурной единицей которых является ароматическое бензольное кольцо. По числу колец в молекулах ПАУ принято подразделять на низкомолекулярные (2–3-кольчатые нафталин, фенантрен, антрацен, флуорен и др.) и высокомолекулярные (4–6-кольчатые бенз(а)пирен, тетрафен, хризен, перилен, коронен, флуорантен и др.).

Полиарены обладают определенным диагностическим потенциалом по выявлению ряда процессов в почвах, в частности, связанных с воздействием огня [27, 36].

Общепризнанной является полигенетичность ПАУ, находящихся в составе почв [4, 18, 22]. По происхождению выделяют следующие типы полиаренов в окружающей среде: биогеохимические, петрогенные, т.е. унаследованные от почвообразующих пород, пирогенные – как природные, так и обусловленные деятельностью человека, а также космогенные и вулканогенные [16, 26, 41]. Полиарены антропогенного происхождения в различных средах изучены сравнительно широко и основательно [22, 24, 29]; природные ПАУ также

становятся объектами исследования, но значительно реже [2, 42]. Для изучения последних обычно используются заповедные участки, находящиеся на значительном удалении от поселений и индустриальных объектов. На подобных территориях одним из крупных естественных источников ПАУ являются лесные пожары естественного происхождения, возникшие от молний при грозах.

Цель работы – выявление факторов и процессов накопления, трансформации и миграции ПАУ в почвах, испытавших воздействие природного лесного пожара, для чего проводилось сопоставление склоновых почвенных сопряжений на разновозрастных гарях Байкальского заповедника.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили в Кабанском районе Республики Бурятия в пределах Байкальского государственного природного биосферного заповедника и его буферной охранной зоны. Точки описаний находятся в межгорной котловине северного макросклона хребта Хамар-Дабан в верховьях бассейна р. Левая Мишиха. Образцы почв отбирали в августе 2016 г.

Исследовали три катены (по 3–4 точки описаний в каждой), расположенные на холмах в котловине верховий р. Левая Мишиха, и четыре отдельные точки на террасе реки (рис. 1). Катены находятся под гарями различного возраста: однолетнего, 42-летнего, и катена, дважды пройденная пожаром: 42 года назад и один год назад (табл. 1). Точки на речной террасе испытали воздействие пожара только в 2015 г., но с различной интенсивностью. Фоновая позиция (точка Р–0), не затронутая пожаром как минимум в течение последних 100 лет, находится на речной террасе и является ландшафтным аналогом точек Р–1, Р–2 и Р–3 (рис. 1, табл. 1).

Точки обследования в пределах катен располагали на вершине холма (автономная позиция), на верхней и средней частях склона и у подножия. В каждой точке опробования почвы изучали в трех повторностях. Во всех почвенных разрезах пробы почв отбирали по глубинам 0–5, 5–10, 10–20 см и в случаях достаточного количества мелкозема с глубины 20–30 см.

Литологическая основа почв представлена дериватами гранодиаритов и гранитов [15]. Рельеф котловины среднегорный, днище котловины находится на высоте 1200 м над ур. м., окружающие котловину склоны возвышаются до 1400–1800 м. По окраинам котловины расположены отдельные каменистые холмы с относительной высотой от 30 до 80 м, с выположенными вершинами и покатыми склонами. Были описаны почвы на склонах трех холмов: К-1974 – катена холма на участке гари 1974 г. (склон юго-восточной экспозиции, относительная высота 70 м); К-2015 – катена холма на гари 2015 г. (склон южной экспозиции, относительная высота 50 м); К-74+15 – катена холма на двукратной гари, 1974 и 2015 гг. (склон юго-восточной экспозиции, относительная высота 60 м). На террасе р. Левая Мишиха описано три позиции: фоновый участок, участок с низовым пожаром 2015 г., участок с верховым пожаром (в сопровождении низового) 2015 г. Фоновый участок находится на расстоянии 200 м от гари (рис. 1).

Климат данной территории, в отличие от смежных регионов юга Восточной Сибири, относится к умеренно-, а не резкоконтинентальному, что обусловлено смягчающим воздействием озера Байкал. Среднегодовые температуры в среднегорье составляют -3.4°C , средние температуры июля и января $+12.7$ и -17.9°C соответственно. Сумма осадков достигает 1100–1200 мм при летнем (дождевом) максимуме в июле–августе. Мощность снежного покрова достигает 1.5–2 м [9, 12].

Таблица 1. Объем собранного полевого материала

Тип объекта	Индекс участка	Участки исследования, год прохождения пожара	Число точек	Число разрезов	Число образцов
Катены	К-1974	Катена на холме, пожар 1974 г.	4	12	15
	К-2015	Катена на холме, пожар 2015 г.	3	9	12
	К-74+15	Катена на холме, пожар 1974 и 2015 гг.	4	12	37
Точки описаний и опробования	Р–1	Пожар 2015 г., низовой	1	3	10
	Р–2	Пожар 2015 г.: низовой и верховой, средней интенсивности	1	4	16
	Р–3	Пожар 2015 г.: низовой и верховой, высокой интенсивности	1	3	12
	Р–0	Фоновая точка, более 100 лет без пожара	1	2	8

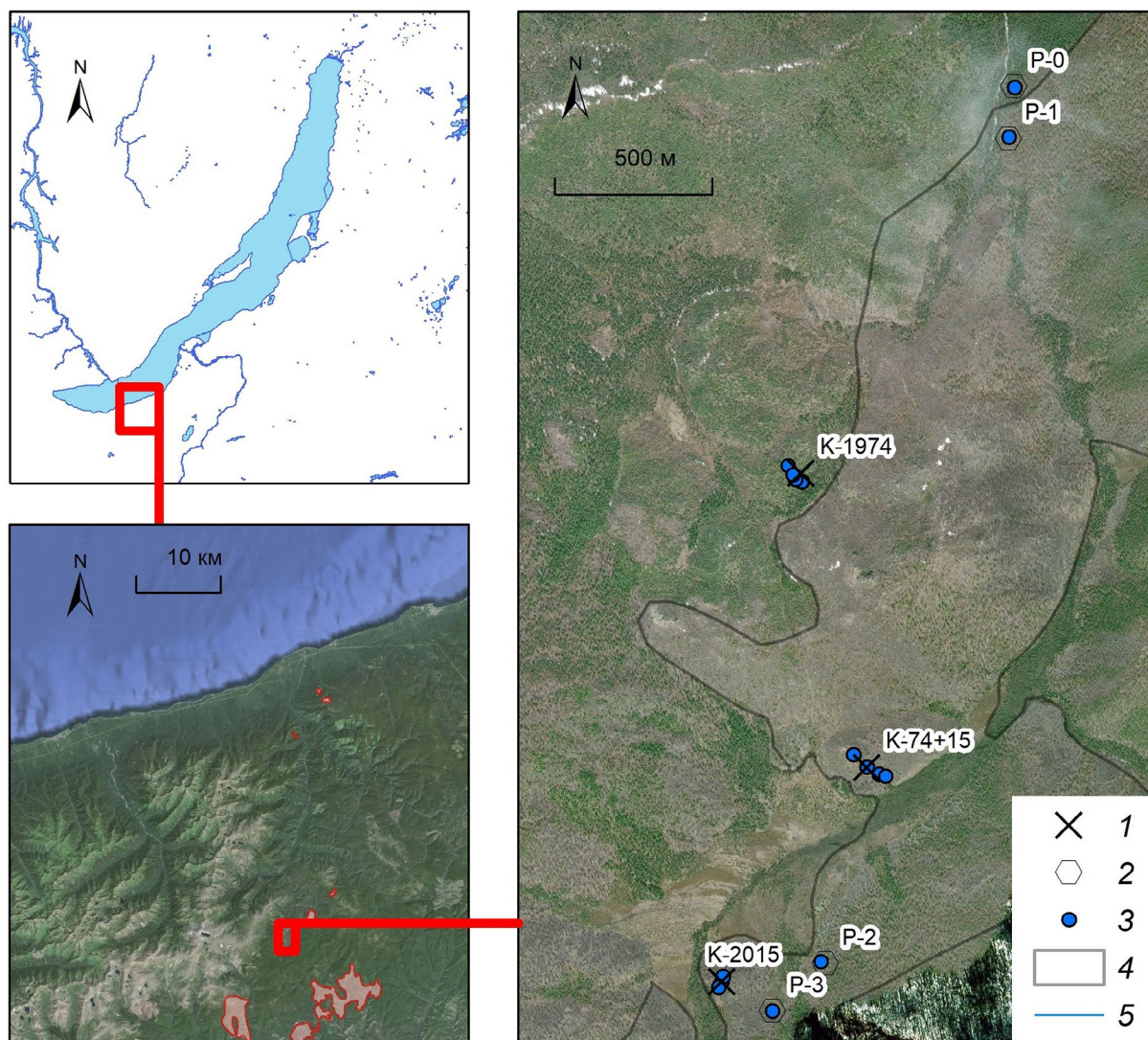


Рис. 1. Карта фактического материала. 1 – месторасположение почвенных катен; 2 – точки на речной террасе, 3 – почвенные разрезы, 4 – территория гари 2015 г., 5 – ручьи и реки.

Наряду с типичными влажными годами здесь бывают более засушливые, с меньшим количеством осадков, в которые пожарная опасность возрастает в силу подсыхания опада и лесной подстилки [8]. Также пожарную опасность усиливает известная в байкальской котловине инверсия, при которой в летнее время температуры в среднегорье оказываются выше, чем на побережье, а влажность воздуха ниже [15]. Сочетание предшествующей относительно менее снежной зимы, более сухого начала лета и проявления инверсии может вызвать развитие лесного пожара при возгорании во время сухой грозы, типичной для гор Южной Сибири [7, 8]. Оба пожара, 1974 и 2015 гг., имеют природное (грозовое) происхождение.

Растительность в днище котловины верховий Левого Мишихи представлена болотами и ерника-

ми, которые сохраняют достаточную влажность в любых условиях и пожарам не подвержены. Пологие окраины заняты смешанно-хвойными лесами (с участием сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L., кедра сибирского *Pinus sibirica* DuRoi, ели сибирской *Picea obovata* Ledeb., реже примесью лиственницы сибирской *Larix sibirica* Ledeb.) кустарничково-беломошной группы. Леса на участках каменистых холмов представлены в основном сосняками и кедрочагами мелко-зеленомошной, кустарничково-беломошной, бадановой и каменистой групп [13]. В этих типах леса и развивались исследуемые нами пожары. Участок гари 1974 г., не нарушенный повторным пожаром в 2015 г., представляет собой смешанно-хвойные с березой пушистой (*Betula pubescens* Ehrh.) молодняки, в основном кустарничковой, бадановой и каменистой

групп. Гарь 2015 г. на участках однократного нарушения, как и фрагменты гарей с двукратным нарушением (1974 и 2015 гг.), на момент обследования в 2016 г. находилась на самых ранних стадиях послепожарного возобновления. Часть из них, наиболее сильно нарушенные пожаром, представляли собой “черную гарь” — полностью выгоревшую растительность [3], но уже с плодовыми телами грибов. В менее нарушенных участках отмечены элементы допожарных растительных сообществ разной степени сохранности.

Почвенный покров представлен альфегумусовыми почвами, преимущественно дерново-подбурами (Entic Podzols (Humic)), реже — серогумусовыми ожеженными почвами (Entic Umbric Podzols) (табл. S1). На вершинных поверхностях холмов сформированы литоземы грубогумусовые ожеженные и подбуры оподзоленные с мало-мощным подстильно-торфяным горизонтом (Albic Skeletic Podzols (Loamic)). На склоне в верхней части сформированы дерново-подбуры легкосуглинистые, реже литоземы серогумусовые ожеженные, как правило, без признаков оподзоленности и с более выраженным серогумусовым горизонтом (Entic Podzols (Loamic, Someriumbric)). На склонах в средней части формируются оподзоленные дерново-подбуры (Albic Podzols (Loamic, Someriumbric)). Нижние части склонов, вогнутые в плане, характеризуются накоплением принесенных минеральных частиц почвы, на них формируются серогумусовые ожеженные почвы (Entic Umbric Podzols (Loamic), Someric Umbrisols (Colluvic, Loamic, Protosodic)) или дерново-подбуры оподзоленные гумусово-стратифицированные (Albic Umbric Podzols (Colluvic, Loamic)). Гранулометрический состав почв, как правило, легкосуглинистый. Каменистость в вершинных позициях очень высокая, колеблется в пределах 40–65%, в верхних частях склонов — 30–40%, в средних частях — 10–25%, у подножия — 8–10%.

Почвы на речной террасе представлены также альфегумусовыми разностями (табл. S2): преобладают дерново-подбуры грубогумусированные оподзоленные пирогенные (Albic Podzols (Someriumbric, Loamic)), периодически сменяющиеся подбурами оподзоленными (Albic Podzols (Humic, Loamic)), торфяно-подбурами (Entic Follic Podzols (Loamic)) и реже подзолами грубогумусированными пирогенными (Albic Podzols (Loamic)). В фоновых почвах сформированы подстильно-торфяной горизонт (средняя мощность 12.5 см, разброс от 10 до 17 см), грубогумусированный подгоризонт (нижняя граница от 10 до 21 см, среднее 15 см), подзолистый потечно-гумусовый горизонт (в среднем до 25 см, фрагментарен), альфегумусовый горизонт (до 43 см).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Лабораторная обработка данных включала определение концентрации органического углерода методом И.В. Тюрина (в модификации Б.А. Никитина, Д.С. Орлова и Н.М. Гриндель), использовали двухлучевой спектрофотометр (Specord M40). Определение содержания индивидуальных ПАУ проводили методами спектроскопии Шпольского [1]. Метод основан на регистрации спектров флуоресценции, фосфоресценции и возбуждения люминесценции индивидуальных молекул полиаренов, растворенных в *n*-гексане. Измерения проходят при температуре образца —196°C. В этих условиях спектры отдельных молекул, включая изомерные, индивидуальны и хорошо различимы. При соблюдении стандартных условий кристаллизации раствора спектры воспроизводимы. Структура спектра соединения в однокомпонентном растворе и сложном растворе в присутствии других веществ идентична. Расчет концентраций полиаренов в растворе проводился по интенсивности характеристических линий спектров полиаренов с использованием сертифицированных стандартов.

Анализ полиаренов проводили на спектрофлуориметрическом комплексе, созданном на базе прибора Флюорат Панорама (Люмэкс, Санкт-Петербург), дополненного монохроматором ЛМ-3 и криогенной приставкой КРИО-1. Метод включает этапы: 1) экстрагирование *n*-гексаном при комнатной температуре, 2) замораживание гексанового экстракта в жидком азоте (температура —196°C), 3) возбуждение люминесценции раствора и регистрация спектров люминесценции индивидуальных ПАУ и групп гомологов, 4) идентификация и расчет уровней концентрации индивидуальных соединений.

В данной работе изучали концентрации одиннадцати индивидуальных соединений ПАУ: с двумя кольцами в молекуле — дифенил и нафталин с гомологами; соединения с тремя кольцами — флуорен, фенантрен, антрацен; соединения с четырьмя кольцами — хризен, пирен, тетрафен; с пятью кольцами — перилен, бенз(а)пирен; с шестью кольцами — бенз(ghi)перилен. Содержание ПАУ определялось в образце в трехкратной повторности. Всего было проведено 2926 индивидуальных измерений. Статистическая обработка включала методы описательной статистики, кластерный и факторный анализы в пакете Statistica 10.0.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОСЛЕПОЖАРНЫХ ПОЧВ ИЗУЧЕННЫХ КАТЕН

Воздействие пожаров на почвы приводит к изменению их свойств, в частности — к трансформации материала почвенных горизонтов за счет повышения температур в момент пожара, изменению

строения почвенного профиля за счет выгорания органического материала, появлению новых включений углей и золы, модификации свойств, обусловленных пирогенной сукцессией растительности, усилению эрозионных процессов [5, 19, 20, 25]. Выделены следующие сформированные или модифицированные в результате пожара почвенные горизонты. Подгоризонт слоя углей, опавших на поверхность почвы и оставшихся там, обозначен индексом руг. Слой золы обозначается индексом Сруг [37], на исследуемом участке встречается очень редко. Обугленная часть подстилки диагностируется как пирогенный подстилочно-торфяной подгоризонт Оруг, который часто имеет тонко-слоеватую структуру. При обугливаниях верхней части органоминальных серо- или грубо-гумусового горизонтов формируется пирогенный гумусовый горизонт Аруг, отличающийся более темным оттенком и порошистой структурой, а также повышенной гидрофобностью.

Послепожарная микровариабельность почвенного покрова

Важной особенностью воздействия пожара на почвенный покров является неоднородность его последствий на микромасштабном уровне (порядка нескольких метров) [5]. На изученной территории на гаях в пределах одного ключевого участка с единым типом пожара (верховой, низовой или комбинированный) поверхность почвы сильно дифференцируется по степени выгорания, что вызывает неоднородность распределения многих химических, физических, физико-химических и иных свойств. В изученных подбурхх и подзолах было выделено 6 степеней пирогенного изменения поверхностных горизонтов:

Степень 1. Полное выгорание органогенных почвенных горизонтов (опада и почвенной подстилки) с последующим смывом продуктов горения и обугленных частей почвы;

Степень 2. Полное выгорание опада и почвенной подстилки, но с сохранением на поверхности почвы слоя углей руг и обугленного органо-минерального серогумусового горизонта Аруг;

Степень 3. Частичное сгорание подстилки и ее полное обугливание, выгорание опада: горизонты Оруг, на поверхности может выделяться слой углей руг. Верхняя часть серогумусового горизонта также может быть преобразована в Аруг;

Степень 4. Частичное обугливание лесной подстилки (Оруг) с сохранением необугленной допжарной части О. На поверхности возможен слой углей руг;

Степень 5. Почвенная подстилка О полностью сохранилась, сгорели надподстилочные органогенные образования (опад, отпад, очес); на

поверхности не обугленной подстилки может сохраняться тонкий слой углей руг;

Степень 6. Почвенная подстилка О и напочвенные органогенные образования (мох, очес, опад) не затронуты огнем.

В зависимости от типа поверхности почвы, ее предпжарного состояния (влажности, плотности) и силы пожара, на участке гаярей формируются разные типы послепожарных локаций и их различное соотношение [34].

Последствия пожара на ключевых участках

На участке гари 2015 г. под холмом (К-2015) влияние пожара заметно на всей поверхности почвы, однако выгорание подстилки неоднородно: степень выгорания 1–2 отмечена на 50% площади поверхности, степень 3–4 – на 40% площади, степень 5 – на 10% площади. За счет выгорания подстилочно-торфяных аккумуляций становятся хорошо заметными крупные корни деревьев, которые на момент обследования в 2016 г. нависали над современной поверхностью почвы на 2–4 см, а местами до 20–30 см.

На участке гари 1974 г. (К-1974) пирогенные горизонты встречены преимущественно в 80% почв, представлены они были гумусовыми аккумуляциями с большим количеством углей. Горизонты золы не были обнаружены.

На участке повторной гари 1974 и 2015 гг. воздействие пожара было весьма значительным, горению в 2015 г. подвергались сухостой (горельник) и стволы деревьев, выпавших после гари 1974 г. Степень выгорания 1 встречена на 20% площади, 2 – на 30%, остальное – 3–4 степени. В почвах выявлены пирогенные горизонты, они представлены гумусовыми аккумуляциями с высокими содержаниями углистых образований.

Исследованные участки на террасе р. Левая Мишиха имеют следующие пирогенные характеристики: а) фоновая площадка (точка Р-0), не испытывавшая пожарное воздействие в течение как минимум 100 лет, что подтверждается наличием темнохвойного леса, погибающего при пожаре; б) участок низового пожара (точка Р-1), где преобладают четвертая и пятая степени выгорания; в) участок комбинированного верхового и низового пожара средней интенсивности (точка Р-2) с преобладанием третьей и четвертой степеней выгорания; г) участок комбинированного верхового и низового пожара высокой интенсивности (точка Р-3) с преобладанием второй и третьей степеней выгорания.

ВЛИЯНИЕ ПОЖАРА НА СОДЕРЖАНИЕ ПОЛИАРЕНОВ

Среднее содержание и состав ПАУ в пирогенных почвах

Среднее содержание суммы ПАУ в мелкоземистой части изученных пирогенных почв составляет 70 нг/г при медиане в 45 нг/г, разброс 1.2–540 нг/г. В каменистых включениях содержание ПАУ очень низкое: 4.1 нг/г при медиане в 3.8 нг/г. Данные значения в целом характерны для природных территорий, находящихся вдали от антропогенных источников углеводородов [2, 14] и испытавших воздействие природных пожаров [10, 16, 25]. В составе осредненной по всем образцам

ассоциации полиаренов преобладают легкие ПАУ: нафталин (39.1%), фенантрен (25.5%), дифенил (23.3%); высокомолекулярные ПАУ содержатся в значительно меньших количествах: бенз(ghi)перил (3,2%), бенз(а)пирен (0.3%). Также присутствуют пирен (3.3%), хризен (2.0%), флуорен (1.7%), тетрафен (1.0%), антрацен (0.5%), перил (0.16%).

В среднем по изученным почвам, в радиальном распределении выявлена приуроченность повышенных концентраций ПАУ к приповерхностному горизонту. Глубже 5 см изменение общей суммы незначительно (общее среднее $\pm$ ошибка среднего составляет 124 $\pm$ 25 нг/г в верхнем слое 0–5 см, 54 $\pm$ 12 нг/г в слое 5–10 см, 52 $\pm$ 10 нг/г

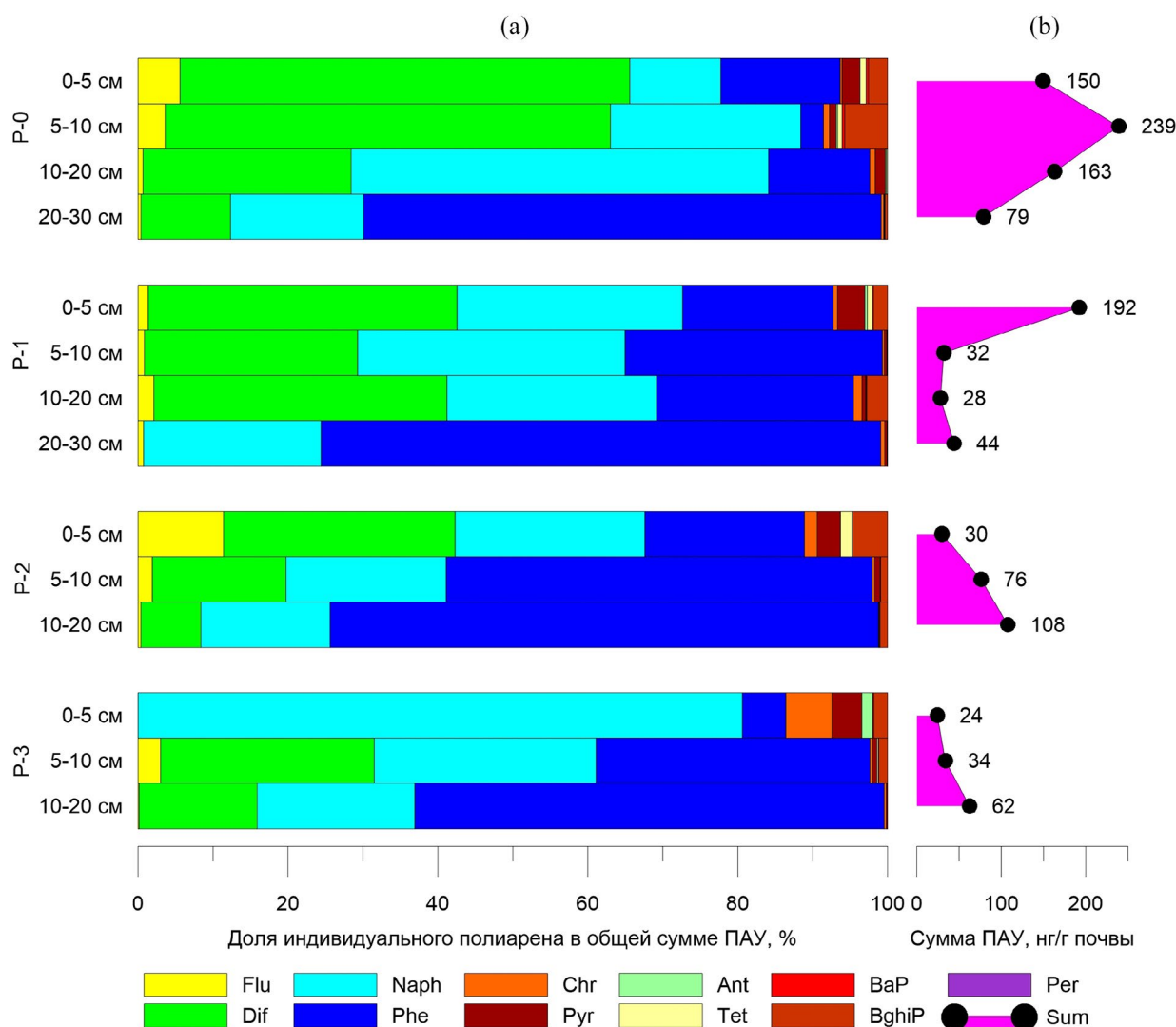


Рис. 2. Состав полиаренов (а) и сумма ПАУ (б) в фоновой почве (Р–0) и в почвах гарей годичного возраста, испытавших воздействие низового пожара (Р–1), верхового в сопровождении низового средней (Р–2) и высокой (Р–3) интенсивности на террасе р. Левая Мишиха. Для каждой глубины показаны осредненные по трем измерениям значения. Полиарены: Flu – флуорен, Dif – дифенил, Naph – нафталин, Phe – фенантрен, Chr – хризен, Pyr – пирен, Ant – антрацен, Tet – тетрафен, BaP – бенза(а)пирен, BghiP – бенз(ghi)перил, Per – перил.

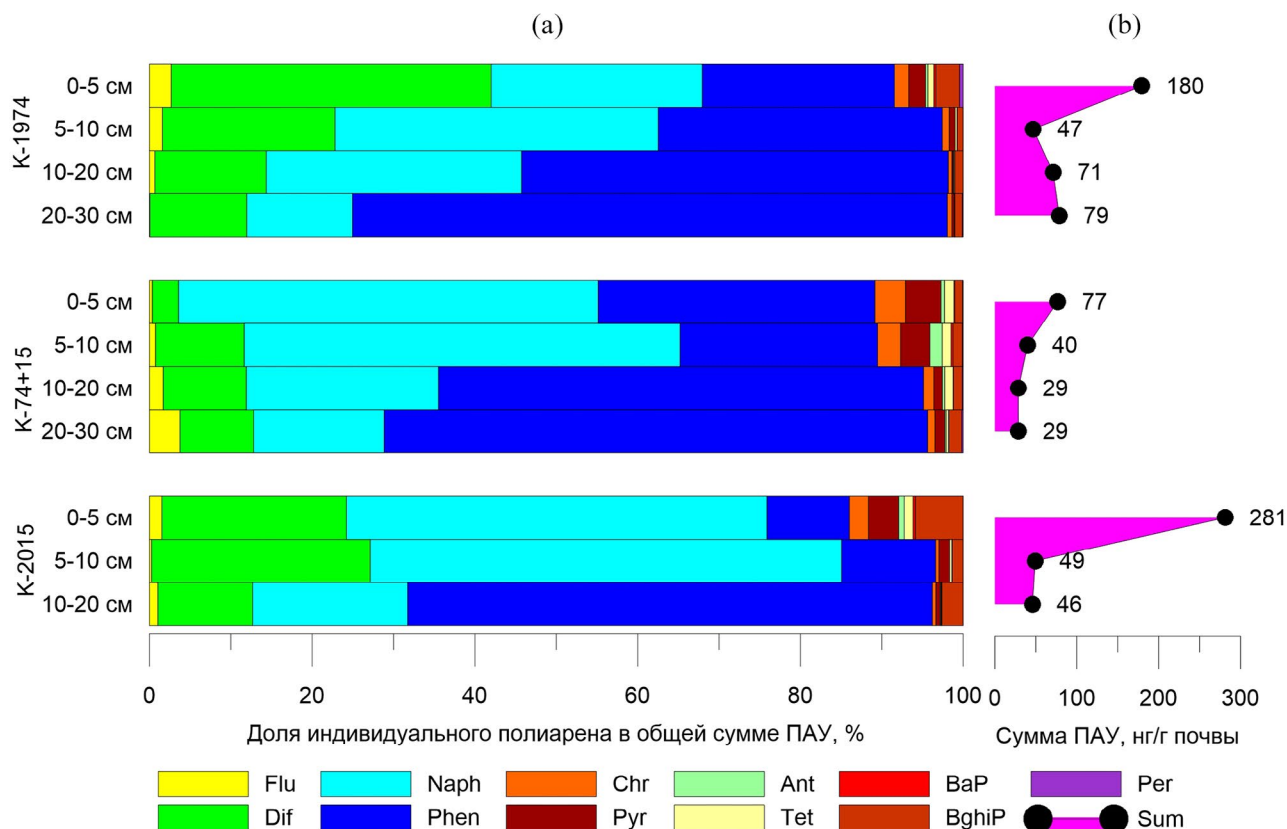


Рис. 3. Ассоциации полиаренов (а) и сумма ПАУ (б) в почвах гарей и фона по глубинам. Показаны осредненные значения по всем точкам катены. Обозначение участков: К-1974 — катена холма под гарью 1974 г., К-74+15 — катена холма под повторной гарью, 1974 и 2015 гг., К-2015 — катена холма под гарью 2015 г. Расшифровка обозначения индивидуальных полиаренов приведена в подписях к рис. 2.

в слое 10–20 см, 52 ± 15 нг/г в слое 20–30 см). Это обусловлено как обогащенностью органическим веществом верхнего слоя (6.1 ± 1.1 % органического углерода в слое 0–5 см, глубже по слоям соответственно $2.6 \pm 0.3\%$, $1.5 \pm 0.2\%$, $0.7 \pm 0.2\%$), так и поступлением ПАУ на поверхность почвы из атмосферы [21, 38, 40] и формированием пиро-генных ПАУ при пожаре.

Средний состав ассоциации ПАУ с глубиной изменяется: для поверхностных горизонтов характерна нафталин–дифенил–фенантроновая ассоциация, для глубоких горизонтов — фенантрен–нафталин–дифениловая (рис. 2, 3). Снижение содержания с глубиной наблюдается для всех ПАУ, исключая фенантрен и флуорен. Содержание фенантрена с глубиной в большинстве случаев возрастает, содержание флуорена ненаправленно колеблется. Наличие в верхних горизонтах повышенного количества высокомолекулярных полиаренов приводит к возрастанию соотношения суммы легких ПАУ к сумме тяжелых вниз по профилю.

Влияние интенсивности пожара на количество и состав ПАУ в почвах

На участках гари годовичного возраста Р–1, Р–2 и Р–3, расположенных на террасе р. Левая Мишиха, обнаружена тенденция снижения содержания полиаренов на гарях с более интенсивным пожаром (рис. 2б). Наибольшие значения обнаружены на участке низового пожара Р–1, наименьшие — на участке комбинированного верхового и низового пожара высокой интенсивности Р–3. Доля высокомолекулярных ПАУ в этом ряду направленно возрастает, составляя 6, 7, 11 и 14% для верхних горизонтов фоновых почв участка Р–0, почв участков низового пожара Р–1, комбинированного пожара средней интенсивности Р–2 и комбинированного пожара высокой интенсивности Р–3 соответственно (рис. 2а). Причины потерь полиаренов на участках высокоинтенсивных пожаров, вероятно, связаны с выгоранием подстилично-торфяных горизонтов почв, где сорбируется большая часть ПАУ [33]. Возрастание доли тяжелых полиаренов, вероятно, обусловлено более длительным воздействием высоких температур на органическое вещество почв [20].

Влияние возраста пожара и частоты горения на количество и состав ПАУ в почвах

Максимальные средние содержания ПАУ среди почв гари 281 нг/г встречены в верхних горизонтах почв, расположенных на гари однолетнего возраста (К-2015, гарь 2015 г. на холме), испытавшей однократное воздействие пожара. Содержание ПАУ в гарях годовичного возраста превосходят фоновые значения. Разброс значений достаточно велик — от 24 до 535 нг/г, что связано с упомянутой выше высокой неоднородностью сгорания подстилочных горизонтов. С глубиной содержание ПАУ резко падает. В почвенных горизонтах на глубине 5–10 см средняя концентрация на гари однолетнего возраста составляет 49 нг/г (осреднение по девяти пробам), при разбросе от 15 до 105 нг/г. Повышенные содержания ПАУ в почвах гари однолетнего возраста (после пожара 2015 г.) свидетельствуют о пирогенном образовании данных полиаренов.

На гари 42-летнего возраста обнаружено существенное убывание содержания полиаренов в сравнении с гарью однолетнего возраста. Так, среднее содержание в верхнем горизонте составляет 180 нг/г, при разбросе от 56 до 254 нг/г (табл. S3). Вероятно, со временем происходит деградация образованных во время пожара полиаренов. Снижение содержания наблюдается только для верхних 5 см почвы, глубже содержания ПАУ принципиально не отличаются в почвах гарей 2015 и 1974 гг. (рис. 3).

Анализ почв с двукратной гари (1974 и 2015 гг.) выявил самые низкие содержания среди почв изученных катенарных сопряжений. Здесь средние значения в верхних 5 см составляют 77 нг/г (осреднение по 37 анализам), при разбросе от 12 до 384 нг/г. Уменьшение содержания ПАУ в почвах с двойным горением, вероятно, связано с более интенсивным сгоранием органического вещества [23] в силу накопления материала из сухостойных стволов, отмерших после первого пожара, но сохранивших свою горючесть из-за вертикального положения.

Сравнение содержания ПАУ в почвах фона и гарей

Почва, не испытывавшая непосредственно воздействия огня как минимум 100 последних лет, имеет содержание полиаренов в пределах 150–240 нг/г для органогенных горизонтов и 80–160 нг/г для органо-минеральных и минеральных горизонтов. Эти значения оказываются несколько больше, чем средние содержания по всем изученным пирогенным почвам: на глубине 0–5 см — в 1.2 раза, 5–10 см — в 5 раз, 10–20 см — в 3 раза, 20–30 см — в 1.5 раза. Наиболее обогащенный ПАУ слой 5–10 см отличается большим возрастом накопленного в нем органического

вещества по сравнению с верхним слоем 0–5 см. Состав ПАУ фоновых почв отличается повышенными долями дифенила и флуорена (в среднем в 6–7 раз), а также бенз(а)пирена и бенз(ghi)перилена (в 2–5 раз); пониженными значениями — хризена и антрацена (табл. S3).

Вероятно, в лесной подстилке сорбируются полиарены различного генезиса: как автохтонные биохимического происхождения, так и аллохтонные пирогенного происхождения, привносящиеся на поверхность почвы из очагов пожаров с сопредельных территорий [28], что может приводить к накоплению в фоновых почвах полиаренов относительно некоторых пирогенных почв. При пожарах определенная часть полиаренов сгорает при выгорании лесной подстилки, часть — улетучивается с восходящими прогретыми токами воздуха и переносится на некоторое расстояние [16, 30, 37]. Таким образом, в фоновой почве выявлено большее содержание ПАУ по сравнению с пирогенными почвами, пройденными пожарами высокой интенсивности (Р–2, Р–3), и с почвами под двойной гарью (К–74+15). Напротив, почвы после пожаров годовичного возраста средней интенсивности (Р–1, К–2015) характеризуются повышенными содержаниями суммы полиаренов относительно изученной фоновой почвы.

Факторы формирования ассоциаций ПАУ

Выявление причин распределения индивидуальных ПАУ в почвах гарей различного возраста по глубинам и по положению в катене проводилось на основе факторного анализа в пакете Statistica 10.0; использован метод главных компонент, варимакс нормализованных данных. Анализ выявил три основных ортогональных фактора, собственные значения которых превышают единицу (рис. 4а). Первый фактор контролирует основную часть вариативности данных (54% от общей дисперсии), второй и третий факторы — 17 и 10% от общей дисперсии соответственно. Факторные нагрузки индивидуальных полиаренов, соответствующие коэффициентам корреляции между содержаниями ПАУ и значениями факторов, представлены на рис. 4б.

Первым фактором контролируется содержание нафталина, хризена, пирена, антрацена и тетрафена (коэффициент корреляции фактора с концентрацией данных ПАУ превышает 0.7), в несколько меньшей степени — бенз(а)пирена и бенз(ghi)перилена (коэффициент корреляции более 0.6). Значения данного фактора последовательно снижаются с глубиной взятия образца, максимальные значения приурочены к верхнему горизонту (рис. S1). Наблюдается прямая зависимость от степени пирогенности почвенного образца: средние значения

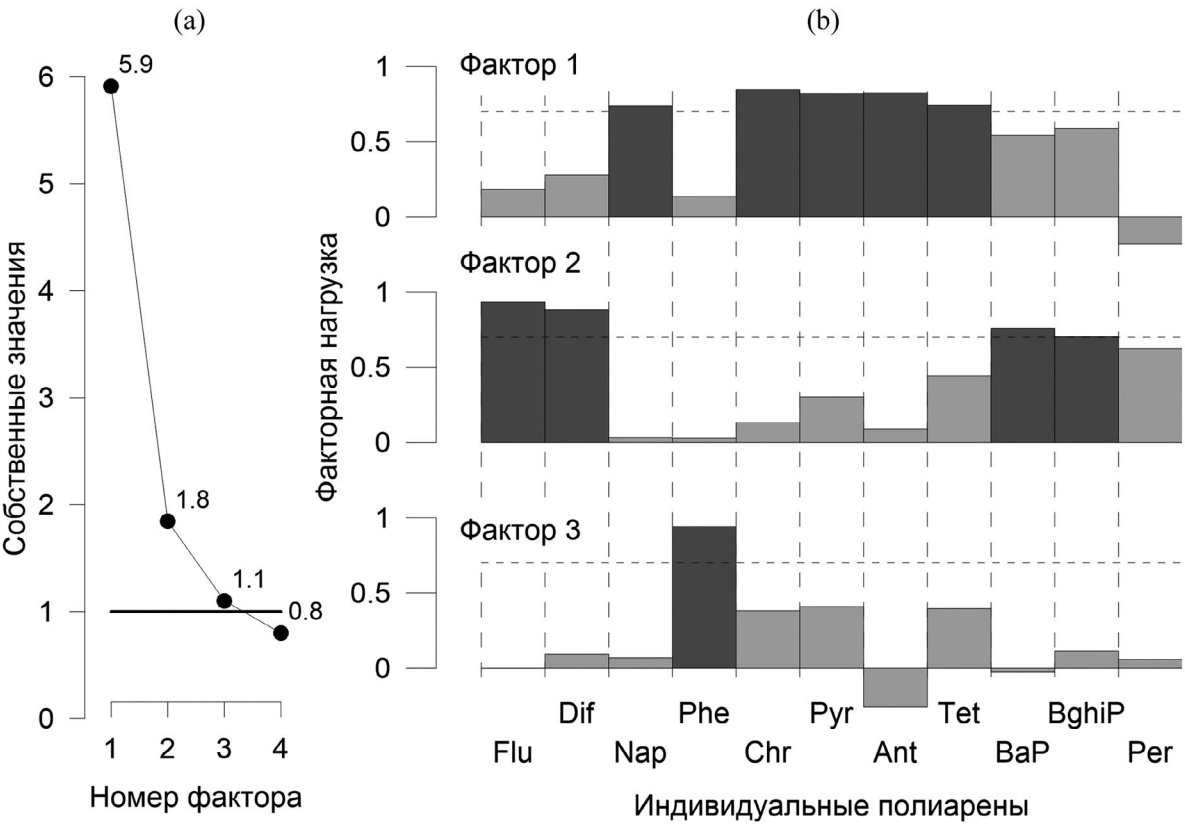


Рис. 4. Результат факторного анализа: (а) – собственные значения факторов, (б) – факторные нагрузки. Более темным цветом выделены ПАУ с факторной нагрузкой более 0.7. Расшифровка обозначения индивидуальных полиаренов приведена в подписях к рис. 2.

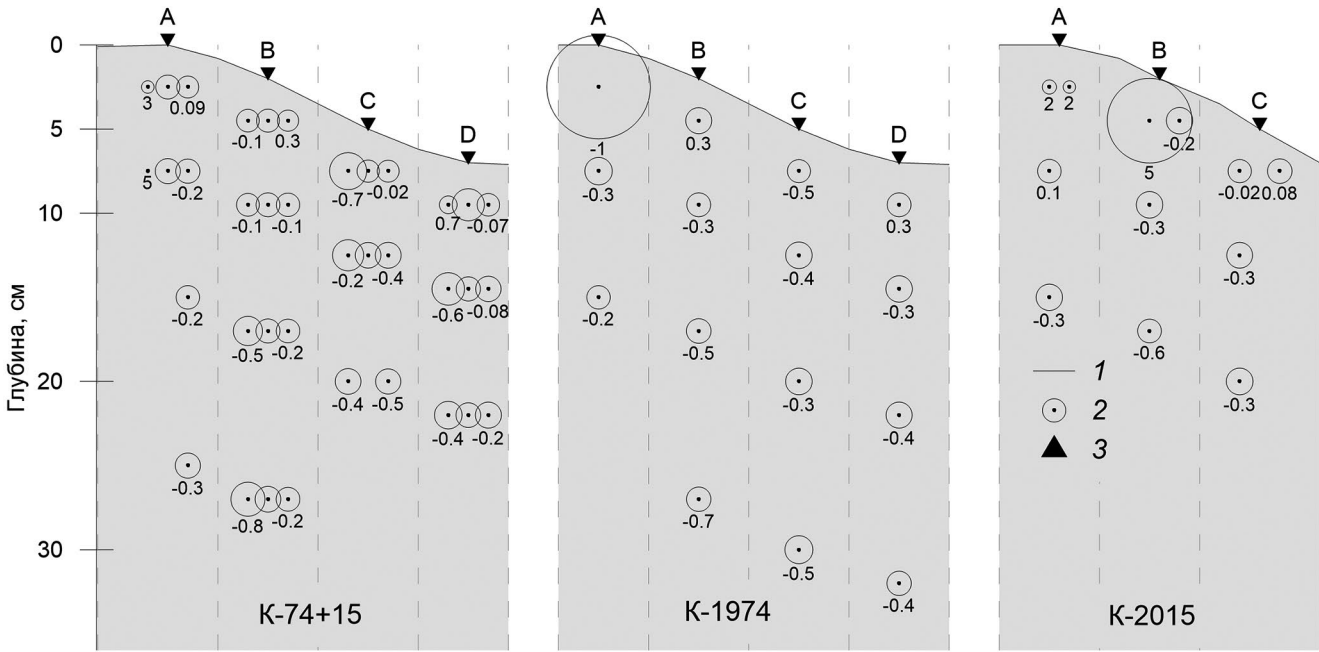


Рис. 5. 1 – линия рельефа (показана условно, вне масштаба), 2 – пунсон с диаметром, обозначающим значение фактора, показан в месте отбора образца с учетом позиции в катене и глубины взятия образца, подписано значение фактора; 3 – место точки отбора в катене. Позиции в катене: А – вершина холма, В – верхняя часть склона; С – средняя часть склона; D – подножие.

минимальны для фоновых почв, максимальны в почвах гарей годичного возраста (рис. S2).

Данный фактор может быть охарактеризован как содержание в почвах ПАУ, сформированных в результате непосредственного воздействия высоких температур лесного пожара на органическое вещество почвы. Данные ПАУ могут быть отнесены к группе *автохтонных пирогенных полиаренов*. Этим объясняется встречаемость высоких значений фактора в верхних горизонтах почв, непосредственно испытывающих воздействие огня и высоких температур; на глубинах более 5 см температура почвы при пожарах повышается не столь значительно [8]. С течением времени после пожара значения фактора должны снижаться из-за процессов деструкции пирогенных ПАУ, что отражается в уменьшении фактора в почвах 42-летней гари (рис. 5).

ПАУ данной группы в почвах ассоциированы, вероятно, с обугленными частями почвенного органического вещества — горизонтами Труг, Оруг и Аруг. Пирогенное происхождение указанных ПАУ подтверждается рядом исследований и наблюдений [31, 39]. Проникновение полиаренов данной группы в более глубокие горизонты, не подвергнутые воздействию высоких температур при пожаре, может быть объяснено радиальной миграцией новообразованных полиаренов в сорбированном на тонких частицах виде, что возможно при легком гранулометрическом составе изученных почв [10, 35].

Внутри катенарных сопряжений, подвергнутых пожарному воздействию, существенно повышенные значения первого фактора наблюдаются для привершинных позиций. Вероятно, это связано с большей прогреваемостью верхних позиций в момент пожара в сравнении с нижними. Вариабельность фактора внутри одной позиции ключевого участка определяется неоднородностью прогорания напочвенной подстилки, упоминаемой выше.

Второй фактор, с влиянием на общую дисперсию около 17%, контролирует содержание флуорена и дифенила, бенз(ghi)перилена и бенз(а)пирена (рис. S2). Наибольшие значения фактора характерны для не испытывавших воздействия пожара почв (рис S2, фон), а также для почв с наибольшей длительностью послепожарного периода (рис. S2, гарь 1974 г.). В недавних гарях, годичного возраста, значения фактора резко снижены и минимальны в позициях интенсивного горения (рис. S2, гарь 1974 и 2015 гг.). Предположительно, фактор указывает на содержание полиаренов, которые постепенно накапливаются в верхних горизонтах почв. Выгорание горизонтов лесной подстилки в момент пожара резко снижает их запасы, а длительность послепожарного периода, напротив, увеличивает.

Происхождение постепенно накапливающихся в верхних почвенных горизонтах полиаренов может быть различным: возможно как выпадение из атмосферы вместе с аэрозолями, так и формирование на месте в процессе ферментации лесной подстилки. Легкие флуорен и дифенил, согласно ряду исследований, могут быть сформированы как при пиролизе [21, 30], так и биохимическим путем непосредственно в почве [11, 17]. Пяти- и шестикольчатые бенз(а)пирен и бенз(ghi)перилен могут иметь только пирогенное происхождение [18]. Для исследуемой территории, находящейся в существенном отдалении от антропогенных источников поступления полиаренов, можно утверждать об их *аллохтонном пирогенном происхождении* — продуцировании при лесных пожарах на участках вблизи исследуемого.

Отметим, что состав аллохтонных пирогенных соединений, привносимых от соседних пожаров, отличается от состава автохтонных, формирующихся на месте горения, углеводородных соединений. Полагаем, что здесь возможно действие своего рода “атмосферно-миграционного фильтра”. Полиарены, подверженные интенсивной фотохимической деструкции, будут разрушаться во время аэрозольной миграции и, как следствие, будут иметь меньшее содержание в выпадающей пыли по сравнению с более устойчивыми соединениями. К соединениям с повышенной устойчивостью относятся бенз(а)пирен и бенз(ghi)перилен [38], а нафталин, хризен, антрацен более подвержены фотохимической деструкции [21]. Также на различие состава авто- и аллохтонных ПАУ будет влиять специфичность их формирования: некоторые соединения будут больше приурочены к обугливающимся остаткам, другие — к выносимым через горячую часть пламени пепловым частицам [30].

Таким образом, второй фактор объединяет полиарены различного происхождения, но при этом обладающие сходством по типу закрепления в почвах: в органических компонентах лесной подстилки, грубогумусового и серогумусового горизонтов.

Третий фактор контролирует в первую очередь содержание фенантрена (рис. 3с). Значения фактора направленно возрастают с глубиной (рис. S1). Увеличение концентрации фенантрена в почвах с глубиной фиксировалось неоднократно [6, 10]. Одной из причин возрастания содержания фенантрена в глубоких горизонтах может быть его активное разрушение и захват корнями растений в верхних слоях почвы, наиболее густо пронизанных корневой массой [43]. Значение фактора не обнаруживает зависимости от пирогенности.

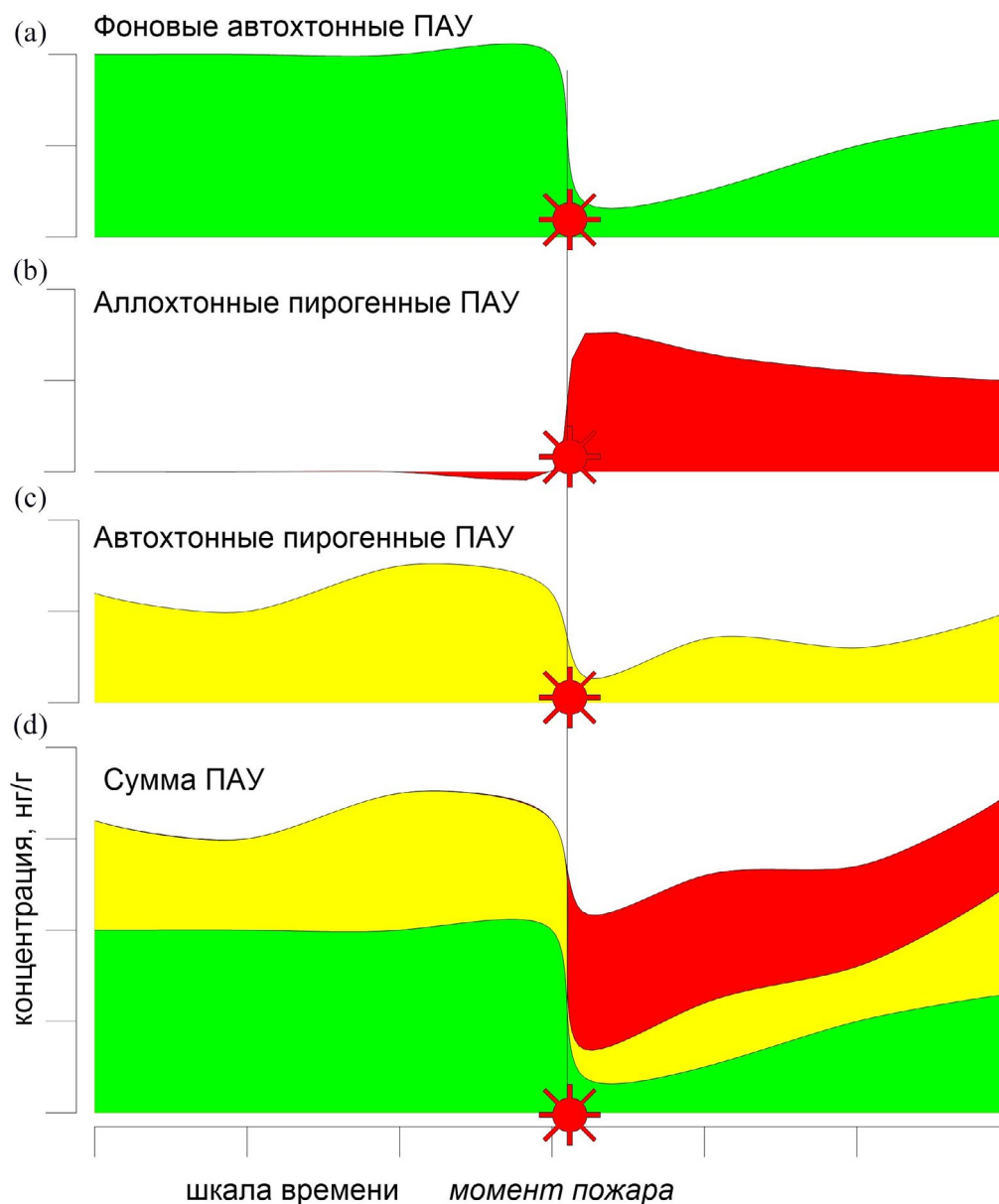


Рис. 6. Гипотетическая схема изменения содержания различных по происхождению групп ПАУ в верхних горизонтах почв до и после пожара; (а) – фоновые автохтонные ПАУ, (б) – аллохтонные пирогенные ПАУ, (с) – автохтонные пирогенные ПАУ, (д) – сумма ПАУ; красным пунсоном на шкале времени показан момент пожара.

Генетические группы ПАУ в пирогенных и фоновых почвах

Исходя из приведенного выше анализа, возможно следующее обобщение. В комплексе полиаренов послепожарных почв на изученной территории Байкальского заповедника могут быть выделены следующие группы ПАУ по их происхождению и особенностям закрепления в почвах: 1) *пирогенные полиарены*, формирующиеся в момент пожара из-за высокотемпературного воздействия на органическое вещество почвы; 2) *пирогенные полиарены*,

привносящиеся из соседних очагов пожаров с аэрозолями; 3) *фоновые полиарены*, которые по последствиям от пожаров могут быть разделены на две группы: 3а) накопленные в органических горизонтах почв и потому сильно зависящие от пирогенных событий, и 3б) накопленные в минеральной части почвы и в меньшей степени зависящие от пожара. На рис. 6 показана гипотетическая схема изменения во времени содержания выделенных групп полиаренов в почвах.

Содержание фоновых автохтонных ПАУ (рис. 6а) в климаксовых сообществах, предположительно,

существенно не меняется во времени, поскольку является балансом между интенсивностями процессов формирования и деградации ПАУ. Большая их часть накапливается в поверхностных органических аккумуляциях почв — в ферментированной лесной подстилке в данном случае; меньшие содержания наблюдаются в минеральной части почвы. В момент пожара большая часть органического вещества сгорает, и вместе с ней сгорают и сорбированные ПАУ. Пониженные содержания ПАУ на участках с более интенсивными пожарами, приводящими к сгоранию лесной подстилки до уровня золы, наблюдались в других исследованиях [20]. После пожара должно происходить постепенное восстановление уровня содержания фоновых автохтонных ПАУ.

Содержание *автохтонных пирогенных полиаренов* будет максимально на молодых гарях, где они сформировались в момент пожара при обугливаниях и неполном сгорании органических остатков. После пожара запасы таких углеводородов будут, напротив, снижаться в результате действия различных процессов деструкции (рис. 6b) [20].

Группа *аллохтонных пирогенных углеводородов*, формирующихся при пожарах и выносящихся от своего источника с пеплом и дымом, будет постепенно накапливаться и в фоновых, и в гаревых почвах, оседая вместе с аэрозолями пирогенного происхождения [28]. Интенсивность их накопления будет неоднородна во времени, в зависимости от интенсивности пожаров в окружающих ландшафтах [32]. В момент прохождения пожара через участок исследуемой почвы должно произойти уменьшение запаса полиаренов данной группы из-за сгорания органического вещества, сорбирующего ПАУ аэрозолей (рис. 6с).

Сумма ПАУ, в зависимости от соотношения указанных групп, будет в ряде случаев возрастать после прохождения пожара, а в ряде случаев — снижаться. На схеме (рис. 6d) показана ситуация, более распространенная на исследованном участке, когда почвы гарей имеют меньшее содержание суммы ПАУ в сравнении с фоновыми почвами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В почвах межгорной котловины в верховьях р. Левая Мишиха Байкальского заповедника природные лесные пожары привели к формированию пирогенных горизонтов: слоя опавших углей руг, слоя золы Сруг, подстилично-торфяного подгоризонта Оруг из обугленной лесной подстилки, пирогенного гумусового горизонта Аруг. Почвенный покров на участках гари осложняется вариабельностью, унаследованной от неоднородного прогорания лесной подстилки. Степень прогорания может в пределах нескольких метров меняться от полного выгорания до слабой затронутости огнем.

Содержание суммы ПАУ в фоновой почве исследованного участка оказалось выше средних значений в почвах гарей. Это может быть обусловлено потерей полиаренов при выгорании лесной подстилки, в которой сорбируются и накапливаются ПАУ, а также испарением ряда углеводородов при нагревании почвы во время пожара.

С течением времени после пожара содержания новообразованных при пожаре ПАУ в почвах снижаются. В гари сорокадвухлетнего возраста, в сравнении с гарью однолетнего возраста, содержание бензперилена, антрацена, тетрафена снижено в 3 раза, пирена — в 2 раза, что может быть связано с процессами деструкции пирогенных углеводородов.

Повторные пожары, проходящие по участкам леса с сохранившимися на корню горельниками древесных пород, погибших в предыдущие пожары, приводят к более интенсивным потерям полициклических углеводородов. Содержание ПАУ в них становится существенно ниже как фоновых значений, так и однократных гарей. Вероятно, это связано с более интенсивным горением за счет повышенного количества подверженного горению материала.

В составе ПАУ пирогенных почв на основе факторного статистического анализа были выделены четыре группы полиаренов, различные по генезису. К группе полиаренов пирогенного автохтонного происхождения, формирующихся *in situ* при высокотемпературном воздействии на органическое вещество, относятся нафталин, тетрафен, пирен, хризен, антрацен, нафталин, в меньшей степени — бенз(а)пирен и бенз(ghi)перилен. К группе полиаренов пирогенного аллохтонного происхождения, накапливающихся в фоновых почвах за счет привноса с атмосферными аэрозолями от соседних пожаров, относятся бенз(а)пирен и бенз(ghi)перилен. К группе полиаренов биохимического происхождения, накапливающихся в органическом веществе фоновых почв, отнесены флуорен и дифенил. С влиянием пожара содержание этих полиаренов имеет отрицательную корреляцию из-за выгорания несущего их органического материала. К группе полиаренов биохимического и петрогенного происхождения, интенсивнее накапливающихся в минеральной части почвы глубже 5 см и не откликающихся на пирогенное воздействие, отнесен фенантрен.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Анализ полученных данных Т.С. Кошовским и А.Н. Геннадиевым проведен в рамках госбюджетной темы “Антропогенная геохимическая трансформация компонентов ландшафта”. Работы Н.С. Гамовой выполнены в рамках госбюджетной темы “Таксономическое разнообразие

региональных флор России и сопредельных государств. Научная обработка коллекций Гербария МГУ как основа изучения региональных флор”.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу
<https://doi.org/10.31857/S0032180X24070049>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А.* Спектрофлуориметрические методы анализа полициклических ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л.: Гидрометеиздат, 1981. 215 с.
2. *Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М.* Полициклические ароматические углеводороды в подзолистых и торфянисто-подзолисто-глееватых почвах фоновых ландшафтов // Почвоведение. 2007. № 3. С. 282–291.
3. *Гамова Н.С., Фаронова Е.А., Коротков Ю.Н., Кошовский Т.С., Язрикова Т.Е.* Ранние стадии пирогенной сукцессии в пихтовых лесах Южного Прибайкалья (Байкальский заповедник) // Экосистемы: экология и динамика. 2023. Т. 7. № 2. С. 88–112.
4. *Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Цибарт А.С., Смирнова М.А.* Углеводороды в почвах: происхождение, состав, поведение (обзор) // Почвоведение. 2015. № 10. С. 1195–1209.
5. *Гонгальский К.Б.* Лесные пожары как фактор формирования сообществ почвенных животных // Журнал общей биологии. 2006. Т. 67. № 2. С. 127–138.
6. *Жидкин А.П., Геннадиев А.Н., Кошовский Т.С.* Поступление и поведение полициклических ароматических углеводородов в пахотных, залежных и лесных почвах таежной зоны (Тверская область) // Почвоведение. 2017. № 3. С. 311–320.
7. *Иванов В.А., Иванова Г.А.* Пожары от гроз в лесах Сибири. Новосибирск: Наука, 2010. 164 с.
8. *Иванова Г.А.* Зонально-экологические особенности лесных пожаров в сосняках Средней Сибири. Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Красноярск, 2005. 42 с.
9. *Карпушин В.М.* Агроклиматические ресурсы юга Восточной Сибири (пояснительный текст к серии агроклиматических карт Иркутской, Читинской областей и Бурятской АССР). Иркутск, ВСКНИ, 1969. 100 с.
10. *Кошовский Т.С., Геннадиев А.Н., Гамова Н.С., Язрикова Т.Е.* Послепожарное состояние таежных почв хребта Хамар-Дабан (Прибайкалье) // Почвоведение. 2022. № 9. С. 1098–1111.
11. *Краснопеева А.А., Пузанова Т.А.* Геохимический углеводородный фон в почвах южной тайги // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, география. 2012. № 3. С. 33–40.
12. *Ладейщиков Н.П., Филиппов А.Н., Зедгендзе Е.П., Оболкин В.А., Резникова С.А.* Осадки и режим увлажнения. Структура и ресурсы климата Байкала и сопредельных пространств. Новосибирск: Наука, 1977. С. 98–125.
13. *Моложников В.Н.* Растительность Прибайкалья. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2014. 612 с.
14. *Пиковский Ю.И., Смирнова М.А., Геннадиев А.Н., Завгородняя Ю.А., Жидкин А.П., Ковач Р.Г., Кошовский Т.С.* Параметры нативного углеводородного состояния почв различных биоклиматических зон // Почвоведение. 2019. № 11. С. 1307–1321.
15. Предбайкалье и Забайкалье. М.: Наука, 1965. 492 с.
16. *Цибарт А.С., Геннадиев А.Н.* Влияние пожаров на свойства лесных почв Приамурья (Норский заповедник) // Почвоведение. 2008. № 7. С. 783–792.
17. *Чернянский С.С., Волосатова Ю.В., Краснопеева А.А.* Особенности формирования аномалий полиароматических углеводородов в почвенном покрове // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, география. 2007. № 2. С. 31–37.
18. *Atanassova I., Brümmer G.W.* Polycyclic aromatic hydrocarbons of anthropogenic and biopedogenic origin in a colluviated hydromorphic soil of Western Europe // Geoderma. 2004. V. 120. № 1–2. P. 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2003.08.007>
19. *Certini G.* Fire as a soil-forming factor // Ambio. 2014. V. 43. № 2. P. 191–195. <https://doi.org/10.1007/s13280-013-0418-2>
20. *Chen H., Chow A.T., Li X.W., Ni H.G., Dahlgren R., Zeng H., Wang J.J.* Wildfire burn intensity affects the quantity and speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils // ACS Earth Space Chem. 2018. V. 2. № 12. P. 1262–1270. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00101>
21. *Choi S.D.* Time trends in the levels and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in pine bark, litter, and soil after a forest fire // Sci. Total Environ. 2014. V. 470. P. 1441–1449. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.100>
22. *Chunhui W., Shaohua W., Shenglu Z., Yaxing S., Jing S.* Characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils:

- a review // *Pedosphere*. 2017. V. 27. № 1. P. 17–26.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60293-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60293-5)
23. *Devi P., Saroha A.K.* Effect of pyrolysis temperature on polycyclic aromatic hydrocarbons toxicity and sorption behaviour of biochars prepared by pyrolysis of paper mill effluent treatment plant sludge // *Bioresource Technology*. 2015. V. 192. P. 312–320.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.084>
 24. *Du J., Jing C.* Anthropogenic PAHs in lake sediments: a literature review (2002–2018) // *Environ. Sci.: Processes Impacts*. 2018. V. 20. № 12. P. 1649–1666.
 25. *Dymov A.A., Startsev V.V., Milanovsky E.Y., Valdes-Korovkin I.A., Farkhodov Y.R., Yudina A.V., Donnerhack O., Guggenberger G.* Soils and soil organic matter transformations during the two years after a low-intensity surface fire (Subpolar Ural, Russia) // *Geoderma*. 2021. V. 404. P. 115278.
 26. *Edwards N.T.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in the terrestrial environment a review // *J. Environ. Quality*. 1983. V. 12. № 4. P. 427–441.
<https://doi.org/10.2134/jeq1983.00472425001200040001x>
 27. *Gao P., Li H., Wilson C.P., Townsend T.G., Xiang P., Liu Y., Ma L.Q.* Source identification of PAHs in soils based on stable carbon isotopic signatures // *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 48. № 13–15. P. 923–948.
<https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1495983>
 28. *Gorshkov A.G., Izosimova O.N., Kustova O.V., Marinaite I.I., Galachyants Y.P., Sinyukovich V.N., Khodzher T.V.* Wildfires as a source of PAHs in surface waters of background areas (Lake Baikal, Russia) // *Water*. 2021. V. 13. № 19. P. 2636.
 29. *Guo Y., Wu K., Huo X., Xu X.* International perspectives: sources, distribution, and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons // *J. Environ. Health*. 2011. V. 73. № 9. P. 22–25.
 30. *Kim E.J., Choi S.D., Chang Y.S.* Levels and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils after forest fires in South Korea // *Environ. Sci. Poll. Res*. 2011. V. 18. P. 1508–1517.
<https://doi.org/10.1007/s11356-011-0515-3>
 31. *Kim E.J., Oh J.E., Chang Y.S.* Effects of forest fire on the level and distribution of PCDD/Fs and PAHs in soil // *Sci. Total Environ*. 2003. V. 311. № 1–3. P. 177–189.
[https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00095-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00095-0)
 32. *Makkonen U., Hellén H., Anttila P., Ferm M.* Size distribution and chemical composition of airborne particles in south-eastern Finland during different seasons and wildfire episodes in 2006 // *Sci. Total Environ*. 2010. V. 408. № 3. P. 644–651.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.10.050>
 33. *Nam J.J., Thomas G.O., Jaward F.M., Steinnes E., Gustafsson O., Jones K.C.* PAHs in background soils from Western Europe: influence of atmospheric deposition and soil organic matter // *Chemosphere*. 2008. V. 70. № 9. P. 1596–1602.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.08.010>
 34. *Nelson A.R., Narrowe A.B., Rhoades C.C., Fegel T.S., Daly R.A., Roth H.K., et al.* Wildfire-dependent changes in soil microbiome diversity and function // *Nature microbiology*. 2022. V. 7. № 9. P. 1419–1430.
 35. *Simon E., Choi S.D., Park M.K.* Understanding the fate of polycyclic aromatic hydrocarbons at a forest fire site using a conceptual model based on field monitoring // *J. Hazardous Mater*. 2016. V. 317. P. 632–639.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.030>
 36. *Tobiszewski M., Namieśnik J.* PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources // *Environ. Poll*. 2012. V. 162. P. 110–119.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>
 37. *Tsibart A., Gennadiev A., Koshovskii T., Watts A.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in post-fire soils of drained peatlands in Western Meshchera (Moscow region, Russia) // *Solid Earth*. 2014. V. 5. № 2. P. 1305–1317.
 38. *Vergnoux A., Malleret L., Asia L., Doumenq P., Theraulaz F.* Impact of forest fires on PAH level and distribution in soils // *Environmental research*. 2011. V. 111. № 2. P. 193–198.
<https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2010.01.008>
 39. *Vila-Escalé M., Vegas-Vilarrúbia T., Prat N.* Release of polycyclic aromatic compounds into a Mediterranean creek (Catalonia, NE Spain) after a forest fire // *Water Research*. 2007. V. 41. № 10. P. 2171–2179
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.07.029>
 40. *Wang T., Xiang K., Zeng Y., Gu H., Guan Y., Chen S.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air, foliage, and litter in a subtropical forest: Spatioseasonal variations, partitioning, and litter-PAH degradation // *Environ. Poll*. 2023. V. 328. P. 121587.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121587>
 41. *Wilcke W.* Synopsis polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil a review // *J. Plant Nutrition Soil Sci*. 2000. V. 163. № 3. P. 229–248.
[https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200006\)163:3](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200006)163:3)
 42. *Wiłkomirski B., Jabbarov Z.A., Abdrakhmanov T.A., Vokhidova M.B., Jabbarov B.T., Fakhrutdinova M.F. et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in natural and anthropogenically modified soils (a review) // *Biogeosystem Technique*. 2018. № 5. P. 229–243.
<https://doi.org/10.13187/bgt.2018.2.229>
 43. *Zhan X., Liang X., Xu G., Zhou L.* Influence of plant root morphology and tissue composition on phenanthrene uptake: stepwise multiple linear regression analysis // *Environ. Poll*. 2013. V. 179. P. 294–300.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.04.033>

Composition and Genesis of Polyarenes in Soils of Various Aged Burnt Areas in the Baikal Nature Reserve

T. S. Koshovskii^{1, *}, A. N. Gennadiyev¹, and N. S. Gamova^{1, 2}

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

²*Baikalsky State Nature Biosphere Reserve, Tankhoy, 671220 Russia*

**e-mail: tkzv@ya.ru*

The article presents data on the content of eleven polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils under burnt areas of various ages, single and repeated, in the taiga landscapes of the middle mountains of the Khamar-Daban ridge. Morphological features of soils inherited from the fire were identified, such as: layers of coals (pyr), ashes (Сpyr), charred forest litter (Opyr) and pyrogenic humus horizon (Apyr). The post-fire variability of the soil cover, formed due to the presence of areas inside the burnt area with six degrees of burning of forest litter material, is characterised. A decrease in the content of PAHs has been shown with an increase in the intensity of the fire, as well as in the case of repeated fire on the already burnt area. Background soils have a higher content of PAHs compared to 42-year-old burnt areas and to areas of intense burning in one-year-old burnt areas. By factor analysis, four groups of PAHs were identified, differing in origin: polyarenes of pyrogenic autochthonous origin, formed in situ – naphthalene, tetraphene, pyrene, chrysene, anthracene, naphthalene, and to a lesser extent benzo(a)pyrene, and benzo(ghi)perylene; a group of polyarenes of pyrogenic allochthonous origin that accumulate in soils due to atmospheric transport of ash – benzo(a)pyrene and benzo(ghi)perylene; a group of polyarenes of biochemical origin – fluorene and biphenyl; polyarenes of biochemical and petrogenic origin, accumulating at the depth of the soil – phenanthrene.

Keywords: wildfire, multiple fires, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), post-fire soil and vegetation changes, Albic Skeletic Podzols

ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ВОДОУСТОЙЧИВЫХ МАКРОАГРЕГАТОВ АГРОЧЕРНОЗЕМОВ РАЗНЫХ ПОЗИЦИЙ НА СКЛОНЕ

© 2024 г. З. С. Артемьева^{а, *}, Ю. Г. Колягин^б, Е. С. Засухина^с,
Е. В. Цомаева^а, Н. В. Ярославцева^а, Б. М. Когут^а

^аПочвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжевский пер., 7, стр. 2, Москва, 119017 Россия

^бХимический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^сФедеральный исследовательский центр “Информатика и управление” РАН,
ул. Вавилова, 44, корп. 2, Москва, 119333 Россия

*e-mail: artemyevazs@mail.ru

Поступила в редакцию 12.12.2023 г.

После доработки 12.02.2024 г.

Принята к публикации 13.02.2024 г.

Методом твердотельной ¹³C-ЯМР-спектроскопии изучена химическая структура пулов органического вещества (ОВ) водоустойчивых макроагрегатов размером 2–1 мм, выделенных из воздушно-сухих агрегатов того же размера пахотных горизонтов полнопрофильного, эродированного и намытого агрочерноземов. Дана оценка изменения их химической структуры в денудационно-аккумулятивном ландшафте. Выявлено, что подавляющая часть водоустойчивых макроагрегатов в эрозионной зоне – новообразованные за счет динамического замещения ОВ *in situ*, что демонстрируют интегральные показатели химической структуры всех пулов ОВ макроагрегатов. Аналитические данные свидетельствуют в пользу преобладающей транспортировки именно новообразованных макроагрегатов. Разрушение макроагрегатов во время транспортной фазы сопровождается высвобождением ранее физически защищенного агрегированного ОВ, которое подвергается частичной минерализации. При этом минерализуется преимущественно наиболее лабильная его часть (гидролизуемая), а его стабильная часть остается мало/неизменной. Минерально-ассоциированное ОВ (ил и остаток) не/мало меняется, сохраняя относительную свежесть, что может быть косвенным признаком транспортировки из эрозионной зоны преимущественно новообразованных макроагрегатов. Большая степень свежести свободного ОВ макроагрегатов в намытом агрочерноземе – результат преобладания в нем свежих остатков культурной растительности аккумулятивной зоны, в совокупности с перемещенным из зоны эрозии.

Ключевые слова: эрозия, водоустойчивые агрегаты, химическая структура органического вещества, CP-MAS ¹³C-ЯМР-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0032180X24070055, EDN: XVEPLJ

ВВЕДЕНИЕ

Агрегирование почв является одним из ключевых факторов, контролирующих устойчивость почвы. Структура почвы защищает органическое вещество (ОВ) и влияет на скорость его оборачиваемости [25]. Положительное влияние агрегирования на стабилизацию углерода в почве отмечается во многих работах [2, 28, 33, 39, 44–47, 52]. Структурные особенности непосредственно влияют на скорость минерализации ОВ, за счет механизмов

его физической стабилизации, обеспечивая пространственную недостижимость микроорганизмам и ферментам.

С точки зрения агрофизики, оптимальная структура почвы должна иметь, в частности, стабильную агрегатную фракцию, устойчивую к различным условиям увлажнения, которая в состоянии обеспечить непрерывность пор в почвенной матрице, что улучшает почвенный воздухо- и влагообмен между корнями и почвенной средой.

По сути, водоустойчивые агрегаты “армируют” почвенную массу.

Устойчивость агрегатов к физическим нагрузкам определяет чувствительность почвы, в том числе к эрозии [36]. Эрозия активно способствует разрушению агрегатов [32]. Более того, разрушение агрегатов считается ключевым этапом эрозии почвы [26, 37, 48] и является важным процессом перемещения С при эрозии [23]. В результате эрозийно-спровоцированного разрушения агрегатов высвобождаются ранее физически защищенные компоненты ОВ низкой плотности (легкие фракции — ЛФ), которые, в дальнейшем, легче деградируют по сравнению с другими компонентами ОВ [43].

Сведения о качестве ОВ, локализованного в водоустойчивых агрегатах, могут быть важны для понимания того, как изменения в агрегатном состоянии почвы под влиянием эрозии способствуют потере или накоплению С почвы. С этой точки зрения наиболее ценную и корректную информацию может предоставить твердотельная ^{13}C -ЯМР-спектроскопия [14]. На данный момент, исследования такого рода в России не проводили.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования послужили типичные черноземы [9] (Haplic Chernozem согласно международной классификации [50]) многофакторного полевого опыта ВНИИ земледелия и защиты почв от эрозии (Курская область, Медвенский район, с. Панино) на водораздельном плато и склоне северной экспозиции крутизной до 3° в слое 0–25 см после уборки урожая сельскохозяйственных культур. Исследованные черноземы среднесильные, тяжелосуглинистые: ил 23–25%, пыль (50–1 мкм), 74–75%, песок (50–1000 мкм), 1–2%. Содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ 2.1–2.9%, pH_{KCl} 5.8. Агрегатный состав исследованных почв подробно описан ранее [4].

На склоне выделяли следующие зоны: 1) отсутствия эрозии ($51^\circ 31' 74''$ N, $04^\circ 07' 27''$ E), 2) эрозийную ($51^\circ 32' 00''$ N, $04^\circ 07' 06''$ E), 3) преобладающей аккумуляции ($51^\circ 31' 81''$ N, $04^\circ 06' 00''$ E) [8]. Ранее установлено, что различные их сочетания приурочены к определенным формам рельефа, где формируются специфические элементарные почвенные структуры [1, 3–4, 6, 11, 13]. Исследованы пахотные горизонты: полнопрофильного (1), эродированного (слабо-) (2), намывного (3) агрочерноземов. Вариант 1 на водораздельном плато в условиях зернопаропропашного севооборота (чистый пар — озимая пшеница — кукуруза — ячмень), в год отбора образцов участок был под чистым паром. Вариант 2 — на склоне северной экспозиции 3° в условиях зернотравяного севооборота (озимая пшеница — ячмень + травы — многолетние травы — многолетние травы), в год отбора

образцов участок был под озимой пшеницей. Вариант 3 — внизу склона северной экспозиции в условиях зернотравяного севооборота (озимая пшеница — ячмень + травы — многолетние травы — многолетние травы), в год отбора образцов участок был под озимой пшеницей.

После сухого просеивания образцов были получены следующие фракции: >10 , 10–7, 7–5, 5–3, 3–2, 2–1, 1–0.5, 0.5–0.25, <0.25 мм. Далее, согласно модификации Хана [12] метода Саввинова, мокрому просеиванию были подвергнуты воздушно-сухие агрегаты размером 2–1 мм. Выбор агрегатов данного размера обусловлен их наибольшим вкладом в $\text{C}_{\text{общ}}$ почвы [10].

Для выделения разных пулов ОВ применяли модифицированный вариант гранулоденсиметрического фракционирования, полная схема которого представлена ранее [16]. С помощью бромформ-этанольной смеси выделяли свободное ОВ ($\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$ — легкие фракции (плотность <1.8 г/см 3)). Далее для разрушения агрегатов использовали ультразвуковой диспергатор зондового типа ЛУЗД-0.5К-02-00000 ПС (Криамид, Россия). Озвучивание (71 Дж/мл) образца почвы (10 г + 50 мл деионизированной воды) осуществляли в течение 1 мин с последующим центрифугированием. Процедуру повторяли 15 раз. После удаления илестых частиц, с помощью бромформ-этанольной смеси выделяли агрегированное ОВ ($\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$ — легкие фракции (плотность <1.8 г/см 3)). Повторность трехкратная.

Были выделены следующие пулы ОВ: неагрегированное, свободное ($\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$), агрегированное ($\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$), ОВ илестой фракции (ил) и ОВ фракции остатка.

Содержание углерода (ТС) и азота (ТН) определяли методом каталитического сжигания на анализаторе TOC Analyzer (Shimadzu, Япония). Все измерения выполняли в трехкратной повторности.

Для получения спектров пулов ОВ все образцы, кроме $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$, обрабатывали 10%-ной HF для удаления соединений железа, ухудшающих качество спектра, и концентрирования ОВ. Количество обработок: $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$ — 2, Ил — 3, Остаток — 4. Методика подробно описана ранее [6–7].

Твердотельные CP-MAS ^{13}C -ЯМР-спектры образцов регистрировали на спектрометре Bruker Avance-PII 400 WB (США) на частоте 100.4 МГц с использованием 4 мм датчика. Подробное описание режима съемки представлено ранее [6].

Выделяли области, соответствующие следующим химическим типам углерода: алкильный Alk-C (0–47 м.д.), О-алкильный O-Alk-C (47–113 м.д.), ароматический Ar-C (113–160 м.д.), карбоксильный и карбонильный (160–214 м.д.). Рассчитывали следующие показатели ОВ: величину отношения $\text{Alk}/\Sigma\text{O-Alk}$ — интегральный показатель разложенности/переработки ОВ [19], индекс ароматичности

ОВ (ARI) = $\Sigma \text{Ar} / (\Sigma \text{Alk} + \text{O-Alk} + \Sigma \text{Ar})$ [31], индекс гидрофобности ОВ (HI) = $((\text{Alk} + \text{Ar}) / (\text{O-Me} + \Sigma \text{O-Alkyl} + \text{Carboxyl} + \text{Carbonyl} + \text{Phenolic}))$ [51].

Статистическую обработку результатов выполняли с использованием пакета Microsoft Excel 2010. Выбранный уровень значимости $p < 0.05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Компонентный состав водоустойчивых макроагрегатов (2–1 мм), локализованных в воздушно-сухих агрегатах (2–1 мм). Водоустойчивые макроагрегаты ($\text{BCA}_{\text{ма}}$) состоят из свободного ОВ ($\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$) + неустойчивых в УЗ-поле микроагрегатов ($\text{мBCA}_{\text{ма}} = \text{ЛФ}_{\text{АГР}} + \text{ил}$) + устойчивых в УЗ-поле микроагрегатов (остаток).

Выявлено резкое (в 1.5 раза) снижение количества дискретного ОВ ($\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$, $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$) в эродированном агрочерноземе, спровоцированное как эрозийными процессами, так и распашкой, на фоне включения в состав его пахотного горизонта материала нижележащего слоя. Максимальное уменьшение зафиксировано для органического ядра неустойчивых в УЗ-поле микроагрегатов (мBCA) ($\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$) внутри водоустойчивых макроагрегатов, при этом доля их минеральной составляющей (ил) менялась незначительно.

Качественный состав ОВ водоустойчивых макроагрегатов (CP-MAS ^{13}C -ЯМР-спектроскопия). Относительные доли разных типов С в пулах ОВ, полученные интегрированием спектров ЯМР, приведены в табл. 1 и рис. 2.

Свободное ОВ ($\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$) (ЛФ с плотностью $< 1.8 \text{ г/см}^3$). Максимальный вклад в общую интенсивность спек-

тра $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$ вносят О-Alk фрагменты (33% интенсивности), что указывает на доминирование в данном пуле ОВ полисахаридов. Соизмеримый по значимости с О-Alk фрагментами вклад (почти 33%) вносят ароматические (ΣAr) фрагменты, главным образом, лигнинового происхождения. Заметное долевое участие Alk-C (почти 18% интенсивности) в спектре $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$ указывает на обогащенность поступающего органического материала липидами и воскообразными растительными веществами.

Вклад углерода карбоксильных и карбонильных групп составил 13.7 и 2.7% соответственно.

Спектры $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$ в водоустойчивых макроагрегатах, локализованных в агрочерноземах разной локализации на склоне, близки. Но имеются и различия. Доля О-Alk фрагментов в эродированном агрочерноземе меняется незначительно, увеличиваясь в ряду: несмытый $\leq$ смытый $<$ намытый. Отсутствие изменения/незначительное увеличение количества О-Alk фрагментов в эродированном агрочерноземе относительно такового в полнопрофильном варианте, позволяет предполагать, что эрозионный вынос ОВ достаточно эффективно компенсируется за счет его динамического замещения *in situ* в эрозионной зоне. Увеличение доли О-Alk фрагментов в намытом агрочерноземе свидетельствует в пользу обновления данного пула ОВ за счет выноса части наиболее свежего материала растительного происхождения из эрозионной зоны и его смешивания со свежим ОВ (остатки культурной растительности) аккумулятивной зоны.

Доля общего ароматического С (ΣAr) в эродированном агрочерноземе увеличивается, преимущественно, за счет фенольного С (Ar-O/N), что также

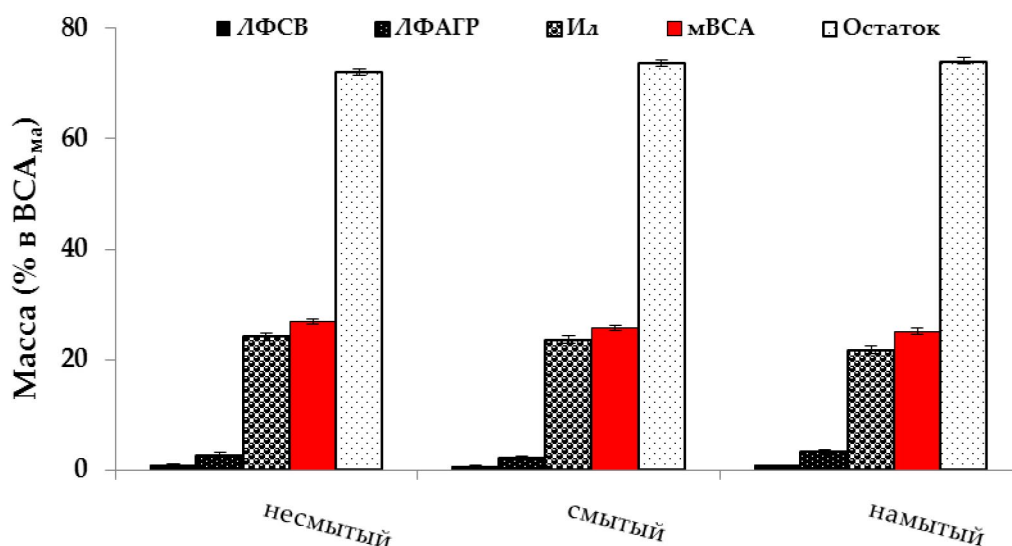


Рис. 1. Компонентный состав водоустойчивых макроагрегатов ($\text{BCA}_{\text{ма}}$) (2–1 мм), выделенных из воздушно-сухих агрегатов (2–1 мм).

Таблица 1. Относительная интенсивность сигналов в ¹³C-ЯМР-спектрах, C/N, DI (Alk/ΣO-Alk) – степень разложенности ОВ, ARI (ΣAr/ΣAlk+O-Alk + ΣAr) – степень ароматичности ОВ, HI ((ALK + AR)/(O-Me + + ΣO-Alk + Carboxyl + Carbonyl + O-Ar)) – индекс гидрофобности ОВ разных фракций в составе водоустойчивых макроагрегатов (BCA_{ма}) (1–2 мм), а также количество липидов и пептидов, % общей интенсивности

Фракция	Alk	ΣO-Alk	Ar	O-Ar	ΣAr	COOH	CHO	DI	ARI	HI	C/N	Липиды	Пептиды
	0–47	47–113	113–141	141–160		160–188	188–214						
Несмытый													
ЛФ _{СВ}	17.7	33.0	22.0	10.9	32.9	13.7	2.7	0.54	0.26	0.66	19.0	12.0	14.4
ЛФ _{АГР}	11.5	20.2	37.3	11.6	48.9	15.9	3.5	0.57	0.46	0.95	19.0	5.3	20.2
Ил	22.6	26.0	22.3	7.2	29.5	20.7	1.2	0.87	0.29	0.82	9.9	11.8	27.3
Остаток	19.6	25.4	27.4	8.6	36.0	17.4	1.5	0.77	0.34	0.89	15.0	11.4	20.8
Смытый													
ЛФ _{СВ}	16.0	33.1	22.6	12.2	34.8	13.2	2.8	0.48	0.27	0.63	23.2	11.3	11.8
ЛФ _{АГР}	10.8	20.5	37.6	11.7	49.3	15.3	4.2	0.53	0.47	0.94	23.2	5.3	20.5
Ил	22.2	26.9	22.8	8.0	30.8	19.4	0.6	0.82	0.29	0.82	11.2	12.6	24.2
Остаток	16.9	26.0	28.9	9.7	38.5	17.5	1.1	0.65	0.35	0.84	14.1	9.6	18.2
Намытый													
ЛФ _{СВ}	16.3	37.3	21.6	10.2	31.7	12.9	1.8	0.44	0.25	0.61	24.9	11.9	11.0
ЛФ _{АГР}	11.9	24.4	34.5	11.5	46.0	14.9	2.8	0.49	0.42	0.86	24.9	5.7	15.7
Ил	20.7	28.2	21.9	7.4	29.3	20.4	1.3	0.73	0.28	0.74	11.8	10.6	25.6
Остаток	16.4	25.4	27.4	10.0	37.4	19.3	1.5	0.65	0.35	0.78	9.9	9.3	17.9

Примечание. Здесь и далее: BCA_{ма} – водоустойчивые макроагрегаты (2–1 мм).

демонстрирует обогащенность эродированного агрочернозема слабаразложенным ОВ по сравнению с таковым полнопрофильного. При этом незначительное увеличение вклада незамещенного ароматического углерода (Ar) в эродированном агрочерноземе относительно полнопрофильного варианта (в 1.1 раза), скорее всего, обусловлено разложением более “старого” ЛФ_{СВ}, ранее защищенного в макроагрегатах нижележащего слоя почвы до его выхода на поверхность. В аккумулятивной зоне доля ароматических фрагментов снижается относительно таковой эродированного агрочернозема (31.7 против 34.8% соответственно), что, по-видимому, является следствием выноса наименее разложенного ОВ из эрозионной зоны и его смешивания с ОВ аккумулятивной зоны.

В эродированном агрочерноземе наблюдается незначительное снижение вклада Alk фрагментов по сравнению с таковым в полнопрофильном варианте: 16 против 17.7% соответственно. Это хорошо согласуется с уменьшением доли липидов (в 1.1 раза) в ЛФ_{СВ} и сопровождается снижением доли пептидов (в 1.2 раза). В свою очередь, уменьшение количества липидов хорошо согласуется с уменьшением степени гидрофобности ЛФ_{СВ}

эродированного агрочернозема по сравнению с таковым полнопрофильного варианта (в 1.1 раза). Следовательно, вероятность включения ЛФ_{СВ} данного качества в состав неустойчивых в УЗ-поле микроагрегатов (мВСА) (с перспективой преобразования его в ЛФ_{АГР}) в эродированном агрочерноземе выше по сравнению с таковой полнопрофильного. В аккумулятивной зоне доля Alk фрагментов незначительно повышается относительно таковой эродированного агрочернозема (16.3 против 16% соответственно), что согласуется с увеличением доли липидов (в 1.1 раза). Тем не менее, степень гидрофобности ЛФ_{СВ} намытого агрочернозема остается чуть ниже таковой эродированного (0.61 против 0.63 соответственно). Видимо, это обусловлено разным качественным составом Alk-C: если в спектре ЛФ_{СВ} намытого агрочернозема, помимо хорошо выраженного пика с максимумом около 30 м.д., явно присутствует пик с максимумом около 20 м.д., то в эродированном агрочерноземе интенсивность сигнала при 30 м.д. очень высока, а около 20 м.д. пик практически отсутствует. Это может говорить о большей доле длинноцепочечных компонентов восков (наиболее гидрофобная часть ОВ) в эродированном агрочерноземе по сравнению с таковой в намытом варианте.

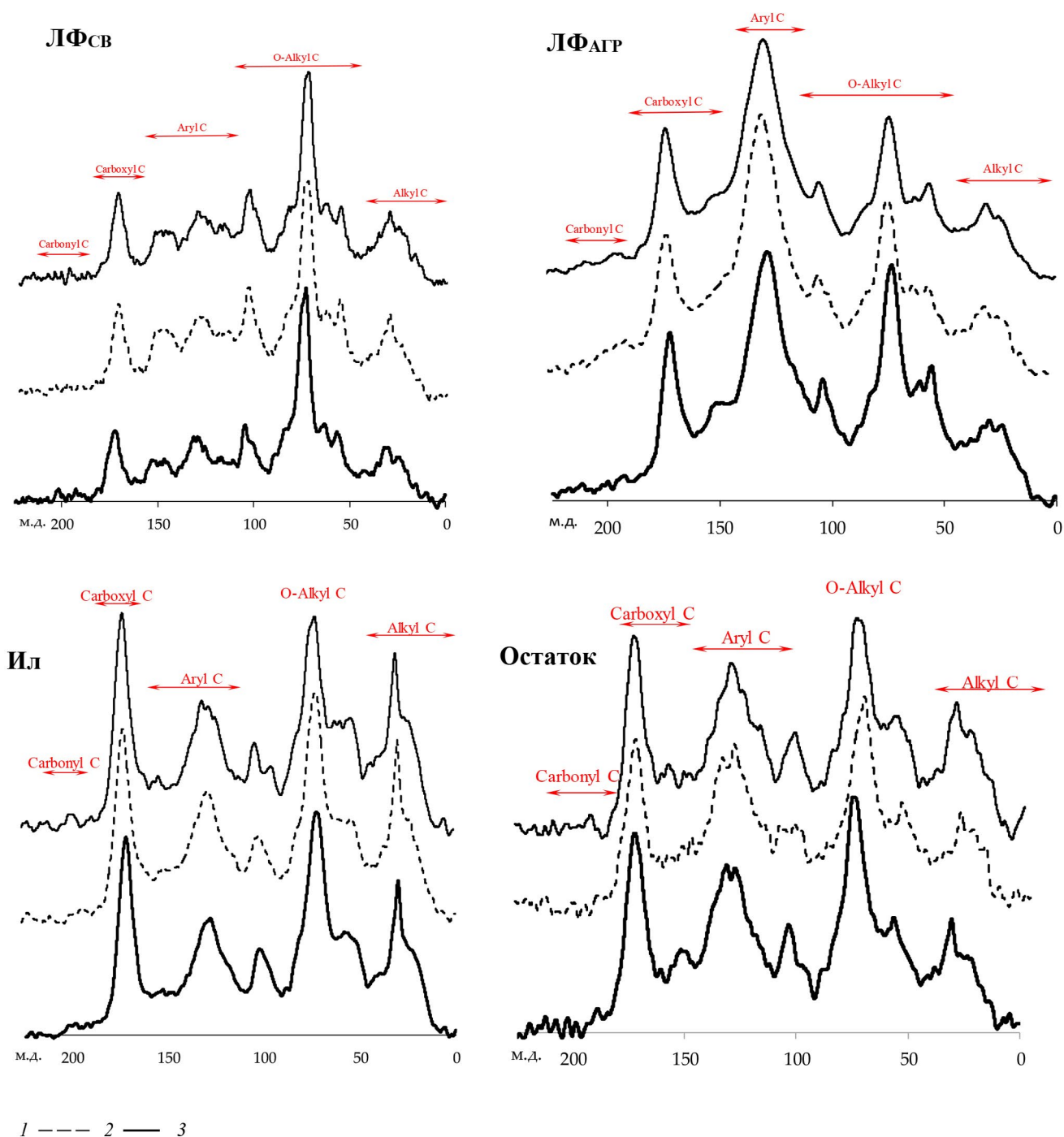


Рис. 2. Спектры разных пулов ОВ (ЛФСВ, ЛФАГР, ил, остаток) водоустойчивых макроагрегатов агрочерноземов разной локализации на склоне, полученные методом твердофазной ^{13}C -ЯМР-спектроскопии: 1 – полнопрофильный, 2 – сглаженный, 3 – намагниченный.

Вклад карбоксильных групп в эродированном агрочерноземе незначительно снижается относительно такового в полнопрофильном варианте (13.2 против 13.7% соответственно), что также свидетельствует в пользу менее разложенного ОВ в эродированном агрочерноземе по сравнению с

таковым в полнопрофильном. В аккумулятивной зоне доля карбоксильных групп продолжает снижаться, что может быть следствием выноса наименее окисленного ОВ из эрозионной зоны и его последующим смешиванием с ОВ аккумулятивной зоны.

Степени разложенности (DI) и гидрофобности (HI) ЛФ_{СВ} в эродированном агрочерноземе ниже таковых полнопрофильного варианта (0.48 против 0.54 и 0.63 против 0.66 соответственно) на фоне очень близкой степени ароматичности ОВ (ARI) (0.27 против 0.26 соответственно). Однако величина отношения С/Н ЛФ_{СВ} в эродированном агрочерноземе более чем в 1.2 раза выше по сравнению с таковой полнопрофильного (23.2 против 19.0 соответственно), что показывает наличие большей доли слаборазложенного ОВ в эродированном агрочерноземе. Соответственно, можно говорить об эффективном динамическом замещении ОВ в эродированном агрочерноземе, которое компенсирует потерю его качества в результате эрозионного выноса. Таким образом, в формирующихся в эрозионной зоне водоустойчивых макроагрегатах инкапсулировано, преимущественно, вновь поступившее свежее ОВ (остатки культурной растительности).

В намытом агрочерноземе наблюдается снижение величин интегральных показателей химической структуры ОВ (DI, ARI, HI) относительно таковых эродированного агрочернозема, что дает основание предполагать транспортировку и отложение мало/неизмененного ЛФ_{СВ} из эрозионной зоны в аккумулятивную, его перемешивание со свежими остатками культурной растительности аккумулятивной зоны.

Агрегированное ОВ почвы (ЛФ_{АГР}) (ЛФ с плотностью <1.8 г/см³). Анализ легкогидролизующей части ЛФ_{АГР} водоустойчивых макроагрегатов явно демонстрирует ее активное обновление на эрозионном участке склона относительно приводораздельного участка. Пониженные величины выхода массы, С и N после обработки 10%-ной HF в

эродированном агрочерноземе относительно полнопрофильного варианта свидетельствуют об обогащенности ЛФ_{АГР} легкогидролизующими компонентами ОВ, что, по-видимому, обусловлено эффективным динамическим замещением ОВ *in situ* на эрозионном участке склона (табл. 2).

Тем не менее, пониженная величина отношения С/Н гидролизующей части ЛФ_{АГР} в водоустойчивых макроагрегатах эродированного агрочернозема по сравнению с таковой полнопрофильного варианта (35.2 против 39.5 соответственно) предполагает присутствие в составе новообразующихся в эрозионной зоне макроагрегатах “старого” ЛФ_{АГР} из обнажившегося (в результате эрозионных событий) ранее нижележащего слоя почвы.

Уменьшение величины отношения С/Н гидролизующей части ЛФ_{АГР} в намытом агрочерноземе относительно эродированного варианта (29.2 против 35.2 соответственно) указывает на частичную минерализацию наиболее лабильных компонентов ЛФ_{АГР} в процессе его транспортировки из эрозионной зоны в аккумулятивную.

¹³С-ЯМР-спектр ЛФ_{АГР} водоустойчивых макроагрегатов кардинально отличается от такового ЛФ_{СВ}, прежде всего резким увеличением (в 1.5 раза) вклада ароматических фрагментов (ΣAr), главным образом, лигнинового происхождения, которые становятся доминирующими — их вклад общий спектр достигает почти половины (49% общей интенсивности). Это увеличение обусловлено, главным образом, незамещенным ароматическим углеродом (Ar), доля которого в ЛФ_{АГР} увеличивается в 1.7 раза по сравнению с таковой в ЛФ_{СВ}, что свидетельствует о более глубокой степени микробной переработки органического материала ЛФ_{АГР}.

Таблица 2. Выход по массе, С и N после обработки 10% HF в водоустойчивых макроагрегатах

Образец	Вариант	Выход по			C/N		
		массе	С	N	до HF-обработки	после HF-обработки	гидролизуемое ОВ
		(%)					
ЛФ _{АГР}	Несмытый	57	79	90	19.6	17.4	39.5
	Смытый	57	75	84	22.1	19.7	35.2
	Намытый	55	71	81	19.7	17.4	29.2
Ил	Несмытый	13	41	40	9.9	10.2	9.8
	Смытый	13	41	40	11.2	11.5	11.0
	Намытый	17	50	55	11.8	10.9	12.8
Остаток	Несмытый	13	68	79	15.0	13.1	12.0
	Смытый	10	84	80	14.1	14.9	11.2
	Намытый	16	88	80	9.9	10.9	5.8

Данный процесс сопровождается уменьшением вклада О-Alk фрагментов до ~20% (в 1.6 раза). В “углеводной” области спектра, аналогично ЛФ_{СВ}, наиболее выражен пик около 74 м.д., что указывает на преобладание в данном диапазоне спектра ЛФ_{АГР}, аналогично ЛФ_{СВ}, полисахаридов. Столь заметное уменьшение вклада О-Alk фрагментов в ЛФ_{АГР} относительно ЛФ_{СВ} обусловлено, главным образом, спиртовыми группами (60–94 м.д.): в 1.9 раза.

В ЛФ_{АГР} снижается вклад и Alk-фрагментов (в 1.5 раза), что хорошо согласуется с резким уменьшением количества липидов (в 2.3 раза). Однако ЛФ_{АГР} характеризуется значительно большей степенью гидрофобности (в 1.4 раза) по сравнению с ЛФ_{СВ}. Это обусловлено более резким увеличением количества ароматических фрагментов на фоне менее резкого снижения вклада О-Alk и Alk фрагментов.

Вклады углерода карбоксильных и карбонильных групп в ЛФ_{АГР} увеличиваются (в 1.2 и 1.3 раза соответственно), что также указывает на более глубокую степень микробной переработки ЛФ_{АГР} по сравнению с таковой ЛФ_{СВ}.

Степень разложенности ЛФ_{АГР} чуть выше таковой ЛФ_{СВ} (0.57 против 0.54 соответственно) и сопровождается резким повышением степени ароматичности ОВ (в 1.8 раза).

Таким образом, в ЛФ_{АГР} фиксируются изменения химической структуры, характерные для начальных стадий разложения ОВ. Это находит отражение в увеличении содержания ароматических фрагментов и степени ароматичности ОВ и объясняется селективной микробной минерализацией и ассимиляцией О-Alk фрагментов [20].

Спектры ЛФ_{АГР} в водоустойчивых макроагрегатах агрочерноземов разной локализации на склоне близки. Отсутствие значимых различий в спектрах ЛФ_{АГР} макроагрегатов эрозионной зоны относительно приводораздельного участка, наряду с незначительным увеличением доли спиртовых групп и фенольных фрагментов в эродированном агрочерноземе позволяет предполагать, что эрозионный вынос эффективно компенсируется за счет динамического замещения ОВ *in situ* в эрозионной зоне. Доля О-Alk фрагментов увеличивается в ряду: несмытый < смытый < намытый. Увеличение доли О-Alk фрагментов в намытом варианте происходит, в основном, за счет спиртовых (в 1.04 раза) и метоксильной (в 1.3 раза) групп. Это предполагает присутствие менее разложенного ЛФ_{АГР} в намытом агрочерноземе относительно эродированного варианта и может быть следствием перемешивания ЛФ_{АГР}, вынесенного с верхних позиций склона с динамически замещенным ОВ *in situ* в аккумулятивной зоне.

Доля Alk фрагментов в исследованных агрочерноземах, аналогично О-Alk фрагментам, меняется незначительно: в эродированном варианте она снижается относительно полнопрофильного (в 1.1 раза) и увеличивается на такую же величину в намытом варианте.

Ароматические фрагменты ОВ (ΣAr) вносят максимальный вклад в спектр (46–49% общей интенсивности). При этом их наибольшее количество наблюдается в эродированном агрочерноземе. Видимо, это является следствием выхода на поверхность более глубоких слоев почвы и активизации разложения “старого” ЛФ_{АГР}, ранее защищенного в макроагрегатах нижележащего слоя почвы до его выхода на поверхность. Однако интенсивность этих процессов ниже по сравнению с интенсивностью динамического замещения ОВ на эродирующей позиции склона, на что указывает схожесть химической структуры ЛФ_{АГР} в эродированном и полнопрофильном агрочерноземах.

Доля карбоксильных групп (СООН) уменьшается в ряду: несмытый > смытый > намытый, что указывает на меньшую степень окисленности ЛФ_{АГР} в эродированном агрочерноземе по сравнению с таковым полнопрофильного, и может быть следствием эффективного динамического замещения ОВ на эродированном участке склона, а максимальная доля карбоксильных групп в намытом – перемешиванием ЛФ_{АГР}, вынесенного с верхних позиций склона с динамически замещенным ОВ *in situ* (слаборазложенным ОВ) в аккумулятивной зоне.

Таким образом, химическая структура ЛФ_{АГР} макроагрегатов агрочерноземов, приуроченных к разным позициям на склоне, свидетельствует об активно протекающих в эрозионной зоне процессах динамического замещения ОВ *in situ*, сопровождающихся процессами разложения “старого” ЛФ_{АГР}, ранее защищенного в макроагрегатах нижележащего слоя почвы до его выхода на поверхность. Интенсивности указанных процессов, видимо, близки, но интегральные показатели химической структуры ЛФ_{АГР} эродированного агрочернозема говорят о большей интенсивности процессов динамического замещения ОВ по сравнению с процессами разложения: степень разложенности ЛФ_{АГР} (DI: 0.53 против 0.57 соответственно) и гидрофобности ОВ (HI: 0.94 против 0.95 соответственно) меньше по сравнению с таковыми в полнопрофильном варианте на фоне очень близкой степени ароматичности ОВ (ARI: 0.47 против 0.46 соответственно). Это согласуется с повышенной величиной отношения С/Н стабильной части ЛФ_{АГР} эродированного агрочернозема относительно таковой в полнопрофильном варианте: 19.7 против 17.4 соответственно. Все это доказывает факт преобладания в эрозионной зоне новообразованных водоустойчивых макроагрегатов.

Интегральные показатели химической структуры $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$ намытого агрочернозема, аналогично таковым $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$, свидетельствуют в пользу меньшей разложенности $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$ по сравнению с эродированным вариантом: меньшие индексы разложенности, гидрофобности и ароматичности (DI: 0.49 против 0.53, ARI: 0.42 против 0.47 и HI: 0.86 против 0.94 соответственно). Однако это не согласуется с пониженной величиной отношения C/N стабильной части $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$ (17.4 против 19.7 соответственно), что может быть следствием относительно большего количества продуктов микробного происхождения в намытом агрочерноземе по сравнению с эродированным вариантом, что подтверждается большими вкладами пептидов (15.7 против 13.9 соответственно) и липидов (5.7 против 5.3 соответственно). Все это, в совокупности с потерей наиболее лабильных компонентов в процессе транспортировки $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$ из эрозионной зоны в аккумулятивную, демонстрирует перенос преимущественно новообразованных макроагрегатов.

ОВ илистых фракций почвы (ил). Анализ легкогидролизуемой части ОВ илистой фракции устойчивых макроагрегатов, аналогично $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$, указывает на его активного обновления на эрозионном участке склона относительно приводораздельного участка. Пониженные величины выходы массы, C и N после обработки 10%-ной HF в эродированном агрочерноземе относительно полнопрофильного варианта показывают обогащенность ОВ илистой фракции легкогидролизуемыми компонентами. Это, по-видимому, обусловлено эффективным динамическим замещением ОВ *in situ* на эрозионном участке склона. Это хорошо согласуется с чуть повышенной величиной отношения C/N гидролизуемой части ОВ илистой фракции в макроагрегатах эродированного агрочернозема по сравнению с таковой полнопрофильного варианта (11.0 против 8.9 соответственно), и указывает на преобладание в эрозионной зоне новообразованных макроагрегатов.

Аналитические данные показывают, что ОВ илистой фракции макроагрегатов, в отличие от $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$, в значительно меньшей степени подвержено трансформации в ходе транспортной фазы, что, по-видимому, обусловлено более прочной связью ОВ с минеральной матрицей. В пользу этого указывает чуть большая величина отношения C/N его гидролизуемой части в намытом агрочерноземе по сравнению с таковой эродированного варианта (12.8 против 11.0 соответственно).

^{13}C -ЯМР-спектр ОВ илистой фракции в макроагрегатах полнопрофильного агрочернозема отличается от такового $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$, прежде всего, увеличением долевого участия Alk-C и O-Alk-C (в 2 раза и 1.3 раза соответственно). Это сопровождается резким снижением (в 1.7 раза) доли ароматических фрагментов, чей суммарный вклад в общую

интенсивность спектра илистой фракции становится соизмеримым с таковым O-Alk фрагментов (29.5% интенсивности).

Отмеченное увеличение количества O-Alk-C в илистой фракции по сравнению с $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$, обусловлено в основном приростом спиртовых (в 1.4 раза) и метоксильной (в 1.5 раза) групп, т.е. за счет наиболее легкоокисляемых фрагментов, что указывает на привнесение слабо разложенного углеводного материала, вероятно, микробного происхождения.

Резкое уменьшение содержания Ag-C и увеличение содержания O-Alk-C при переходе от $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$ к ОВ илистой фракции указывают на то, что ароматические структуры в итоге разлагаются микроорганизмами и происходит превращение фрагментов O-Alk-C растительного происхождения в микробно переработанный O-Alk-C [29]. Органические материалы, связанные с глиной, считаются потенциально лабильными в силу значительного количества углеводов в этой фракции [15, 17–18, 29, 34, 40–41, 49]. При этом их преимущественно микробное происхождение в илистой фракции лишь увеличивает их привлекательность для микробного сообщества.

Резкое увеличение содержания в илистой фракции по сравнению с $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$ доли Alk-C (в 2 раза), а также расчетной доли пептидов и липидов (в 1.7 и 2.2 раза соответственно), может быть обусловлено присутствием продуктов жизнедеятельности и распада новосинтезированной микробной биомассы с высоким содержанием Alk фрагментов [19, 28, 35]. Соотношение интенсивностей сигналов при 30 и ~20 м.д. демонстрирует, что в Alk фрагментах ОВ илистой фракции преобладают длинноцепочечные структуры. Некоторые авторы объясняют обогащение илистой фракции длинноцепочечными алкильными структурами сильным взаимодействием между устойчивыми формами ОВ и минералами почвы [24]. Другие авторы предполагают, что само увеличение ассоциации с минералами [30] и одновременная деградация ОВ растительного и микробного происхождения являются результатом селективного расщепления короткоцепочечных алифатических соединений и преимущественного сохранения устойчивых длинноцепочечных биополимеров [38]. Кроме того, ранее с помощью электронной микроскопии показано, что обломки клеток (клеточные стенки и слизь) часто бывают непосредственно связаны с минеральными частицами [22, 27].

Степень разложенности ОВ илистой фракции по сравнению с таковой $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$ увеличивается в 1.5 раза (0.87 против 0.57 соответственно), что свидетельствует о том, что разложение ОВ в почвах следует континууму от свежих и частично разложенных органических материалов в $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$ и $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$ до значительно/полностью переработанных — в илистой

фракции. Степень ароматичности (ARI) ила по сравнению с $ЛФ_{AGR}$ снижается почти в 1.6 раза (0.29 против 0.46 соответственно) на фоне незначительного уменьшения степени гидрофобности (HI) (0.82 против 0.95 соответственно).

Можно утверждать, что ОВ илистой фракции имеет выраженную алифатическую природу с существенным вкладом длинноцепочечных соединений. По сравнению с $ЛФ_{AGR}$, оно более алифатично и менее ароматично и характеризуется более высокой степенью разложения. Это подтверждается резким увеличением доли Alk на фоне снижения доли фенольных и ароматических структур. Доля продуктов микробного происхождения в составе ОВ илистой фракции намного выше таковой $ЛФ_{AGR}$, что подтверждается резким увеличением доли полипептидов и липидов.

Спектры илистой фракции водоустойчивых макроагрегатов агрочерноземах, приуроченных к разным позициям на склоне, очень близки. В качестве различий можно отметить следующее.

В зависимости от локализации на склоне вклад О-Alk фрагментов в ОВ илистой фракции агрочерноземов незначительно увеличивается в ряду: несмытый $\leq$ смытый < намытый. Аналогично $ЛФ_{AGR}$, прирост О-Alk фрагментов в илистой фракции эродированного агрочернозема обусловлен, в основном, спиртовыми группами, т.е. за счет наиболее легкоокисляемых фрагментов, что предполагает его обновление в эрозионной зоне. Увеличение доли О-Alk фрагментов в намытом варианте происходит в основном за счет спиртовых и групп, что предполагает присутствие более свежего ОВ в намытом агрочерноземе относительно эродированного варианта и может быть следствием, как и в случае $ЛФ_{AGR}$, перемешивания ОВ ила, вынесенного с верхних позиций склона с динамически замещенным ОВ *in situ* в аккумулятивной зоне.

Доля Alk фрагментов в ОВ илистой фракции в эродированном агрочерноземе практически не меняется по сравнению с таковой полнопрофильного, и увеличивается (в 1.1 раза) — в намытом варианте.

Вклад ароматических фрагментов ОВ (ΣAr), аналогично $ЛФ_{AGR}$ максимален в эродированном агрочерноземе, и минимален — в намытом варианте. Увеличение ароматических фрагментов в эродированном агрочерноземе может быть следствием выхода на поверхность более глубоких слоев почвы в результате эрозионных процессов и активизации разложения “старого” ОВ, ранее защищенного в макроагрегатах нижележащего слоя почвы до его выхода на поверхность. Однако интенсивность этих процессов, по-видимому, меньше по сравнению с динамическим замещением ОВ на эродирующей позиции склона, о чем свидетельствует сходство химической структуры ОВ илистой фракции в эродированном и полнопрофильном агрочерноземах.

Минимальные наблюдаемые доли карбоксильных и карбонильных групп в эродированном варианте указывают на наименьшую степень окисленности ОВ в эродированном агрочерноземе, что также говорит об эффективности динамического замещения ОВ *in situ* в эрозионной зоне.

Таким образом, химическая структура ОВ илистой фракции макроагрегатов агрочерноземов, приуроченных к разным позициям на склоне, аналогично $ЛФ_{AGR}$ является признаком активно протекающих процессов динамического замещения ОВ на фоне поступления свежего ОВ (культурная растительность), сопровождающихся разложением “старого” ОВ илистой фракции, ранее защищенного в макроагрегатах нижележащего слоя почвы до его выхода на поверхность. Тем не менее, интегральные показатели химической структуры стабильной части ОВ илистой фракции эродированного агрочернозема относительно полнопрофильного варианта указывают на большую интенсивность процессов динамического замещения ОВ по сравнению с его разложением: степень разложенности (DI: 0.82 против 0.87 соответственно) на фоне одинаковых индексов ароматичности (ARI: 0.29) и гидрофобности ОВ (HI: 0.82). Это согласуется с повышенной величиной отношения C/N стабильной части ОВ илистой фракции эродированного агрочернозема относительно таковой полнопрофильного варианта: 11.5 против 10.2.

Все это доказывает факт преобладания в эрозионной зоне новообразованных макроагрегатов.

Интегральные показатели химической структуры ОВ илистой фракции намытого агрочернозема, аналогично таковым $ЛФ_{AGR}$, свидетельствуют в пользу его меньшей разложенности по сравнению с эродированным вариантом: меньшие индексы разложенности, гидрофобности и ароматичности (DI: 0.73 против 0.82, ARI: 0.28 против 0.29 и HI: 0.74 против 0.82 соответственно), что является признаком переноса преимущественно новообразованных макроагрегатов.

ОВ фракции остатка. Анализ легкогидролизуемой части ОВ фракции остатка водоустойчивых макроагрегатов, в отличие от $ЛФ_{AGR}$ и ОВ илистой фракции, на первый взгляд, не позволяет однозначно говорить о его обновлении на эрозионном участке склона относительно приводораздельного участка. В частности, величина выхода С после обработки 10% HF оказалась выше, а величины отношения C/N до обработки 10% HF и гидролизующей части ОВ фракции остатка — ниже относительно таковых полнопрофильного варианта. Скорее всего, это является следствием включения в состав вновь образующихся в эрозионной зоне макроагрегатов фрагментов разрушенных “старых” макроагрегатов слоя почвы, обнажившегося в результате эрозионных процессов.

Повышенные величины выхода массы и С после обработки 10% HF во фракции остаток макроагрегатов намытого агрочернозема относительно эродированного варианта, наряду с пониженными величинами отношения С/N до обработки 10% HF и гидролизуемой части ОВ аналогичной фракции (11.6 против 19.5 соответственно), явно демонстрируют частичную минерализацию его наиболее лабильных компонентов в процессе транспортировки из эрозионной зоны в аккумулятивную.

В ^{13}C -ЯМР-спектре ОВ фракции остаток, по сравнению с таковым илистой фракции, наблюдается снижение вкладов всех основных органических фрагментов, исключая ароматические (увеличиваются в 1.2 раза): Alk (в 1.2 раза), О-Alk (25.4 против 26.0% соответственно), карбоксильных групп (в 1.2 раза). Это указывает на меньшую интенсивность процессов разложения в данной фракции в условиях снижения микробиологической активности по сравнению с илистой, что подтверждается уменьшением доли ОВ микробного происхождения: вклад полипептидов снижается более чем в 1.3 раза (20.8 против 27.3 соответственно). Это согласуется с уменьшением степени разложенности (DI) ОВ фракции остаток по сравнению с таковой илистой фракции: 0.77 против 0.87 соответственно.

Следует отметить, что, несмотря на уменьшение количества Alk-С во фракции остаток по сравнению с таковым в илистой фракции (19.6 против 22.6% соответственно), величина индекса гидрофобности ОВ фракции остаток выше таковой илистой фракции (0.89 против 0.82 соответственно), что отражает качественные различия Alk-С в рассматриваемых фракциях. Если в спектре илистой фракции абсолютно преобладают длинноцепочечные соединения, то в спектре фракции остаток их вклад значительно меньше (интенсивности сигнала при 30 и 20 м.д. сопоставимы).

Таким образом, приведенные характеристики химической структуры свидетельствуют о меньшей степени микробной переработки органического материала во фракции остаток по сравнению с таковой илистой, что подтверждается и меньшей величиной степени разложенности (DI: 0.77 против 0.87 соответственно). Это согласуется с большей величиной отношения С/N стабильной части ОВ фракции остаток по сравнению с таковой илистой фракции (13.1 против 10.2 соответственно). При этом степень ароматичности (ARI) и гидрофобности (HI) ОВ фракции остаток незначительно увеличиваются: 0.34 против 0.29 и 0.89 против 0.82 соответственно.

Спектры фракции остаток в макроагрегатах агрочерноземов, приуроченных к разным позициям на склоне очень близки. В качестве различий можно отметить следующее. В зависимости

от локализации на склоне вклад О-Alk фрагментов ОВ фракции остаток незначительно увеличивается в ряду: несмытый $\leq$ намытый $<$ смытый. Аналогично ОВ илистой фракции прирост О-Alk фрагментов в эродированном агрочерноземе обусловлен, в основном, спиртовыми группами, что предполагает обновление фракции остаток за счет разрушения, преимущественно, новообразованных неустойчивых в УЗ-поле микроагрегатов ($\text{мВСА}_{\text{ма}}$), учитывая, что во фракции остаток локализованы “корки” разрушенных $\text{мВСА}_{\text{ма}}$ [5, 45]. Увеличение доли О-Alk фрагментов в намытом варианте также происходит, в основном, за счет спиртовых и групп, что предполагает присутствие менее разложенного ОВ в намытом агрочерноземе относительно эродированного варианта.

Доля Alk фрагментов в ОВ фракции остаток снижается в ряду: несмытый $>$ смытый $>$ намытый. Это хорошо согласуется с распределением липидов и полипептидов в агрочерноземах разной локализации на склоне. Уменьшение доли Alk фрагментов отражается в величине индекса гидрофобности (HI), который следует той же тенденции: максимальный — в полнопрофильном агрочерноземе, минимальный — в намытом варианте. Это согласуется с распределением вкладов липидов и отражает долю ОВ микробного происхождения в ОВ фракции остаток в макроагрегатах агрочерноземов, приуроченных к разным позициям на склоне.

Вклад ароматических фрагментов ОВ (ΣAr), аналогично ОВ илистой фракции максимален в эродированном агрочерноземе, и минимален — в полнопрофильном варианте. Увеличение вклада ароматических фрагментов может быть следствием разрушения “старых” $\text{мВСА}_{\text{ма}}$, которые были ранее защищены в $\text{ВСА}_{\text{ма}}$ нижележащего слоя почвы до его выхода на поверхность. Интенсивность разрушения $\text{мВСА}_{\text{ма}}$, локализованных в новообразованных макроагрегатах, видимо, чуть больше по сравнению с таковой “старых”, что демонстрирует схожесть химической структуры ОВ фракции остаток в эродированном и полнопрофильном агрочерноземах. Это указывает на высокую эффективность динамического замещения ОВ в эрозионной зоне.

Доля карбоксильных групп практически не меняется в эродированном агрочерноземе относительно таковой полнопрофильного варианта, а карбонильных — снижается почти в 1.4 раза, отражая меньшую степень окисленности и меньшее присутствие продуктов окислительной деполимеризации лигнина, что может быть следствием присутствия большего количества фракции плотностью 1.8–2.0 г/см³. В намытом агрочерноземе отмечено увеличение доли карбоксильных и карбонильных групп, что может быть следствием поступления более “старого” окисленного ОВ в аккумулятивную зону в результате частичной минерализации ОВ

фракции остаток в процессе его транспортировки с эродирующей позиции склона.

Таким образом, химическая структура ОВ фракции остаток макроагрегатов агрочерноземов, приуроченных к разным позициям на склоне, аналогично $ЛФ_{АГР}$ и ОВ илистой фракции, говорит об обновлении фракции остаток в эрозионной зоне относительно приводораздельного участка за счет дезагрегации $МВСА_{ма}$, локализованных, преимущественно в новообразованных макроагрегатах. Это подтверждают интегральные показатели химической структуры ОВ: меньшие степени разложения (DI: 0.65 против 0.77 соответственно) и гидрофобности ОВ (HI: 0.84 против 0.89 соответственно) на фоне практически одинаковых индексов ароматичности (ARI: 0.35 против 0.34 соответственно). Это согласуется с повышенной величиной отношения C/N стабильной части ОВ фракции остаток эродированного агрочернозема относительно таковой в полнопрофильном варианте: 14.9 против 12.2 соответственно.

Интегральные показатели химической структуры фракции остаток макроагрегатов в намытом агрочерноземе практически не меняются относительно таковых эродированного варианта (DI: 0.65, ARI: 0.35 и HI: 0.78 против 0.84 соответственно), что может быть косвенным доказательством транспортировки из эрозионной зоны преимущественно новообразованных макроагрегатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены оригинальные экспериментальные данные по строению и структуре относительно гомогенных компонентов ОВ водоустойчивых макроагрегатов (2–1 мм) типичных агрочерноземов разной локализации на склоне. Дана оценка изменения их химической структуры в денудационно-аккумулятивном ландшафте.

Показано, что подавляющая часть водоустойчивых макроагрегатов в эрозионной зоне — новообразованные за счет динамического замещения ОВ *in situ*, что явно демонстрируют интегральные показатели химической структуры всех пулов ОВ макроагрегатов.

Аналитические данные свидетельствуют в пользу преобладающей транспортировки новообразованных макроагрегатов.

Разрушение макроагрегатов во время транспортной фазы сопровождается минерализацией преимущественно наиболее лабильной части (гидролизуемой) ОВ, а стабильная часть остается мало/неизменной, что согласуется с литературными данными о малой вероятности существенного изменения химического состава ОВ во время транспортировки из зоны эрозии [21].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования проведены в рамках госзадания FGUR-2022-0012 с привлечением оборудования Центра коллективного пользования “Функции и свойства почв и почвенного покрова” Почвенного института им. В.В. Докучаева.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Артемова З.С.* Органо-минеральные профили агрогенно-эрозионно-деградированных типичных черноземов Западной части Центрально-Черноземного района // *Агрохимия*. 2009. № 3. С. 5–12.
2. *Артемова З.С.* Органическое вещество и гранулометрическая система почвы М.: ГЕОС, 2010. 240 с.
3. *Артемова З.С., Травникова Л.С.* Изменение характеристик органического вещества и глинистых минералов серых почв в процессе агропедогенеза // *Почвоведение*. 2006. № 1. С. 96–107.
4. *Артемова З.С., Данченко Н.Н., Кириллова Н.П., Масютенко Н.П., Дубовик Е.В., Кузнецов А.В., Когут Б.М.* Изменение компонентного состава органического вещества макро- и микроагрегатов типичного чернозема под воздействием эрозионных процессов // *Почвоведение*. 2021. № 11. С. 1322–1331. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21110022>
5. *Артемова З.С., Зазовская Э.П., Засухина Е.С., Цомаева Е.В.* Изотопный состав углерода органического вещества водоустойчивых структурных отделностей типичного чернозема в контрастных вариантах землепользования // *Почвоведение*. 2023. № 3. С. 339–352. <https://doi.org/10.31857/S0032180X22601098>
6. *Артемова З.С., Данченко Н.Н., Колягин Ю.Г., Варламов Е.Б., Засухина Е.С., Цомаева Е.В., Когут Б.М.* Химическая структура органического вещества агрочерноземов разных позиций на склоне // *Почвоведение*. 2023. № 6. С. 703–714. <https://doi.org/10.31857/S0032180X22601517>
7. *Данченко Н.Н., Артемова З.С., Колягин Ю.Г., Когут Б.М.* Сравнительный анализ гумусовых веществ и органического вещества физических фракций чернозема типичного // *Почвоведение*. 2022. № 10. С. 1241–1254. <https://doi.org/10.31857/S0032180X22100033>
8. *Ермолаев О.П.* Пояса эрозии в природно-антропогенных ландшафтах речных бассейнов. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1992. 147 с.
9. *Классификация и диагностика почв СССР*. М.: Колос, 1977. 223 с.

10. Когут Б.М., Артемьева З.С., Кириллова Н.П., Яшин М.А., Сошникова Е.И. Компонентный состав органического вещества воздушно-сухих и водостойчивых макроагрегатов 2–1 мм типичного чернозема в условиях контрастного землепользования // Почвоведение. 2019. № 2. С. 161–170. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19020084>
11. Травникова Л.С., Артемьева З.С., Сорокина Н.П. Распределение грануло-денсиметрических фракций в дерново-подзолистых почвах, подверженных плоскостной эрозии // Почвоведение. 2010. № 4. С. 495–504.
12. Хан Д.В. Органо-минеральные соединения и структура почвы. М.: Наука, 1969. 141 с.
13. Цомаева Е.В., Артемьева З.С., Засухина Е.С., Варламов Е.Б. Несиликатное железо минерально-ассоциированного органического вещества агрочерноземов разной локализации на склоне // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2023. Вып. 115. С. 54–86. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2023-115-54-86>
14. Чуков С.Н., Лодыгин Е.Д., Абакумов Е.В. Использование ^{13}C ЯМР-спектроскопии в исследовании органического вещества почв (обзор) // Почвоведение. 2018. № 8. С. 952–964. <https://doi.org/10.1134/S0032180X18080026>
15. Amelung W., Flach K.W., Zech W. Neutral and acidic sugars in particle-size fractions as influenced by climate // Soil Sci. Soc. Am. J. 1999. V. 63. P. 865–873. <http://doi.org/10.2136/sssaj1999.634865x>
16. Artemyeva Z., Danchenko N., Kolyagin Yu., Kirillova N., Kogut B. Chemical structure of soil organic matter and its role in aggregate formation in Haplic Chernozem under the contrasting land use variants // Catena. 2021. V. 204. P. 105403. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105403>
17. Artemyeva Z.S., Danchenko N.N., Zazovskaya E.P. et al. Natural ^{13}C Abundance and Chemical Structure of Organic Matter of Haplic Chernozem under Contrasting Land Uses // Eurasian Soil Sci. 2021. V. 54(6). P. 686–700. <http://doi.org/10.1134/S106422932106003X>
18. Artemyeva Z.S., Danchenko N.N., Kolyagin Yu.G. et al. Chemical Structure of the Organic Matter of Water-Stable Structural Units in Haplic Chernozem under Contrasting Land Uses. P. Solid-State CP-MAS ^{13}C -NMR Spectroscopy // Eurasian Soil Sci. 2022. V. 55(6). P. 734–744. <https://doi.org/10.1134/S1064229322060035>
19. Baldock J.A., Oades J.M., Vassallo A.M., Wilson M.A. Solid-state CP/MAS ^{13}C NMR analysis of bacterial and fungal cultures isolated from a soil incubated with glucose // Aust. J. Soil Res. 1990. V. 28. P. 213–225. <http://dx.doi.org/10.1071/SR9900213>
20. Baldock J.A., Oades J.M., Waters A.G. et al. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy // Biogeochemistry. 1992. V. 16. P. 1–42. <http://doi.org/10.1007/BF02402261>
21. Berhe A.A., Harden J.W., Torn M.S. et al. Persistence of soil organic matter in eroding против depositional landform positions // J. Geophysical Research – Biogeosciences. 2012. V. 117. P. G02019. <https://doi.org/10.1029/2011JG001790>
22. Campbell R., Porter R. Low temperature scanning electron microscopy of microorganisms in soils // Soil Biol. Biochem. 1982. V. 14. P. 241–245. [http://doi.org/10.1016/0038-0717\(82\)90033-5](http://doi.org/10.1016/0038-0717(82)90033-5)
23. Chaplot V., Cooper M. Soil aggregate stability to predict organic carbon outputs from soils // Geoderma. 2015. V. 243–244. P. 205–213. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.12.013>
24. Clemente J.S., Simpson A.J., Simpson M.J. Association of specific organic matter compounds in size fractions of soils under different environmental controls // Org. Geochem. 2011. V. 42. P. 1169–1180. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.08.010>
25. Elliott E.T. Aggregate structure and carbon, nitrogen, and phosphorus in native and cultivated soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1986. V. 50. P. 627–633. <https://doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000030017x>
26. Fernández-Raga M., Palencia C., Keesstra S.D., et al. Splash erosion. P. a review with unanswered questions // Earth-Science Reviews. 2017. V. 171. P. 463–477. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.06.009>
27. Foster R.C. The Plant Root Environment. In CSIRO. An Australian Viewpoint. London: Academic Press, 1983. P. 673–684.
28. Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O., Clarke P. Study of free and occluded particulate organic matter in soils by solid state ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy // Austr. J. Soil Res. 1994. V. 32. P. 285–309. <https://doi.org/10.1071/SR9940285>
29. Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O., Clarke P. Structural and dynamic properties of soil organic matter as reflected by ^{13}C natural abundance, pyrolysis mass spectrometry and solid-state ^{13}C NMR spectroscopy in density fractions of an Oxisol under forest and pasture // Aust. J. Soil Res. 1995a. V. 33. P. 59–76. <https://doi.org/10.1071/SR9950059>
30. Golchin A., Baldock J.A., Oades J.M. A model linking organic matter decomposition, chemistry, and aggregate dynamic // Soil Processes and the Carbon Cycle. Boca Raton, 1998. P. 245–266.
31. Hatcher P.G., Schnitzer M., Dennis L.W., Maciel G.E. Aromaticity of humic substances in soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1981. V. 45. P. 1089–1094. <https://doi.org/10.2136/sssaj1981.03615995004500060016x>
32. Jakab G., Szabó J., Szalai Z., et al. Changes in organic carbon concentration and organic matter compound of erosion-delivered soil aggregates // Environ. Earth Sci. 2016. V. 75. P. 144. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-5052-9>

33. John B., Yamashita T., Ludwig B., Flessa H. Storage of organic carbon in aggregate and density fractions of silty soils under different types of land use // *Geoderma*. 2005. V. 128. P. 63–79.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.12.013>
34. Kiem R., Kögel-Knabner I. Contribution of lignin and polysaccharides to the refractory carbon pool in C-depleted arable soils // *Soil Biol. Biochem.* 2003. V. 35. P. 101–118.
[https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(02\)00242-0](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(02)00242-0)
35. Kölbl A., Kögel-Knabner I. Content and composition of free and occluded particulate organic matter in a differently textured arable Cambisol as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2004. V. 167. P. 45–53.
<https://doi.org/10.1002/jpln.200321185>
36. Le Bissonnais Y. Aggregate stability and assessment of soil crustability and erodibility. P. I. Theory and methodology // *Eur. J. Soil Sci.* 1996. V. 47. P. 425–437.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1996.tb01843.x>
37. Legout C., Leguédou S., Le Bissonnais Y., Malam Issa O. Splash distance and size distributions for various soils // *Geoderma*. 2005. V. 124. P. 279–292.
<http://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.05.006>
38. Lichtfouse E., Chenu C., Baudin F. et al. A novel pathway of soil organic matter formation by selective preservation of resistant straight-chain biopolymers. P. chemical and isotope evidence // *Org. Geochem.* 1998. V. 28. P. 411–415.
[https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00005-9](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00005-9)
39. Oades J.M., Waters A.C. Aggregate Hierarchy in Soils // *Aust. J. Soil Res.* 1991. V. 29. P. 815–828.
<http://doi.org/10.1071/SR9910815>
40. Puget P., Angers D.A., Chenu C. Nature of carbohydrates associated with water-stable aggregates of two cultivated soils // *Soil Biol. Biochem.* 1998. V. 31. P. 55–63.
[https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(98\)00103-5](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(98)00103-5)
41. Rumpel C., Eusterhues K., Kögel-Knabner I. Non-cellulosic neutral sugar contribution to mineral associated organic matter in top- and subsoil horizons of two acid forest soils // *Soil Biol. Biochem.* 2010. V. 42. P. 379–382.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.11.004>
42. Schmidt M.W.I., Torn M.S., Abiven S., Dittmar T., Guggenberger G., Janssens I.A., Kleber M., Kögel-Knabner I., Lehmann J. et al. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property // *Nature*. 2011. V. 478. P. 49–56.
<https://doi.org/10.1038/nature10386>
43. Six J., Paustian K., Elliott E.T., Combrink C. Soil structure and soil organic matter. P. I. Distribution of aggregate size classes and aggregate associated carbon // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2000. V. 64. P. 681–689.
<https://doi.org/10.2136/sssaj2000.642681x>
44. Six J., Conant R.T., Paul E.A., Paustian K. Stabilization mechanisms of soil organic matter. P. implications for C-saturation of soils // *Plant Soil*. 2002. V. 241. P. 155–176.
<https://doi.org/10.1023/A.2001.1016125726789>
45. Six J., Bossuyt H., DeGryze S., Denef K. A history of research on the link between (micro)aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics // *Soil Tillage Res.* 2004. V. 79. P. 7–31.
<https://doi.org/10.1016/j.still.2004.03.008>
46. Tisdall J.M., Oades J.M. Organic Matter and Water-Stable Aggregates in Soils // *J. Soil Sci.* 1982. V. 33. P. 141–163.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1982.tb01755.x>
47. Vaezi A.R., Ahmadi M., Cerdà A. Contribution of rain-drop impact to the change of soil physical properties and water erosion under semi-arid rainfalls // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 583. P. 382–392.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.078>
48. Wattel-Koekoek E.J.W., van Genuchten P.P.L., Buurman P. et al. Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kolinitic and smectitic soil // *Geoderma*. 2001. V. 99. P. 27–49.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(00\)00062-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(00)00062-8)
49. World Reference Base for Soil Resources. International Soil Classification System for Naming Soils and Creating Legends for Soil Maps, 4th ed., International Union of Soil Sciences (IUSS), Vienna, 2022. 236 p.
50. Xu S., Silveira M.L., Ngatia L.W., Normand A.E., Soltenberger L.E., Reddy K.R. Carbon and nitrogen pools in aggregate size fractions as affected by sieving method and land use intensification // *Geoderma*. 2017. V. 305. P. 70–79.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.05.044>
51. Young I.M., Crawford J.W., Nunan N., Otten W., Spiers A. Chapter 4 Microbial Distribution in Soils // *Phys. Scaling. Adv. Agron.* 2009. V. 100. P. 81–121.
[https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)00604-4](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)00604-4)

Chemical Structure of Organic Matter of Water-stable Macroaggregates of Agrochernozeams of Different Positions on the Slope

Z. S. Artemyeva^{1,*}, Yu. G. Kolyagin², E. S. Zasukhina³,
E. V. Tsomaeva¹, N. V. Yaroslavl'tseva¹, and B. M. Kogut¹

¹*Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

³*Federal Research Center "Computer Science and Control" of the RAS, Moscow, 119333 Russia*

*e-mail: artemyevazs@mail.ru

The chemical structure of pools of organic matter (OM) in the 2–1 mm water-stable macroaggregates, isolated from air-dry aggregates of the same size in arable horizons of non-eroded, eroded and deposited agrochernozeams has been studied by solid-state ¹³C-NMR spectroscopy. An assessment is made of the alteration of their chemical structure in the denudative-accumulative landscape. It was revealed that the overwhelming majority of water-stable macroaggregates in the erosion zone are newly formed due to the dynamic replacement of OM *in situ*, which is clearly evidenced by the integral indicators of the chemical structure of all pools of OM macroaggregates. Analytical data indicate the predominant transport of newly formed macroaggregates. The destruction of macroaggregates during the transport phase is accompanied by the release of previously physically protected aggregated OM, which undergoes partial mineralization (predominantly its most labile part – hydrolyzable), and its stable part remains little/non-changed. Mineral-associated OM (Clay and Residue) changes little, maintaining relative freshness, which may be indirect evidence of the transportation of predominantly newly formed macroaggregates from the erosion zone. The greater degree of freshness of free OM of macroaggregates in deposited agrochernozeam is due to the predominance in of fresh remains of cultivated vegetation of the accumulative zone, together with those transported from the erosion zone.

Keywords: erosion, water-stable aggregates, chemical structure of organic matter, CP-MAS ¹³C-NMR spectroscopy

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВ ПО МЕТОДИКЕ Н.А. КАЧИНСКОГО

© 2024 г. Е. В. Ванчикова^а, Е. М. Лаптева^а, Н. А. Васильева^а,
Б. М. Кондратёнок^а, Е. В. Шамрикова^{а, *}

^аИнститут биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 Россия

*e-mail: shamrik@ib.komisc.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023 г.

После доработки 19.02.2024 г.

Принята к публикации 20.02.2024 г.

На основе значительного объема образцов почв различного генезиса, представленных на территории Республики Коми, выполнено исследование их гранулометрического состава (ГС) в соответствии с прописью методики Качинского (МК). Рассмотрены расчетные, процедурные, случайные и систематические факторы, влияющие на прецизионность и правильность результатов измерений, выполняемых в соответствии с прописью МК. Оценено влияние пробоподготовки (степени измельчения образцов почв) и процедур измерения массовой доли элементарных частиц почвы (ЭЧП) на качество результатов исследования ГС почв. Показана нестабильность измерения массовой доли фракций тонкого песка (0.05–0.25 мм) и крупной пыли (0.01–0.05 мм) при использовании прописи МК. Отмечена зависимость неопределенности результатов измерений, обусловленной случайными факторами, от массовой доли ЭЧП, входящих в состав гранулометрических фракций, — чем меньше массовая доля ЭЧП в составе фракций, тем выше неопределенность результатов измерений. Разработана модификация методики Качинского, позволяющая повысить качество результатов оценки ГС почвы. Она включает: (1) отделение частиц тонкого песка с использованием сита с диаметром ячеек 0.05 мм (вместо расчета данной фракции по разности согласно прописи МК); (2) использование аналитических весов первого класса точности для измерения массовой доли частиц пыли и ила; (3) контроль процесса исследования ГС на основе суммирования измеренных значений массовой доли ЭЧП шести фракций и кислото-растворимых соединений (потери от обработки HCl). Норматив оперативного контроля массовой доли суммы ЭЧП после разделения их на фракции — $(100 \pm 5)\%$. Проведено метрологическое исследование методики Качинского и ее модификации. Предложенная модификация методики Качинского позволила уменьшить неопределенность результатов измерений массовой доли ЭЧП мелких фракций ($\omega_n < 10\%$) и сместить нижний предел измерений до 1%.

Ключевые слова: качество результатов измерений, модификация метода Качинского, прецизионность, правильность результатов

DOI: 10.31857/S0032180X24070062, **EDN:** XUTGIG

ВВЕДЕНИЕ

Гранулометрический состав (ГС) — одна из базовых генетических характеристик почв. Исследование ГС почв необходимо для решения как фундаментальных задач почвоведения (изучение физических и химических свойств, процессов и режимов почв), так и многих практических вопросов [22, 26–28]. В частности, детальные сведения

о ГС почв необходимы при планировании и обосновании систем мелиорации, размещения севооборотов, способов обработки почв, выбора норм и доз внесения удобрений, при проведении практически любых видов мониторинга почвенного покрова [3, 21].

Несмотря на наличие большого разнообразия методов, различающихся как в приемах подготовки почв к исследованиям, так и в технике измерений

относительного содержания элементарных частиц почвы (ЭЧП) разного диаметра [1, 4, 5, 11, 29, 39], до настоящего времени ведущей в исследовании ГС почв в Российской Федерации (РФ) и многих государствах постсоветского пространства остается методика, разработанная Н.А. Качинским (методика Качинского — МК) [7, 9, 23, 34, 37]. В авторской прописи МК внедрена в практику отечественного почвоведения в конце пятидесятих годов прошлого столетия [25]. Она не требует сложного оборудования, характеризуется простотой исполнения и возможностью организации исследований на базе практически любой лаборатории. Почвоведы РФ, а также стран ближнего зарубежья и ряда европейских государств в своих исследованиях опираются на теоретические и практические выводы, сформулированные на основе анализа результатов исследований ГС почвы, полученных методом Качинского [32]. В последние годы активно внедряются в практику почвоведения новые приборные методы оценки ГС почв, в частности, лазерная дифрактометрия [39–42].

Согласно МК, совокупность близких по размерам частиц почвы называют фракцией. Исследование ГС почвы — это оценка массовой доли (ω_n , %) ЭЧП, входящих в состав соответствующих фракций (рис. 1). Совокупность ЭЧП, имеющих диаметр более 0.01 мм, образует фракцию физического песка (ФП), менее 0.01 мм — фракцию физической глины (ФГ). Соотношение фракций ФП и ФГ — основа классификации почв и почвообразующих пород по гранулометрическому составу [19]. К важнейшей задаче измерений показателей почвы, закрепленной в руководящих документах Глобального почвенного партнерства, созданного в 2012 г. при Продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН (ФАО¹), относится обеспечение качества результатов измерений [36]. В РФ при исследовании компонентного состава почв предусмотрена оценка характеристик погрешности результатов измерений и/или неопределенности. К первым относятся прецизионность (степень близости, precision), правильность (trueness) и точность (assurasy) [4, 5, 9, 15–17, 33, 35], ко вторым — стандартная неопределенность типа А, а также расширенная неопределенность типа В и АВ [12].

В нормативных документах, регламентирующих проведение исследований ГС почвы по данной методике, отсутствуют показатели качества измерения ω_n различных фракций [11, 27]. Это может ставить под сомнение значимость выводов об изменении ГС почв во времени и пространстве.

По мнению [21], выполнение процедур в соответствии с МК дает субъективные и объективные погрешности, которые могут повторяться при

проведении измерений. К ним относятся: неравномерность усреднения суспензии почвы и водного раствора по объему, зависящая от длительности перемешивания и соотношения между плотностью твердой фазы почвы и вязкостью жидкости; изменение температуры окружающей среды при проведении исследований; образование псевдофракций. Причиной снижения точности получаемых результатов является и высокое содержание ЭЧП, их броуновское движение в суспензиях, а также отклонение реальных размеров частиц от принятых при расчете скорости их падения в суспензиях на основе закона Стокса [37]. Более крупные по размерам частицы, обладающие меньшей плотностью или являющиеся резко анизометричными, оседают в жидкости с меньшей скоростью, нежели частицы правильной формы, меньшего диаметра и большей удельной массы. Таким образом, при исследовании ГС почвы методом седиментации добиться четкого разделения ЭЧП по их размеру — непростая задача. В случае несоответствия времени, уровня и длительности отбора порции суспензии пипеткой, самые крупные и/или мелкие частицы почвы могут оказаться в не соответствующих им фракциях [20, 21].

Определенное неудобство вызывает отсутствие унификации пробоподготовки проб почв, используемых для проведения исследований физико-химических показателей и ГС [8]. В первом случае (при подготовке проб к физико-химическим исследованиям) воздушно-сухую почву после удаления крупных включений (неразложившиеся корни, растительные остатки, камни, гравий, при необходимости — новообразования) размалывают на шаровой мельнице или перетирают в ступке, просеивают через сито. Оставшиеся на сите частицы дробят повторно до полного прохождения всей массы пробы почвы через сито [18]. Во втором случае (при исследовании ГС почвы) необходим особый подход к пробоподготовке, направленный на сохранение целостности ЭЧП, — недопустимо искусственное уменьшение размера ее элементарных частиц. Крупные агрегаты почвы (комки) предусмотрено измельчать до более мелких фрагментов только в состоянии естественной полевой влажности. После высушивания проб почвы до воздушно-сухого состояния ЭЧП должны оставаться неизменными. В связи с этим пробы почв нельзя растирать с применением сильного давления, которое может привести к разрушению и дроблению первичных минералов [2].

В зависимости от методических рекомендаций [2, 6, 43], исследователи выполняют измельчение воздушно-сухой почвы и ее просеивание как с использованием сита с диаметром ячеек 1 мм, так и 2 мм. Это требует оценки влияния степени

¹ ФАО (FAO — Food and Agriculture Organization of the United Nations) [<https://www.fao.org/global-soil-partnership/glosolan/analiz-pochvy/obespechenie-kachestva-ok-kontrol-kachestva-kk/ru/>].

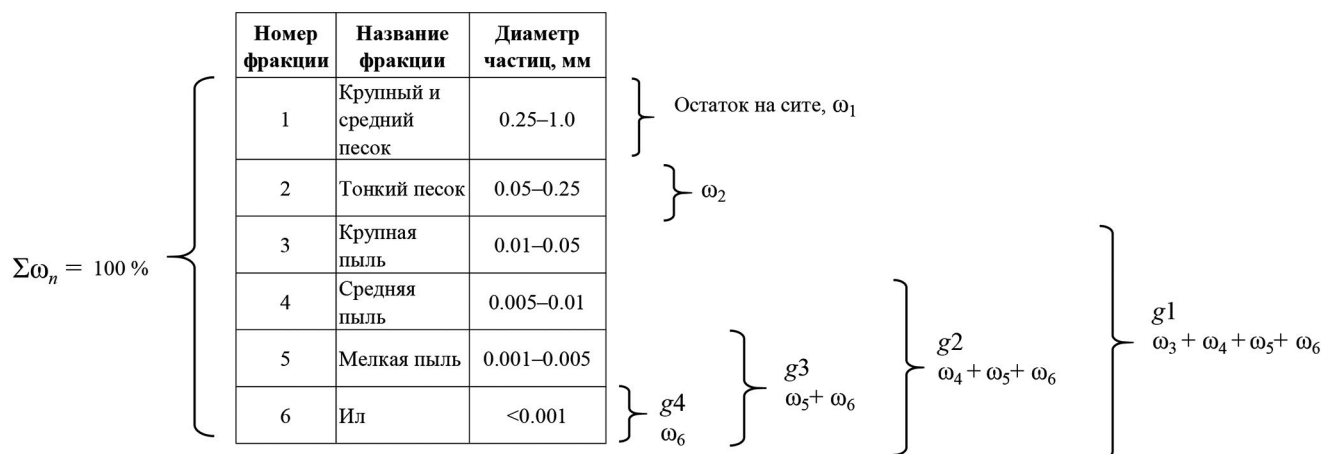


Рис. 1. Схема фракционирования согласно методике Качинского: g — номер аликвотной части суспензии почвы; ω_1 – ω_6 — массовая доля отдельных гранулометрических фракций.

измельчения воздушно-сухой представительной пробы почвы на результаты измерения ГС.

Цель работы — выявить факторы, влияющие на качество результатов исследования ГС почв, полученных по методике Качинского, и предложить способы их устранения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследование ГС почв выполняли в соответствии с прописью методики Качинского [2, 6] и ее модификации (ММК), разработанной и предложенной ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН [24]. В качестве объектов исследований использовали 70 проб, отобранных из минеральных горизонтов почв Республики Коми (РК) различного генезиса, — подзолистых, торфяно-подзолисто-глеевых, дерново-подзолистых, агродерново-подзолистых, криометаморфических, глееземов, аллювиальных и пр. Все почвы сформированы на бескарбонатных почвообразующих породах разного ГС. Наиболее представительна выборка с пробами почв, относящихся по ГС к категориям песок связанный, а также легкий и средний суглинки (табл. 1).

Методика Качинского. Согласно прописи МК [2, 6], исследование ГС почв осуществляли в два этапа. На первом этапе проводили дезагрегацию проб почв (разделение агрегатов на ЭЧП), обрабатывая навески раствором НСІ с последующим кипячением в присутствии NaOH. На втором этапе из полученных суспензий выделяли шесть фракций мелкозема, высушивали их при температуре $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$, рассчитывали массовую долю отдельных фракций в сухой почве (с.п.). Долю крупнозема при расчетах не учитывали.

Фракцию 1 отделяли с помощью сита (диаметр ячеек 0.25 мм). Массовую долю ЭЧП, образующих фракцию 1 (ω_1), рассчитывали по формуле:

$$\omega_1 = \frac{(m_{1\text{мт}} - m_{1\text{т}})100}{m_{\text{п}}}, \quad (1)$$

где ω_1 — массовая доля ЭЧП фракции 1 (с.п.), %; $m_{1\text{мт}}$ — масса тары с частицами почвы (с.п.), не прошедшими через сито $d = 0.25$ мм, г; $m_{1\text{т}}$ — масса тары (высушена при $T = 105^\circ\text{C}$), г; $m_{\text{п}}$ — масса почвы (с.п.), г.

Содержание ЭЧП фракций 3–6 оценивали методом седиментации с помощью стационарной установки (Пипеточный аппарат 08.16 SA, USA—Netherlands, Eijkelkamp), расположенной в лабораторном помещении с постоянной, поддерживаемой в течение рабочего времени температурой. Для оценки ω_n фракций смесь твердых частиц почвы и водного раствора гидроксида натрия, оставшуюся после отделения фракции 1, переносили в цилиндры, доводили объем дистиллированной водой до 1000 см³. Через определенные промежутки времени перемешивали смесь до получения однородного состояния, последовательно отбирали четыре аликвотные части суспензии (по 20 см³) на заданной глубине, переносили в тарированные фарфоровые чашки, жидкую фазу выпаривали, твердую — высушивали и взвешивали [2, 6, 29]. Таким образом, первая аликвотная часть содержит ЭЧП фракций 3–6 ($d < 0.05$ мм), вторая — 4–6 ($d < 0.01$ мм), третья — 5 и 6 ($d < 0.005$ мм), четвертая — фракции 6 ($d < 0.001$ мм).

Массовую долю суммы ЭЧП фракций, которые оказались в аликвотной части суспензии, отобранной пипеткой, рассчитывали по формуле:

$$\omega_g = \frac{(m_{g\text{ач}} - m_{g\text{ч}})V100}{V_{\text{га}}m_{\text{п}}}, \quad (2)$$

где g — номер аликвотной части суспензии, от $g = 1$ до $g = 4$; ω_g — массовая доля ЭЧП (с.п.), %:

Таблица 1. Перечень проб почв, использованных для проведения исследований гранулометрического состава в соответствии с прописью методики Качинского (МК) и ее модификации (ММК)

Номер по порядку	Класс гранулометрического состава	Массовая доля фракции физической глины ¹ , %	Число проб почв	
			МК	ММК
1	Песок рыхлый (Пр)	0–5	4	— ²
2	Песок связанный (Пс)	5–10	9	1
3	Супесь (СП)	10–20	6	5
4	Суглинок легкий (Сл)	20–30	10	5
5	Суглинок средний (Ср)	30–40	9	5
6	Суглинок тяжелый (Ст)	40–50	5	3
7	Глина легкая (Гл)	50–65	3	—
8	Глина средняя (Гс)	65–80	2	3
9	Глина тяжелая (Гт)	>80	—	—
	Всего:		48	22

¹Приведены диапазоны, рекомендуемые для характеристики ГС почв подзолистого типа почвообразования [19].

²Знаком “—” отмечено отсутствие почв для проведенных исследований данным методом.

$g = 1$ — фракций 3–6 (ω_{3-6}); $g = 2$ — фракций 4–6 (ω_{4-6}); $g = 3$ — фракций 5, 6 ($\omega_{5,6}$); $g = 4$ — фракции 6 (ω_6); $m_{\text{гач}}$ — масса чашки с почвой (с.п), находившейся в g -й аликвотной части суспензии, г; $m_{\text{гч}}$ — масса чашки (высушена при $T = 105^\circ\text{C}$), используемой для g -й аликвотной части суспензии, г; V — исходный объем суспензии в цилиндре, см^3 ; $V_{\text{га}}$ — g -я аликвотная часть суспензии, см^3 ; $m_{\text{п}}$ — масса сухой почвы, г.

Массовую долю ЭЧП, входящих в состав фракций 3, 4, 5, рассчитывали по формулам (3)–(5):

$$\omega_3 = \omega_{3-6} - \omega_{4-6}, \quad (3)$$

$$\omega_4 = \omega_{4-6} - \omega_{5,6}, \quad (4)$$

$$\omega_5 = \omega_{5,6} - \omega_6. \quad (5)$$

При высушивании каждой аликвотной части суспензии в твердой фазе кроме частиц почвы присутствует NaOH, добавленный в качестве диспергатора. В связи с тем, что объем отбираемых порций суспензии одинаков, при расчете ω_n фракций 3–5 (формулы (3)–(5)) массовая доля NaOH при вычитании обнуляется. В четвертой порции суспензии ее необходимо учитывать [2, 19] (формула (6)):

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})M(\text{NaOH})100}{1000 m_{\text{п}}}, \quad (6)$$

где $M(\text{NaOH})$ — молярная масса гидроксида натрия, $M(\text{NaOH}) = 40$ г/моль, $c(\text{NaOH})$ — молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм³;

$V(\text{NaOH})$ — объем раствора гидроксида натрия, добавленный к смеси почвы и водного раствора, см^3 .

В связи с тем, что масса NaOH в суспензии составляет не более 2% от навески почвы и при этом частично расходуется на нейтрализацию раствора (рН раствора меньше, чем должен быть при добавлении $V(\text{NaOH})$), при исследовании илстой фракции мы пренебрегали посторонними примесями. Расчет массовой доли фракции 6 проводили по формуле (2).

Массовую долю ЭЧП фракции 2 экспериментально не определяли, а рассчитывали, в соответствии с прописью МК, по остаточному принципу:

$$\omega_2 = 100 - \omega_1 - \omega_{3-6} - \omega_{\text{кс}}, \quad (7)$$

где $\omega_{\text{кс}}$ — массовая доля соединений, перешедших в раствор при обработке почвы раствором хлороводородной кислоты, в расчете на с.п. (потери при обработке HCl), %.

Все процедуры взвешивания проводили на аналитических весах второго класса точности ($S = 0.0015$ г)². Согласно [6], при исследовании ГС допустимо производить отбор навесок почвы на аналитических весах с точностью до 0.001 г. Это позволяет округлять полученные результаты до первого десятичного разряда, что, как правило, достаточно при массовых исследованиях почв.

Для оценки метрологических характеристик измерений ω_n фракций, значения полученного массива данных проверяли на отсутствие промахов

² S — абсолютное стандартное отклонение массы вещества, измеренное с помощью весов.

по критерию Граббса, независимость от времени исследований и соответствие нормальному распределению согласно [13, 14, 30, 31]. При числе результатов измерений менее 15 их принадлежность к нормальному распределению не проверяют. Однако при этом вычисление метрологических характеристик результатов измерений допускается только в том случае, если заранее известно, что результаты измерений принадлежат нормальному распределению. Статистическую обработку данных выполняли в соответствии с алгоритмом, изложенным в руководствах [12, 30].

Для представительных (число элементов более 16) выборок измерений массовой доли ЭЧП в каждой из шести фракций рассчитали следующие характеристики:

1) расширенная неопределенность измерений типа А (U_A), обусловленная случайными факторами:

$$U_A = 2S(\omega), \quad (8)$$

где $S(\omega)$ – стандартное отклонение (среднеквадратичное отклонение, среднеквадратическое отклонение, выборочное стандартное отклонение).

В программе “Статистика” используют термин: Std Dev (стандартное отклонение), Microsoft Excel – СТАНДОТКЛОН В (выборочное стандартное отклонение);

2) расширенная неопределенность типа В (U_B), связанная с использованием средств измерений (систематические факторы). Ее значения рассчитывали по метрологическим характеристикам, указанным в документах приборов и мерной посуды. Абсолютное значение $U_{B \text{ абс}}$ при использовании нескольких средств измерений находили по формуле³:

$$U_{B \text{ абс}}(Y)^2 = \sum_{i=1}^I \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i} U_{B \text{ абс}}(x_i) \right)^2, \quad (9)$$

где Y – конечный результат измерений; x_i – i -я физическая величина, входящая в формулу расчета Y .

Относительную неопределенность $U_{B \text{ отн}}$ массовой доли крупного и среднего песка в сухой почве, обусловленную, согласно формуле (1), только средствами измерений (весы), рассчитывали по формуле:

$$U_{B \text{ отн}}(\omega_1) = \sqrt{\left(\frac{U_{B \text{ абс}}^2(m_{1mT}) + U_{B \text{ абс}}^2(m_{1T})}{(m_{1mT} - m_{1T})^2} \right) 100^2 + U_{B \text{ отн}}^2(m_{\Pi})}. \quad (10)$$

При исследовании ЭЧП фракций 3–6 методом седиментации кроме весов используют мерную посуду: цилиндр и пипетку. Относительная неопределенность вместимости цилиндра $U_{B \text{ отн}} = \pm 1.0\%$, пипетки $U_{B \text{ отн}} = \pm 0.25\%$. Согласно формуле (2),

относительную неопределенность суммы массовых долей ЭЧП фракций, оказавшихся в аликвотных частях суспензии, отбираемых пипеткой, рассчитывали по формуле:

$$U_{B \text{ отн}}(\omega_g) = \sqrt{\left(\frac{U_{B \text{ абс}}^2(m_{gач}) + U_{B \text{ абс}}^2(m_{gч})}{(m_{gач} - m_{gч})^2} \right) 100^2 + U_{B \text{ отн}}^2(V) + U_{B \text{ отн}}^2(V_{ga}) + U_{B \text{ отн}}^2(m_{\Pi})}, \quad (11)$$

где g – номер аликвотной части суспензии: $g = 1$ содержит ЭЧП фракций 3–6; $g = 2$ – фракций 4–6; $g = 3$ – фракций 5 и 6; $g = 4$ – фракции 6.

Относительную неопределенность $U_{B \text{ отн}}$ массовой доли ЭЧП фракций 3, 4 и 5 рассчитывали по формуле:

$$U_{B \text{ отн}}(\omega_n) = \frac{\sqrt{(\omega_g U_{B \text{ отн}}(\omega_g))^2 + (\omega_{g+1} U_{B \text{ отн}}(\omega_{g+1}))^2}}{\omega_n}, \quad (12)$$

где n – номер фракции; g – номер аликвотной части суспензии; для $\omega_3 - n = 3, g = 1$; $\omega_4 - n = 4, g = 2$; $\omega_5 - n = 5, g = 3$.

Относительную неопределенность $U_{B \text{ отн}}$ массовой доли ЭЧП фракции 2 (ω_2) находили по формуле:

$$U_{B \text{ отн}}(\omega_2) = \frac{\sqrt{(\omega_1 U_{B \text{ отн}}(\omega_1))^2 + \sum_{n=3}^6 (\omega_n U_{B \text{ отн}}(\omega_n))^2}}{\omega_6}, \quad (13)$$

³ В формулах (9–13): $U_{B \text{ абс}}$ – абсолютная неопределенность физической величины, указанной в скобках, единицы физической величины; $U_{B \text{ отн}}$ – относительная неопределенность физической величины, %; обозначения физических величин соответствуют формулам (1–7).

3) расширенная неопределенность типа АВ (U_{AB}) определяется влиянием случайных и систематических факторов:

$$U_{AB} = 2\sqrt{\frac{U_A^2}{4} + \frac{U_B^2}{3}}, \quad (14)$$

4) для дополнительной оценки показателей прецизионности рассчитывали расширенную неопределенность результатов измерений типа А (U_A) по результатам контроля внутрилабораторной воспроизводимости для 39 образцов почв при проведении исследований методом МК, и 16 образцов почв – методом ММК. С этой целью исследовали почвы дважды в условиях воспроизводимости. Первичный (ω_{n1}) и повторный (ω_{n2}) результаты измерения получали в разное время, при разных температурах окружающей среды. Абсолютное расхождение двух измерений обусловлено случайными факторами и характеризуется абсолютной расширенной неопределенностью типа А каждого результата (U_{An1} и U_{An2}):

$$|\omega_{n1} - \omega_{n2}| = \sqrt{U_{An1}^2 + U_{An2}^2} = \sqrt{2}U_{An}, \quad (15)$$

Как правило, оба измерения попадают в один диапазон с одинаковой абсолютной погрешностью. Следовательно, $U_{An1} = U_{An2}$, и можно оценить U_{An} , преобразуя формулу 15 относительно искомой характеристики (U_{An}). Достаточно редко, при пограничном значении исследуемого показателя, два результата измерений в пробе почвы оказывались в диапазонах с разными погрешностями. В этом случае считали, что измерения получены с одинаковой неопределенностью U_{An} , максимальной из двух.

Методика Качинского в модификации ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. С целью повышения точности результатов исследования ГС предложены некоторые изменения в процедуре МК. Их обоснование, схема проведения анализа и метрологические характеристики приведены в разделе ниже.

МЕТОДИКА КАЧИНСКОГО

За период с 2015 по 2023 гг. накоплен значительный массив результатов исследования ГС почв, выполненных в соответствии с прописью МК. Анализ полученных данных позволил выявить факторы, оказывающие влияние на качество результатов измерений.

Влияние пробоподготовки на результат измерения ГС. Известно, что при подготовке почвы к исследованиям проводят измельчение воздушно-сухой представительной порции пробы почвы и ее просеивание через сито с диаметром ячеек 1 или 2 мм. Влияние пробоподготовки (степени измельчения мелкозема) изучали на примере семи проб почв

(табл. 2): П7 – песок связанный; П2, П6 – супесь; П1, П5 – легкий суглинок; П4, П3 – средний суглинок. Воздушно-сухую пробу почвы (масса 2 кг) делили методом квартования на две части. Одну часть просеивали через сито с диаметром ячеек $d = 1$ мм, другую – через сито с диаметром ячеек $d = 2$ мм. Комки, не проходящие через соответствующие сита, осторожно разрушали пестиком с резиновым наконечником в фарфоровой ступке, не растирая, и просеивали до полного прохождения всех частиц почвы через сито с ячейками соответствующего диаметра.

В зависимости от ГС почвы наблюдали либо занижение, либо завышение результатов измерений ω_n отдельных фракций при отсеивании частиц крупнозема с помощью сита $d = 1$ мм по сравнению с ситом $d = 2$ мм. Однако относительное значение неопределенности среднего измеренного значения массовой доли ЭЧП соответствующих фракций незначимо для $p \leq 0.05$, за исключением фракций 1 и 2, полученных при исследовании почвы П6 (рис. 2). Проблемы исследований данных фракций обсуждены ниже.

При расчете суммарного содержания частиц ФГ и ФП практически для всех проанализированных проб (за исключением пробы П7 – песок связанный) отмечено некоторое возрастание фракций ФП и уменьшение – ФГ при использовании для пробоподготовки сит с диаметром ячеек 1 мм, по сравнению с пробами, подготовленными с использованием сита с $d = 2$ мм (рис. 3). В том случае, когда значения содержания ФГ и ФП в почве попадают на границу классов, это может оказать влияние на отнесение почвы к тому или иному классу ГС. Например, для пробы почвы П3 пробоподготовка с использованием сит с диаметром ячеек 1 и 2 мм обусловила различие по ГС на одну градацию. При использовании сита 1 мм почва по данным ГС отнесена к суглинкам средним, сита 2 мм – суглинкам тяжелым. В остальных случаях, вне зависимости от пробоподготовки, почвы попадали в одну градацию по классам ГС.

Все дальнейшие исследования ГС в соответствии с прописью МК проведены с почвами, в которых отделение мелкозема от более крупных частиц осуществлено с использованием сита с диаметром ячеек 1 мм.

Влияние процедур измерений массовой доли ЭЧП отдельных фракций на качество результатов исследований ГС почвы. Для оценки метрологических характеристик результатов измерений ω_n фракций, полученных в соответствии с МК, использовали результаты многократных (не менее 35) исследований ГС двух проб почв (П8 – песок связанный; П9 – легкий суглинок) (табл. 3), выполненных в разные годы и в разные периоды времени.

Таблица 2. Результаты оценки влияния степени измельчения образцов почв при проведении пробоподготовки на гранулометрический состав

Перечень проб почв	Диаметр сита, мм	Диаметр, мм								Класс ¹ по ГОСТ
		частиц почвы фракций 1–6						суммы частиц		
		1–0.25	0.25–0.05	0.05–0.01	0.01–0.005	0.005–0.001	<0.001	≥0.01	<0.01	
		массовая доля частиц почвы, %								
П7	2	48.4 ± 5.0 ²	42.6 ± 4.8	3.0 ± 1.1	0	2.34 ± 0.88	3.7 ± 1.4	93.93 ± 7.0	6.1 ± 1.6	Пс
	1	52.1 ± 5.1	39.8 ± 4.7	1.67 ± 0.65	0	1.67 ± 0.65	4.7 ± 1.7	93.62 ± 6.9	6.4 ± 1.8	Пс
П2	2	1.55 ± 0.61	19.4 ± 3.8	61.3 ± 5.3	6.0 ± 1.7	2.51 ± 0.94	9.2 ± 2.4	82.3 ± 6.6	17.7 ± 3.1	Сп
	1	0.98 ± 0.41	21.3 ± 4.0	62.3 ± 5.4	5.5 ± 1.6	3.5 ± 1.3	6.4 ± 1.8	84.5 ± 6.7	15.5 ± 2.7	Сп
П6	2	16.1 ± 3.3	57.5 ± 5.2	12.1 ± 2.8	4.0 ± 1.5	1.68 ± 0.65	8.7 ± 2.3	85.6 ± 6.8	14.4 ± 2.8	Сп
	1	26.0 ± 6.1	48.2 ± 4.9	12.8 ± 2.9	3.0 ± 1.1	3.0 ± 1.1	6.9 ± 1.9	87.1 ± 8.4	12.9 ± 2.5	Сп
П1	2	2.02 ± 0.77	12.5 ± 2.8	57.6 ± 5.2	8.1 ± 2.2	4.6 ± 1.6	15.2 ± 3.2	72.2 ± 6.0	27.8 ± 4.2	Сл
	1	1.63 ± 0.64	16.3 ± 3.3	57.2 ± 5.2	5.1 ± 1.5	6.6 ± 1.8	13.2 ± 2.9	75.1 ± 6.2	24.9 ± 3.8	Сл
П5	2	28.4 ± 4.4	25.9 ± 4.3	21.7 ± 4.1	4.5 ± 1.6	10.1 ± 2.5	9.4 ± 2.5	75.9 ± 7.3	24.1 ± 3.9	Сл
	1	26.1 ± 4.3	29.1 ± 4.4	21.2 ± 4.0	6.1 ± 1.7	6.6 ± 1.8	11.2 ± 2.7	76.2 ± 7.3	23.8 ± 3.7	Сл
П4	2	0.40 ± 0.24	16.9 ± 3.4	45.1 ± 4.9	4.6 ± 1.7	4.6 ± 1.7	28.4 ± 4.4	62.4 ± 5.9	37.6 ± 4.9	Сс
	1	0.42 ± 0.25	18.2 ± 3.6	48.2 ± 4.9	1.5 ± 0.6	7.1 ± 2.0	24.5 ± 4.4	66.9 ± 6.1	33.1 ± 4.9	Сс
П3	2	0.91 ± 0.38	9.9 ± 2.6	47.2 ± 4.9	5.6 ± 1.6	4.6 ± 1.7	31.8 ± 4.5	58.1 ± 5.6	41.9 ± 5.0	Ст
	1	0.78 ± 0.34	15.7 ± 3.3	43.8 ± 4.8	3.6 ± 1.3	6.6 ± 1.9	29.5 ± 4.4	60.3 ± 5.8	39.7 ± 4.9	Сс

¹ Здесь и далее: в соответствии с табл. 1.

² Среднее арифметическое ± абсолютная расширенная неопределенность U_{AB} ($P = 0.95$; количество измерений для каждого образца и каждого варианта $n = 12$).

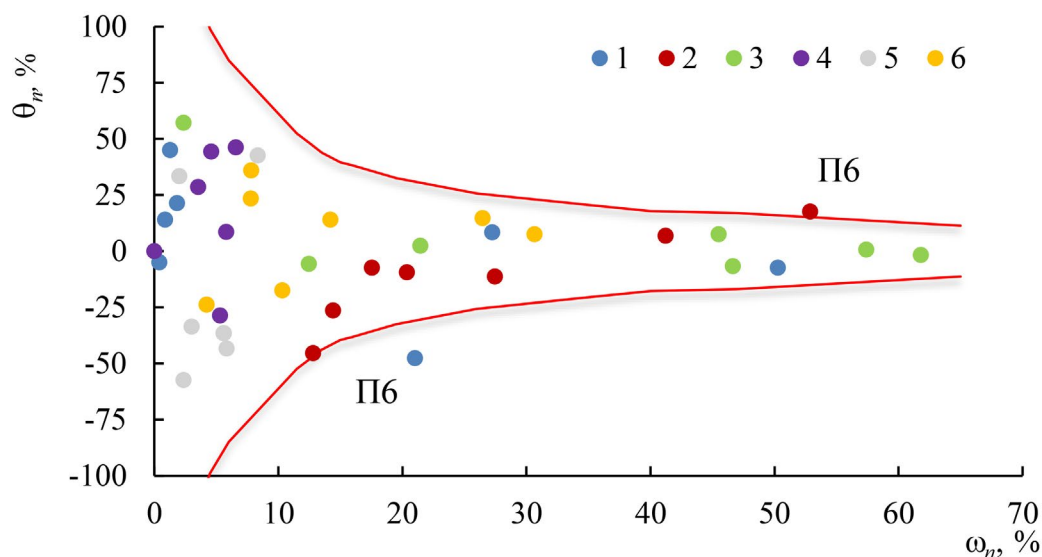


Рис. 2. Относительное расхождение (θ_n) массовой доли ЭЧП фракций 1–6 (ω_n), полученных с использованием сита с диаметром ячеек 1 и 2 мм ($\theta_n = (\omega_{n1} - \omega_{n2})$), в зависимости от ω_n . Красной линией отмечен норматив контроля. Здесь и далее: номер фракций приведен согласно рис. 1; П – почва согласно табл. 2.

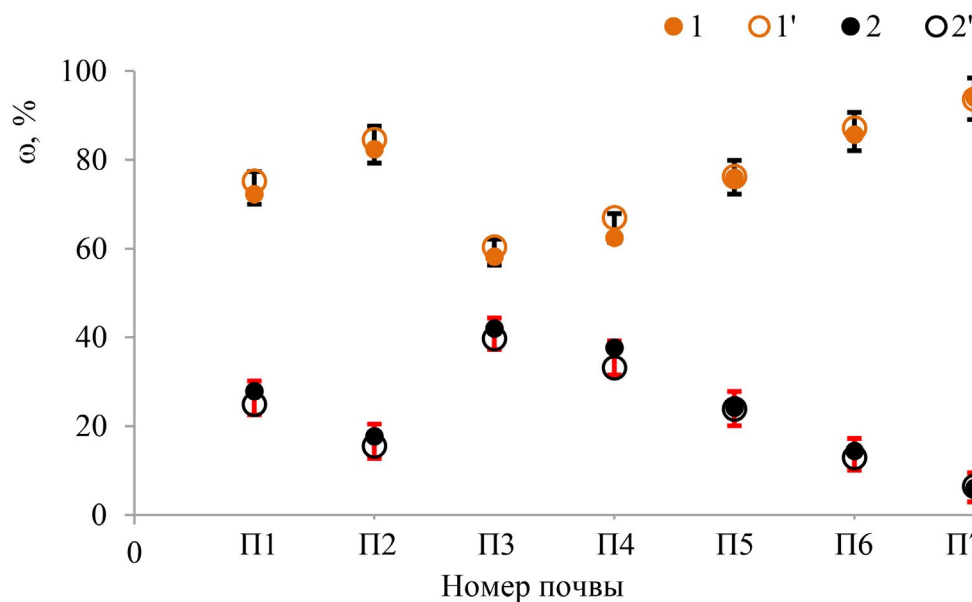


Рис. 3. Массовая доля ЭЧП фракций (ω) физического песка (1) и физической глины (2), полученных с использованием сита с диаметром ячеек 2 и 1 мм (*). Планками погрешности отмечены допустимые значения относительной неопределенности U_A (%) среднего результата измерений.

Расширенная неопределенность $U_{A\text{отн}}$. Значения $U_{A\text{отн}}$ рассчитывали как методом статистики, так и по данным внутрилабораторной воспроизводимости измерений ω_n . Как видно из графика (рис. 4а), качество измерений зависит не от гранулометрической фракции, а от массовой доли ЭЧП, которые входят в состав этой фракции. Чем меньше ω_n фракции, тем выше относительная расширенная

неопределенность их измерений, обусловленная случайными факторами. На рис. 4а красная линия огибает значения неопределенности оценки массовой доли фракций (241 точка), за исключением четырех значений, полученных методом статистики, и одного – по результатам контроля воспроизводимости. Завышение значений $U_{A\text{отн}}$ получено для фракций 1 (П8), 2 (П8 и П9), 3 (П9). Значения

Таблица 3. Гранулометрический состав почв, использованных для оценки метрологических характеристик измерений, полученных в соответствии с прописью методики Качинского и его модификации

Перечень проб почв	Число измерений	Диаметр, мм							Класс по ГС		
		частич почв фракций 1–6									
		1–0.25	0.25–0.05	0.05–0.01	0.01–0.005	0.005–0.001	<0.001	суммы частиц			
								≥0.01			<0.01
массовая доля частиц почвы, %											
Методика Качинского (МК)											
П8	35	12.1 ± 2.8 ¹	63.9 ± 5.4	14.1 ± 3.0	1.74 ± 0.68	1.44 ± 0.57	6.7 ± 1.9	90.1 ± 6.3	9.9 ± 2.1	Пс	
П9	41	2.6 ± 1.0	18.9 ± 3.7	52.8 ± 5.1	5.8 ± 1.7	7.5 ± 2.0	12.3 ± 2.8	74.4 ± 7.0	25.6 ± 3.9	Сл	
Модификация методики Качинского (ММК)											
П49	22	3.01 ± 0.81	14.2 ± 3.1	62.9 ± 5.4	4.9 ± 1.3	7.5 ± 2.1	7.8 ± 2.1	80.1 ± 6.2	20.2 ± 3.2	Сл	
П50	22	19.5 ± 3.8	36.4 ± 4.6	22.0 ± 4.1	5.4 ± 1.6	9.3 ± 2.4	7.2 ± 2.0	77.9 ± 7.2	21.9 ± 3.5	Сл	
П51	20	2.23 ± 0.62	12.2 ± 2.8	56.1 ± 5.2	6.8 ± 1.9	8.0 ± 2.2	14.0 ± 3.0	70.5 ± 5.9	28.8 ± 4.2	Сл	
П52	20	7.6 ± 2.1	67.7 ± 5.5	13.8 ± 3.0	2.33 ± 0.65	2.12 ± 0.59	7.2 ± 2.0	89.1 ± 6.6	11.6 ± 2.2	Сп	
П53	11	0.49 ± 0.20	10.5 ± 2.6	58.3 ± 5.2	3.00 ± 0.81	5.6 ± 1.6	24.2 ± 4.4	69.2 ± 5.8	32.8 ± 4.8	Ср	
П54	11	1.26 ± 0.38	2.91 ± 0.79	24.0 ± 4.4	12.4 ± 2.8	23.0 ± 4.2	36.7 ± 4.6	28.1 ± 4.5	72.1 ± 6.9	Гс	
П55	12	3.24 ± 0.87	7.4 ± 5.2 ²	20.9 ± 4.0	11.9 ± 2.8	32.9 ± 4.5	26.6 ± 7.5 ²	31.6 ± 4.5	71.4 ± 6.8	Гс	

¹ Среднее арифметическое ± абсолютная расширенная неопределенность $U_{ав}$ ($P = 0.95$).
² Выборки массовой доли частиц почвы, не имеющих нормального распределения, не использовались для оценивания характеристик неопределенности результатов измерений.

$U_{A\text{отн}}$ для фракций 4 (П8, П9) и 5 (П8) находятся на границе красной линии.

Для выяснения факторов, влияющих на качество исследований этих фракций, рассмотрели распределение измерений по времени их получения (рис. 5). Корреляционный анализ полученных выборок выявил:

1) высокую отрицательную корреляцию между ω_n ЭЧП фракций 1 и 2 в почве П8 песчаного гранулометрического состава ($r = -0.93$, $P = 0.95$). Распределение измеренных значений ω_2 зеркально отражает распределение ω_1 ;

2) высокую отрицательную корреляцию между ω_n ЭЧП фракций 2 и 3 в почве П9 легкосуглинистого гранулометрического состава ($r = -0.97$, $P = 0.95$).

Нестабильность измерений массовой доли ЭЧП фракции 2 (0.25–0.05 мм) связана с методом ее исследования. Измерение ω_2 наиболее проблематично в МК, поскольку данную фракцию не выделяют экспериментально, а рассчитывают по остаточному принципу (формула (7)). Из этого следует, что все погрешности метода (случайные и систематические) в первую очередь отражаются именно

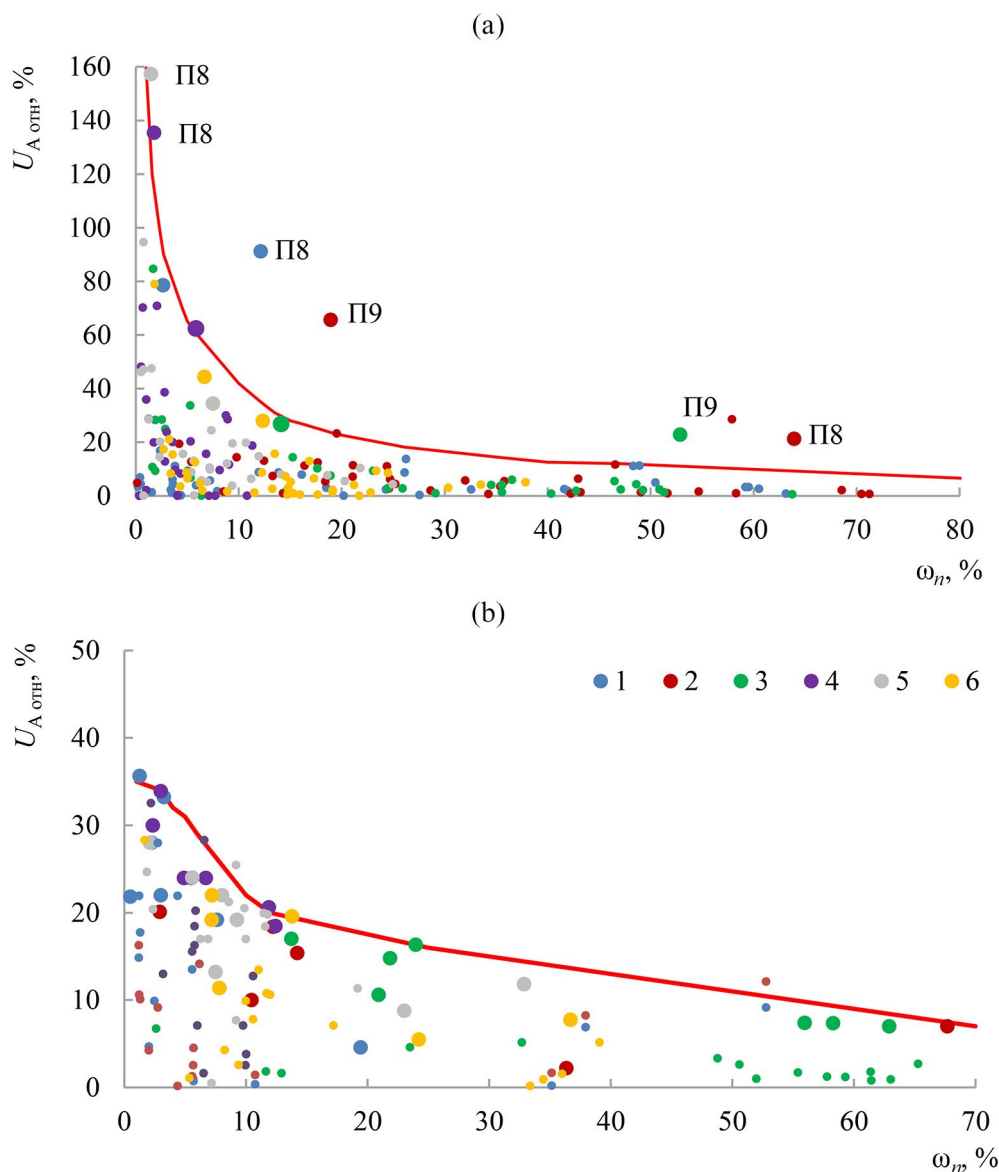


Рис. 4. Относительная неопределенность ($U_{A\text{отн}}$) массовой доли ЭЧП фракций 1–6 (ω_n), полученных согласно МК (а) и ММК (б). Расчет $U_{A\text{отн}}$ выполнен методом статистики и по результатам контроля внутрилабораторной воспроизводимости (крупные и мелкие значки соответственно). П8, П9 – пояснения в тексте.

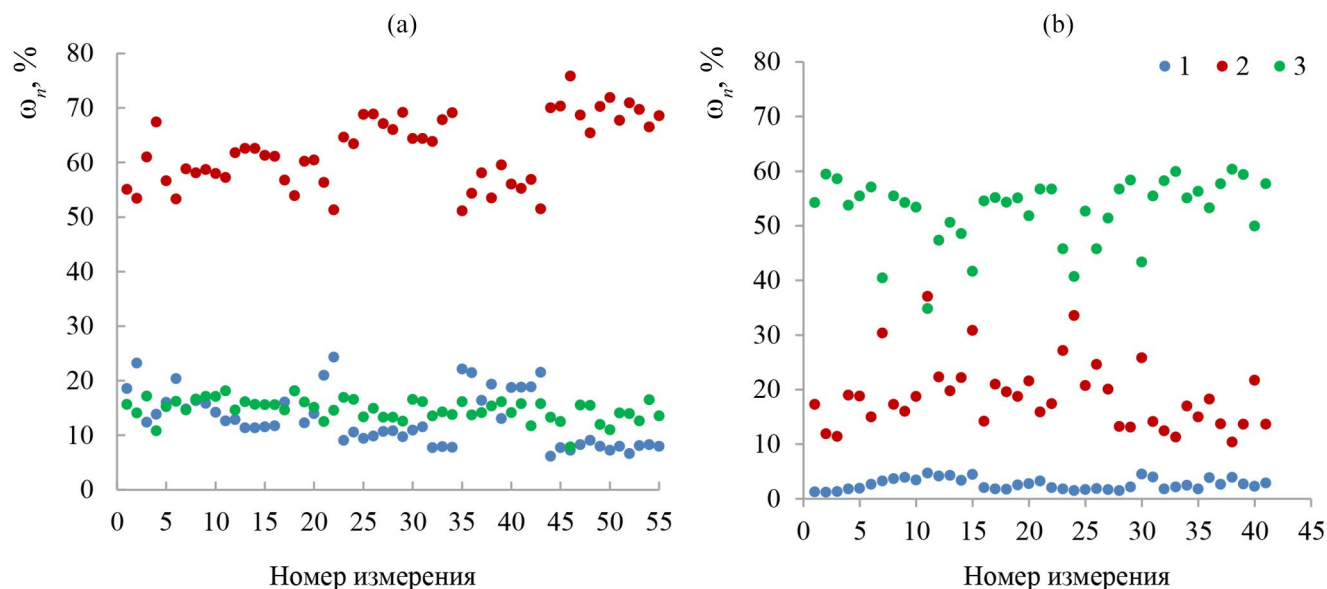


Рис. 5. Распределение измеренных значений массовой доли (ω_n) ЭЧП фракций 1–3, полученных при исследовании проб почв П8 (а) и П9 (б). Здесь и далее: порядковый номер измерения отражает последовательность проведения исследований во времени.

на этой фракции, обуславливая либо завышение, либо занижение массовой доли ее частиц относительно всех остальных фракций. Нестабильность измерений массовой доли ЭЧП фракции 2 определяет искажение оценки массовой доли ФП, а это в конечном счете оказывает влияние на отнесение почвы к тому или иному классу по ГС.

Нестабильность измерений массовой доли фракции 3 на данном этапе исследований объяснить не представилось возможным. Причины высокой неопределенности измеренного содержания ЭЧП данной фракции были обнаружены после разработки модификации методики Качинского и обсуждены ниже (при решении задачи 4 МК).

Расширенная неопределенность U_B . В МК для оценки массовой доли фракции 1 используют только весы. Мы рассчитали $U_{B\text{отн}}$ по формуле (10) для двух навесок почвы (10 и 25 г) с учетом проведения двух процедур взвешивания, при которых оценивали массу пустого сита и сита с выделенными частицами крупного и среднего песка. Как видно (рис. 6а), даже при относительно небольшой навеске почвы (10 г) взвешивание на весах второго класса небольших по массе фракций (например, масса фракции 1 $m_1 = 0.1$ г, массовая доля $\omega_1 = 1\%$.) приводит к относительной неопределенности результата измерений $U_{B\text{отн}} < 5\%$.

Значения расширенной неопределенности $U_{B\text{отн}}$, рассчитанные по формуле (11) для фракций 3–5, выделяемых методом седиментации, зависят от разности массы твердой фазы, оказавшейся в двух аликвотных частях суспензии, отбираемой

пипеткой. Таким образом, при оценке $U_{B\text{отн}}$ результатов измерений ω_n фракций 3–5 учитывали четыре взвешивания (две чашки пустых и чашки с почвой из двух последовательно отобранных аликвотных частей суспензии), доведение объема смеси почвы с водным раствором до отметки на цилиндре, отбор порции суспензии пипеткой. Для фракции 6 — число процедур в два раза меньше, так как расчет ω_6 проводили по массе, содержащейся только в последней аликвотной части суспензии. Расчеты показали (рис. 6б), что при использовании навески почвы 25 г уменьшение массовой доли ЭЧП во фракциях 3–6 от 10 до 5% обуславливает возрастание значений $U_{B\text{отн}}$ от 10 до 20%. При снижении ω_n до 1% и менее, значения $U_{B\text{отн}}$ возрастают от 20 до 100%. Если навеска почвы 10 г, то в указанных диапазонах массовой доли ЭЧП во фракциях относительная неопределенность $U_{B\text{отн}}$ возрастает соответственно от 30 до 60%, при ω_n менее 5% — значения $U_{B\text{отн}}$ достигают 60–100%.

Расширенная неопределенность U_{AB} . Расчеты свидетельствуют о высокой неопределенности результатов измерений ω_n ЭЧП фракций, массовая доля частиц в которых менее 10% и особенно — менее 5% (табл. 4).

Таким образом, оценка метрологических характеристик МК позволила установить нижний предел измерений массовой доли ЭЧП фракций для полукоррелированных исследований $\omega_{\min} = 5\%$ ($U_{AB} = 70\%$), для количественных — 10% ($U_{AB} = 45\%$). Кроме того, отмечена низкая степень близости (прецизионность) результатов измерений ω_n фракций 2 и 3.

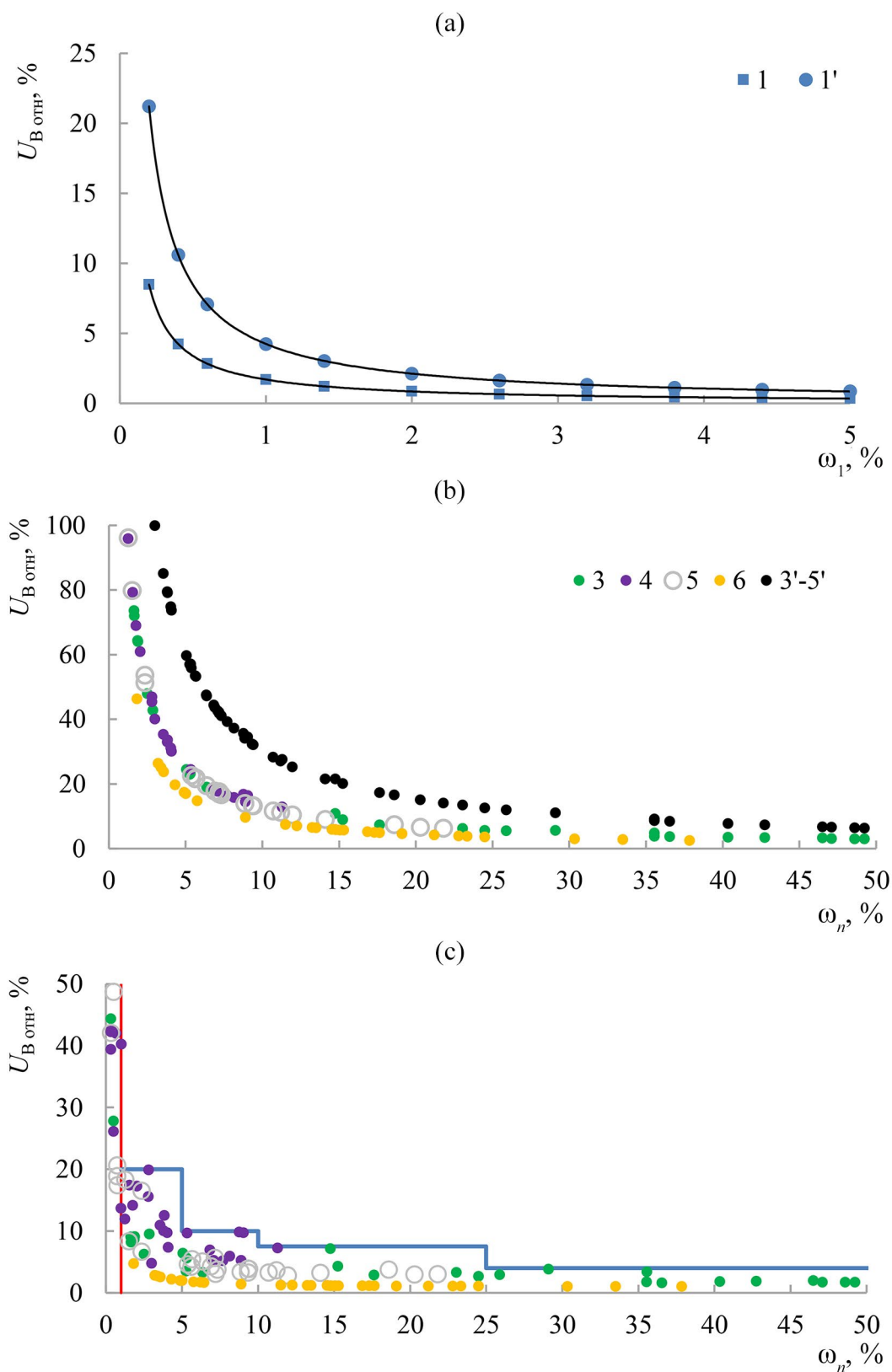


Рис. 6. Относительная неопределенность ($U_{B \text{ отн}}$) массовой доли ЭЧП фракций (ω_n): 1 и 1' – фракция 1, $m_n = 25$ г и $m_n = 10$ г соответственно (а); 3–6 – номер фракции, $m_n = 25$ г, 3'–5' – фракции 3–5, $m_n = 10$ г (б, в). Примечание: а, б – использованы веса второго класса точности, в – первого класса точности. Красная линия – предел измерений $\omega_n = 1\%$, синяя – приписанные ω_n значения $U_{B \text{ отн}}$.

Таблица 4. Диапазон массовой доли элементарных частиц почвы фракций 1–6 и характеристики относительной неопределенности результатов их измерений

Расширенная неопределенность (для $P = 0.95$)		Диапазоны массовой доли ЭЧП фракций, ω , %			
		$1 < \omega \leq 5$	$5 < \omega \leq 10$	$10 < \omega \leq 25$	$25 < \omega \leq 70$
Методика Качинского					
Тип А	U_A , %	160–65	65–40	40–20	20–10
Тип В	U_B , %	100–25	25–15	15–5.5	5.5–3.0
Тип АВ	U_{AB} , %	200–70	70–45	45–20	20–10
Модификация методики Качинского					
Тип А	U_A , %	35–28	28–23	23–16	16–7
Тип В	U_B , %	20	10	7.5	4
Тип АВ	U_{AB} , %	42–36	30–26	25–18	17–8

Примечание. Жирным шрифтом выделены полуколичественные и качественные результаты измерений (условно считают, что до 50% – измерения количественные, свыше 50% – полуколичественные, свыше 100% – качественные).

Полученные нами результаты свидетельствуют о необходимости усовершенствования процедур выполнения измерений по МК, которые позволили бы снизить нижний предел измерений массовой доли ЭЧП фракций и повысить стабильность результатов исследований ГС почв, особенно фракций 2 (тонкий песок) и 3 (крупная пыль).

МЕТОДИКА КАЧИНСКОГО В МОДИФИКАЦИИ ИБ ФИЦ КОМИ НЦ УРО РАН

При разработке модификации метода Качинского⁴ поставлены следующие задачи:

Задача 1 – снизить нижний предел измерений массовой доли ЭЧП фракций методом седиментации;

Задача 2 – устранить зависимость результатов измерений массовой доли фракции 2 от других фракций;

Задача 3 – найти оперативный критерий оценки потери частиц почвы при разделении их на фракции;

Задача 4 – выявить и устранить причины нестабильности результатов измерений массовой доли фракции 3.

Задача 5 – провести метрологическое исследование модификации метода Качинского.

Задача 1. Основной процедурой ситового и седиментационного методов, связанной со средствами измерений, является взвешивание тары пустой и с частицами почвы. В методе седиментации появляются дополнительные средства

измерений – пипетка и цилиндр, которые заменить на более точные сложно. В связи с тем, что основной измеряемой физической величиной в обоих методах является масса почвы, уменьшить неопределенность ее измерений можно путем увеличения навески почвы и замены аналитических весов 2 класса точности на аналитические весы 1 класса.

В ситовом методе на сите остаются частицы сухой почвы всей фракции. Поэтому при навеске пробы почвы 25 г даже для фракции, в которой массовая доля частиц почвы $\omega_1 = 1\%$ (масса на сите $m_1 = 0.25$ г), при использовании весов второго класса точности ($S = 0.0015$ г) относительная неопределенность взвешивания $U_{B\text{отн}} = 1.7\%$ (рис. 6а), что удовлетворяет требованиям поставленной задачи 1.

При выполнении измерений методом седиментации в пипетку отбирают 1/50 часть суспензии. Для фракции, в которой массовая доля частиц почвы $\omega_n = 1\%$, в чашке масса твердой фазы равна 0.005 г. При этом значение неопределенности результата взвешивания на весах второго класса точности составит $U_{B\text{абс}} = 0.006$ г ($U_{B\text{отн}} = 120\%$). Таким образом, для исследований ГС почвы методом седиментации для процедуры взвешивания необходимо использовать весы большей точности – первого класса ($S = 0.00015$ г). Но в этом случае неопределенность измерений ω_n ЭЧП фракций будет значимо зависеть не только от ω_n исследуемой фракции, но и суммы массовых долей уменьшаемого и вычитаемого в формулах 3–5, что нарушило четкую закономерность зависимости $U_{B\text{отн}} = f(\omega_n)$,

⁴ Для всех исследований использовали навеску почвы 25 г.

которая наблюдается при использовании весов меньшей точности (рис. 6с).

Рассмотрим влияние данного фактора на примере почв П16 и П20 (табл. 5), в которых массовая доля ЭЧП четвертой фракции (ω_4) составляет по 1.0%. Ее значение рассчитывали по разности сумм массовых долей ЭЧП, оказавшихся во второй (ω_{4-6}) и третьей ($\omega_{5,6}$) аликвотных частях суспензии. Следовательно, как абсолютная, так и относительная расширенная неопределенность измерения ω_4 зависит от этих же физических величин:

$$U_{B4\text{ абс}} = \sqrt{U_{B2a\text{ абс}}^2 + U_{B3a\text{ абс}}^2},$$
$$U_{B3\text{ абс}} = \sqrt{U_{B1a\text{ абс}}^2 + U_{B2a\text{ абс}}^2},$$

(16)

где $U_{B4\text{ абс}}$, $U_{B3\text{ абс}}$ – абсолютные значения расширенной неопределенности массовой доли ЭЧП фракций 4 и 3 соответственно, %;

$U_{B1a\text{ абс}}$, $U_{B2a\text{ абс}}$, $U_{B3a\text{ абс}}$ – абсолютные значения расширенной неопределенности массовой доли ЭЧП суммы фракций, рассчитанной по массе почвы, находившейся в аликвотной части суспензии, 1, 2, 3 соответственно, %.

При расчете массовой доли ЭЧП четвертой фракции ($\omega_4 \approx 1\%$) суммы уменьшаемого и вычитаемого в формуле 3 значимо больше для пробы почвы П16, чем для П20 (соответственно 55 и 9.3%). Относительная расширенная неопределенность $U_{B\text{ отн}}$ для ω_4 , обусловленная средствами

измерений, составила соответственно 40 и 14%. При увеличении массовой доли ЭЧП фракции до 3–4% (например, в случае фракции 4 для почв П35 и П40) относительная расширенная неопределенность уменьшается, но влияние соседних фракций на результат измерений массовой доли еще проявляется. Аналогично проведен расчет $U_{B\text{ отн}}$ для третьей фракции при исследовании почв П14 и П15 (формулы (3) и (16)). На качество измерений массовой доли ЭЧП фракций при их значении более 20% данный фактор не оказывает значимого влияния ($U_{B\text{ отн}} < 4\%$). Однако, если ω_n фракции составляет менее 1%, а сумма уменьшаемого и вычитаемого в формуле (3) более 10%, то при использовании весов первого класса точности $U_{B\text{ отн}}$, обусловленная средствами измерений, составляет более 20% (рис. 7).

Таким образом, при исследовании навески почвы 25 г использование весов 1 и 2 класса точности равнозначно при высоком содержании ЭЧП, входящих в состав фракций ($\omega_n \geq 10\%$). При меньших значениях ω_n использование весов 1 класса точности позволяет снизить $U_{B\text{ отн}}$ результатов исследований ГС почвы до 20% в первом поддиапазоне массовой доли ЭЧП (ω_n от 1 до 5%) (рис. 6с).

Задача 2. Для решения этой задачи в пропись ММК введена процедура отдельного выделения ЭЧП фракции 2. После дезагрегации почвы твердую фазу переносили на сито ($d=0.05\text{ мм}$) и промывали твердые частицы на сите дистиллированной

Таблица 5. Гранулометрический состав почвы и относительная расширенная неопределенность ($U_{B\text{ отн}}$, %) массовой доли ЭЧП фракций, обусловленная средствами измерений (весы, цилиндр, пипетка)

Перечень проб почв	Ситовой метод		Метод седиментации								
	диаметр, мм										U _{В отн} ,
	частиц почвы фракций 1–6						суммы фракций ¹				
	1–0.25	0.25–0.05	0.05–0.01	0.01–0.005	0.005–0.001	< 0.001	3–6	4–6	5–6	Σ(ω _n) ²	
	1	2	3	4	5	6					
	массовая доля частиц почвы, %										
П16	0.41	24.60	47.11	1.02	2.34	24.5	—	27.86	26.84	54.70 ³	40
П20	41.65	51.65	1.64	1.01	0.76	3.40	—	5.16	4.16	9.32 ³	14
П35	20.20	71.25	1.88	3.00	0.13	3.58	—	6.71	3.71	10.42 ³	4.8
П40	1.57	21.05	49.25	4.04	9.35	14.75	—	28.14	24.10	52.24 ³	9.7
П14	3.61	5.39	29.10	11.30	20.29	30.35	91.04	61.94	—	152.97 ⁴	3.8
П15	11.95	24.40	25.90	5.34	11.20	21.20	63.64	37.74	—	101.37 ⁴	2.9

¹Массовая доля смеси фракций, рассчитанная по массе почвы, оказавшейся в соответствующей аликвотной части суспензии.

²Сумма массовой доли фракций уменьшаемого и вычитаемого в формулах (3)–(5) (³ $\omega_{4-6} + \omega_{5-6}$; ⁴ $\omega_{3-6} + \omega_{4-6}$). Жирным шрифтом выделены обсуждаемые по тексту статьи массовые доли фракций, для которых приведены значения неопределенности в последней графе таблицы.

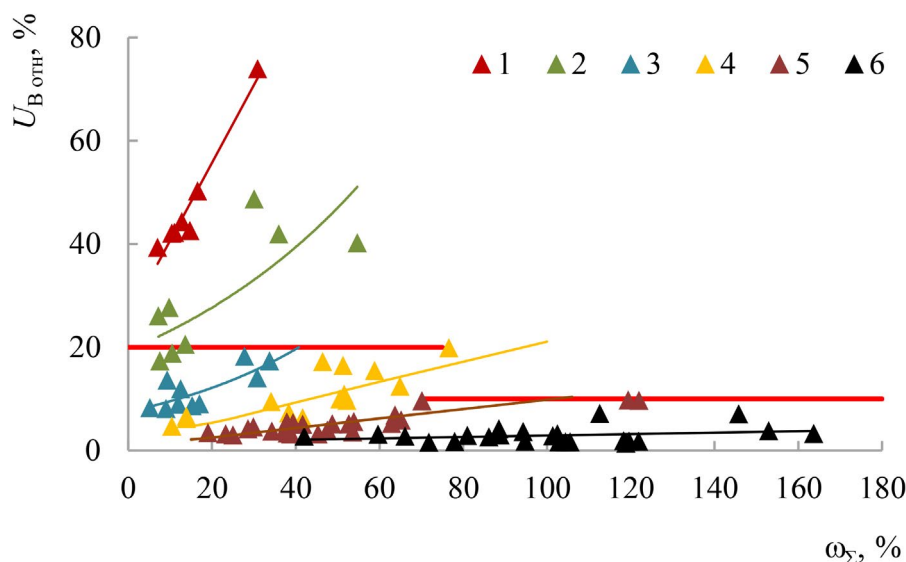


Рис. 7. Влияние суммы уменьшаемого и вычитаемого в формуле (3) ($\Sigma(\omega_n)$) на относительную неопределенность ($U_{B_{отн}}$) массовой доли ЭЧП любой из шести фракций, обусловленную средствами измерений ($m_n = 25$ г, весы первого класса точности): 1 — 0.3–0.5%, 2 — 0.5–1%, 3 — 1.0–2.0%, 4 — 2.0–5.0%, 5 — 5.0–10%, 6 — >10%. Красные линии — установленные значения $U_{B_{отн}}$.

водой. Оставшиеся на сите частицы ($d = 1\text{--}0.05$ мм) смывали минимальным объемом дистиллированной воды в фарфоровую чашку. Жидкость в чашке выпаривали и высушивали ЭЧП в сушильном шкафу при $T = 105^\circ\text{C}$. Устанавливали на поддоне два сухих взвешенных сита: внизу — сито с $d = 0.05$ мм, сверху — сито с $d = 0.25$ мм. Высыпали на верхнее сито почву из чашки. На весах второго класса точности взвешивали частицы почвы фракции 1 на первом сите ($d = 0.25$ мм), фракции 2 — на втором ($d = 0.05$ мм). Рассчитывали ω_1 — по формуле (1), ω_2 — по формуле:

$$\omega_2 = \frac{(m_{2\text{мт}} - m_{2\text{т}})100}{m_{\text{п}}}, \quad (17)$$

где ω_2 — массовая доля фракции 2 в почве (с.п.), %; $m_{2\text{мт}}$ — масса тары с частицами почвы (с.п.), не прошедшими через сито $d = 0.05$ мм, г; $m_{2\text{т}}$ — масса тары, г; $m_{\text{п}}$ — масса сухой почвы, г.

Таким образом, в отличие от МК, в ММК массовую долю ЭЧП фракции 2 оценивали экспериментально.

Для исследований процедур измерения ω_n фракций 1 и 2 использовали почвы П49 (суглинок легкий крупнопылеватый) и П50 (суглинок легкий тонкопесчаный). Результаты многократных измерений массовой доли ЭЧП фракций 1–6 и их суммы показали, что в почве П49 $\omega_2 = 14.2\%$, в пробе П50 — 36.4% (рис. 8). Закономерно, что в почве П49 размах измеренных значений больше, чем в почве П50, но в обоих случаях измерение массовой

доли ЭЧП фракции 2 не зависит от других фракций. Коэффициенты корреляции r между парами $\omega_2\text{--}\omega_1$, $\omega_2\text{--}\omega_3$, $\omega_2\text{--}\omega_{4,5,6}$ для П49 составляют соответственно -0.29 , 0.15 , $<0.15\%$, для П50 — -0.03 , -0.22 , $<0.45\%$.

Задача 3. В прописи МК сумма всех шести фракций всегда равна 100%, так как все потери в процессе разделения навески почвы на фракции или добавки посторонних веществ концентрируются в результате оценки массовой доли ЭЧП фракции 2 (ω_2). Введение процедуры отделения фракции 2 с помощью сита позволяет, используя сумму массовых долей ЭЧП всех шести фракций и кислоторастворимых соединений (потери от обработки HCl), оценить сохранность массы почвы, взятой для исследования. Отклонение ее от 100% оценили для каждой навески пробы почвы П49 и П50. Результаты контроля обсуждены в решении задачи 4.

Задача 4. При исследовании первых 16 навесок пробы П49 были введены изменения, рассмотренные в задачах 1 и 2: отделение ЭЧП фракции 2; использование весов первого класса точности для взвешивания твердой фазы, полученной из порций суспензии. Однако время и глубину отбора первой аликвотной части суспензии оставили соответственно прописи МК. Суммы массовой доли ЭЧП шести получаемых фракций для всех 16 навесок оказались менее 100% в среднем на 11% ($\omega_{1,2} = 17.1\%$, $\omega_{3-6} = 71.9\%$) (рис. 8а). Следовательно, наблюдается постоянное фактора (систематическая погрешность), вызывающего потерю ЭЧП при разделении навески почвы на фракции.

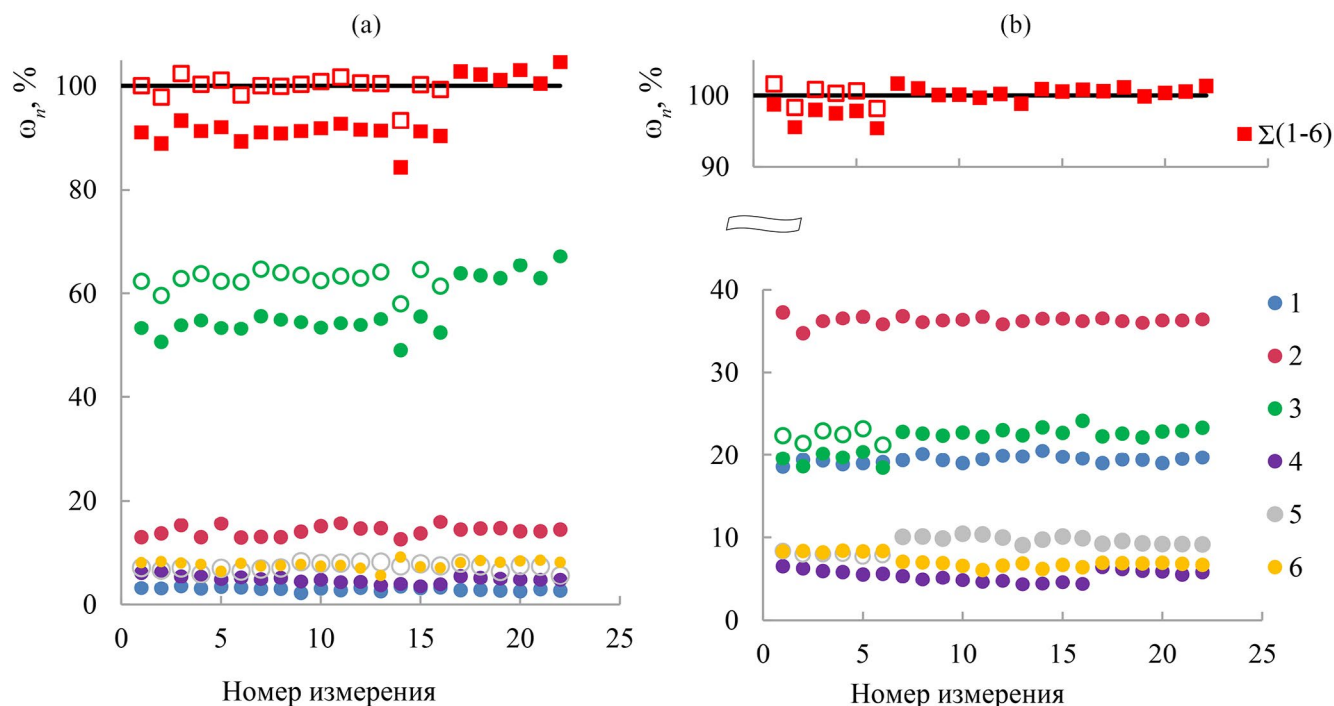


Рис. 8. Распределение массовой доли ЭЧП фракций 1–6 и их суммы $\Sigma(1-6)$ (ω_n) П49 (а) и П50 (б). Незаштрихованными значками фракций 3 и $\Sigma(1-6)$ обозначены ω_n , полученные после введения поправки (пояснения в тексте).

Для выяснения, на какой стадии выполнения процедур методики (ситовым или методом седиментации) при разделении навески почвы на фракции происходит потеря ее частиц, провели дополнительное исследование с тремя навесками $m = 25$ г. С помощью сита ($d = 0.05$ мм) отделили все частицы почвы фракций 1 и 2, высушили и взвесили. Из оставшейся смеси частиц почвы (фракции 3–6), прошедших через сито с диаметром ячеек 0.05 мм, отделили твердую фазу декантацией, высушили и взвесили. Результаты измерений: $\omega_{1,2} = (17.0 \pm 1.4)\%$; $\omega_{3-6} = (81.6 \pm 3.3)\%$; массовая доля суммы частиц почвы $\omega_{1-6} = (98.6 \pm 2.0)\%$. Следовательно, потери ЭЧП происходят при исследовании почвы методом седиментации.

Согласно прописи МК, в первую аликвотную часть суспензии попадают ЭЧП фракций 3–6. Время отбора порции суспензии в МК рассчитано так, что самые маленькие частицы фракции 2 успевают пройти уровень отбора первой аликвотной части суспензии почвы и водного раствора. В пипетку забор суспензии происходит в течение 30 с. За это время крупные частицы фракции 3 успевают пройти уровень отбора суспензии. Введение дополнительной процедуры в пропись ММК (отделение ЭЧП фракции 2 с помощью сита с диаметром ячеек $d = 0.05$ мм) позволяет проводить отбор первой аликвотной части суспензии почвы и водного раствора сразу после перемешивания смеси и

получения однородной суспензии. В этом случае для шести навесок при выполнении всех процедур методики ММК получили результаты измерений массовой доли фракций, исследуемых с помощью сит и методом седиментации: $\omega_{1,2} = (17.2 \pm 0.6)\%$, $\omega_{3-6} = (85.1 \pm 3.2)\%$, $\omega_{1-6} = (102.3 \pm 2.9)\%$ (рис. 8б).

Таким образом, именно этот фактор повлиял на высокую неопределенность измерений ЭЧП фракции 3, полученных при исследовании большой выборки проб почв методом Качинского (рис. 5б).

В почве П49 среднее значение 16 результатов измерений, полученных при отборе первой аликвотной части через две минуты после перемешивания смеси почвы с водным раствором, $\omega_{3МК} = 53.6\%$; для 6 результатов (отбор порции суспензии сразу после перемешивания) – $\omega_{3ММК} = 64.3\%$. Абсолютное расхождение измерений $\omega_{3ММК} - \omega_{3МК} = 10.7\%$, что составляет относительно измерений, полученных при отборе первой порции суспензии по условиям МК, 20%. Если к каждому из первых 16 результатов ввести поправку на потери крупных частиц фракции, добавив 11%, то результат контроля суммы ω_{1-6} составит от 97.9% до 101.7% (рис. 8а). Аналогичные показатели для почвы П50 равны $\omega_{3МК} = 19.5\%$, $\omega_{3ММК} = 22.7\%$, $\omega_{3ММК} - \omega_{3МК} = 3.2\%$, что относительно результата измерений, полученного при отборе первой порции суспензии по условиям МК, составляет 17%. Введение поправки

в 3.2% увеличивает сумму массовой доли шести фракций ω_{1-6} от 98.6 до 102.0% (рис. 8б).

Таким образом, поскольку влияние данного фактора систематическое, к каждому измеренному значению $\omega_{3\text{МК}}$ введение поправки привело к результату контроля: $\omega_{1-6} = (100 \pm 5)\%$ для обеих проб почвы. Состав частиц фракции 3 зависит от специфики вещественного (минералогического, гранулометрического) состава почвы (даже относящегося к одному генетическому типу или подтипу), так как содержит частицы разного диаметра в установленных границах. В связи с этим поправка будет иметь постоянное значение только для конкретной исследуемой почвы и не может быть распространена на все почвы, даже при одинаковом значении ω_3 . Следовательно, в отсутствии ЭЧП фракции 2 отбор первой порции суспензии (метод седиментации) сразу после перемешивания смеси почвы и водного раствора стабилизировал прецизионность результатов измерений массовой доли ЭЧП фракции 3.

Задача 5. Для оценки методом математической статистики показателей неопределенности результатов измерений ω_n фракций, выделенных в соответствии с прописью ММК, использовали пробы почв П49–П55. Пробы для исследований подобраны таким образом, чтобы содержание частиц почвы всех шести фракций охватывало широкий диапазон значений. Дополнительно для 15 проб почв (П56–П71) различного ГС (супесь – 2 пробы, суглинков легкий – 5, суглинков средний – 4, суглинков тяжелый – 3, глина средняя – 1) выполнен контроль внутрилабораторной воспроизводимости (по 2 навески).

Контроль суммы массовой доли шести фракций почвы тяжелого гранулометрического состава (П55) не превышал 105% (табл. 6, эксперимент 1, повторность измерений – 7-кратная). Однако отмечено, что при высушивании выделенных в фарфоровую чашку ЭЧП фракций 1 и 2 происходит их “спекание”. Это, вероятно, свидетельствует о том, что в составе крупного и среднего песка присутствуют частицы пылевой и илистой фракций. При очень осторожном перемешивании почвы на

сите при отделении фракций 1 и 2 (как регламентировано по методике) на них оставалось до 12% ЭЧП, а на фракции 6, измеренной методом седиментации, – 24%. Более тщательное промывание частиц песка на ситах (протираание палочкой с резиновым наконечником) приводило к отделению адсорбированных на песке инородных частиц – результаты измерений: $\omega_{1,2} = 7.6\%$, $\omega_6 = 32\%$ (табл. 6, эксперимент 2, повторность измерений – 3-кратная). Зависимость от условий промывки частиц почвы П55 на ситах в большей степени проявляется при оценке результатов измерений массовой доли ЭЧП фракций 2 и 6. В связи с этим результаты измерений массовой доли фракций 2 и 6 (тонкий песок и ил), полученные для 10 навесок пробы почвы П55, для математической обработки не использовали.

Выборки результатов оценки содержания фракций 1, 3–5 прошли все тесты на пригодность их статистической обработке. Для всех исследованных почв в выборках результатов измерений (для шести фракций каждой пробы) согласно критерию Граббса промахов нет. Элементы выборок (с числом элементов более 15) подчиняются нормальному распределению. Относительные значения расширенной неопределенности для проб почв П49–П55 и результаты контроля внутрилабораторной прецизионности для проб почв П56–П70 приведены на рис. 9. Из 90 результатов контроля 88 находятся в пределах действия, 2 – в пределах предупреждения (для доверительной вероятности $P = 0.95\%$ в пределах предупреждения при нормальном распределении результатов измерений допускается четыре результата).

Предложенная модификация методики Качинского позволила уменьшить неопределенность результатов измерений массовой доли ЭЧП фракций, получаемых методом седиментации (фракции 0.05–0.01, 0.01–0.005, 0.005–0.001, <0.001 мм), и сместить нижний предел ее измерений до 1%. Причем, данный эффект достигнут в основном уменьшением неопределенности U_B , вследствие изменения времени отбора первой аликвотной части суспензии почвы с водным раствором (нет

Таблица 6. Гранулометрический состав пробы почвы среднеглинистого гранулометрического состава (П55)

Эксперимент	Число измерений	Диаметр, мм							Класс почвы по ГС
		частиц почвы фракций 1–6						суммы частиц	
		1–0.25	0.25–0.05	0.05–0.01	0.01–0.005	0.005–0.001	<0.001	≤1	
		массовая доля частиц почвы, %							
1	7	3.1 ± 1.1	8.8 ± 2.3	21.0 ± 4.0	11.6 ± 2.7	33.9 ± 4.5	24.4 ± 4.4	102.9 ± 5.0	Гс
2	3	3.6 ± 1.3	4.0 ± 1.5	20.7 ± 3.9	12.5 ± 2.8	30.5 ± 4.4	31.7 ± 4.5	103.0 ± 5.0	

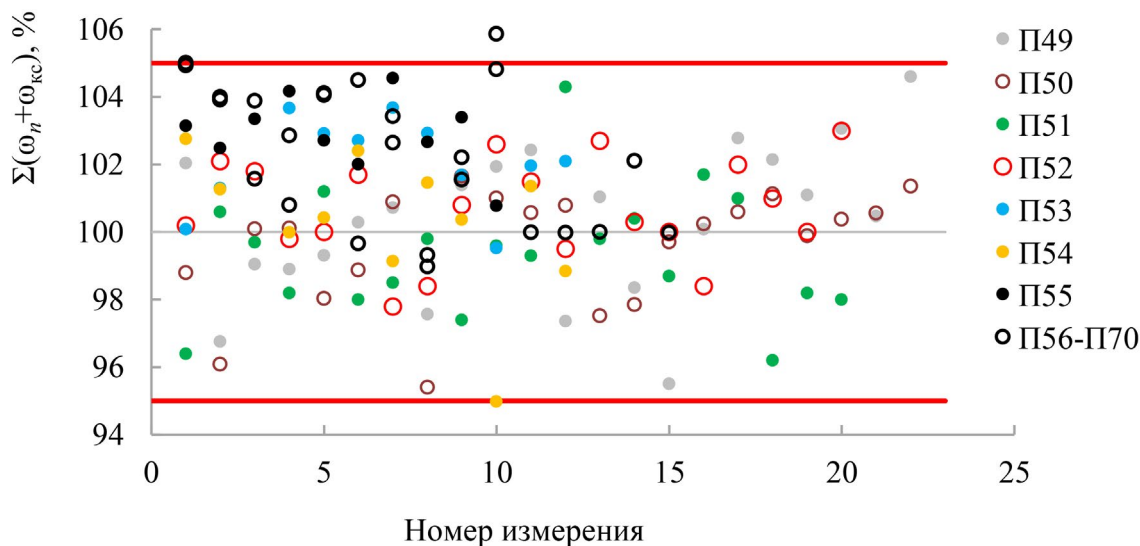


Рис. 9. Результаты контроля суммы массовых долей ЭЧП шести фракций и кислоторастворимых соединений $\Sigma(\omega_n + \omega_{kc})$, полученных при анализе П49–П70 согласно прописи ММК.

постоянных потерь частиц фракции 3) и использования более точных средств измерений (весы класса 1).

В связи с тем, что при исследовании фракций песка (1–0.25, 0.25–0.05 мм), осуществляемым ситовым методом, используют только одно средство измерений (весы) и на ситах остаются все частицы почвы отбираемой фракции, вклад как систематической погрешности (неопределенности U_B), так и обусловленной случайными факторами (U_A) в значение расширенной неопределенности результатов измерений U_{AB} меньше, чем в седиментационном методе. Соответственно, по нашим расчетам, нижний предел измерений массовой доли фракций 1 и 2 (ω_1 и ω_2) равен 0.4%.

При решении задачи 3 было предложено проводить контроль суммы измеренных значений массовой доли ЭЧП шести фракций и кислоторастворимых соединений (потери от обработки HCl). Результаты контроля при исследовании почв П49–П70 приведены на рис. 9. Норматив оперативного контроля массовой доли суммы ЭЧП после разделения их на фракции можно установить $(100 \pm 5)\%$. Данный контроль позволяет отслеживать процесс исследования ГС почвы, выявлять потери частиц почвы при их разделении на фракции. Однако он не позволяет проследить за перемещением частиц почвы между фракциями, как произошло в пробе почвы П55. Установление критериев качества измерений обязывает в случае неудовлетворительных результатов контроля правильности и внутрилабораторной прецизионности оперативно выяснять причины несоответствия условий проведения процедур, устранять их и получать достоверные результаты ГС почв.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе значительного экспериментального материала проведена оценка метрологических характеристик одной из отечественных методик определения гранулометрического состава почв — методики Качинского и ее модификации, разработанной и предложенной ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Показано, что различия в пробоподготовке образцов почв (использование сит с диаметром 1 и 2 мм) не оказывают существенного влияния на результат измерения отдельных фракций ГС. Однако в том случае, если образец почвы по данным суммарного содержания частиц физического песка и физической глины попадает на границу классов по ГС, использование для пробоподготовки сит разного диаметра могут обусловить при оценке класса ГС различия на одну градацию. Это необходимо учитывать при сравнении и анализе опубликованных данных, полученных при разных вариантах пробоподготовки почв.

Рассмотрены основные расчетные, процедурные, случайные и систематические факторы, обуславливающие точность результатов исследований гранулометрического состава почвы.

Расчетные факторы. Известно, что одним из проблемных мест методики МК является расчет массовой доли фракции тонкого песка (0.05–0.25 мм) по остаточному принципу — вычитание из 100% измеренных значений массовой доли ЭЧП пяти остальных фракций, а не экспериментальное определение ее содержания. Это обуславливает зависимость содержания ЭЧП фракции тонкого песка в пробах почв от качества результатов измерений массовой доли других фракций. Кроме того, постулат,

что сумма массовой доли частиц почвы всех шести фракций равна 100%, не позволяет проследить правильность полученных результатов исследования ГС почвы, выполненных в соответствии с прописью МК. Модификация методики Качинского, предлагающая введение дополнительной процедуры (отделение фракции тонкого песка с помощью сита $d = 0.05$ мм), позволила, во-первых, получить независимость результатов исследования второй фракции почвы; во-вторых, выявить промахи и оценить правильность полученных результатов измерений на основании отклонения от 100%, полученного при суммировании массовых долей всех шести фракций.

Процедурные факторы. Вторая проблема методики МК связана с особенностями выделения и оценки массовой доли частиц крупной пыли (0.01–0.05 мм). Присутствие в суспензии частиц тонкого песка (после отделения на ситах фракции крупного и среднего песка) усложняет процедуру, которая проводится в прописи МК методом седиментации, – выделение и оценка массовой доли всех остальных фракций. Перед отбором порций суспензии для учета массовой доли фракций 3, 4, 5 и 6 необходимо выждать время, чтобы частицы тонкого песка осели на дно цилиндра. Однако за время отбора первой порции суспензии пипеткой (время отбора 30 с) происходит потеря части (более 10%) частиц крупной пыли (третья фракция), которые успевают пройти мимо пипетки. Вследствие этого результаты исследований частиц крупной пыли оказываются заниженными и имеют очень низкую прецизионность (степень близости). Введение в методику исследований ГС почвы второго сита для отделения всех частиц тонкого песка (модификация ММК) позволяет проводить отбор первой аликвотной части суспензии почвы с водным раствором (метод седиментации) сразу после перемешивания смеси, что значительно снижает разброс результатов измерений массовой доли частиц крупной пыли.

Случайные факторы. Количественной характеристикой прецизионности результатов измерений является выборочное стандартное отклонение, рассчитанное при статистическом анализе массива данных, полученного при многократном исследовании каждой пробы почвы. Для исключения разногласий в использовании коэффициента Стьюдента, который зависит от объема выборки, при переходе от выборочного стандартного отклонения к интервалу случайной составляющей погрешности введено понятие – расширенная неопределенность типа А результатов измерений, интервал которой рассчитывают, используя постоянный коэффициент охвата, равный 2, не зависящий от объема выборки. Относительная расширенная неопределенность результатов измерений, обусловленная случайными факторами, зависит от массовой доли

ЭЧП в составе фракций, а не от фракции, и резко увеличивается с уменьшением доли ЭЧП фракции.

Систематические факторы. Систематическую погрешность результатов измерений обуславливают в основном средства измерений, одним из них при оценке массовой доли фракций являются весы. Показано, что при исследовании содержания частиц фракций 1 (крупный и средний песок) и 2 (тонкий песок) возможно использование весов второго класса точности. Фракции 1 и 2 отделяют полностью с помощью сит, на сите взвешивают не менее 0.2 г сухой почвы (навеска воздушно-сухой почвы 25 г, предел измерений массовой доли 1%), как следствие погрешность результата взвешиваний массы почвы незначима даже при использовании весов второго класса точности. Однако при измерении массовой доли частиц пыли и ила, получаемых методом седиментации, их содержание оценивают по разнице двух взвешиваний и зачастую необходимо брать массу частиц почвы не более 0.005 г (предел измерений). В данном случае весы второго класса точности с погрешностью в третьем десятичном знаке непригодны, необходимо использование весов первого класса точности с погрешностью не более чем в четвертом десятичном знаке. Кроме того, вблизи предела измерений массовой доли ЭЧП фракций проявляется влияние погрешности используемых других средств измерений – цилиндра и пипетки.

Подготовленная пропись методики ММК отправлена в Центр метрологии и сертификации “Сертимет” УрО РАН для аттестации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в отделе почвоведения и экоаналитической лаборатории Института биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), аккредитованной Федеральной службой по аккредитации (уникальный номер записи об аккредитации в реестре аккредитованных лиц РОСС RU.0001.511257).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены в рамках бюджетной темы НИР “Криогенез как фактор формирования и эволюции почв арктических и бореальных экосистем европейского Северо-Востока в условиях современных антропогенных воздействий, глобальных и региональных климатических трендов”, номер госрегистрации: 122040600023-8).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агрофизические и агрохимические методы исследования почв. Уч.-метод. пособие. Краснодар: КубГАУ, 2016. 65 с.
2. Агрохимические методы исследования почв. М.: Наука, 1975. 656 с.
3. Болдырева В.Э., Безуглова О.С., Морозов И.В., Меженков А.А., Литвинов Ю.А. Сравнительный анализ методов определения гранулометрического состава почв Северного Приазовья // Живые и биокосные системы. 2022. № 39.
<https://doi.org/10.18522/2308-9709-2022-39-3>
4. Большаков В.А., Рожков В.А., Шеремет Б.В. Стандартизация в почвоведении // Почвоведение. 1987. № 5. С. 103–110.
5. Большаков В.А., Фрид А.С. К вопросу об интерпретации химико-аналитических измерений в почвоведении // Почвоведение. 2002. № 6. С. 693–696.
6. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв и грунтов. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.
7. Вайчис М.В., Мажвила И.П. Сравнительное исследование и оценка гранулометрического состава почв Литвы методами Н.А. Качинского и ФАО // Почвоведение. 2009. С. 318–324.
8. Валеева А.А., Копосов Г.Ф. Влияние подготовки почв на интерпретацию данных гранулометрического состава почв // Ученые записки Казанского ун-та. 2013. Т. 155. Кн. 2. С. 172–181.
9. Ванчикова Е.В., Шамрикова Е.В., Беспярых Н.В., Кызылорова Е.В., Кондратенко Б.М. Метрологическая оценка методики измерений содержания кислот и ионов металлов, обуславливающих обменную кислотность почв // Почвоведение. 2015. № 2. С. 188–195.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X14120107>
10. Гаврилов Д.А. Использование R для классификации гранулометрических классов почв и построения диаграммы Ферре // Почвы и окружающая среда. 2021. Т. 4. № 1. С. e136.
<https://doi.org/10.31251/pos.v4i1.136>
11. ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. М.: Стандартинформ. 2019. 20 с.
12. ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. М.: Стандартинформ, 2018. 112 с.
13. ГОСТ Р 8.563-2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. М.: Стандартинформ, 2010. 33 с.
14. ГОСТ Р 8.736-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2013. 19 с.
15. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 1. Основные положения и определения. М.: Изд-во стандартов, 2002. 24 с.
16. ГОСТ Р ИСО 5725-5-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений. М.: Изд-во стандартов, 2002. 24 с. 61 с.
17. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 6. Использование значений точности на практике. М.: Изд-во стандартов, 2002. 116 с.
18. ГОСТ ISO 11464-2015. Качество почвы. Предварительная подготовка проб для физико-химического анализа. М.: Стандартинформ, 2019. 11 с.
19. Качинский Н.А. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 191 с.
20. Конончук П.Ю. Адаптация метода оптической счётной микроскопии для определения гранулометрического состава почв. Автореф. ... к.с.-х.н. СПб., 2009. 23 с.
21. Конончук П.Ю. Определение гранулометрического состава почв при микроскопическом исследовании // Агрохимический вестник. 2007. № 3. С. 35–38.
22. Кротов Д.Г., Самсонова В.П. Пространственная изменчивость гранулометрического состава агросерых почв и агросерых со вторым гумусовым горизонтом // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, Почвоведение. 2009. № 1. С. 19–23.
23. Кулижский С.П., Коронатова Н.Г., Артымук С.Ю., Соколов Д.А., Новокрещенных Т.А. Сравнение методов седиментометрии и лазерной дифрактометрии при определении гранулометрического состава почв естественных и техногенных ландшафтов // Вестник Томск. гос. ун-та. Сер. Биология. 2010. № 4. С. 21–31.
24. Методика измерений. Почвы, грунты. Исследование гранулометрического состава. Методика измерений массовой доли близких по размеру частиц фракций. 2023. 38 с.
25. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 192 с.
26. Михеева И.В., Кузьмина Е.Д. Статистическая характеристика “формулы” гранулометрического состава почв // Почвоведение. 2000. № 7. С. 818–828.

27. Морозов И.В., Шкуропадская К.В., Пшеничная А.А., Болдырева В.Э. Сравнительный анализ методов определения гранулометрического состава почв // Живые и биокосные системы. 2019. № 3. <https://jbks.ru/archive/issue-30/article-6>
28. Панин А.М., Муралев С.Г. Исследование значимости гранулометрического состава почв и почвообразующих пород при выполнении земельно-оценочных работ // Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 4(1). С. 109–114.
29. Полевые и лабораторные методы исследования физических свойств и режимов почв: методическое руководство / Под. ред. Шеина Е.В. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 200 с.
30. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартинформ, 2012. 62 с.
31. РМГ 76-2014 Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. М: Изд-во стандартов, 2006. 39 с.
32. Светлой памяти выдающегося ученого Никодима Антоновича Качинского // Почвоведение. 1977. № 6. С. 174–175.
33. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Воробьевой Л.А. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
34. Федотов Г.Н., Шеин Е.В., Путляев В.И. и др. Физико-химические основы различий седиментометрического и лазерно-дифракционного методов определения гранулометрического состава почв // Почвоведение. 2007. № 3. С. 310–317.
35. Фрид А.С., Большаков В.А. О метрологическом обосновании количественных шкал почвенных признаков // Бюл. Почв. Ин-та им. В.В. Докучаева. 1988. № 42. С. 42–45.
36. Шамрикова Е.В., Ванчикова Е.В., Кызьюрова Е.В., Жангуров Е.В. Методы измерений массовой доли углерода органических соединений в почвах, содержащих карбонаты (обзор) // Почвоведение. 2024. № 3. С. 394–411. <https://doi.org/10.31857/S0032180X24030027>
37. Шеин Е.В. Гранулометрический состав почв: проблемы методов исследования, интерпретации результатов и классификации // Почвоведение. 2009. С. 309–317.
38. Шеин Е.В. Курс физики почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 432 с
39. Шеин Е.В., Мадн А.И. Гранулометрический состав почв: методы лазерной дифракции и седиментометрии, их сравнение и использование // Агрохимический вестник. 2018. № 1. С. 9–11.
40. Шеин Е.В., Милановский Е.Ю., Хайдапова Д.Д., Быкова Г.С., Юдина А.А., Честнова В.В., Фомин Д.С., Ключева В.В. Современные приборные методы исследования гранулометрического состава, реологических характеристик и свойств поверхности твердой фазы почв // Вестник Оренбургского гос. ун-та. 2015. Т. 181. № 6. С. 140–145.
41. Юдина А.В., Милановский Е.Ю. Микроагрегатный анализ почв методом лазерной дифракции: особенности пробоподготовки и интерпретации результатов // Бюл. Почв. Ин-та им. В.В. Докучаева. 2017. Вып. 89. С. 3–20. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2017-89-3-20>
42. Юдина А.В., Фомин Д.С., Валдес-Коровкин И.А., Чурилин Н.А., Александрова М.С., Головлева Ю.А., Филиппов Н.В., Ковда И.В., Дымов А.А., Милановский Е.Ю. Пути создания классификации почв по гранулометрическому составу на основе метода лазерной дифракции // Почвоведение. 2020. № 11. С. 1353–1371. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20110143>
43. Procedures for Soil Analyses / Ed. van Reeuwijk L.P. Wageningen, International Soil Reference and Information Centre (ISRIC). Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2002. 120 p.

Metrological Aspects of Studying the Granulometric Composition of Soil According to The Method of N.A. Kachinsky

E. V. Vanchikova¹, E. M. Lapteva¹, N. A. Vasilyeva¹,
B. M. Kondratenok¹, and E. V. Shamrikova^{1,*}

¹*Institute of Biology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, 167982 Russia*

**e-mail: shamrik@ib.komisc.ru*

Based on a significant volume of soil samples of various genesis presented on the territory of the Komi Republic, a study of their granulometric composition (GC) was carried out in accordance with the Kachinsky method (MK). Calculated, procedural, random and systematic factors influencing the precision and correctness of measurement results performed in accordance with the MK prescription are considered. The influence of sample preparation (the degree of grinding of soil samples) and procedures

for measuring the mass fraction of elementary soil particles (ESP) on the quality of the results of studying soil GS was assessed. The instability of measuring the mass fraction of fine sand (0.05–0.25 mm) and coarse dust (0.01–0.05 mm) fractions when using the MK recipe was shown. The dependence of the uncertainty of measurement results, caused by random factors, on the mass fraction of ECPs included in the granulometric fractions is noted – the lower the mass fraction of ECPs in the composition of the fractions, the higher the uncertainty of the measurement results. A modification of the Kaczynski method (MMK) has been developed to improve the quality of soil HS assessment results. It includes: (1) separation of fine sand particles using a sieve with a mesh diameter of 0.05 mm (instead of calculating this fraction by difference according to the MK recipe); (2) use of scales of the first class of accuracy to measure the mass fraction of dust and sludge particles; (3) control of the HS research process based on the summation of the measured values of the mass fraction of ESP of six fractions and acid-soluble compounds (losses from HCl treatment). The standard for operational control of the mass fraction of the amount of ECP after dividing them into fractions is $(100 \pm 5)\%$. A metrological study of the Kaczynski technique and its modifications was carried out. The proposed modification of Kaczynski's technique made it possible to reduce the uncertainty in the measurement results of the mass fraction of ECP of small fractions ($\omega_n < 10\%$) and shift the lower limit of measurements to 1%.

Keywords: particle size distribution of soils, quality of measurement results, precision, modification of the Kachinsky method

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МОНИТОРИНГА СОДЕРЖАНИЯ МИКРОБНОЙ БИОМАССЫ В ПОЧВАХ (НА ПРИМЕРЕ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ ЗАПОВЕДНЫХ ЛЕСОВ МОСКОВСКОГО РЕГИОНА)

© 2024 г. О. В. Чернова^{а, *}, К. С. Душанова^б, А. А. Петросян^б, Т. Э. Хомутова^б

^аИнститут проблем экологии и эволюции им. А. Н. Северцова РАН, Ленинский пр-т, 33, Москва, 119071 Россия

^бИнститут физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН,
ул. Институтская, 2, Пущино, Московская область, 142290 Россия

*e-mail: ovcher@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2023 г.

После доработки 13.02.2024 г.

Принята к публикации 14.02.2024 г.

Содержание углерода микробной биомассы в почве служит одним из индикаторов ее биологической активности и часто используется при оценке влияния на почвенный микробиом антропогенной деятельности и природных изменений. Значительное пространственное и временное варьирование показателя на уровне экосистем, типологических единиц почв, видов землепользования затрудняет интерпретацию данных, получаемых при массовом мониторинге. Цель исследования — определение фоновых значений содержания микробной биомассы в поверхностном подподстилочном слое почв заповедных лесов Московской области. Проведено рекогносцировочное обследование типичных для региона разнообразных по генезису и гранулометрическому составу почв подзолистого ряда, автономных или с небольшим дополнительным увлажнением, сформированных под смешанными южно-таежными лесами на четырех охраняемых природных территориях. Оценено содержание углерода микробной биомассы в почвах, определенное двумя методами: по содержанию фосфолипидов и субстрат-индуцированному дыханию микробных сообществ. Значительная пространственная вариабельность содержания микробной биомассы отмечена как на уровне площадок, так и на уровне экосистем. Для сходных классификационно и по гранулометрическому составу автономных почв она сравнима с локальной вариабельностью в пределах экспериментальных площадок. Показано, что величина микробной биомассы зависит в основном от характера влажностного режима и гранулометрического состава, который во многом определяет сорбционную способность почвы и ее обеспеченность биофильными элементами, а также коррелирует с богатством напочвенного покрова, обеспечивающего почвенный микробиом элементами питания. Показано, что для получения корректных результатов при мониторинге содержания микробной биомассы в почвах большое значение имеет унификация методики и глубины пробоотбора в почвах фоновых и антропогенно-преобразованных экосистем.

Ключевые слова: особо охраняемые природные территории, пространственная вариабельность, фоновые показатели, мониторинг, Retisols

DOI: 10.31857/S0032180X24070078, EDN: XUOXHX

ВВЕДЕНИЕ

Рост антропогенного воздействия на окружающую среду вызывает развитие деградационных процессов в почвенном покрове и обуславливает необходимость ведения почвенного мониторинга, что признается в настоящее время в научном сообществе и в системе государственного управления [35]. Важным показателем состояния почвы и

степени ее нарушенности является биологическая активность, индикатором которой может служить состояние почвенного микробиома. Это состояние связано с основными почвенными характеристиками, и его показателем, в частности, является содержание углерода микробной биомассы ($C_{\text{мик}}$) — один из четырех наиболее часто используемых индикаторов биологической активности почвы. Показатель микробной биомассы используется почти

в трети работ, посвященных оценке качества почвы, наряду с почвенным дыханием, содержанием минерализуемого азота и численностью земляных червей [20]. В настоящее время используется целый ряд методов определения микробной биомассы в почве. В массовых обследованиях для определения содержания микробной биомассы почв широко применяется метод субстрат-индуцированного дыхания. Метод активно используется для определения $S_{\text{мик}}$ как в России [1–3, 6, 7, 14, 36], так и за рубежом [28, 37]. Другие методы, основанные на анализе содержания специфических компонентов микробных клеток, используются реже, но также могут применяться в почвенном мониторинге. В частности, таким компонентом являются фосфолипиды, которые входят в состав клеточных мембран всех живых микроорганизмов. Количество фосфолипидов оценивается по содержанию фосфатов после экстракции липидного материала из почвы, пересчетные коэффициенты позволяют выразить величину микробной биомассы в единицах $S_{\text{мик}}$ [17, 22, 23].

Принято считать, что антропогенное воздействие, сельскохозяйственное или техногенное, провоцирует уменьшение активности почвенного микробиома и снижение содержания микробной биомассы [1, 3, 6]. По мнению некоторых исследователей содержание микробной биомассы в почвах и микробные метаболические коэффициенты могут расцениваться как характеристики активности и степени ненарушенности микробного сообщества, а также служить индикаторами изменения окружающей среды и характера землепользования [19, 27]. Имеются данные о связи микробной биомассы почв с типом и возрастом растительности, увлажненностью местообитаний, некоторыми почвенными характеристиками: содержанием углерода и азота, гранулометрическим составом и др. [21, 25, 30, 31, 33, 34, 38]. Однако показано, что варьирование фоновых значений содержания $S_{\text{мик}}$ затрудняет его использование в качестве индикатора экологических изменений в естественных и природно-антропогенных экосистемах или при мониторинге антропогенных воздействий и изменений окружающих природных условий [24]. Соответственно, при использовании данных о содержании микробной биомассы почв в экологическом мониторинге необходимо иметь представление о природной изменчивости фоновых показателей в конкретных регионах, что требует проведения специальных исследований.

При ведении мониторинга остро стоит проблема выбора фоновых показателей — характеристик реперных, эталонных объектов для сравнения с антропогенно-преобразованными аналогами. Четких представлений о том, какие природные объекты должны быть признаны эталонными так же как принципов их выделения в настоящее время нет.

Обращаясь к этой проблеме, специалисты обычно действуют интуитивно. В качестве точек отсчета при мониторинге используют характеристики природных почв, результаты предыдущих наблюдений или оптимальные для сельскохозяйственных целей параметры [29, 32]. По-видимому, наиболее объективными реперными объектами для сравнения их характеристик с антропогенно-измененными (сельскохозяйственными, загрязненными или иным образом нарушенными) почвами могут быть их целинные аналоги, по возможности, выделенные в пределах охраняемых природных территорий.

Наиболее актуально проблема слежения за состоянием почвенного покрова стоит в значительно антропогенно-измененных регионах, где также наиболее сложно выявить ненарушенные почвы для использования их характеристик в качестве фоновых показателей. В полной мере сказанное относится к высокоразвитой и густонаселенной территории Московского региона, имея в виду Москву и Московскую область. Так, в Московском регионе 36.5% территории занято сельскохозяйственными угодьями; земли застройки и дороги занимают соответственно более 8% и около 4% площади; около 0.7% территории приходится на нарушенные земли, т.е. около половины площади региона значительно изменена антропогенным воздействием. На остальной территории, в частности, на землях лесного фонда, к которым относятся 44% площади региона, антропогенное воздействие выражено в меньшей степени, но также не исключено.

Суммарное количество всех особо охраняемых природных территорий (ООПТ) региона превышает 250, а их общая площадь, включая водные, культурно-исторические объекты, охранные и рекреационные зоны и др., достигает 6% площади региона. При этом охраняемых территорий, в границах которых могут быть организованы объекты фонового почвенного/экологического мониторинга, значительно меньше. Они должны удовлетворять следующим условиям: обладать стабильным и достаточно высоким охранным статусом (оптимально — федеральным); антропогенное воздействие на природные комплексы должно быть минимальным в течение длительного времени; набор и количество таких территорий должны представлять природное разнообразие типичных для региона почв с соответствующими экосистемами. Также немаловажное значение имеет доступность территории для ведения комплексных экологических исследований, оптимальный вариант — база стационарных, регулярных или периодических обследований научных и/или учебных организаций.

Таким образом, высокая антропогенная преобразованность территории Московского региона обуславливает актуальность получения фоновых характеристик типичных преобладающих по площади почв региона.

Цель настоящего исследования — определение содержания углерода микробной биомассы в почвах некоторых ООПТ с использованием методов субстрат-индуцированного дыхания (С-СИД) и определения содержания фосфолипидов (С-ФЛ). В соответствии с этой целью поставлены следующие задачи:

1. Подобрать в пределах ООПТ Московской области естественные почвы подзолистого ряда (с учетом их разнообразия по генезису и гранулометрическому составу) для получения фоновых характеристик типичных для региона почв как образцов для сравнения с антропогенно-измененными аналогами.
2. Определить содержание микробной биомассы в естественных почвах методами С-СИД и С-ФЛ.
3. Оценить природную изменчивость содержания микробной биомассы в ненарушенных лесных почвах подзолистого ряда.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

При выборе объектов исследования ориентировались на Карту почвенно-экологического районирования Российской Федерации масштаба 1:8 000 000 [15]. Большая часть территории Московской области относится к Среднерусской южно-таежной провинции дерново-мелко- и неглубокоподзолистых почв (рис. 1). В пределах области представлены четыре округа этой провинции, где основными почвами являются: дерново-подзолистые почвы различного гранулометрического состава (от песчаного до тяжелосуглинистого); подзолы глеевые и торфянисто-подзолисто-глеевые песчаные и супесчаные; серые лесные почвы. В Московской области в границах Среднерусской южно-таежной провинции проведено рекогносцировочное исследование содержания микробной биомассы в почвах подзолистого ряда четырех ООПТ, при этом стремились выбрать ненарушенные варианты основных почв провинции под естественной южно-таежной растительностью с учетом их разнообразия по генезису и гранулометрическому составу. Принято считать, что практически все автоморфные почвы центральной части Европейской территории страны на протяжении последних нескольких сотен лет неоднократно прошли стадию распашки, поэтому в качестве фоновых объектов были подобраны участки с картографически подтвержденным длительным периодом формирования под пологом лесной растительности и без морфологических признаков сельскохозяйственного использования в почвенном профиле.

Почвы единственного в Московской области заповедника — Приокско-Тerrasного государственного природного биосферного заповедника им. М.А. Заблочно (ПТЗ) — сформированы под хвойными, смешанными и широколиственными лесами, преимущественно на песках, подстилаемых глинами, реже — известняками и доломитами. В пределах заповедной территории выделяются контуры типичных для региона песчаных и супесчаных дерново-подзолистых почв (дерново-подзолов) (Entic Podzols), с северной стороны на границе заповедника и в охраняемой зоне встречаются дерново-подзолистые почвы легкосуглинистого гранулометрического состава (Retisols) [5]. В северной части заповедника и в охраняемой зоне вблизи его северной границы в пределах ареалов распространения дерново-подзолов и дерново-подзолистых почв заложено 8 площадок размером 10×10 м, по углам которых отобраны образцы почв с глубины 0–15 см. В центрах 1 и 7 площадок находятся опорные разрезы ПТЗ-1 и ПТЗ-7 соответственно. Все площадки заложены под пологом смешанного леса в пределах квадрата 1×1 км [5]. Краткая характеристика площадок, растительного покрова и почв приводится в табл. 1, 2. Анализ исторических картографических материалов [<http://retromap.ru/>]¹ показал, что обследованная территория более 200 лет находится под пологом лесной растительности.

Национальный парк “Государственный комплекс “Завидово” (НП) расположен на границе Тверской и Московской областей в пределах Верхневолжской низменности. Большая часть территории национального парка представлена экосистемами смешанных лесов и обширными заболоченными участками, чередующимися с полями. Почвенный покров ранее не обследовался, однако, в соответствии с Цифровой среднемасштабной почвенной картой Московского региона² на охраняемой территории могут быть найдены целинные представители типичных для области дерново-подзолистых почв различного гранулометрического состава (Retisols). В южной части НП Завидово проведено рекогносцировочное обследование почвенного покрова. Заложено 3 разреза под смешанным мелколиственно-еловым лесом, вблизи разрезов по углам площадок 10×10 м, отобраны почвенные образцы с глубины 0–10 и 10–20 см. Расстояние между почвенными разрезами не превышает 3 км.

Анализ архивной картографической информации показал, что на месте площадки НП-1 в XVIII в. находился луг, в середине XIX в. — лес, в конце XIX в. — выпас. Участок расположения площадки НП-2 последовательно проходил стадии поля, луга, леса, соответственно; существование

¹ Сайт Retromap <http://retromap.ru/>

² Болдырева В.Э., Голозубов О.М., Литвинов Ю.А., Минаева Е.Н., Пулин А.В. Цифровая среднемасштабная почвенная карта Московского региона. М., 2019. <https://soildb.ru/map/moscow-region>

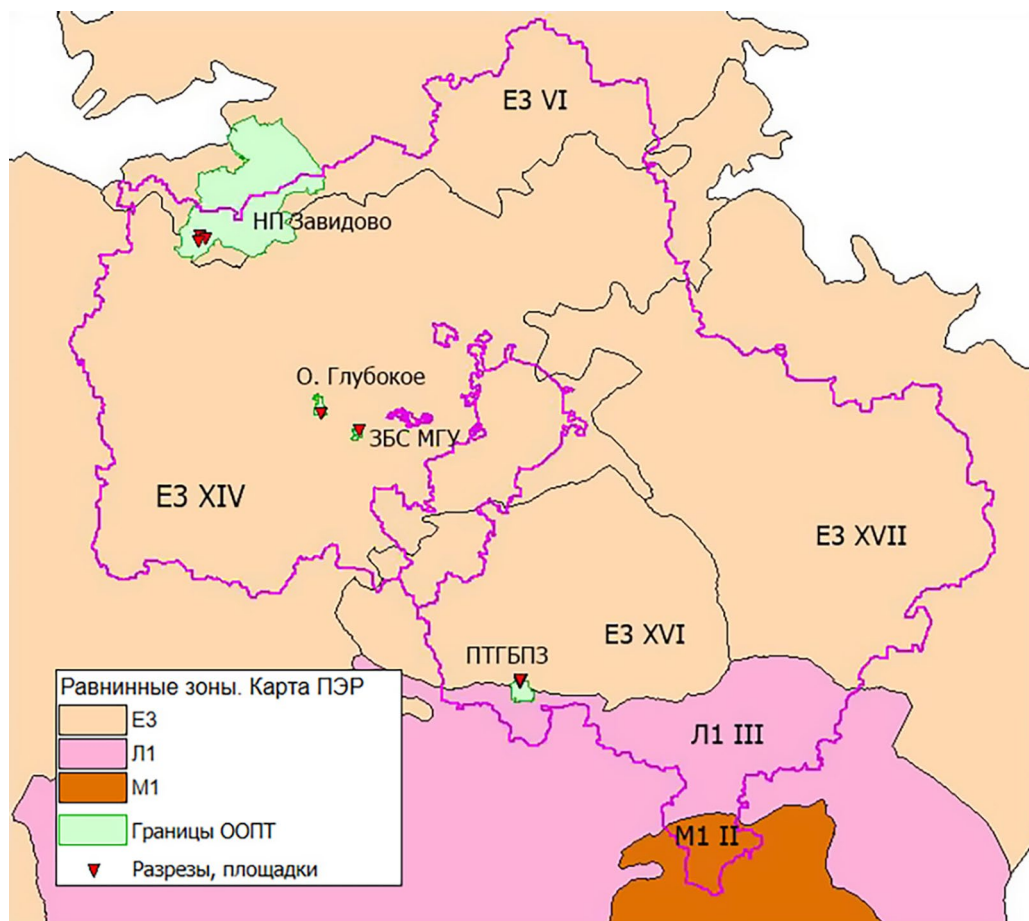


Рис. 1. Фрагмент карты Почвенно-экологического районирования Российской Федерации масштаба 1 : 8 000 000 [15] для территории Московского региона с расположением обследованных ООПТ. Обследованные ООПТ (полные названия в тексте). Провинции, округа почвенно-экологического районирования: Е – зона дерново-подзолистых почв южной тайги, ЕЗ – Среднерусская южно-таежная провинция дерново-мелко- и неглубокоподзолистых почв, VI – Кимрский округ дерново-мелко- и неглубокоподзолистых, подзолов глеевых и торфян(ист)о-подзолисто-глеевых песчаных и супесчаных почв на флювиогляциальных и древнеаллювиальных отложениях, подстилаемых моренными суглинками, XIV – Смоленско-Московский округ дерново-мелко- и неглубоко- подзолистых глинистых и суглинистых почв на покровных отложениях, XVI – Москворецко-Окский округ дерново-мелко- и неглубокоподзолистых и серых лесных глинистых и тяжелосуглинистых почв на слабокарбонатных покровных отложениях, XVII – Мещерский округ подзолов глеевых торфян(ист)ых и дерново- подзолистых иллювиально-железистых песчаных почв на древнеаллювиальных и флювиогляциальных отложениях и торфяных болотных верховых и низинных почв. Л1 – Среднерусская широколиственно-лесная провинция серых лесных почв (зоны серых лесных почв лиственных лесов), М1 – Среднерусская лесостепная провинция черноземов оподзоленных, выщелоченных и типичных мощных и среднемощных, мало- и среднегумусных и серых лесных почв (зоны оподзоленных, выщелоченных и типичных черноземов и серых лесных почв лесостепи).

леса на обоих участках с 1940 г. подтверждено картографически. Местность вблизи разреза НП-3 находится под лесом более 160 лет [<http://retromap.ru/>].

Для ведения регулярных обследований природных объектов также пригодны территории природных заказников областного значения: Звенигородская биостанция МГУ и карьер Сима (ЗБС) – база учебных практик и стационарных научных исследований биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и Озеро Глубокое с

прилегающими к нему массивами леса (ОГ), где расположена Гидробиологическая станция Глубокое озеро им. Н.Ю. Зографа – научный стационар Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН.

Почвенный покров ЗБС довольно разнообразен, что обусловлено разнообразием рельефа и пестротой четвертичных отложений на этой территории; 83% площади заказника покрыта хвойными лесами, преимущественно еловыми

Таблица 1. Характеристика площадок отбора образцов и заложения разрезов

ООПТ	Площадка	Координаты, °N/°E	Глубина, см	Геоморфологическая позиция	Древесная растительность	Эколого-ценотические типы напочвенного покрова	Почва (1977)
ООПТ	ПТЗ-1	54.9137/37.6046	0–15	Слаборасчлененная моренная равнина окского оледенения	Широколиственно-сосновый (дубово-липово-сосновый)	Бореально-боровой	Дерново-подзолистая слабо дифференцированная песчаная (Folic Entic Podzol (Arenic))
	ПТЗ-2	54.9148/37.6075	0–15		Мелколиственно-сосновый (дубово-елово-сосновый)	Неморально-боровой	
	ПТЗ-3	54.9191/37.6170	0–15		Мелколиственно-сосновый (березово-сосновый с липой)	Неморально-боровой	
	ПТЗ-4	54.9211/37.6149	0–15		Сосново-мелколиственный (березняк с елью)	Неморально-боровой	
	ПТЗ-5	54.9218/37.6127	0–15		Широколиственно-сосновый (березово-сосновый)	Неморально-боровой	
	ПТЗ-6	54.9212/37.6081	0–15		Широколиственно-еловый (березово-еловый)	Неморально-бореальный	
	ПТЗ-7	54.9210/37.6027	0–15		Ельник с липой и березой (березово-еловый с липой)	Неморально-бореальный	Дерново-подзолистая слабо дифференцированная контактно оглеенная супесчаная (Stagnic Folic Entic Podzol (Arenic))
	ПТЗ-8	54.9216/37.6175	0–15		Мелколиственно-еловый (березово-еловый с дубом)	Болотно-бореальный	
НП Завидово	НП-1	56.2916/35.8609	0–10; 10–20	Пологий склон неглубокой долины временного водотока	Елово-мелколиственный	Влажнолугово-бореальный	Дерново-лугово-глееватая тяжелоуглинистая (Umbritic Gleysol (Loamic, Uterquic))
	НП-2	56.2822/35.8906	0–10; 10–20	Волнистая равнина	Мелколиственно-еловый	Неморально-бореальный	Дерново-глубокоподзолистая контактно-глубокоглееватая легкоуглинистая (Retisol (Siltic))
	НП-3	56.2753/35.8525	0–10; 10–20	Нижняя часть склона озового холма, хорошо выраженный микрорельеф	Мелколиственно-еловый	Болотно-борельный	Подзол глубоко-глееватый иллювиально-железистый супесчаный (Gleyic Folic Albic Podzol (Arenic))
ЗБС	ЗБС	55.6886/36.7430	0–15	Выверенный участок водораздельного плато	Ельник с сосной и березой	Неморально-бореальный	Дерново-подзолистая легкоуглинистая (Fragic Retisol (Siltic))
Глубокое	ОГ	55.7421/36.5197	0–15	Повышенная часть водораздельного плато	Мелколиственно-еловый	Неморально-бореальный	Дерново-подзолистая среднесуглинистая (Retisol (Loamic))

Таблица 2. Физико-химические свойства поверхностных горизонтов почв

ООПТ	Площадка	C, %	pH _{сол}	Гидролитическая кислотность, смоль(+)/кг	Физическая глина <0.01 мм, %	Название почвы, 1977/2004*
ПТГПБЗ	ПТЗ-1	0.94	3.30	3.40	4.5	Дерново-подзолистая слабо-дифференцированная песчаная/Дерново-подзол слабодифференцированный (Folic Entic Podzol (Arenic))
	ПТЗ-2	2.61	3.12	4.88	8.2	
	ПТЗ-3	0.97	3.62	3.26	8.9	
	ПТЗ-4	2.02	3.70	5.37	12.0	
	ПТЗ-5	2.71	3.53	6.25	14.9	
	ПТЗ-6	2.05	4.10	4.14	13.1	Дерново-подзолистая слабодифференцированная контактно-оглеенная супесчаная/Дерново-подбур оподзоленный глееватый (Stagnic Folic Entic Podzol (Arenic))
	ПТЗ-7	1.89	3.85	3.96	17.2	
	ПТЗ-8	4.93	3.21	9.23	20.8	
НП Завидово	НП-1	3.56	5.65	1.34	41.6	Дерново-грунтово-глееватая тяжелосуглинистая/Серогумусовая (дерновая) глееватая (Umbric Gleysol (Loamic, Uterquic))
	НП-2	1.88	4.62	2.91	20.9	Дерново-глубокоподзолистая контактно-глубокоглееватая легкосуглинистая/Агродерново-подзолистая реградированная (Retisol (Siltic))
	НП-3	6.12	3.86	3.33	13.0	Подзол глубинно-глееватый иллювиально-железистый супесчаный/Подзол грубогумусированный глееватый (Gleyic Folic Albic Podzol (Arenic))
ЗБС	ЗБС	1.61	4.25	5.08	30.0	Дерново-подзолистая легкосуглинистая/Дерново-палево-подзолистая (Fragic Retisol (Siltic))
Оз. Глубокое	ОГ	1.61	3.97	3.85	42.7	Дерново-подзолистая среднесуглинистая/Дерново-подзолистая (Retisol (Loamic))

*Названия почв. Классификация и диагностика почв СССР, 1977 [10]/Классификация и диагностика почв России, 2004 [11].

и мелколиственно-еловыми, встречаются березняки и осинники. В западной части биостанции водораздельное плато сложено флювиогляциальными разнозернистыми песками, местами с прослойками гальки, гравия или моренного суглинка, перекрытыми в верхней части супесями, на которых формируются супесчаные и песчаные дерново-подзолистые почвы. В восточной части территории флювиогляциальные отложения перекрыты чехлом суглинков различной мощности от 30–40

до 60–80 см, на этих двучленных наносах описаны дерново-подзолистые почвы суглинистого гранулометрического состава (Retisols) [13]. В северо-восточной части заказника заложен разрез под смешанным мелколиственно-хвойным лесом с преобладанием ели. Согласно информации архивных карт, эта территория более 160 лет находится под пологом лесной растительности, которая периодически вырубалась, на карте 1940 г. на участке расположения разреза ЗБС показана вырубка

[<http://retromap.ru/>]. Вблизи разреза с площадки 10×10 м отобрано 9 образцов почв с глубины 0–15 см.

Биологическая станция на берегу озера Глубокое была основана еще в 1891 г., соответственно природные комплексы заказника уже более 130 лет находятся в сфере научных исследований, преимущественно зоологов и ботаников. Западную и центральную часть заказника занимает древняя ложбина стока с котловиной оз. Глубокое и долиной реки Малая Истра. На этой территории преобладают сырые и заболоченные черноольховые, березово-осиновые и березовые леса и луга; более трети площади заказника занимают болотные массивы, большей частью мелиорированные. В более дренированных условиях в северной и восточной частях заказника встречаются участки условно-коренных лесов и их производных (хвойно-широколиственных, преимущественно еловых, с березой и осинкой), сформированных на относительно богатых суглинистых покровных отложениях³. В восточной части заказника в автоморфных позициях на холмистой равнине в массиве старовозрастного елового леса с осинкой, единичными дубами и кленами заложен разрез слабодерново-глубокоподзолистой почвы (Retisol (Loamic)). Вблизи разреза с площадки 10×10 м отобрано 9 образцов из поверхностного горизонта почвы с глубины 0–15 см. Архивные картографические материалы показали, что на всей территории вблизи озера Глубокое более 160 лет сохраняется лесная растительность [<http://retromap.ru/>].

Все образцы почв с площадок были отобраны из поверхностных горизонтов под подстилкой буром $d = 5$ см, глубина отбора проб указана в табл. 1.

В образцах, отобранных по профилям опорных разрезов, а также из смешанных образцов с каждой площадки определены общие физико-химические характеристики почв стандартными методами, которые позволили уточнить классификационную принадлежность обследованных почв: рН водный и солевой потенциометрически⁴, гидролитическая кислотность⁵. При определении гранулометрического состава для характеристики мелкозема был использован метод лазерной дифракции на приборе Mastersizer 3000E [16], а более крупные фракции были определены седиментационным методом [18] (табл. 2). Эдафические факторы, диагностируемые по особенностям наземного растительного покрова и отраженные в морфологии почв, оценены в баллах (табл. 3). Для каждого образца определено содержание органического углерода методом

Таблица 3. Балльная оценка эдафических условий площадок пробоотбора

Показатель	Критерий	Балл
Эколого-ценотический тип напочвенного покрова	Бореально-боровый	1
	Неморально-боровый	2
	Неморально-бореальный	3
	Болотно-бореальный Влажно-лугово-бореальный	3
Наличие влаголюбивых видов	Нет	1
	Редко встречаются	2
	Преобладают	3
Признаки увлажнения в профиле	Нет	1
	Слабовыраженные	2
	Выраженные	3

Тюрина в модификации Никитина со спектрофотометрическим окончанием [12].

Во всех поверхностных образцах почв четырех ООПТ (74 образца) определено содержание микробной биомассы методом С-ФЛ; в тех же образцах, за исключением отобранных на территории ПТЗ (42 образца) содержание микробной биомассы определено методом С-СИД. Определение углерода микробной биомассы по содержанию фосфолипидов и методом С-СИД проводили из свежих (естественно увлажненных) образцов в трех повторностях из каждого предварительно гомогенизированного образца, которые до проведения исследования хранили в холодильнике при температуре $+4^\circ\text{C}$.

Субстрат-индуцированное дыхание. СИД почвы оценивали по скорости начального максимального дыхания микроорганизмов после обогащения почвы дополнительным источником углерода и энергии (глюкоза) [1, ISO 16072, 2002⁶]. Навеску почвы 2 г (в пересчете на абсолютно сухую почву) помещали во флакон (объем 15 мл), доводили влажность до 50–60% от полной влагоемкости и оставляли на 5–7 сут. при 22°C для предварительной инкубации. Проветрив образцы, снимали начальную пробу воздуха. Во флаконы добавляли раствор глюкозы из расчета 10 мг глюкозы на 1 г почвы, герметично закрывали и фиксировали

³ Положение о государственном природном заказнике областного значения “Озеро Глубокое с прилегающими к нему массивами леса”. Утверждено постановлением Правительства Московской области от 27.06.2017 № 511/21.

⁴ ГОСТ 26483-85 Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее рН по методу ЦИНАО.

⁵ ГОСТ 26212-91 Почвы. Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации ЦИНАО.

⁶ ISO 16072. Soil quality — laboratory methods for determination of microbial soil respiration. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland. 2002.

время. Обогащенный образец инкубировали в течение 4 ч при 22°C, затем отбирали пробу воздуха из флакона и анализировали ее с использованием газового хроматографа. Время отбора газовой пробы также фиксировали. Скорость СИД выражали в мкл CO₂/(г почвы час), C_{мик} (мкг С/г почвы) рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{мик}} = \text{СИД (мкл CO}_2\text{/(г почвы ч))} \times 40.04 + 0.37.$$

Определение микробной биомассы по содержанию фосфолипидов. В основу метода определения микробных фосфолипидов в почвах взята методика Фростегарда [23]. Навески почвенных образцов (1 г) суспендировали в 18.3 мл однофазной смеси, состоящей из хлороформа, метанола и фосфатного буферного раствора (50 мМ, рН 7.4) в соотношении 1 : 2 : 0.8 (объемные доли). Липидный материал экстрагировали в течение 2 ч встряхиванием при комнатной температуре. Почвенный осадок осаждали центрифугированием при 2000 об/мин в течение 15 мин. Супернатанты отбирали, к почвенному осадку прибавляли 5 мл однофазной смеси, перемешивали и центрифугировали снова. Полученные супернатанты объединяли, к ним добавляли по 6.2 мл хлороформа и фосфатного буферного

раствора для расслоения органической и водной фаз. Нижний органический слой, содержащий липиды, в том числе и фосфолипиды, анализировали. Измеряли объем слоя, отбирали три аликвоты по 1 мл, которые упаривали под азотом, прибавляли 0.9 мл насыщенного раствора персульфата аммония и ставили на окисление в течение четырех суток при температуре 95°C, затем к ним прибавляли 0.2 мл 2.5%-го раствора кислого молибдата аммония и окрашивали малахитовым зеленым. Спустя 30 мин спектрофотометрировали при длине волны 610 нм. В качестве калибровочного раствора использовали 0.1 мМ глицерофосфат натрия. Полученные данные переводили в единицы углерода используя соотношение 190 нмоль Р/мг С_{орг} [22].

Результаты обрабатывали статистически стандартными методами в программах Excel и Statistica и методом главных компонент.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе полученных данных выявлена высокая вариабельность значений содержания микробной биомассы в почвах, обусловленная природными факторами: разнообразием почв, растительных ассоциаций, а также пестротой параметров

Таблица 4. Описательная статистика содержания углерода микробной биомассы в почвах ООПТ (n = 4)

Площадка	Глубина, см	Метод ФЛ			Метод СИД		
		среднее, мкг/г	стандартное отклонение, мкг/г	коэффициент вариации, %	среднее, мкг/г	стандартное отклонение, мкг/г	коэффициент вариации, %
ПТЗ-1	0–15	208	109	52	Не опр.		
ПТЗ-2	0–15	611	318	52	—"		
ПТЗ-3	0–15	455	127	28	—"		
ПТЗ-4	0–15	897	124	14	—"		
ПТЗ-5	0–15	745	83	11	—"		
ПТЗ-6	0–15	1019	268	26	—"		
ПТЗ-7	0–15	908	101	11	—"		
ПТЗ-8	0–15	1717	1085	63	—"		
НП-1	0–10	2054	163	8	733	393	54
	10–20	1619	140	9	563	242	43
НП-2	0–10	1298	261	20	199	124	62
	10–20	845	97	12	205	81	40
НП-3	0–10	2078	175	8	164	52	32
	10–20	947	403	43	79	59	75
ЗБС	0–15	725	191	26	354	78	19
ОГ	0–15	785	246	44	604	182	32

внутри экспериментальных площадок; кроме того, свой вклад вносят аналитические погрешности, накапливающиеся в процессе оценки биологической активности — величин микробной биомассы по содержанию фосфолипидов (С-ФЛ) и методом С-СИД (табл. 4).

Относительная аналитическая погрешность при использовании метода С-ФЛ изменялась от 0.2 до 29.5%, причем в большинстве случаев она составляла единицы процентов, в 10 образцах — превышала 10%, в одном случае из них достигла 29.5%, т.е. в одном случае из 74 проанализированных образцов при трехкратной повторности определений отмечалась аналитическая погрешность 29.5%. При использовании метода С-СИД, относительная аналитическая погрешность варьировала от 0.3 до 31.1%. Из 42 образцов в 11 случаях ошибка превышала 10%, из них в 2 случаях — 20%, в остальных случаях ошибка составляла доли или единицы процентов.

Высокая пространственная вариабельность значений на локальном уровне в пределах площадок показана при использовании обоих методов. Статистические характеристики представлены в табл. 4 и на рис. 2. Минимальные и максимальные значения часто различаются в 1.5–2 раза, в отдельных случаях — в несколько раз, как, например, в случае использования метода С-ФЛ для площадок ПТЗ-2 и ПТЗ-8 или метода С-СИД для площадки НП-1 Завидово (рис. 2). Показатели локальной пространственной изменчивости (коэффициенты вариации) содержания $S_{\text{мик}}$, определенные методами С-СИД и С-ФЛ сходны. Следует отметить, что увеличение числа проанализированных образцов с

каждой площадки с 4 до 9 не изменяло кардинально выявленную картину: среднеарифметические значения, стандартные отклонения и коэффициенты вариации близки (табл. 5).

Показатели содержания $S_{\text{мик}}$ в 6 дерново-подзолистых слабодифференцированных почвах ПТЗ (площадки с 2 по 7), определенные по содержанию фосфолипидов, различаются незначительно. Эти почвы близки классификационно и по гранулометрическому составу (от связного песка до супеси), сформированы под смешанными лесами с различным видовым составом древесной растительности и напочвенного покрова, относящегося к двум эколого-ценотическим типам. Вариабельность содержания $S_{\text{мик}}$ в легких дерново-подзолистых слабодифференцированных почвах на небольшом участке (1 × 1 км) невысока ($\text{ФЛ ср} = 773$, ст. откл 211, $C_v = 27\%$) и сравнима с локальной вариабельностью в пределах площадок, несмотря на то что видовой состав растительных ассоциаций экспериментальных площадок заметно различается. Наиболее легкая по гранулометрическому составу песчаная почва, сформированная под широколиственно-сосновым лесом с напочвенной растительностью бореально-борового типа (ПТЗ-1), характеризуется минимальной микробной биомассой. Легкосуглинистая почва площадки ПТЗ-8, формирующаяся в условиях дополнительного увлажнения под мелколиственно-еловым лесом с болотно-бореальным напочвенным покровом, отличается самыми высокими показателями микробной биомассы при максимальной локальной вариабельности ($C_v = 63\%$).

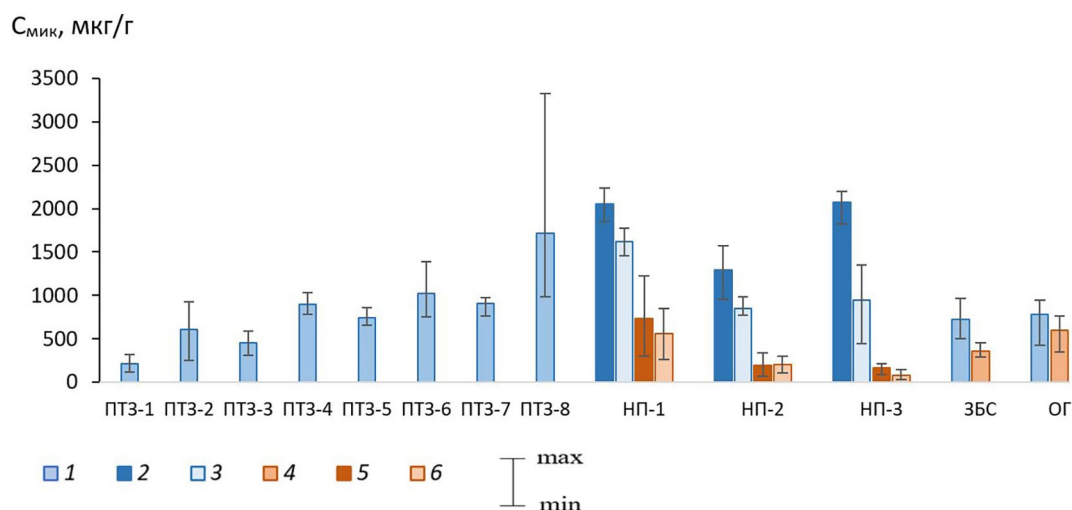


Рис. 2. Содержание углерода микробной биомассы в почвах ООПТ Московской области (площадки 10 × 10 м, среднее арифметическое). Метод ФЛ: 1 — слой 0–15 см, 2 — 0–10 см, 3 — 10–20 см; метод СИД: 4 — слой 0–15 см, 5 — 0–10 см, 6 — 10–20 см. Обозначения экспериментальных площадок в табл. 1.

Таблица 5. Статистические характеристики содержания углерода микробной биомассы в почвах ООПТ при отборе 4 и 9 образцов с площадки

Площадка	Количество образцов	Метод ФЛ			Метод СИД		
		среднее, мкг/г	стандартное отклонение, мкг/г	коэффициент вариации, %	среднее, мкг/г	стандартное отклонение, мкг/г	коэффициент вариации, %
ЗБС	4	725	191	26	354	78	19
	9	850	206	24	419	106	25
Оз. Глубокое	4	785	246	44	604	182	32
	9	755	168	22	569	145	26

В НП Завидово, в почвах, сформированных в пределах небольшой территории в разных геоморфологических позициях под смешанными лесами разного состава, содержание микробной биомассы оказалось выше, чем в рассмотренных выше почвах ПТЗ, причем явно выражена обогащенность поверхностных слоев (0–10 см) относительно более глубоких (10–20 см). Этот факт свидетельствует о необходимости унификации глубины отбора почвенных проб при ведении мониторинга, поскольку в естественных почвах микробная биомасса различно распределяется по глубине в отличие от гомогенизированных в результате регулярных обработок пахотных горизонтов сельскохозяйственных почв.

Близки между собой оказались показатели содержания $S_{\text{мик}}$ в суглинистых дерново-глубокоподзолистых почвах, сформированных под смешанными неморально-бореальными лесами на территориях ЗБС и ОГ. Почвы и экспериментальные площадки расположены в автоморфных позициях в 15 км одна от другой. По содержанию микробной биомассы эти почвы близки к супесчаным дерново-слабоподзолистым почвам ПТЗ и менее обогащены ею по сравнению с почвами НП Завидово, сформированными в условиях дополнительного увлажнения.

Полученные методом С-СИД результаты сходны с показателями, характерными для почв смешанных лесов европейской части России [3, 4] и для почв различных типов землепользования южного Подмосковья [6, 7]. В большинстве случаев микробная биомасса исследованных почв, полученная методом С-ФЛ (208–845 мкг С/г) также находится на уровне данных метода С-СИД для смешанных лесов европейской части России и южного Подмосковья [3, 4, 6, 7], при этом необходимо отметить, что показатели содержания микробной биомассы для разных почв этих регионов могут различаться в десятки раз, например, в почвах южного Подмосковья – от 43 до 1394 мкг С/г [7].

Во всех исследованных почвах показатели содержания микробной биомассы, полученные методом С-ФЛ заметно выше, чем полученные методом С-СИД, при этом соотношение показателей различно для разных почв и горизонтов и изменяется от 1.3 : 1 до 12.6 : 1. Наибольшая микробная биомасса, превышающая известные показатели, получена методом С-ФЛ на двух площадках НП Завидово: 2054 мкг С/г (НП-1) и 2078 мкг С/г (НП-3), на которых и содержание $S_{\text{орг}}$ было максимальным (3.6 и 6.1% соответственно). Например, для тяжелосуглинистой дерново-подзолистой почвы под смешанным хвойно-широколиственным лесом (Пермский край) она составляла 1236 мкг С/г ($S_{\text{орг}}$ 1.57%) [9]. При этом микробная биомасса С-СИД на тех же площадках не выходила за пределы типичного уровня и составляла 733 (НП-1) и 164 мкг С/г (НП-3).

Таким образом, на основании анализа данных о содержании микробной биомассы в 42 образцах почв, отобранных с 5 площадок ненарушенных почв под смешанными лесами трех ООПТ Московской области и проанализированных указанными двумя методами, выявить определенного соотношения между результатами полученных обоими методами не удалось, наиболее близкие величины микробной биомассы были получены для ООПТ оз. Глубокое. При очевидной недостаточной универсальности пересчетных коэффициентов от измеряемых величин к единицам микробного углерода, которые используются в обоих методах, следует отметить, что в основе С-СИД лежит измерение дыхательного отклика микробных сообществ, а в методе С-ФЛ измеряется содержание фосфатных групп фосфолипидов клеточных мембран. В методе С-СИД пониженные значения микробной биомассы могут отражать различия в физиологическом состоянии микробных клеток сообщества, не откликающихся на внесение глюкозы (например, глубокий покой). Метод С-ФЛ охватывает все жизнеспособные клетки микробного сообщества независимо от их физиологического состояния. Сами фосфолипиды являются обязательным

компонентом клеточных мембран, не входят в состав запасных веществ в микробных клетках и после их отмирания подвергаются быстрой биохимической деградации [22, 23].

Ранее на катенах серых почв и черноземов заповедника Белогорье показано, что в случаях черноземов оба метода дают одинаковые величины микробной биомассы, но уже в серых почвах биомасса, измеренная методом С-ФЛ, превышает таковую, измеренную методом С-СИД при одинаковой общей динамике изменения показателей по катене [8]. В полученных данных различия в величине углерода микробной биомассы, определенной методами С-СИД и С-ФЛ, уменьшаются по мере утяжеления почв и увеличиваются в почвах с признаками временного дополнительного увлажнения.

Можно предположить, что в почвах, испытывающих регулярное временное переувлажнение, микробный комплекс формируют две экологические группы микроорганизмов: адаптированные к автоморфным условиям и адаптированные к переувлажнению. В период переувлажнения вторая группа активно работает, а при высыхании переходит в покоее состояние. Возможно, находящиеся в глубоком покое клетки не учитываются или учитываются не полностью методом С-СИД, но определяются С-ФЛ.

Принято считать, что доля микробного углерода в общем содержании углерода почвы ($C_{\text{мик}}/C_{\text{орг}}$) является показателем доступности субстрата для микробного роста и связана с устойчивостью микробного сообщества. В целом ряде работ отмечено увеличение $C_{\text{мик}}/C_{\text{орг}}$ в ходе залежных сукцессий

при зарастании заброшенных пашен, также отмечены более высокие значения в поверхностных горизонтах по сравнению с нижележащими, что обычно связывают с более высоким количеством доступных форм органического углерода в подстилочных и гумусовых горизонтах [26, 36].

В исследованных фоновых почвах доля микробного углерода в органическом углероде почв варьировала от 2.1 до 7.2% (метод С-ФЛ), 0.2–4% (метод С-СИД). Причем, обоими методами в трех различающихся классификационно и по гранулометрическому составу почвах НП Завидово фиксируются более высокие значения в слое 10–20 см, по сравнению с подподстилочным слоем 0–10 см (рис. 3). Таким образом, в случае использования этого показателя в почвенном мониторинге, отбор образцов из генетических горизонтов или по слоям почвы с учетом их гумусированности не позволяет получить фоновые значения, пригодные для сравнения с характеристиками антропогенно-измененных почв. Необходима стандартизация методов и глубин пробоотбора на фоновых территориях, коррелирующая с таковыми, используемыми в экологическом и агрохимическом мониторинге.

Статистический анализ данных методом главных компонент (рис. 4) показал, что основной вклад в изменчивость содержания микробной биомассы почв четырех ООПТ вносили содержание физической глины и увлажненность почв. Почвы с наиболее высоким содержанием физической глины (оз. Глубокое и ЗБС, НП Завидово и две площадки ПТЗ-7 и ПТЗ-8) на факторных координатах компоновались в левой полуплоскости в противоположность почвам облегченного грансостава. (ПТЗ площадки 1–6). При этом повышенная увлажненность

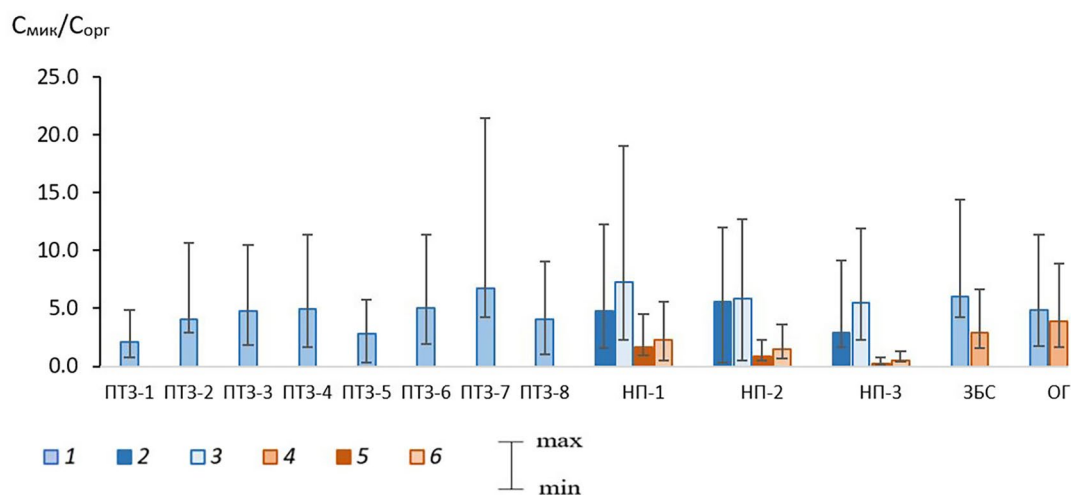


Рис. 3. Доля микробного углерода $C_{\text{мик}}/C_{\text{орг}}$ в почвах ООПТ Московской области, %. (площадки 10 × 10 м, среднее арифметическое). Метод ФЛ: 1 – слой 0–15 см, 2 – 0–10 см, 3 – 10–20 см; метод СИД: 4 – слой 0–15 см, 5 – 0–10 см, 6 – 10–20 см.

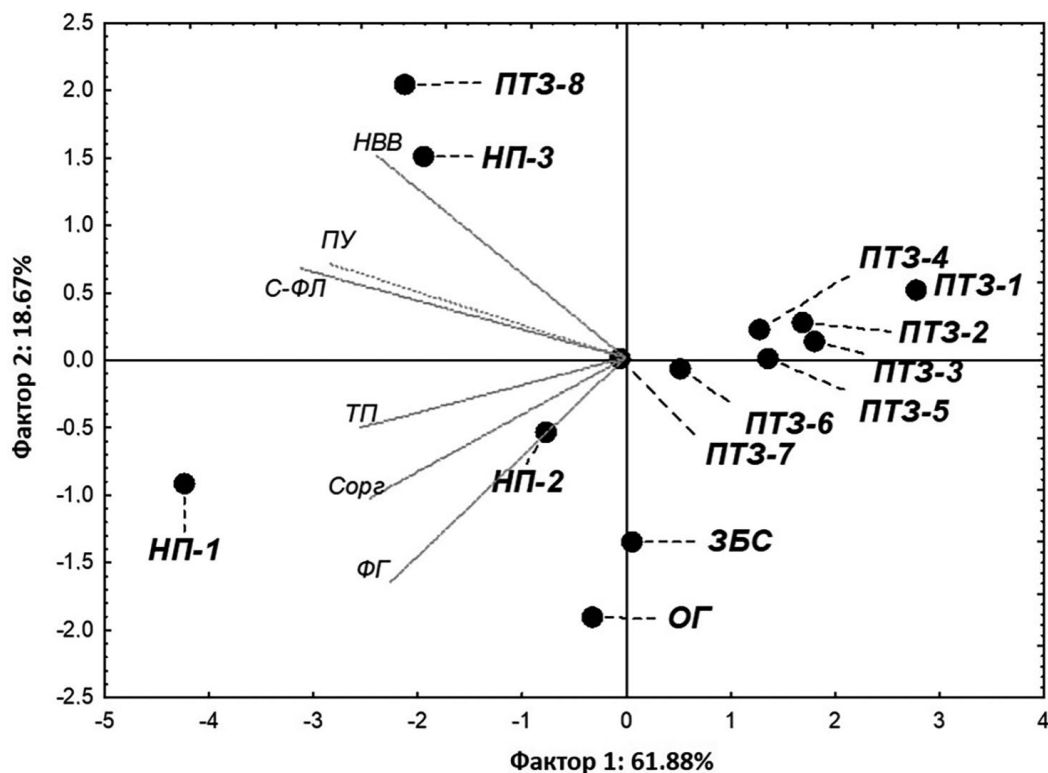


Рис. 4. Распределение почв ООПТ в плоскости главных компонент в зависимости от физико-химических и биологических свойств. *ФГ* – содержание физической глины (<0.01 мм); *ПУ* – признаки увлажнения в профиле; *НВВ* – наличие влаголюбивых видов; *ТП* – тип напочвенного покрова; *Сорз* и *С-ФЛ* – содержание органического углерода почвы и микробного углерода по содержанию фосфолипидов, соответственно.

почв, даже временная, способствовала развитию почвенного микробиома: для площадок с признаками дополнительного увлажнения НП-3 Завидово и ПТЗ-8, а также для сезонно увлажненной площадки лугового облика НП-1 Завидово был зафиксирован наибольший показатель микробной биомассы (1070–1840 мкг С/г). В автоморфных почвах площадок ЗБС и оз. Глубокого с богатым растительным покровом данный показатель был несколько меньше (785–725 мкг С/г). По мере облегчения гранулометрического состава почв показатель микробной биомассы последовательно снижался от 1000 до 208 мкг/г, это было характерно для площадок ПТЗ с дерново-подзолистыми слабодифференцированными супесчаными и песчаными почвами. Таким образом, биологическая активность почв исследованных ООПТ, оцененная по величине микробной биомассы, варьировала и зависела в основном от характера влажностного режима и гранулометрического состава почв, который определяет сорбционную способность почвы, во многом контролирует ее обеспеченность биофильными элементами и коррелирует с богатством напочвенного покрова, обеспечивающего почвенный микробиом элементами питания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценена величина микробной биомассы поверхностных подподстилочных горизонтов почв подзолистого ряда ненарушенных лесов южной тайги, что позволило рассмотреть пространственную вариабельность $S_{\text{мик}}$ в почвах фоновых территорий и рассмотреть возможность использования этого показателя в региональном мониторинге.

Обследовали типичные для региона почвы без выраженных признаков избыточного гидроморфизма, сформированные под минимально нарушенными смешанными лесами в пределах четырех ООПТ Московской области. Количество микробной биомассы определяли двумя методами: по содержанию фосфолипидов и субстрат-индуцированного дыхания из одних и тех же образцов, хранящихся минимальные сроки в одинаковых условиях.

Выявлена значительная пространственная вариабельность значений $S_{\text{мик}}$ при использовании обоих методов определения, как на локальном уровне в пределах экспериментальных площадок, так и на уровне экосистем. Для сходных классификационно и по гранулометрическому составу автономных почв, сформированных на территории

Приокско-Террасного государственного природного биосферного заповедника им. М.А. Заблוצкого под смешанными лесами разного видового состава, $S_{\text{мик}}$, определенное методом С-ФЛ, сходно, а вариабельность значений сравнима с локальной вариабельностью в пределах экспериментальных площадок.

Несмотря на высокую вариабельность значений, по средним показателям, полученным обоими методами, отмечена обогащенность микробной биомассой поверхностных слоев почв (0–10 см) относительно более глубоких (10–20 см), что отличает естественные почвы лесов от гомогенизированных в результате регулярных обработок пахотных горизонтов сельскохозяйственных почв. Конкретные значения определяются генетическими и физико-химическими характеристиками рассматриваемых почв. Именно этот факт позволяет настаивать на необходимости унификации глубины отбора образцов для целей мониторинга. По-видимому, логично ориентироваться на глубину 0–20 см, поскольку такая мощность слоя находится в пределах пахотного горизонта большинства сельскохозяйственных почв, а равномерный отбор с той же глубины образцов из почв фоновых территорий позволяет получить пригодные для сравнения показатели.

Для ведения мониторинга может иметь значение, что увеличение числа проанализированных образцов с каждой площадки с 4 до 9 не изменяло кардинально выявленную картину вариабельности: среднеарифметические значения, стандартные отклонения и коэффициенты вариации оказались сходны.

Таким образом, для корректного использования данных о содержании микробной биомассы в массовом почвенном мониторинге необходима унификация методик пробоотбора, хранения и анализа образцов в фоновых и антропогенно-преобразованных экосистемах.

При ведении почвенного мониторинга практически невозможно корректно подобрать фоновые аналоги антропогенно-преобразованных объектов, а зависимости $S_{\text{мик}}$ почвы от природно-ландшафтных характеристик сложны и неоднозначны. Для использования показателя $S_{\text{мик}}$ в качестве индикатора экологических изменений в почвах при антропогенном воздействии или изменении природных условий необходимо иметь представление об основных факторах, определяющих природную изменчивость фоновых показателей в конкретных регионах. Исследования в Московской области показали, что природная изменчивость фоновых значений $S_{\text{мик}}$ в поверхностных подподстилочных горизонтах почв высока и зависит от степени и характера увлажнения почв, состава растительности и гранулометрического состава, который определяет сорбционную способность почв и во многом контролирует их плодородие. Проанализировать

раздельное влияние на $S_{\text{мик}}$ растительного покрова, ландшафтных и почвенных характеристик не представляется возможным, поскольку они тесно взаимосвязаны, однако результаты анализа с использованием метода главных компонент позволяют предположить, что наиболее значительное влияние на изменчивость содержания микробной биомассы оказывают увлажненность почв и их гранулометрический состав.

На основе анализа данных о содержании микробной биомассы в 42 образцах почв, отобранных с 5 площадок трех ООПТ, закономерных соотношений между показателями $S_{\text{мик}}$, полученными методами С-ФЛ и С-СИД, не выявлено, что, возможно, объясняется как недостаточной универсальностью общепринятых коэффициентов пересчета от измеряемых величин к единицам микробного углерода, так и физиологическим состоянием микробных клеточных сообществ. Эти методы характеризуются разной чувствительностью к количественному определению различных популяций и жизненных форм микроорганизмов, составляющих микробиом почвы. Следует отметить, метод С-СИД является чувствительным, воспроизводимым методом, достаточно простым в исполнении и позволяющим проводить измерения больших серий образцов почв. Фосфолипидный метод представляется более чувствительным, полученные им показатели соотносятся с содержанием почвенного $S_{\text{орг}}$, однако, он более трудозатратный по сравнению с методом С-СИД.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-14-00107. В работе использованы материалы, полученные в рамках госзаданий № ААА-А-18-118042490060-1 ИПЭЭ РАН, № 0191-2022-0008 ИФХиБПП РАН.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ананьева Н.Д.* Микробиологические аспекты самоочищения и устойчивости почв. М.: Наука, 2003. 223 с.
2. *Ананьева Н.Д., Сусьян Е.А., Гавриленко Е.Г.* Особенности определения углерода микробной биомассы методом субстрат-индуцированного дыхания // Почвоведение. 2011. № 11. С. 1327–1333.

3. *Ананьева Н.Д., Сусьян Е.А., Рыжова И.М., Бочарникова Е.О., Стольников Е.В.* Углерод микробной биомассы и микробное продуцирование двуокиси углерода дерново-подзолистыми почвами постагрогенных биогеоценозов и коренных ельников южной тайги (Костромская область) // Почвоведение. 2009. № 9. С. 1108–1116.
4. *Ананьева Н.Д., Сушко С.В., Иващенко К.В., Васнев В.И.* Микробное дыхание почв подтайги и лесостепи европейской части России: полевой и лабораторный подходы // Почвоведение. 2020. № 10. С. 1276–1286.
5. Атлас карт Приокско-Террасного заповедника/ Отв. ред. Бобровский М.В., Брынских М.Н. Пушкино: Биопресс, 2005. 64 с.
6. *Гавриленко Е.Г., Ананьева Н.Д., Макаров О.А.* Оценка качества почв разных экосистем (на примере Серпуховского и Подольского районов Московской области) // Почвоведение. 2013. № 12. С. 1505–1515.
7. *Гавриленко Е.Г., Сусьян Е.А., Ананьева Н.Д., Макаров О.А.* Пространственное варьирование содержания углерода микробной биомассы и микробного дыхания почв южного Подмосковья // Почвоведение. 2011. № 10. С. 1231–1245.
8. *Дущанова К.С., Украинский П.А., Каширская Н.Н., Хомутова Т.Э., Борисов А.В.* Биомасса и функциональное разнообразие микробных сообществ в катенах целинных и пахотных серых почв и черноземов // Почвоведение. 2024. № 2. С. 286–302. <https://doi.org/10.31857/S0032180X24020078>
9. *Завьялова Н.Е., Васбиева М.Т., Фомин Д.С.* Микробная биомасса, дыхательная активность и азотфиксация в дерново-подзолистой почве Предуралья при различном сельскохозяйственном использовании // Почвоведение. 2020. № 3. С. 372–378. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20030120>
10. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 221 с.
11. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
12. *Мамонтов В.Г., Гладков А.А., Кузелев М.М.* Практическое руководство по химии почв. М.: Изд-во РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева, 2012. 225 с.
13. Руководство по летней учебной практике студентов-биологов на Звенигородской биостанции им. С.Н. Скадовского. М.: Изд-во МГУ, 2004. 352 с.
14. *Сушко С.В., Ананьева Н.Д., Иващенко К.В., Кудеяров В.Н.* Эмиссия CO₂, микробная биомасса и базальное дыхание чернозема при различном землепользовании // Почвоведение. 2019. № 9. С. 1081–1091.
15. *Урусевская И.С., Алябина И.О., Шоба С.А.* Карта почвенно-экологического районирования Российской Федерации. М-б 1:8 000 000. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. Факультет почвоведения, 2019.
16. *Хайдапова Д.Д., Милановский Е.Ю., Тюгай З.Н., Бутылкина М.А., Шеин Е.В., Дембовецкий А.В.* Практикум по физике твердой фазы почв. М.: Буки Веди, 2022. 132 с.
17. *Хомутова Т.Э., Демкина Т.С., Борисов А.В., Шишлина Н.И.* Состояние микробных сообществ подкурганых палеопочв пустынно-степной зоны эпохи средней бронзы (XXVII–XXVI вв. до н. э.) в связи с динамикой увлажненности климата // Почвоведение. 2017. № 2. С. 239–248.
18. *Шеин Е.В.* Курс физики почв. М.: Изд-во МГУ, 2005. 432 с.
19. *Anderson T.-H., Domsch K.H.* Soil microbial biomass: The eco-physiological approach // Soil Biol. Biochem. 2010. V. 42. № 12. P. 2039–2043.
20. *Bünemann E.K., Bongiorno G., Bai Z., Creamer R.E., Deyn G.De., de Goede R., Fleskens L. et al.* Soil quality – A critical review // Soil Biol. Biochem. 2018. V. 120. P. 105–125.
21. *Cheng F., Peng X., Zhao P., Yuan J., Zhong C., Cheng Y., Cui C., Zhang S.* Soil Microbial Biomass, Basal Respiration and Enzyme Activity of Main Forest Types in the Qinling Mountains // PLoS ONE. 2013. V. 8(6): e67353. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0067353>
22. *Findlay R.H.* The use of phospholipid fatty acids to determine microbial community structure // Molecular Microbial Ecology Manual. 1996. V. 4. P. 1–17.
23. *Frostegard A., Tunlid A., Baath E.* Microbial biomass measured as a total lipid phosphate in soils of different organic content // J. Microbiological Methods. 1991. V. 14. P. 51–163.
24. *Hargreaves P.R., Brookes P.C., Ross G.J.S., Poulton P.R.* Evaluating soil microbial biomass carbon as an indicator of long term environmental change // Soil Biol. Biochem. 2003. V. 35. P. 401–407.
25. *Ivashchenko K., Sushko S., Selezneva A., Ananyeva N., Zhuravleva A., Kudayarov V., Makarov M., Blagodatky S.* Soil microbial activity along an altitudinal gradient: Vegetation as a main driver beyond topographic and edaphic factors. // Appl. Soil Ecol. 2021 V. 168. P. 104197. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2021.104197>
26. *Jia G., Cao J., Wang C., Wang G.* Microbial biomass and nutrients in soil at the different stages of secondary forest succession in Ziwulin, northwest China. // Forest Ecology and Management. 2005. V. 217. № 1. P. 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2005.05.055>
27. *Jordan D., Kremer R.J., Bergfield W.A., Kim K.Y., Caccino V.N.* Evaluation of microbial methods as potential indicators of soil quality in historical agricultural fields // Biol. Fertil. Soils. 1995. V. 19. № 4. P. 297–302
28. *Lin Q., Brookes P.C.* An evaluation of substrate induced respiration method // Soil Biol. Biochem. 1999. V. 31. № 14. P. 1969–1983.

29. McKenzie N., Henderson B., McDonald W. Monitoring Soil Change. Principles and practices for Australian conditions // CSIRO Land and Water Technical Report. 2002. 112 p.
30. Mohammad A. Assessing changes in soil microbial population with some soil physical and chemical properties // Int. J. Plant, Animal and Env. Sci. 2015. V. 5. № 3. P. 116–123.
31. Morris S.J., Boerner R.E.J. Spatial distribution of fungal and bacterial biomass in southern Ohio hardwood forest soils: scale dependency and landscape patterns // Soil Biol. Biochem. 1999. V. 31. № 6. P. 887–902.
32. Proposal for a European soil monitoring and assessment framework. Project manager Gentile A.R. EEA. Copenhagen, 2001. 58 p.
33. Raubuch M., Beese F. Pattern of microbial indicators in forest soils along an European transect // Biol. Fertil. Soils. 1995. V. 19. № 4. P. 362–368.
34. Saetre P. Spatial patterns of ground vegetation, soil microbial biomass and activity in a mixed spruce birch stand // Ecography. Copenhagen. 1999. V. 22. P. 183–192.
35. Soil Strategy for 2030. Reaping the benefits of healthy soils for people, food, nature and climate SWD 2021. P. 323 https://environment.ec.europa.eu/publications/eu-soil-strategy-2030_en
36. Susyan E.A., Wirth S., Ananyeva N.D., Stolnikova E.V. Forest succession on abandoned arable soils in European Russia e Impacts on microbial biomass, fungal-bacterial ratio, and basal CO₂ respiration activity // Eur. J. Soil Biol. 2011. V. 47. P. 169–174.
37. Wang Z., Zhao M., Yan Z., Yang Y., Niklas K.J., Huang H., Mipam D.T., He X., Hu H., Wright S.J. Global patterns and predictors of soil microbial biomass carbon, nitrogen, and phosphorus in terrestrial ecosystems // Catena. 2022. V. 211. P. 106037. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2022.106037>
38. Zhang Y., Zou J., Meng D., Dang S., Zhou J., Osborne B., Ren Y., Liang T., Yu K. Effect of soil microorganisms and labile C availability on soil respiration in response to litter inputs in forest ecosystems: A meta-analysis // Ecol. Evolution. 2020. V. 10. № 24. <https://doi.org/10.1002/ece3.6965>. PMID

Problems of Estimation of Microbial Biomass in Soddy-Podzolic Soils (Forests of the Protected Areas of Moscow Region)

O. V. Chernova^{1,*}, K. S. Duschanova², A. A. Petrosyan², and T. E. Khomutova²

¹*Severtsov Institute of Ecology and Evolution of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia*

²*Institute of Physicochemical and Biological Problems of Soil Science of the Russian Academy of Sciences, Pushchino, 142290 Russia*

*e-mail: ovcher@mail.ru

The carbon content of microbial biomass in the soil serves as one of the indicators of its biological activity and is often used in assessing the anthropogenic impact and natural changes on the soil microbiome. Significant spatial and temporal variation of the indicator at the level of ecosystems, soil typological units, land use types, etc. makes it difficult to interpret the data obtained during mass monitoring. The aim of the study is to determine the background values of microbial biomass content in the surface sub-litter layer of soils of protected forests of the Moscow region. A reconnaissance survey of soils of the podzolic series, which are typical for the region and diverse in genesis and granulometric composition, autonomous or with a little additional moisture, formed under mixed southern taiga forests in four protected natural territories, was carried out. The biological activity of soils was estimated by the amount of microbial biomass determined by two methods: by the content of phospholipids and substrate-induced respiration of microbial communities. Significant spatial variability of microbial biomass content was noted both at the site level and at the ecosystem level, and for similar by classification and granulometric composition autonomous soils, it is comparable with local variability within the experimental sites. It is shown that the value of microbial biomass depends mainly on the type of the humidity regime and the granulometric composition, which largely determines the sorption capacity of the soil, and its provision with biophilic elements, and also correlates with the richness of the ground cover that provides the soil microbiome with nutrients. It is shown that in order to obtain correct results for mass monitoring of soil biological activity, unification of the methodology and depth of sampling in the soils of background and anthropogenic-transformed ecosystems is of great importance.

Keywords: nature protected areas, soil microbial biomass, spatial variations, background indicators, monitoring

МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ
ЭРОДИРУЕМОСТИ ПОЧВ МЕТОДОМ РАЗМЫВА© 2024 г. С. Ф. Краснов^а, А. В. Горобец^{а, *}, О. Г. Бушуева^а^аМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: GorobetsAV@geogr.msu.ru

Поступила в редакцию 28.10.2023 г.

После доработки 08.02.2024 г.

Принята к публикации 09.02.2024 г

Проведенные ранее экспериментальные исследования интенсивности смыва почв методом размыва образцов водным потоком на различном оборудовании (гидравлический лоток, струйная установка, гидродинамическая труба), как правило, сопровождались высокой вариабельностью результатов. Стремление ее снизить, привело к разработке нового горизонтального способа формирования образцов, отличающегося от предыдущего загрузкой образца через съемную боковую стенку кассеты, расположенной горизонтально. При этом послойная загрузка и уплотнение образца остались неизменными. Расположение слоев образца перпендикулярно по отношению к потоку, а не параллельно как прежде, позволило получить более однородное сопротивление образца смыву. Использование измерительного устройства “Посейдон”, разработанного для определения средней глубины волнового потока, дало возможность не толькократно увеличить число измерений интенсивности смыва в течение опыта (с 1 до 14–15), но и оценить качество подготовки образцов, что повысило точность и достоверность исследований. Установлено, что коэффициенты вариации эродированности практически всегда были ниже при горизонтальной загрузке по сравнению с вертикальной как по повторностям варианта опыта, так и в опыте в целом, в среднем на 13 и 12% соответственно.

Ключевые слова: интенсивность смыва, монофракционные почвы, способы формирования образца почв, измерительное устройство “Посейдон”, агросерая среднесуглинистая почва (Greyic Phaeozem), агрочернозем глинисто-иллювиальный легкогоглинистый (Luvic Chernozem (Pachic))

DOI: 10.31857/S0032180X24070081, EDN: XUOFZM

ВВЕДЕНИЕ

Эродированность (смываемость) почв – понятие обратное противоэрозионной стойкости, комплексная характеристика податливости почв размыву склоновыми потоками и/или ударному действию дождевых капель, а также эрозионно значимых гидравлических параметров самих потоков [8]. Для количественной оценки эродированности, используемой как в статистических, так и в физически обоснованных моделях смыва почв, предложено более десятка различных подходов и способов [10]. В свою очередь, в большинстве этих предложений в качестве одного из определяющих параметров, помимо свойств самой почвы, предлагаются кинетические характеристики склоновых потоков – неразмывающая скорость [4, 11], критическое касательное напряжение [16], мощность горизонтальной струи воды [1]. Экспериментально

интенсивность размыва и эродированность почв и грунтов определяют в полевых и лабораторных условиях с помощью различных методов и систем оборудования: гидравлических лотков, дождевальных установок, стоковых площадок с обязательным во всех случаях привлечением оценок гранулометрического состава, влажности и физико-химических свойств почв [14, 20–23, 26].

Устройства различного типа широко используются для экспериментальной оценки сопротивления почв и грунтов размыву в лабораторных и полевых условиях как российскими исследователями [1, 5, 7], так и зарубежными авторами [13, 15, 17–20, 25, 27].

В работе [27] приведена классификация методов, используемых зарубежными исследователями для экспериментальной оценки эродированности почв и грунтов в лабораторных и полевых условиях

(*in situ*). Эти подходы, моделирующие различные условия воздействия на почвы и грунты, авторы сгруппировали в следующие 6 категорий [27]:

1) эксперименты в гидравлических лотках — оценивают эрозию почв в каналах;

2) испытания на струйной установке (Jet Erosion Test (JET)) — определяют эрозию грунтов в водосбросах для небольших плотин;

3) опыты с вращающимся цилиндром — определяют критическое касательное напряжение сдвига и интенсивность эрозии почвы;

4) эксперименты по определению дисперсности почвы — не измеряют эродируемость, но определяют дисперсность как показатель вероятности начала эрозии;

5) испытания, моделирующие эрозию вдоль отверстий или трещин (Hole Erosion Test (HET) и Slot Erosion Test (SET));

6) специализированные устройства для измерения эрозии (например, размыв грунтов вокруг опор моста).

Из перечисленных установок, зарубежными исследователями широко применяется устройство для струйного размыва JET, разработанное для измерения эродируемости почв и грунтов, как в полевых [17, 18], так и в лабораторных условиях [13, 17, 19, 25]. Лабораторная версия струйного прибора JET может использоваться для тестирования образцов почвы диаметром до 10 см и позволяет определять как коэффициент эродируемости (k_d , $\text{см}^3/(\text{Н с})$), так и критическое касательное напряжение сдвига (τ_c , Па) [17].

В данной работе для оценки эродируемости применен показатель в виде частного от деления интенсивности размыва почвы на куб скорости потока, который для водных потоков численно равен половине удельной мощности потока [24]. Теоретически правомерность использования этого параметра была показана в рамках гидрофизической модели эрозии [6] и подтверждена экспериментально опытами по размыву почв на гидравлическом лотке [5].

В экспериментальных исследованиях по размыву монофракционных образцов чернозема неоднократно отмечалась неравномерность размыва образца в течение опыта и предпринимались методические попытки по снижению вариабельности величин интенсивности размыва и эродируемости. Особое внимание уделялось процессу подготовки образцов из предварительно увлажненных навесок почвенных агрегатов и стандартизации условий проведения экспериментов. Также было оценено влияние плотности и влажности почвы на эродируемость [7]. Во всех экспериментах использовался вертикальный способ загрузки почвенных агрегатов, для формирования образца в кассете с целью

его последующего размыва на одной из установок — гидравлическом лотке [5, 7], струйной установке [9] или гидродинамической трубе [7].

Цели работы: 1) оценка интенсивности размыва почвы в динамике с помощью модернизированного измерительного устройства “Посейдон”; 2) разработка новой методики и приспособлений для формирования модельных почвенных образцов; 3) сравнительная оценка результатов экспериментов для разных способов формирования образцов.

ОБОРУДОВАНИЕ

Эксперименты по размыву модельных образцов почв проводили на гидродинамической трубе (рис. S1), которую в соответствии с классификацией устройств, приведенной выше в работе [27], можно отнести к закрытым гидравлическим лоткам с подачей образца поршневого типа. Подробное описание трубы приведено в работе [7].

В настоящих исследованиях гидродинамическая труба была оснащена модернизированным измерительным устройством “Посейдон”. Это устройство, фиксирующее время контакта датчика прибора с водой, разработано для оценки уровня волновой водной поверхности. Автором разработки устройства и компьютерной программы “Посейдон” для обработки показаний и создания файла результатов эксперимента является А.С. Тесаков [3].

Измерительное устройство состоит из датчика, приемника сигналов, ноутбука (компьютера) и программного обеспечения. На рис. 1 представлена подробная схема касетоприемника гидродинамической трубы, оснащенной измерительным устройством “Посейдон”.

Модернизация устройства заключалась в том, что роль датчика (10) выполняет миниатюрный герконовый выключатель, закрепленный на крышке касетоприемника (2). При вращении подающего винта (9) происходит срабатывание выключателя каждый раз, как только тот попадает в магнитное поле минимagnита (11), установленного на ручке винта (12). Сигнал от датчика поступает в приемник сигналов, подключенный к компьютеру, где программа формирует файл отчета, содержащий количество сигналов и временной интервал между ними. Таким образом, зная шаг винта и время между его полными оборотами, легко рассчитать интенсивность размыва образца почвы в процессе эксперимента.

После проведения серии экспериментов и сохранения отчета по каждому из них можно сразу приступить к обработке и анализу результатов, с использованием специально разработанного расчетного файла-шаблона в формате “xls”, с учетом всех повторностей (до 10) проведенного опыта. Отметим, что использование данного устройства

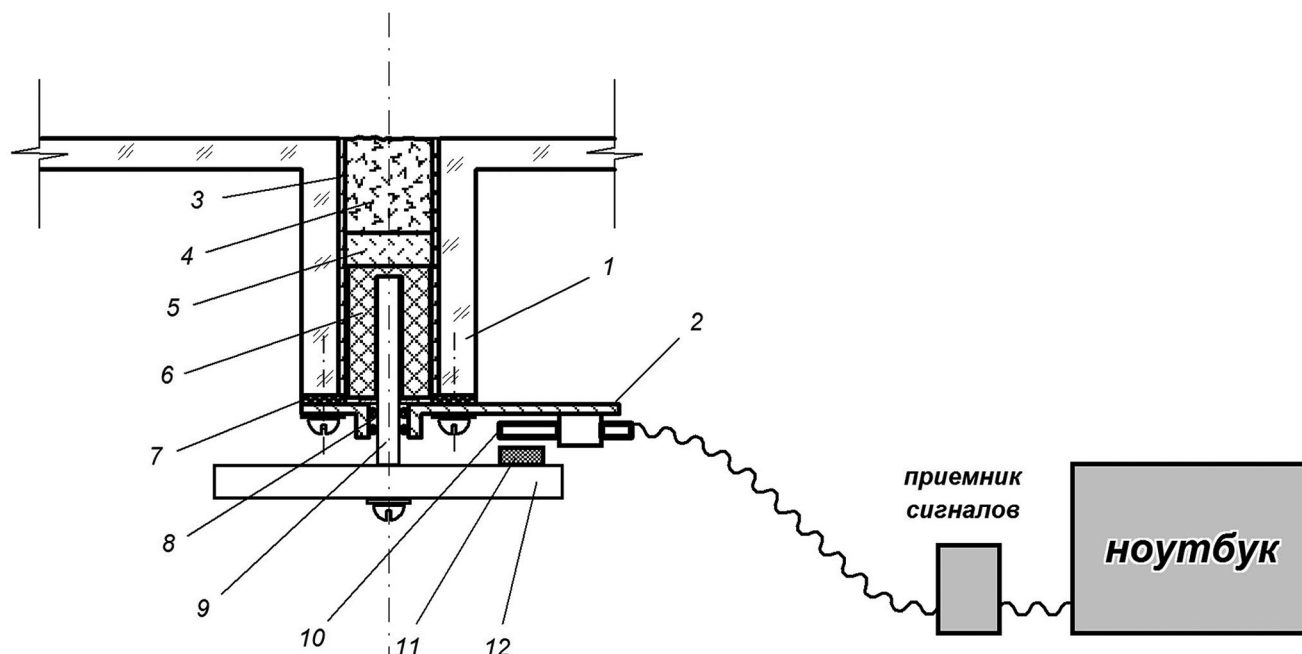


Рис. 1. Схема кассетоприемника, оборудованного измерительным устройством: 1 – корпус кассетоприемника; 2 – крышка кассетоприемника; 3 – кассета с почвенным образцом; 4 – проставка; 5 – плунжер; 6 – уплотняющая резиновая прокладка; 7 – сальник подающего винта; 8 – датчик сигнала (герконовый выключатель), закрепленный на крышке кассетоприемника; 9 – миниатюрный магнит на ручке подающего винта.

больше, чем на порядок, увеличивает количество измерений в одном эксперименте, продолжительность которого определяется временем, необходимым для полного размыва образца (от первых десятков секунд до первого часа и более). Например, при шаге подающего винта 1.25 мм и высоте образца в 20 мм, количество измерений возрастает от 1 (среднее за время эксперимента) до 14–15 (по количеству полных оборотов), но не 16 (20/1.25), как можно было ожидать, поскольку первый и последний оборот винта практически никогда не бывают полными.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследований отобраны образцы из пахотных горизонтов агросерой среднесуглинистой почвы (Greyic Phaeozem) (Тульская область, Щекинский район) и агрочернозема глинисто-иллювиального легкого глинистого (Luvic Chernozem (Pachic)) (Тульская область, Воловский район). Выбор агрочернозема и агросерой почвы обусловлен тем, что эти почвы занимают значительные площади сельскохозяйственных земель России, при этом они являются самыми плодородными и в наибольшей степени подвержены водной эрозии.

Исследуемые почвы сильно отличаются между собой по гранулометрическому составу. Напри-

мер, содержание физической глины (сумма частиц <0.01 мм) в пахотном горизонте агросерой почвы и агрочернозема составляет 35.0 и 50.4% соответственно.

Для проведения экспериментов использовали фракции почвенных агрегатов размером 1–2 мм, полученные из воздушно-сухих почв методом сухого просеивания. По данным, приведенным в монографии [12], при изучении распределения воздушно-сухих агрегатов в типичных черноземах для данной фракции агрегатов характерна наибольшая устойчивость и ее содержание практически не меняется в зависимости от вида использования и нагрузки на почву.

Модельные образцы почв с заданной плотностью готовили по методикам, подробно изложенным ранее в работе [7]. При проведении экспериментов для агрочернозема использовали модельные образцы плотностью 1.3 г/см³, для агросерой почвы – 1.4 г/см³. Принятые различия в заданной плотности были обусловлены более высокой эродированностью агросерой почвы по сравнению с агрочерноземом [2], что затрудняло подготовку образцов и проведение экспериментов при скоростях водного потока более 1 м/с. В связи с этим, для увеличения времени размыва и повышения точности экспериментов с агросерой почвой использовали бóльшую плотность.

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости изменения интенсивности смыва образцов агрочернозема и агросерой почвы от влажности, полученные для первой серии опытов. В соответствии с проведенными экспериментами установлено, что при влажности образцов агросерой почвы и агрочернозема соответственно равной 22 и 24% от массы воздушно-сухой почвы интенсивность смыва была минимальной. В дальнейшей работе данные величины влажности были приняты при подготовке модельных образцов почв.

Аналогичные зависимости изменения интенсивности смыва (г/мин) и коэффициента эродированности ($\text{см}^3/(\text{Н} \cdot \text{с})$) от влажности размываемых образцов почв и грунтов получены и зарубежными исследователями [19, 23].

Методические особенности приготовления модельных образцов почв. Первые эксперименты с использованием измерительного устройства “Посейдон” позволили получить данные, подтверждающие предположения и наблюдения о неравномерности размыва образцов в процессе экспериментов, что привело к радикальному изменению

метода подготовки почвенного образца. Целью нового метода являлось формирование образца таким образом, чтобы его слои, возникающие в процессе послойной загрузки и уплотнения, при размыве водным потоком были не параллельны ему, а перпендикулярны, что обеспечивало бы более равномерный размыв образца. Для решения этой задачи был предложен горизонтальный метод формирования образца, когда почвенные агрегаты загружаются через съемную боковую стенку кассеты, а сама кассета лежит горизонтально.

Для сравнения результатов экспериментов использовали оба метода подготовки образцов.

Вертикальный метод формирования образцов почвы подробно описан как во всех предыдущих исследованиях эродированности пахотного горизонта чернозема [7], так и в экспериментах по сравнительной оценке интенсивности размыва и эродированности модельных образцов из пахотных горизонтов агрочернозема и агросерой почвы с заданной плотностью (1.3 г/см^3) [2]. В день проведения экспериментов, предварительно увлажненные навески почв на технических электронных

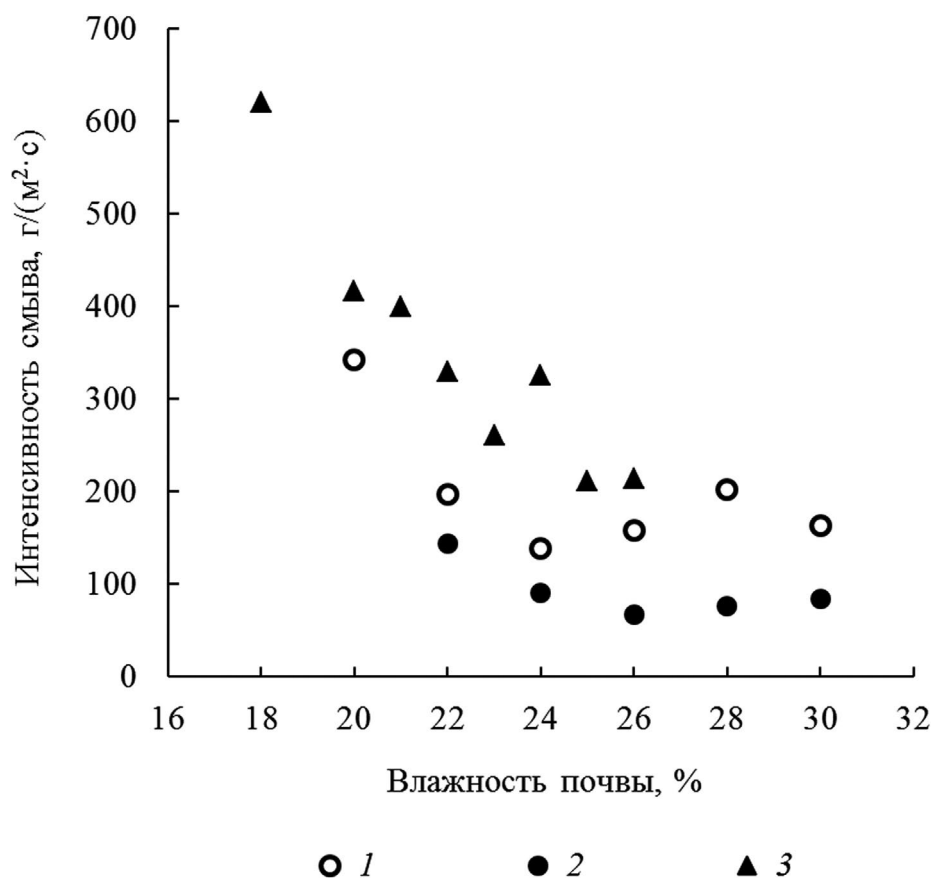


Рис. 2. Зависимость интенсивности размыва почвенных образцов от их влажности при скорости потока в гидродинамической трубе 1.2 м/с: 1 — агрочернозем при вертикальной загрузке; 2 — агрочернозем при горизонтальной загрузке; 3 — агросерая почва при горизонтальной загрузке.

весах делили на четыре равные части, которые поочередно переносили в металлическую кассету (размер $17 \times 17 \times 64$ мм) с подвижным вкладышем. Кассету устанавливали на столе в специальном штативе в вертикальном положении. Каждую порцию навески разравнивали и уплотняли до заданной плотности с помощью ручного пресса. Последнюю часть навески переносили в кассету после установки на нее надставки, такого же сечения, что и кассета (17×17 мм), чтобы уместить всю навеску. Затем ручным или винтовым прессом плунжер, рабочая часть которого равна высоте надставки, полностью погружали в надставку. Таким образом, образец приобретал заданную плотность, а его поверхность находилась на уровне верхнего края кассеты [7].

При горизонтальном методе подготовку образцов модельных почв проводили аналогичным способом. Отличие заключалось в использовании другой оснастки (рис. 3), позволяющей загружать кассету (1), расположенную горизонтально, через съемную боковую стенку кассеты (2), где сразу устанавливалась надставка (9) сечением 17×20 мм, обеспечивающая послойную полную загрузку навески. Кроме этого, при уплотнении слоев надставку

использовали как кондуктор для уплотняющего стержня (10). Послойный контроль осуществляли по отметкам на стержне, путем их совмещения с верхним краем надставки.

Размер монофракционной пробы в кассете независимо от способа приготовления образцов составлял $17 \times 17 \times 20$ мм.

В процессе обработки экспериментальных данных интенсивность смыва почв (q , г/(м² с)) рассчитывали как среднюю за время эксперимента по зависимости:

$$q = \frac{P}{tS},$$

где P — масса смытой почвы, г; t — время смыва образца, с; S — площадь размываемой поверхности (поверхность образца), м².

Или, при использовании измерительного устройства “Посейдон”, по формуле:

$$q = \frac{bP}{t_{об}S},$$

где b — доля смытой почвы за полный оборот подающего винта (при шаге винта 1.25 мм, высоте образца 20 мм $b = 1.25/20 = 0.0625$); P — масса образца

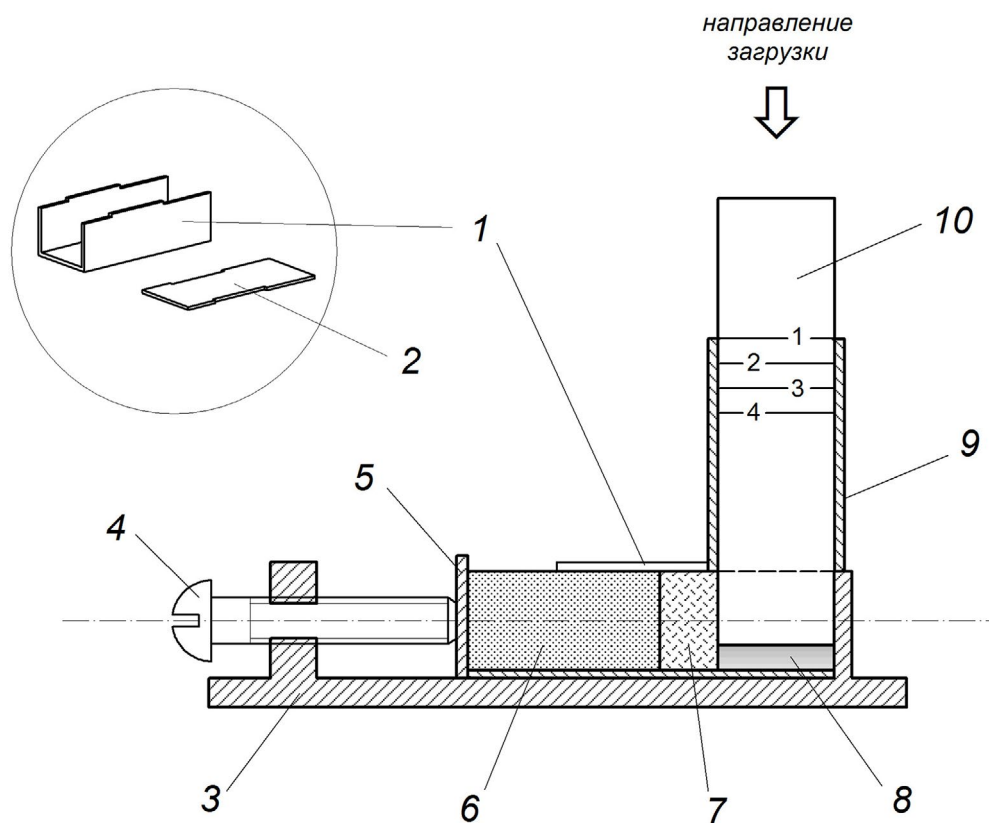


Рис. 3. Устройство приспособления для горизонтального формирования почвенного образца: 1 — кассета со снятой боковой стенкой 2; 3 — корпус устройства с прижимным винтом 4; 5 — прижимная пластина; 6 — технологический вкладыш; 7 — проставка; 8 — 1-й, уплотненный слой почвы; 9 — надставка; 10 — уплотняющий стержень.

почвы, г; $t_{об}$ — время полного оборота подающего винта, с. Остальные обозначения прежние.

Эродируемость почвы (k , $\text{с}^2/\text{м}^2$) оценивали по формуле в соответствии с гидрофизической моделью эрозии [6]:

$$k = \frac{q}{u^3 \rho_0},$$

где q — интенсивность смыва, $\text{г}/(\text{м}^2\text{с})$ u^3 — куб скорости потока, $\text{м}^3/\text{с}^3$; ρ_0 — плотность воды, $\text{Мг}/\text{м}^3$.

Температуру воды в системе во время проведения опытов поддерживали на уровне $18\text{--}23^\circ\text{C}$, поскольку ранее было показано влияние температуры потока на интенсивность смыва и эродируемость почвы [7]. Опыты проводили до полного размыва образцов. Повторность опытов в каждом варианте — 5–6 измерений. Расход воды устанавливали по водомерному счетчику, а скорость потока рассчитывали как частное от деления расхода на площадь поперечного сечения гидродинамической трубы. Скорость потока в трубе для первой серии экспериментов по оценке влияния влажности почв на эродируемость составила 1.2 м/с . Во второй серии опытов скорость потока в трубе изменяли в широком диапазоне ($0.5\text{--}2.5 \text{ м/с}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют, что даже тщательное соблюдение разработанной технологии подготовки модельных образцов почв не позволяет избежать формирования слоистости образца по плотности. Это приводит к неравномерности смыва образца в процессе эксперимента.

Изучение динамики смыва в процессе проведения экспериментов с использованием измерительного устройства выявило волнообразность процесса с уменьшением его интенсивности при выходе уплотненной поверхности очередного слоя образца вровень с поверхностью дна лотка и последующим увеличением смыва при дальнейшем экструдировании.

Максимальные значения интенсивности смыва во время экспериментов при использовании вертикального способа загрузки превышали минимальные в 5–6 раз (рис. S2, S3, кривые 1), что обуславливается слоистостью сформированного образца почвы и неоднородностью самого слоя по плотности. Подготовить образец заданной плотности сразу из необходимой навески почвенных агрегатов не представляется возможным из-за еще большей разницы плотностей его верхней и нижней частей.

Исходя из вышесказанного, было принято решение формировать почвенный образец путем горизонтальной загрузки. Сразу отметим, что слоистость, возникающая при подготовке образца по методике с горизонтальной загрузкой, также остается, как и в случае использования вертикальной

загрузки. Однако теперь слои, при установке кассеты в кассетоприемник располагаются не параллельно, а перпендикулярно направлению водного потока, что обеспечивает большую равномерность сопротивления почвенного образца смыву по всей его высоте при экструдировании из кассеты (рис. 4).

Проведенные эксперименты показали значительные изменения в характере кривых интенсивности смыва (рис. S2, S3, кривые 2). Максимальные значения ее величины отличаются от минимальных не более, чем в 2 раза. Кривые стали более плавными, и их волнообразность, чаще всего, можно объяснить техническим несовершенством экспериментального оборудования.

На графиках, представленных на рис. 5а и 5б, хорошо видно насколько отличаются зависимости интенсивности смыва агросерой почвы плотностью 1.4 г/см^3 от скорости потока при разных способах формирования образца. Например, зависимость между интенсивностью смыва агросерой почвы и скоростью потока в случае вертикальной загрузки можно описать степенной функцией с коэффициентом детерминации равным 0.745 при довольно низком значении показателя степени — 1.16 . В то время как при использовании методики с горизонтальной загрузкой, зависимость лучше описывается степенной функцией с очень высоким коэффициентом детерминации ($R^2 = 0.991$) и показателем степени, близким к 3.

Статистическая обработка экспериментальных данных изначально включала расчет значений средних арифметических и стандартных отклонений величин эродируемости как для вертикального, так и для горизонтального направления загрузки модельных образцов в кассеты. Однако как мера варьирования стандартное отклонение не всегда оказывается удобной, в частности при необходимости сравнения вариабельности случайных величин. В связи с этим в дальнейшем использовали коэффициенты вариации как безразмерную величину отношения стандартного отклонения к среднему, выраженную в процентах.

В табл. 1 приведены значения коэффициентов вариации эродируемости агрочернозема в вариантах опытов по смыву при различной влажности почвы для вертикального и горизонтального направлений загрузки образцов в кассеты. Коэффициенты вариации рассчитывали как средние для диапазона значений по повторностям, так и для всего варианта в целом. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что при использовании горизонтального направления загрузки коэффициенты вариации несколько ниже по сравнению с вертикальным способом формирования образцов как по повторностям варианта опыта, так и за вариант в целом. При этом во всех вариантах опытов

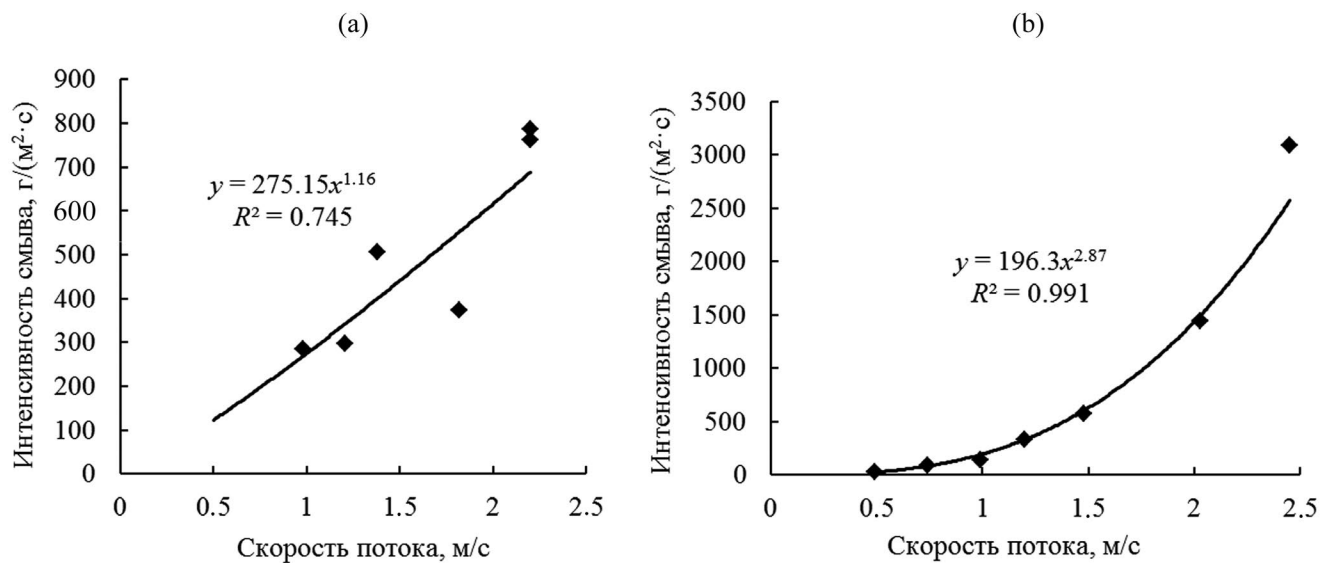
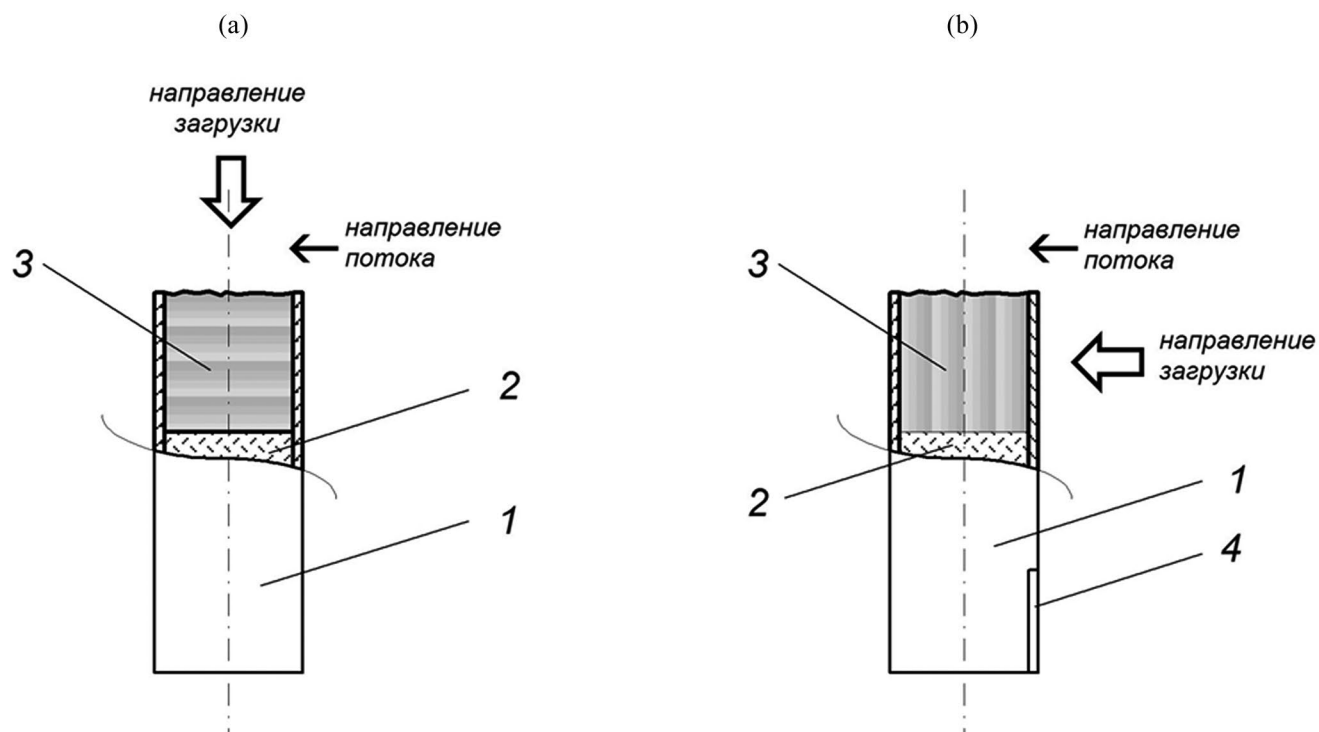


Рис. 5. Зависимость интенсивности смыва агросерой почвы от скорости водного потока при вертикальном (а) и горизонтальном (б) направлениях загрузки образцов.

Таблица 1. Коэффициенты вариации величин эродированности агрочернозема в вариантах опытов с различной влажностью почвы, %

Влажность образца, %	Вертикальная загрузка		Горизонтальная загрузка	
	средний/(диапазон) по повторностям варианта	за вариант в целом	средний/(диапазон) по повторностям варианта	за вариант в целом
20	28/(16–37)	33	—	—
22	23/(8.5–37)	46	23/(17–28)	28
24	42/(35–49)	43	20/(17–22)	27
26	31/(26–44)	33	28/(21–44)	48
28	36/(25–46)	43	26/(17–33)	43
30	—	—	28/(21–34)	46

абсолютные значения средних коэффициентов вариации по повторностям были ниже, чем за вариант в целом для обоих методов формирования образцов.

Анализ значений коэффициентов вариации, полученных при определении эродированности агросерой почвы во второй серии экспериментов с разной скоростью потока (0.5–2.5 м/с) в гидродинамической трубе, показал те же тенденции, как и в вариантах опытов по размыву агрочернозема при различной влажности почвы. Практически во всех случаях коэффициенты вариации были ниже при

использовании методики с горизонтальной загрузкой по сравнению с вертикальным способом формирования образцов как по повторностям варианта опыта, так и за вариант в целом (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что условия подготовки модельных образцов почв сильно влияют при экспериментальной оценке величин интенсивности смыва и эродированности. В результате предложена новая методика с горизонтальным направлением загрузки кассет почвенными

Таблица 2. Коэффициенты вариации значений эродированности агросерой почвы в вариантах опытов при разной скорости потока, %

Скорость потока, м/с	Вертикальная загрузка		Горизонтальная загрузка	
	средний/(диапазон) по повторностям варианта	за вариант в целом	средний/(диапазон) по повторностям варианта	за вариант в целом
0.49	—	—	40/(17–53)	48
0.74–0.75	—	—	26/(14–37)	34
0.98–0.99	35/(16–72)	64	19/(11–29)	44
1.20–1.21	27/(20–40)	34	15/(9–28)	27
1.38–1.48	42/(38–46)	48	24/(10–41)	32
1.82–1.84	23/(15–39)	32	—	—
2.02–2.03	23/(16–33)	28	17/(13–20)	24
2.22–2.25	15/(9–21)	29	—	—
2.44–2.46	—	—	20/(11–40)	23

агрегатами и разработано новое оборудование (оснастка). Предложенный горизонтальный способ формирования модельных почвенных образцов позволил получить более однородное сопротивление образца в процессе его смыва водным потоком, к которому слои образца располагаются перпендикулярно.

Для оценки динамики интенсивности смыва в течение эксперимента в гидродинамической трубе была проведена некоторая модернизация измерительного устройства “Посейдон” в части датчика сигнала, обеспечивающая учет оборотов подающего винта. Это позволило использовать устройство и программу “Посейдон” для регистрации временных интервалов смываемого слоя почвенного образца в гидродинамической трубе.

Формирование программой “Посейдон” файла-отчета с данными продолжительности временных интервалов оборотов подающего винта (при известном шаге резьбы) позволяет изучить динамику интенсивности смыва в течение самого эксперимента и значительно увеличить число измерений (с 1 до 14–15). Это также дает возможность оценить качество подготовки модельных образцов почв, что в целом повышает точность и достоверность самих исследований при уменьшении числа повторностей в варианте опыта.

Сравнительная оценка динамики интенсивности смыва показала, что ее величина остается более постоянной (стабильной) в течение экспериментов при использовании методики с горизонтальной загрузкой по сравнению с вертикальным способом формирования образцов. При использовании новой методики подготовки образцов коэффициенты вариации для величины эродируемости практически во всех случаях были ниже как по повторностям варианта опыта, так и за вариант в целом.

Проведенные исследования по оценке интенсивности смыва агросерой почвы и агрочернозема в широком диапазоне скоростей водного потока выявили существенные различия в эродируемости почв. Так, эродируемость агросерой почвы оказалась в 5 раз выше, чем агрочернозема и составила 196×10^{-6} против $39 \times 10^{-6} \text{ с}^2/\text{м}^2$. Вероятно, данный результат обусловлен различным гранулометрическим составом и физико-химическими свойствами исследуемых почв.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по плану НИР в рамках темы по государственному заданию (№ 121051100166-4) Научно-исследовательской лаборатории эрозии почв и русловых процессов им. Н.И. Маккавеева Географического факультета МГУ.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу

<https://doi.org/10.31857/S0032180X24070081>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бастраков Г.В.* Эрозионная устойчивость рельефа и противоэрозионная защита земель. Брянск: Изд-во БГПИ, 1994. 260 с.
2. *Бушуева О.Г., Горобец А.В., Добровольская Н.Г., Краснов С.Ф., Литвин Л.Ф.* Экспериментальная оценка противоэрозионной стойкости агропочв лесостепи // Маккавеевские чтения – 2022. Сб. матер. М.: Географический факультет МГУ, 2023. С. 50–59.
3. *Горобец А.В., Краснов С.Ф., Митюхина Н.В., Бушуева О.Г.* Использование электроконтактного уровнемера для определения отметки поверхности мелководных бурных потоков // Маккавеевские чтения – 2013. Сб. матер. М.: Географический факультет МГУ, 2014. С. 95–101.
4. *Кузнецов М.С.* Противоэрозионная стойкость почв. М.: Изд-во МГУ, 1981. 135 с.
5. *Ларионов Г.А., Бушуева О.Г., Добровольская Н.Г., Кирюхина З.П., Краснов С.Ф., Литвин Л.Ф., Муракаев Р.Р.* Определение гидрофизических параметров почвы в модели эрозии // Почвоведение. 2010. № 4. С. 488–494.
6. *Ларионов Г.А., Краснов С.Ф.* Вероятностная модель размыва почв и связных грунтов // Почвоведение. 2000. № 2. С. 235–242.
7. *Ларионов Г.А., Краснов С.Ф., Литвин Л.Ф., Горобец А.В.* Основы эрозии и оценка эродируемости почв (теория, эксперимент). М.: Географический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2022. 167 с.
8. *Ларионов Г.А., Краснов С.Ф., Литвин Л.Ф., Горобец А.В.* Эродируемость почвы (факторы, теория, эксперименты) // Эрозия почв и русловые процессы. Тр. науч.-исслед. лаборатории эрозии почв и русловых процессов им. Н.И. Маккавеева. Вып. 22. М.: Географический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2022. С. 6–37.
9. *Ларионов Г.А., Краснов С.Ф., Литвин Л.Ф., Горобец А.В., Кобыльченко (Куксина) Л.В., Крючков Н.Р.* Экспериментальная оценка механизма размыва

- в начальной стадии формирования оврага // Геоморфология и палеогеография. 2023. Т. 54. № 2. С. 97–104.
<https://doi.org/10.31857/S2949178923010085>
10. Лисецкий Ф.Н., Светличный А.А., Черный С.Г. Современные проблемы эрозиоведения. Белгород: Константа, 2012. 456 с.
11. Мирихулава Ц.Е. Инженерные методы расчета и прогноза водной эрозии. М.: Колос, 1970. 240 с.
12. Холодов В.А., Ярославцева Н.В. Агрегаты и органическое вещество почв восстанавливающихся ценнозов. М.: ГЕОС, 2021. 120 с.
13. Al-Madhhachi A.T., Fox G.A., Hanson G.J., Tyagi A.K., Bulut R. Mechanistic detachment rate model to predict soil erodibility due to fluvial and seepage forces // J. Hydraul. Eng. 2014. V. 140. P. 1–10.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HY.1943-7900.0000836](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HY.1943-7900.0000836)
14. Choo H., Zhao Q., Burns S.E., Sturm T.W., Hong S.H. Laboratory and theoretical evaluation of impact of packing density, particle shape, and uniformity coefficient on erodibility of coarse-grained soil particles // Earth Surf. Process. Landforms. 2020. V. 45. P. 1499–1509.
<https://doi.org/10.1002/esp.4825>
15. Crowley R.W., Robeck C., Thieke R.J. Computational modeling of bed material shear stresses in piston-type erosion rate testing devices // J. Hydraul. Eng. ASCE. 2014. V. 140. № 1. P. 24–34.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HY.1943-7900.0000797](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HY.1943-7900.0000797)
16. Foster G.R. Modeling the erosion process // Hydrologic Modeling of Small Watersheds. ASAE Monograph No. 5. ASAE, St. Joseph, MI. 1982. P. 297–380.
17. Haddadchi A., Rose C.W., Olley J.M., Brooks A.P., McMahon J., Pietsch T. An alternative method for interpreting JET erosion test (JET) data: P. 2. Application // Earth Surf. Process. Landforms. 2017. V. 43. № 3. P. 743–754.
<https://doi.org/10.1002/esp.4270>
18. Hanson G.J., Cook K.R. Apparatus, test procedures, and analytical methods to measure soil erodibility in situ // Applied Engineering in Agriculture. American Society of Agricultural Engineers. 2004. V. 20. № 4. P. 455–462.
<https://doi.org/10.13031/2013.16492>
19. Hanson G.J., Hunt S.L. Lessons learned using laboratory JET method to measure soil erodibility of compacted soils // Appl. Eng. Agric. 2007. V. 23. № 3. P. 305–312.
<https://doi.org/10.13031/2013.22686>
20. Kimiaghdam N., Clark S.P., Ahmari H. An experimental study on the effects of physical, mechanical, and electrochemical properties of natural cohesive soils on critical shear stress and erosion rate // Int. J. Sediment Res. 2016. V. 31. № 1. P. 1–15.
<https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2015.01.001>
21. Knapen A., Poesen J., Govers G., Gyssels G., Nachtergaele J. Resistance of soils to concentrated flow erosion: A review // Earth-Science Reviews. 2007. V. 80. P. 75–109.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2006.08.001>
22. Li M., Liu Q., Zhang H., Wells R.R., Wang L., Geng J. Effects of antecedent soil moisture on rill erodibility and critical shear stress // Catena. 2022. V. 216. № 106356. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.catena.2022.106356>
23. Moragoda N., Kumar M., Cohen S. Representing the role of soil moisture on erosion resistance in sediment models: challenges and opportunities // Earth-Science Reviews. 2022. V. 229. № 104032. P. 1–16.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2022.104032>
24. Nearing M.A., Bradford J.M., Parker S.C. Soil detachment by shallow flow at low slopes // Soil Sci. Soc. Am. J. 1991. V. 55. № 2. P. 339–344.
<https://doi.org/10.2136/sssaj1991.03615995005500020006x>
25. Nguyen V.-N., Courivaud J.-R., Pinettes P., Souli H., Fleureau J.-M. Using an improved jet-erosion test to study the influence of soil parameters on the erosion of a silty soil // J. Hydraul. Eng. 2017. V. 143 (8). P. 04017018.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HY.1943-7900.0001305](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HY.1943-7900.0001305)
26. Song Y., Liu L., Yan P., Cao T. A review of soil erodibility in water and wind erosion research // J. Geogr. Sci. 2005. V. 15. № 2. P. 167–176.
<https://doi.org/10.1007/BF02872682>
27. Wan C.F., Fell R. Investigation of rate of erosion of soils in embankment dams // J. Geotech. Geoenviron. Eng. ASCE. 2004. V. 130. № 4. P. 373–380.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2004\)130:4\(373\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2004)130:4(373))

Methodological Aspects of Studying Soil Erodibility Using Washout Technique

S. F. Krasnov¹, A. V. Gorobets^{1, *}, and O. G. Bushueva¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: GorobetsAV@geogr.msu.ru*

The experimental assessment of soil erodibility using the methodology of washing out model samples with a water stream at different installations (hydraulic flume, jet unit, and water tunnel) that were carried out earlier, usually produced a high variability of results. The intension to decrease this variability resulted in a development of a new horizontal approach to samples formation, which differed from the previous one by loading the sample through a removable side wall of the horizontally placed cartridge. The layered loading and compaction remained the same. The normal positioning of sample layers against the flow compared to the parallel positioning practiced earlier allowed to reach a more uniform sample resistance to the flow. The use of the “Poseidon” measuring unit developed to define mean depth of the wave flow, allowed to not only to increase many-fold the number of measurements of washout intensity during the experiment (from 1 to 14–15), but also to assess the quality of sample preparation, which increased precision and accuracy of the study. It has been determined that the percentage standard deviation for erodibility was almost always lower with the horizontal loading compared to the vertical one both between and within the series (13 and 12% on average respectively).

Keywords: erosion intensity, monofractional soils, methods of forming a soil sample, “Poseidon” measuring unit, agrogray middle loamy soil (Greyic Phaeozem), clay-illuvial light-clay agrochernoze (Luvic Chernozem (Pachic))