

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 12, 2021

ГЕНЕЗИС И ГЕОГРАФИЯ ПОЧВ

Криоземы и палевые слабодифференцированные почвы тундр и тайги Якутии: свойства, минералогический состав и классификация

Р. В. Десяткин, С. Н. Лесовая, М. В. Оконешникова, А. З. Иванова 1423

Отклик почв на изменение климата в степной зоне европейской части России за последние десятилетия

М. В. Ельцов, А. Ю. Овчинников, Г. В. Митенко, А. О. Алексеев 1437

ХИМИЯ ПОЧВ

Гуминовые вещества – гипотезы и реальность (обзор)

А. Г. Заварзина, Н. Н. Данченко, В. В. Демин, З. С. Артемьева, Б. М. Козут 1449

Характеристика мелкозема и орштейнов агрогенных почв южной части Приморского края: физико-химические, оптические свойства, каталазная и каталитическая активность

Л. Н. Пуртова, Я. О. Тимофеева 1481

Амфифильные свойства и водорастворимые компоненты органического вещества почв Приполярного Урала

В. В. Старцев, А. А. Дымов 1492

БИОЛОГИЯ ПОЧВ

Управление почвенными микробными сообществами: возможности и перспективы (обзор)

Т. И. Чернов, М. В. Семенов 1506

АГРОХИМИЯ И ПЛОДОРОДИЕ ПОЧВ

Влияние биоугля на агрохимические показатели и ферментативную активность почв средней тайги Карелии

И. А. Дубровина 1523

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

Оценка стоимости экосистемных услуг городских ландшафтов (на примере г. Москвы)

О. В. Семенюк, Г. В. Стома, К. С. Бодров 1535

Радиогеохимия почв и песков территории монашеской россыпи в Южной Якутии

П. И. Собакин, А. П. Чевычелов, А. Н. Горохов 1549

Фиторемедиация почв, загрязненных выбросами медеплавильного производства в Чили: результаты десятилетних исследований

А. Неаман, К. Яньез 1564

Contents

No. 12, 2021

Genesis and Geography of Soils

Cryosols from Tundra and Taiga Zones of Yakutia: Properties, Clay Mineralogy, and Problems of Classification

R. V. Desyatkin, S. N. Lessovaia, M. V. Okoneshnikova, and A. Z. Ivanova 1423

Response of Soils to the Impulsiveness of Climate Change in the Steppe Zone of the European Part of Russia Over the Past Decades

M. V. Eltsov, A. Yu. Ovchinnikov, G. V. Mitenko, and A. O. Alekseev 1437

Soil Chemistry

Humic Substances – Hypotheses and Reality (Review)

A. G. Zavarzina, N. N. Danchenko, V. V. Demin, Z. S. Artemyeva, and B. M. Kogut 1449

Characteristics of Agrogenic Soils and Nodules from the South of Primorskii Region: Physico-Chemical, Optical Properties, Catalase and Catalytic Activity

L. N. Purtova and Ya. O. Timofeeva 1481

Amphiphilic Properties and Water-Soluble Organic Matter of the Soils of the Subpolar Urals

V. V. Startsev and A. A. Dymov 1492

Soil Biology

Management of Soil Microbial Communities: Opportunities and Prospects (a Review)

T. I. Chernov, and M. V. Semenov 1506

Agricultural Chemistry and Fertility of Soils

Dynamics of Agrochemical Indicators and Enzymatic Activity of Boreal Soils when Using Biochar

I. A. Dubrovina 1523

Degradation, Rehabilitation, and Conservation of Soils

Evaluation of the Cost of Ecosystem Services of Urban Landscapes (Using the Example of Moscow)

O. V. Semenyuk, G. V. Stoma, and K. S. Bodrov 1535

Radiogeochemistry of Soils and Sands of the Monazite Placer in South Yakutia

P. I. Sobakin, A. P. Chevychelov, and A. N. Gorokhov 1549

Phytoremediation of Copper Smelter Polluted Soils in Chile: Results of a Decade of Research

A. Neaman and C. Yáñez 1564

ГЕНЕЗИС
И ГЕОГРАФИЯ ПОЧВ

УДК 631.48

**КРИОЗЕМЫ И ПАЛЕВЫЕ СЛАБОДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫЕ ПОЧВЫ
ТУНДРА И ТАЙГИ ЯКУТИИ: СВОЙСТВА, МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ
И КЛАССИФИКАЦИЯ**

© 2021 г. Р. В. Десяткин^{а, *}, С. Н. Лесовая^б, М. В. Оконешникова^а, А. З. Иванова^а

^аИнститут биологических проблем криолитозоны СО РАН, пр-т Ленина, 41, Якутск, 667891 Россия

^бИнститут наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет,
В.О., 10 линия, 33, Санкт-Петербург, 199178 Россия

*e-mail: rvdes@ibpc.ysn.ru

Поступила в редакцию 20.04.2021 г.

После доработки 16.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

Изучены свойства, минералогический состав илистых фракций и профильное распределение глинистых минералов в слабодифференцированных почвах Якутии, сформированных в условиях холодного ультраконтинентального климата. Объекты представлены криоземами тундры, редколесий и северной тайги (Анабарское плато и Алазейское плоскогорье) и палевой мерзлотной почвой подзоны средней тайги (Центрально-Якутская равнина). Выявлено, что профильная дифференциация глинистых минералов в почвах выражена слабо из-за криогенной гомогенизации. Несмотря на изменение кислотно-щелочных условий профиль палевой почвы слабо дифференцирован по минералогическому составу. Однако анализ полученных данных позволяет предположить, что выветривание минералов в палевых почвах Центральной Якутии является более значительным, чем считалось ранее. Это предположение согласуется с наличием в профиле мощного гумусового горизонта, характерного для почв гумидных регионов. Целесообразно эти почвы Центральной Якутии классифицировать как дерново-палевые.

Ключевые слова: криогенные почвы, глинистые минералы, ультраконтинентальный климат

DOI: 10.31857/S0032180X21120042

ВВЕДЕНИЕ

Почвообразование и выветривание в обширной зоне распространения многолетней мерзлоты, расположенной на северо-востоке Сибири и относящейся в административном делении к Республике Саха (Якутия), происходит в условиях, близких к экстремальным. Это одно из наиболее континентальных и холодных мест Евразии. Климат характеризуется самым продолжительным в Северном полушарии периодом с отрицательными температурами (6.5–9 мес.); годовые колебания температур достигают 70–100°C; среднегодовое количество осадков ниже, чем испаряемость [17]. Территория республики находится в пределах нескольких природно-климатических зон. Показано, что испарение в лесных экосистемах больше, чем в тундровых [34], а многолетняя мерзлота является существенным источником влаги для обеспечения роста лесов [1, 9, 43]. Холодный, ультраконтинентальный климат Якутии отличается от климатических условий холодных, но более влажных регионов, где широко распространены и изучены

почвы, сформированные при близком залегании многолетней мерзлоты [6, 36].

Основы исследования почв Якутии заложены в работах классиков отечественного почвоведения [4, 9–11, 22, 23]. Рассмотрены физико-химические свойства почв, их генезис, вопросы классификации. Значительно меньше изучен минералогический состав почв. Для столь обширного региона Сибири как Якутия, химико-минералогические свойства рассмотрены для почв труднодоступной Колымской низменности [27, 31] и Центрально-Якутской равнины [24], включая результаты наших исследований [8, 38]. В настоящее время актуальны данные о минералогическом составе пород и почв, профильном распределении глинистых минералов тонкодисперсных фракций, как наиболее отзывчивых к почвообразовательным процессам. Это обусловлено тем, что в связи с глобальными изменениями климата существует необходимость получения новых данных, особенно для труднодоступных и недостаточно изученных ранее регионов. К таковым относятся территории, содержащие ледовые комплексы,



Рис. 1. Расположение почвенных разрезов: Анабарское плато: 1 – P-18.12.A; 2 – P-12.12.A; Алазейское плоскогорье: 3 – P-31.08.A1, 4 – P-04.09.A1; 5 – Центрально-Якутская равнина: P-0-1-11.

где отмечается интенсивная деградация подземных льдов и связанные с этим нарушения почвенного покрова, а также водного баланса бассейнов отдельных рек. Происходит вовлечение нового материала в ежегодно оттаивающий слой, и, как следствие, изменение морфогенетических характеристик почв. Кроме того, появление новой классификационной системы почв России [12, 20] поставило вопрос о месте в ней многих почв Якутии.

Цель работы – изучение макроморфологических, физико-химических и химических свойств и минералогического состава слабодифференцированных почв, сформированных в условиях холодного, ультраконтинентального климата разных природно-климатических зон Якутии, в том числе для решения некоторых классификационных вопросов.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования расположены в широком географическом диапазоне в пределах криолитозоны. Три ключевых участка, значительно удаленных друг от друга, расположены на Анабарском плато, Алазейском плоскогорье и Центрально-Якутской равнине (рис. 1). Почвенные разрезы были заложены в тундре, лесотундре и тайге (северная и средняя подзоны). Ключевые участки на Анабарском плато и Алазейском плоскогорье расположены в труднодоступных райо-

нах, почвы которых до настоящего времени остаются малоизученными. В отличие от них ключевой участок на территории Центрально-Якутской равнины находится в пределах стационара “Элгэйи”, который входит в сеть лесных стационаров международного экологического мониторинга. Классификационная принадлежность, свойства почвы этого стационара, за исключением минералогического состава, рассмотрены ранее [18].

Почвы Анабарского плато. Массив, представляющий собой одну из древнейших структур докембрийского возраста Земли, находится в северо-западной Якутии. Эта территория ограничена с одной стороны горами плато Путорана, с другой – р. Леной. Метаморфический комплекс архейских пород представлен разнообразными кристаллическими сланцами и гнейсами с интрузиями гранита [16, 25]. Плато по периферии обрамлено протерозойскими и нижнепалеозойскими известняками [19]. Район исследований находится на северо-востоке Сибирской платформы, на восточной периферии Анабарского щита, и относится к бассейну р. Анабар. Притоки реки протекают по карбонатным породам кембрийского возраста [5]. Температура многолетнемерзлых пород, достигающих глубины 700–800 м, составляет от -5 до -10°C . Мощность сезонного протаивания не превышает 0.8 м [14, 15]. Среднемесячная температуры июля составляет $+12^{\circ}\text{C}$, ян-

варя -35.1°C , среднегодовое количество осадков 130–230 мм [17].

Ключевые участки находятся в зоне сплошного распространения многолетней мерзлоты в тундре и листовничном редколесье. Разрез Р-18.12.А (координаты $71^{\circ}16'46''\text{N}$, $114^{\circ}28'38''\text{E}$) заложен в дридово-пушицевой моховой тундре. Исследованный профиль расположен на участке со слабоволнистым микрорельефом, на вершине берегового увала левобережья р. Маят. Последовательность горизонтов в профиле: О (0–7 см) – моховой очес и свежий опад; Оао (7–12 см) – опад-подстилочный грубогумусированный – маломощный, с большим количеством неразложившихся/слаборазложившихся растительных остатков и корней; СRg (12–31 см) – криогенный глееватый – буровато-сизо-серый с охристыми пятнами, легкосуглинистый, бесструктурный, мокрый; Сg \perp (31–50 см) – глееватая среднесуглинистая порода – отличается более серым цветом, залегает на многолетней мерзлоте. Профиль не вскипает. Почвообразующие породы представлены аллювиально-переотложенными супесчано-суглинистыми отложениями протерозоя и кембрия, выходы которых окружают плато. В минеральных горизонтах разреза присутствуют включения мелкого щебня – обломков плотных глинисто-известковых пород этих отложений. Диаметр включений составляет до 10 см в СRg и до 15 см в Сg \perp . Почва залегает на слабодистой многолетней мерзлоте. В соответствии с подходами национальной классификации [12, 20] почва классифицирована как криозем грубогумусированный глееватый. Традиционно используемое название почвы в Республике Саха (Якутия) [10] – мерзлотная тундровая глееватая. В соответствии с международными подходами [35] Reductaquic Cryosol (Eutric, Loamic).

Второй ключевой участок расположен в кустарничково-лишайничково-моховом листовничном редколесье, на территории с выраженным бугорковатым микрорельефом и большим количеством морозобойных трещин на поверхности. Разрез Р-12.12.А (координаты: $71^{\circ}21'28''\text{N}$, $114^{\circ}38'18''\text{E}$) заложен в долине ручья 41, бассейн р. Маят, на вершине берегового увала первой террасы. Почвообразующие породы представлены делювиально-пролювиальными суглинистыми отложениями древней коры выветривания Анабарского плато. Последовательность горизонтов в разрезе: О (0–3 см) мохово-лишайниковый очес; Оао (3–8 см) – в горизонте присутствует значительное количество растительных остатков слабой степени разложения; СRg (8–34 см) – светло-серовато-бурый с пятнами оглеения, влажный, бесструктурный, с признаками тиксотропии, плотный; С \perp (34–60 см) – отличается более буровато-серым цветом. Профиль не вскипает, мерзлота с включениями кристаллов льда находится на глу-

бине 60 см. Профиль классифицирован как криозем грубогумусированный глееватый [12, 20] или криозем типичный [10], или Oxyaquic Turbic Cryosol (Eutric, Loamic) [35].

Почвы Алазейского плоскогорья. Плоскогорье расположено в северо-восточной части Якутии. Ключевые участки находятся вдоль р. Алазеи. Большая часть бассейна реки расположена в подзоне северной тайги (до 69°N), тундровая зона находится между 69° и 71°N . Почвообразующие породы представлены темно-серыми аллювиальными, озерно-аллювиальными, озерно-болотными, делювиально-солифлюкционными и криогенно-эоловыми четвертичными отложениями, мощностью до нескольких десятков метров. Мощность сезонного протаивания достигает 50–70 см. Среднемесячная температура июля составляет $+13.4^{\circ}\text{C}$, января -37.3°C , среднегодовое количество осадков 209–275 мм (данные по Среднеколымску) [13–15].

Разрез Р-31.08.А1 (координаты: $69^{\circ}45'03''\text{N}$, $154^{\circ}57'52''\text{E}$) заложен на территории с выраженным бугорковатым микрорельефом, в злаково-кустарничково-зеленомошной тундре. Профиль расположен в предгорном районе (местность Кисилых-Тас), на левом берегу р. Алазеи у подножия увала, переходящего в надпойменную террасу. Относительная высота составляет 3–4 м над урезом воды. Последовательность горизонтов: Оао (0–2 см) – с большим количеством сильноразложившихся растительных остатков; СRcgm (2–57 см) – криогенный криометаморфизованный – светло-серовато-бурый, влажный, супесчаный, структура творожисто-зернистая; СRg \perp (57–65 см) – отличается более темной буровато-серой окраской с сизыми, охристыми пятнами оглеения и глыбистой структурой. Профиль не вскипает. Мерзлота находится на глубине 65 см. Почва классифицирована как криозем грубогумусированный криометаморфизованный глееватый [12, 20] или мерзлотная тундровая глееватая [10], или Cambic Turbic Cryosol (Eutric, Siltic) [35].

Разрез Р-04.09.А1 ($68^{\circ}04'47''\text{N}$, $151^{\circ}44'49''\text{E}$) расположен в листовничнике кустарничково-лишайничково-зеленомошном на надпойменной террасе левого берега р. Алазеи, недалеко от с. Сватай. На ключевом участке выражен бугристый микрорельеф. Последовательность горизонтов: моховой очес (0–10 см), состоит из растительного опада, живых мхов; Оао (10–12 см) – коричневатобурый с большим количеством корней, слаборазложившихся/неразложившихся растительных остатков; СRg \perp (12–50 см) – буровато-серый с охристыми пятнами, влажный, слабо оструктурен, плотное сложение, слегка тиксотропен. Профиль не вскипает. Мерзлота находится на глубине 50 см. Почва классифицирована как криозем грубогумусированный глее-

ватый [12, 20] или криозем типичный [10], или Reductaquic Turbic Cryosol (Eutric, Loamic) [35].

Почва Центрально-Якутской равнины. Центрально-Якутская равнина представлена комплексом плейстоценовых террас, перекрытых преимущественно лёссовидными суглинками, которые представляют собой часть обширной перигляциальной области Сибири [21] и перигляциальной гиперзоны Северной Евразии [3]. Минералогический состав лёссовидных суглинков ледового комплекса Центральной Якутии практически однороден как в пространственном простирании, так и в вертикальном профиле [41]. Среднемесячная температура: июля +18°C, января –42.2°C, среднегодовое количество осадков 300 мм [17]. Глубина протаивания в лесу составляет 1–1.5 м, а на открытых местах до 3 м [14, 15].

Разрез Р-01-11 (60°00′59″ N, 133°49′54″ E) заложен в 60 км южнее с. Усть-Мая, в лиственнично-брусничном лесу на коренном левом берегу р. Алдан. Почвообразующие породы в профиле представлены элювиальными карбонатными суглинками, не относящимися к распространенным на Центрально-Якутской равнине лёссовидным отложениям. Многолетняя мерзлота залегает на глубине 88 см.

Профиль характеризуется следующей последовательностью горизонтов: опад-подстилочный О (0–6(20) см) состоит из слаборазложившихся растительных остатков и корней; гумусовый горизонт А (6(20)–11(24) см) – преимущественно серый, неплотный, свежий, комковато-пороховидный; В (11(24)–25(30) см) отличается светло-серой окраской, пороховидной структурой, слабым вскипанием от HCl, развит фрагментарно – отсутствует под трещинами; Bca (25(30)–56 см), серый, вскипает; Csa (56–88 см), появляется палевый оттенок, сильно вскипает. Залегает на малольдистой мерзлоте. Индексация горизонтов этого профиля дана в соответствии с [10], почва классифицирована как мерзлотная палевая или Cambic Cryosol (Eutric, Loamic) [35]. В соответствии с подходами [12, 20] классификационное название профиля почвы является дискуссионным и будет рассмотрено ниже.

Таким образом, объекты исследований представлены мерзлотными тундровыми почвами и криоземами Анабарского плато и Алазейского плоскогорья и мерзлотной палевой почвой Центрально-Якутской равнины.

МЕТОДЫ

Даны традиционно используемые в Республике Саха названия почв [10], а также в соответствии с [12, 20] и [35]. Индексы почвенных горизонтов определены по [12, 20], за исключением разреза палевой почвы, для которой индексация

горизонтов дана в соответствии с [10]. Гранулометрический состав определен методом пипетки по Качинскому в модификации Почвенного института; pH – потенциометрически. Общее содержание углерода методом Тюрина. Для верхних горизонтов, обогащенных неполностью разложившимся органическим материалом, приведены потери при прокаливании. Аналитическая характеристика почв включала определение гигроскопической влаги и плотности твердой фазы. В разрезах, за исключением профиля палевой почвы, содержание обменных катионов и гидролитическую кислотность определяли по методу Гедройца. Поскольку образцы из палевой почвы вскипали, обменные катионы в этом профиле определяли по методу Пфедффера; содержание углерода карбонатов – ацидиметрическим методом.

Для определения минералогического состава карбонаты во вскипающих образцах мелкозема разрушали 9%-ной уксусной кислотой. Илистые фракции (<0.001 мм) выделяли по методу Горбунова. Для коагуляции илистой фракции использовали 1 М раствор MgCl₂. Предварительная обработка образцов включает насыщение этиленгликолем и прокалывание при температуре 550°C в течение 3 ч. Съемку ориентированных образцов проводили на приборе Rigaku MiniFlex II (Rigaku Corporation, Tokyo, Japan) X-ray дифрактометр (XRD), CoK_α. Диагностику глинистых минералов при расшифровке рентгендифрактограмм проводили в соответствии с [30, 33].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Аналитическая характеристика. Исследованные почвы по гранулометрическому составу относятся к среднесуглинистым за исключением единственного супесчаного разреза (Р-31.08.А1), расположенного на Алазейском плоскогорье (табл. 1). В маломощных почвах Анабарского плато и Алазейского плоскогорья преобладает фракция крупной пыли. В палевой почве Центрально-Якутской равнины (Р-01-11) выражено два максимума: фракции мелкого песка и крупной пыли. В исследованных разрезах закономерности профильное перераспределение гранулометрических фракций не выражены.

Высокие значения потерь при прокаливании, диагностируемые в верхних органогенных горизонтах (О) почв, обычны для таких горизонтов с высоким содержанием слаборазложившегося органического вещества (табл. 2). Гумусово-аккумулятивный горизонт А сформирован только в наиболее южном из исследованных профилей, расположенном в средней тайге на территории Центрально-Якутской равнины (Р-01-11). Горизонт характеризуется большим содержанием органического углерода с резким его уменьшением вниз по профилю (табл. 3). В северных почвах

Таблица 1. Гранулометрический состав объектов исследования и некоторые другие аналитические данные

Горизонт, глубина, см	Содержание гранулометрических фракций, %, размер частиц, мм							ГВ, %	Плотность твердой фазы, г/см ³
	1.0–0.25	0.25–0.05	0.05–0.01	0.01–0.005	0.005–0.001	<0.001	<0.01		
Анабарское плато									
P-18.12.A, криозем грубогумусированный глееватый, тундра									
CRg, 12–31	1.8	23.8	44.5	6.6	7.7	15.6	29.9	1.86	2.59
Cg _L , 31–50	0.7	18.8	45.7	6.6	8.9	19.3	34.8	1.76	2.64
P-12.12.A, криозем грубогумусированный глееватый, лиственничное редколесье									
CRg, 8–34	1.0	19.7	40.0	7.8	12.2	19.3	39.3	2.39	2.61
C _L , 34–60	1.4	18.1	42.9	7.3	11.9	18.4	37.6	2.09	2.60
Алазейское плоскогорье									
P-31.08.A1, криозем грубогумусированный криометаморфизованный глееватый, тундра									
CR _{rm} , 2–57	0.5	35.3	49.0	7.8	6.9	0.5	15.2	0.98	2.61
CRg _L , 57–65	0.3	30.6	49.8	9.4	5.7	4.2	19.3	0.94	2.62
P-04.09.A1, криозем грубогумусированный глееватый, северная тайга									
CRg _L , 12–36	1.2	23.6	38.0	11.4	12.3	13.5	37.2	3.15	2.53
36–50	0.3	19.6	39.6	10.2	14.7	15.6	40.5	1.76	2.69
Центрально-Якутская равнина									
P-01-11*, мерзлотная палевая почва, лиственничник, средняя тайга									
B, 11(24)–25(30)	7.1	31.2	22.8	9.0	11.5	18.4	38.9	1.34	2.62
Bca, 25(30)–56	5.7	25.2	27.8	9.4	13.5	18.4	41.3	1.15	2.68
Cca, 56–88	7.2	29.9	23.8	12.7	9.8	17.2	39.7	1.09	2.64

Примечание. ГВ – гигроскопическая влага. * Индексация горизонтов в соответствии с [10].

(Анабарское плато и Алазейское плоскогорье) только в разрезе P-18.12. А значения pH соответствуют нейтральной и слабощелочной реакции среды, при этом минимум отмечается в органо-генном горизонте (табл. 2). Несмотря на относительно высокие значения pH, вскипание зафиксировано не было. В остальных разрезах кислая среда верхних органо-генных горизонтов сменяется слабо-кислой–нейтральной в минеральных. При таких величинах pH закономерны низкие значения гидролитической кислотности и доли протона среди обменных катионов в минеральных горизонтах этих почв. В противоположность минеральным горизонтам, большое содержание органического вещества в верхних органо-генных горизонтах обуславливает повышенную гидролитическую кислотность, что определяет уменьшение насыщенности почв основаниями. Среди обменных катионов преобладает кальций с выраженным био-генным накоплением этого элемента в горизонтах с высоким содержанием органического вещества.

В палевой почве (P-01-11) Центрально-Якутской равнины выражена вертикальная дифференциация значений pH: верхние горизонты О и А – кислые, В – нейтральный, Bca и Cca – щелочные (табл. 3). Гидролитическая кислотность закономерно имеет большие значения в верхних гори-

зонтах с наиболее низкими значениями pH, резко уменьшаясь вниз по профилю. Соответственно, гумусовый горизонт ненасыщен основаниями в противоположность горизонту В. Среди обменных катионов в профиле преобладает кальций при его меньшей доле в горизонте А по сравнению с нижележащими горизонтами. Ранее для палевых почв Центральной Якутии отмечали отсутствие биогенного накопления этого элемента в верхней части профиля [8]. Среди обменных катионов доля ионов натрия незначительна, что не позволяет отнести по этому показателю исследуемую почву к осолоделым.

Минералогический состав илстых фракций почв. Диагностированы следующие индивидуальные минералы: диоктаэдрическая слюда/иллит, хлорит, каолинит. На присутствие каолинита при наличии в образце хлорита указывает расщепление пика на $3.54 \text{ \AA} - d_{004}$ (хлорит) и $3.58 \text{ \AA} - d_{002}$ (каолинит). Сметитовая фаза, диагностируемая по отражению $\geq 17 \text{ \AA}$ на рентгендифрактограммах насыщенных образцов, не дает отражения $002 \sim 8.49 \text{ \AA}$, характерного для индивидуальных смектитов. Последнее указывает, что смектитовая фаза представлена неупорядоченными смешанослойными слюда-смектитовыми образованиями с высоким содержанием ($\geq 50\%$) смектито-

Таблица 2. Некоторые физико-химические свойства почв Анабарского плато и Алазейского плоскогорья

Горизонт, глубина, см	рН водный	C _{орг} (ППП*), %	ГК, смоль (экв)/кг	Обменные катионы (по методу Гедройца)			V, %
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	
				смоль(экв)/кг			
Анабарское плато							
P-18.12.A, криозем грубогумусированный глееватый, тундра							
Oao, 7–12	6.8	59.2*	16.3	83.0	28.6	–	87.2
CRg, 12–31	7.9	2.4	0.5	25.6	9.0	–	98.5
Cg _L , 31–50	7.4	0.9	1.2	14.9	7.7	–	94.9
P-12.12.A, криозем грубогумусированный глееватый, лиственничное редколесье							
Oao, 3–8	4.2	80.8*	67.4	24.7	11.9	28.3	35.1
CRg, 8–34	6.3	1.8	3.8	14.5	6.7	0.2	84.8
C _L , 34–60	6.9	1.9	2.2	15.4	8.4	0,0	91.5
Алазейское плоскогорье							
P-31.08.A1, криозем грубогумусированный криометаморфизованный глееватый, тундра							
CRcm, 2–57	5.9	0.7	4.8	5.4	4.5	0.7	67.3
CRg _L , 57–65	6.1	0.8	4.0	5.2	4.2	0.5	70.3
P-04.09.A1, криозем грубогумусированный глееватый, лиственничник, северная тайга							
Oao, 10–12	4.8	43.7*	46.3	27.6	10.6	8.5	45.2
CRg _L , 12–36	6.9	1.1	3.6	13.7	4.9	0.02	83.8
36–50	7.1	1.2	2.9	12.6	3.8	0.01	85.2

Примечание. Здесь и в табл. 3: ППП – потери при прокаливании, ГК – гидролитическая кислотность, V – степень насыщенности основаниями, прочерк – не определяли.

Таблица 3. Некоторые физико-химические свойства почвы Центрально-Якутской равнины

Горизонт, глубина, см	рН водный	C _{орг} (ППП*), %	C _{карб} , %	ГК, смоль (экв)/кг	Обменные катионы (метод Пфедффера)				V, %
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	
					смоль(экв)/кг				
P-01-11, мерзлотная палевая почва, лиственничник, средняя тайга									
O, 0–6(20)	4.3	75.8*	Нет	58.8	–	–	–	–	–
A, 6(20)–11(24)	4.9	7.2	Нет	17.1	7.8	6.1	0.2	0.3	31.5
B, 11(24)–25(30)	6.7	0.9	0.15	1.5	11.5	6.4	0.2	0.2	92.4
Bca, 25(30)–56	7.8	0.7	0.23	–	13.3	4.2	0.1	0.2	–
Cca, 56–88	7.9	0.5	0.32	–	13.4	3.2	0.2	0.2	–

вых слоев. На присутствие в образце неупорядоченных хлорит-вермикулитовых (сметитовых) образований указывает появление отражения в области 10–14 Å на дифрактограммах прокаленных образцов. Из неглинистых минералов диагностированы кварц, полевые шпаты, кальцит.

В почвах Анабарского плато диагностирована единая ассоциация минералов, унаследованных от почвообразующей породы. Из глинистых минералов присутствуют сметитовая фаза (неупо-

рядоченные слюда-сметитовые смешанослойные образования), иллит, хлорит, каолинит, из неглинистых – кварц и полевые шпаты. Выделяется горизонт Cg_L в разрезе P-18.12.A большей долей сметитовой фазы, что оценено по отношению интенсивностей отражений 17 от 14 Å на дифрактограммах насыщенных образцов (рис. 2).

В отличие от почв Анабарского плато в почвах Алазейского плоскогорья диагностированы неупорядоченные хлорит-вермикулитовые образования

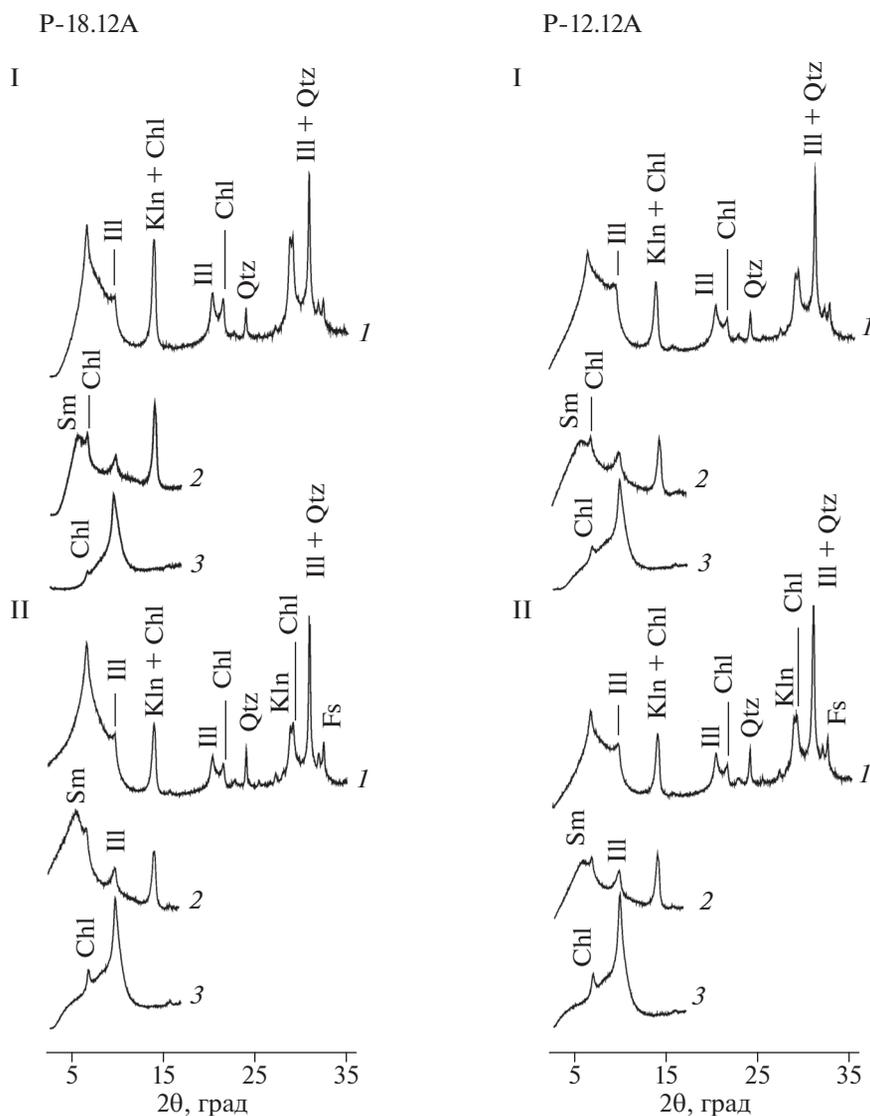


Рис. 2. Рентгendifрактограммы илистых фракций почв Анабарского плато. Условные обозначения: P-18.12.A, I – CRg (12–31 см), II – CgL (31–50 см); P-12.12.A, I – CRg (8–34 см), II – C_L (34–60 см). Здесь и в рис. 3 и 4 минеральные фазы: Kln – каолинит, III – иллит, Chl – хлорит, Sm – смектитовая фаза, Chl/V – смешанослойные хлорит – вермикулитовые образования, Qtz – кварц, Fs – полевые шпаты, Cal – кальцит. Образец: 1 – насыщенный магнием, 2 – насыщенный этиленгликолем, 3 – прокаленный при 550°C.

и отсутствует смектитовая фаза. Соответственно присутствуют иллит, каолинит, хлорит, смешанослойные неупорядоченные хлорит-вермикулитовые образования, из неглинистых – кварц и полевые шпаты. Все минералы являются унаследованными от почвообразующей породы. На уровне тенденции в профильном распределении глинистых минералов можно отметить уменьшение доли хлорита в верхнем минеральном горизонте (CR_{cm}) в разрезе P-31.08.A1 (зона тундры). Вывод сделан на основании уменьшения интенсивности 14 Å отражения по отношению к 10 Å на дифрактограммах образцов в воздушно-сухом состоянии (рис. 3). По-

скольку увеличение доли неупорядоченных смешанослойных хлорит-вермикулитовых образований, как продуктов трансформации хлорита, не идентифицировано, пришли к выводу, что происходит именно разрушение/растворение хлорита.

В профиле P-01-11 Центрально-Якутской равнины диагностированы смектитовая фаза (неупорядоченные смешанослойные слюда-смектитовые образования), иллит, хлорит, каолинит, из неглинистых – кварц, полевые шпаты и в нижних горизонтах (V_{ca} и C_{ca}) – кальцит. От почв Анабарского плато, в которых ассоциация глинистых минералов та же, профиль P-01-11 отличается

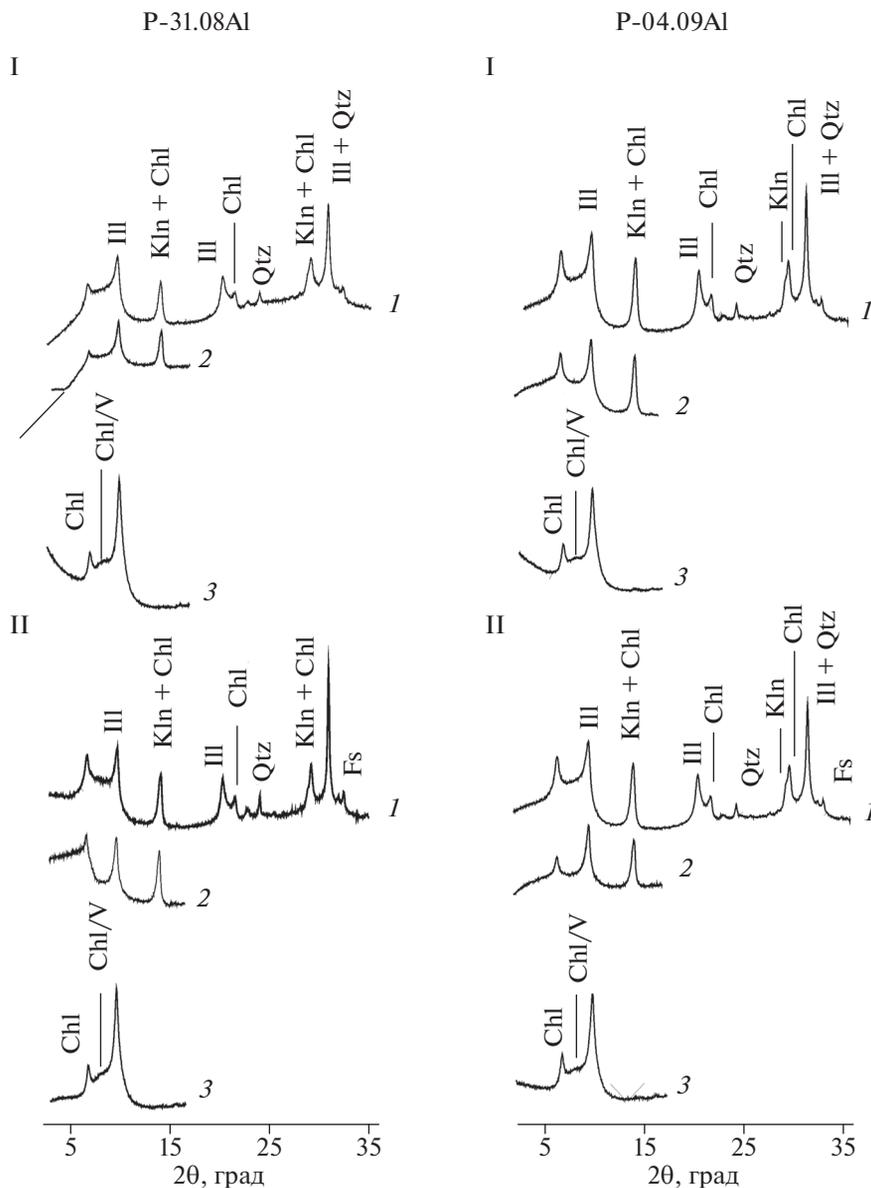


Рис. 3. Рентгendifрактограммы илстых фракций почв Алазейского плоскогорья. Условные обозначения: P-31.08.A1: I – CRcm (2–57 см), II – CRg⊥ (57–65 см); P-04.09.A1: I – CRg⊥ (12–36 см), II – CRg⊥ (36–50 см).

большой долей хлорита, особенно в нижних горизонтах (рис. 4). Значительных изменений, оцененных по соотношению минеральных фаз, между горизонтами в этом профиле не выражено.

Однако в профильной дифференциации отмечается ряд различий между горизонтами. Интенсивность пиков (001) минералов очень низкая в илистой фракции верхнего горизонта О. Это обусловлено высоким содержанием рентгеноаморфного, в том числе органического вещества, что проявляется в высоком фоне в области углов 20° – 30° на дифрактограммах воздушно-сухих образцов. В горизонтах А и В по сравнению с нижележащими отмечено уменьшение доли хлорита, диагностиру-

емое по меньшей интенсивности 14 \AA отражения по сравнению с 10 \AA на дифрактограммах прокаленных образцов. Поскольку смешанослойные хлорит-вермикулитовые (сметитовые) образования в профиле P-01-11 не диагностированы, отмеченное уменьшение доли хлорита отражает частичное растворение минерала, а не его трансформацию в смешанослойные фазы.

ОБСУЖДЕНИЕ

Почвы Анабарского плато и Алазейского плоскогорья. Несмотря на близкое залегание многолетней мерзлоты, только в почвах Анабарского

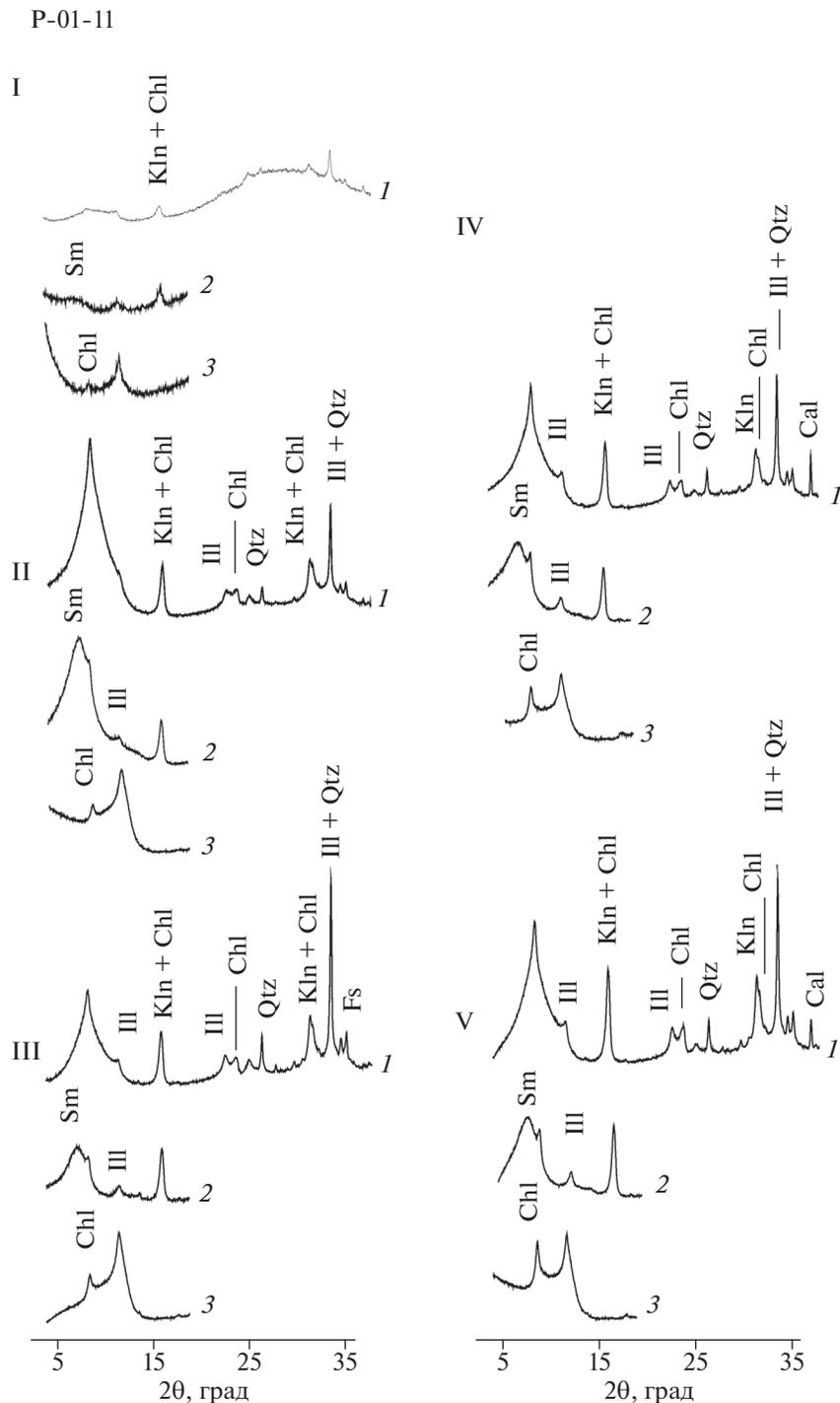


Рис. 4. Рентгendifрактограммы илстых фракций почвы Центрально-Якутской равнины (P-01-11). Условные обозначения: I – O (0–6(20) см), II – A (6(20)–11(24) см), III – B (11(24)–25(30) см), IV – Cca (25(30)–56 см), V – Cca (56–88 см).

плато (особенно в горизонте CRg в P-18.12.A) отмечено относительно большое содержание органического углерода в минеральных горизонтах почв. Эти данные находятся в согласии с представлением о значительной гумусированности мерзлотных криотурбированных почв [28]. По сравне-

нию с почвами Алазейского плоскогорья почвы Анабарского плато имеют большие значения насыщенности основаниями, что, возможно, обусловлено влиянием древних глинисто-известковых пород, включения которых диагностированы в одном из профилей.

На Анабарском плато исследованы два профиля криоземов грубогумусированных глееватых (P-18.12.A и P-12.12.A). На их примере рассмотрена потенциальная возможность вклада плотных пород, включения которых в большом количестве диагностированы в одном из профилей (P-18.12.A), в минералогический состав илистой фракции. Ранее на примере щебнистых почв на морене, сложенной породами различного генезиса и состава, показано, что в илистой фракции почв диагностируются минералы, унаследованные от менее устойчивой к выветриванию породы, из нее же формируется и мелкозем почв [39]. Минералогический состав исследованных почв Анабарского плато идентичен. Этот факт указывает на то, что включения щебня не являются дополнительным ресурсом минеральных фаз, отличающихся по составу от диагностируемых в мелкоземе.

Слабая профильная дифференциация глинистых минералов характерна только для разреза P-18.12.A, расположенного в тундре. Несмотря на то, что значения рН в минеральных горизонтах этого профиля находятся в щелочном диапазоне, именно в нем отмечается уменьшение доли смектитовой фазы в горизонте CRg по сравнению с нижележащим горизонтом Cg. Значения рН обусловлены тем, что притоки р. Анабар протекают по породам кембрийского возраста, представленным доломитами и реже известняками. Возможно, поэтому в профиле не зафиксировано вскипание от холодной соляной кислоты. Но усредненный образец, в котором определяли кислотность, может быть более щелочным, чем участки горизонта непосредственно под подстилкой. В пользу этого предположения говорит наибольшее в профиле значение гидролитической кислотности в горизонте Oao. Сметитовая фаза является наиболее неустойчивым компонентом в соответствии с гипотезой селективного разрушения/растворения минералов [25]. Частичное разрушение смектитовой фазы может происходить непосредственно под подстилкой в локальных, наиболее кислых участках. Возможно, что этот процесс более масштабный, но криотурбационные процессы сглаживают дифференциацию материала.

Как и на Анабарском плато, в почвах Алазейского плоскогорья слабая профильная дифференциации глинистых минералов прослеживается на уровне тенденции только в криоземе, расположенном в тундровой зоне (P-31.08.A1). Это более кислый (рН 5.9–6.1) и легкий по гранулометрическому составу профиль по сравнению с разрезом P-04.09.A1, который был заложен в листовничнике. В нем отмечено частичное разрушение хлорита, диагностируемое по уменьшению доли этого минерала в верхнем из минеральных горизонтов. Разрушение хлорита происходит без появления смешанослойных образований,

что является одним из возможных сценариев в кислых почвах [37, 42].

Минералогический состав исследованных почв Алазейского плоскогорья сходен с таковым в криоземах едомы Колымской низменности, находящейся к северо-востоку от Алазейского плоскогорья. В почвах едомы, несмотря на слабокислые–нейтральные условия, отмечена трансформация хлорита и иллита в неупорядоченные смешанослойные образования и формирование лепидокрокита (γFeOOH) на криогенном барьере [27]. Близкий минералогический состав исследованных почв показан для разрезов, расположенных на территории Колымской низменности вдоль р. Колыма. Отмечены незначительные профильные изменения, обусловленные трансформацией иллита в вермикулит [31]. Профильное изменение минеральных фаз в разрезе P-31.08.A1 связано только с хлоритом и в отличие от почв Колымской низменности не затрагивает иллит, который более устойчив в кислой среде в соответствии с гипотезой селективного разрушения минералов [25]. Таким образом, в исследованных почвах Алазейского плоскогорья преобразование минеральной фазы менее интенсивно, чем в близких по составу криоземах Колымской низменности.

В целом данные о минералогическом составе исследованных почв Анабарского плато и Алазейского плоскогорья указывают на слабую активность процессов выветривания, что в целом характерно для высоких широт [29]. Во всех профилях не выражено перераспределения наиболее отзывчивых к почвообразовательным процессам тонкодисперсных фракций, что указывает на слабый педогенный потенциал в холодных ультраконтинентальных условиях. Кроме того, гомогенность почвенных профилей закономерно обусловлена действием перемешивающих почвенный материал криогенных процессов.

Палевая почва Центрально-Якутской равнины. Ранее предложено ввести в национальную классификацию почв России [12, 20] тип дерново-палевых почв с последовательностью горизонтов AY–BPL–BCA–Cca [8]. В гумусовом горизонте этих почв, с характерными значениями рН в кислом диапазоне, возможно (но не обязательно) наличие натрия в составе поглощенных катионов. Наличие обменного натрия согласуется с гипотезой Ивановой [11] о возможности развития современного подзолообразования в профиле с выраженными признаками осолодения. Осолодение профиля отражает предыдущий этап почвообразования.

В публикациях [2, 7] показано, что по свойствам гумусовый горизонт в палевых почвах является переходным между светлогумусовым AJ и серогумусовым AY. В исследованном профиле P-01-11 гумусово-аккумулятивный горизонт кислый, с не-

большим среди обменных катионов содержанием натрия. С учетом анализа наших данных [18] и диагностических признаков, используемых при характеристике серогумусового горизонта [12, 20], гумусово-аккумулятивный горизонт в профиле P-01-11 должен быть индексируется как серогумусовый, то есть АУ.

Помимо этого горизонта, характерного для почв более гумидных условий, в профиле палевой почвы (P-01-11) специфично распределение глинистых минералов. Профильная дифференциация обусловлена частичным растворением хлорита в верхних горизонтах А или АУ в соответствии с [12, 20] и горизонтах В (BPL). Однако только в горизонте АУ, значение рН находится в кислом диапазоне, что и позволяет объяснить растворение хлорита. Можно предположить, что в нейтральном BPL горизонте разрушение/растворение хлорита происходит в более кислых участках (например, прикорневых), чем можно заключить из данных рН усредненного образца большой навески. В свою очередь, несогласие в значениях рН и фактом разрушения хлорита может быть объяснено влиянием разнонаправленной миграцией карбонатных растворов на показатели кислотности. Чередование нисходящей во влажные сезоны годы и восходящей миграцией почвенных растворов к фронту промерзания в осенний период для мерзлотных почв Якутии было показано Зольниковым [9].

Следующим дискуссионным моментом профильного распределения глинистых минералов является факт, что, несмотря на уменьшение доли хлорита в горизонтах АУ и BPL, доля смектитовой фазы, которая наиболее неустойчивая в кислой среде [25], по профилю не изменяется. Можно предположить, что унаследованная смектитовая фаза, как и хлорит, растворяется/разрушается в верхних горизонтах профиля. При этом стабильное содержание смектитовой фазы в них может поддерживаться за счет трансформации иллита в неупорядоченные слюда-смектитовые образования. В свою очередь, поступление иллита возможно за счет дезинтеграции иллита из более крупных фракций. Эта схема типична для значительно более гумидных и кислых почв и впервые была рассмотрена на примере подзолов Фенноскандии [32]. Кроме того, показано, что хлорит первым исчезает из крупных фракций [40]. Это предположение хорошо согласуется с данными по палевым почвам Центральной Якутии, для которых выявлено несколько вариантов профильного распределения глинистых минералов [38]. Наиболее сложный из них связан с частичным растворением унаследованной от почвообразующей породы смектитовой фазы и появлением в верхних горизонтах “педогенной” смектитовой фазы – продукта трансформации иллита и хлорита в смешанослойные структуры. В нижележащих

горизонтах Вса и Cca (BCA и Cca соответственно) в профиле P-01-11 значения рН находятся в щелочном диапазоне, что обусловлено присутствием карбонатных новообразований. В этих горизонтах закономерно не отмечено каких-либо изменений в соотношении минеральных фаз. Присутствие карбонатных новообразований в профиле согласуется с относительно значимым увлажнением территории, где осадки достигают 300 мм.

Проведенный анализ позволяет заключить, что процессы выветривания минеральной фазы в исследованной палевой почве более развиты, чем предполагает отсутствие выраженных трендов профильной дифференциации глинистых минералов. Этот вывод согласуется с наличием в профиле дернового горизонта, характерного для кислых почв более гумидных регионов, и подтверждает высказанное ранее утверждение о серогумусовой природе гумусового горизонта в мерзлотных палевых почвах Центральной Якутии. В соответствии с этим предложением профиль P-01-11 имеет формулу O (0–6(20) см–АУ (6(20)–11(24)) см–BPL (11(24)–25(30)) см–BCA (25(30)–56) см–Cca (56–88) см, и почва классифицирована как дерново-палевая типичная. Полученные результаты дополняют представления о минералогическом составе палевых почв центральной Якутии, сложившиеся с 70-х годов XX в. [24]: считалось, что в профильном распределении глинистых минералов отсутствует четкая дифференциация как в недифференцированных палево-карбонатных почвах, так и в морфологически дифференцированных палево-осолоделых почвах. Анализ полученных данных позволяет заключить, что выветривание и трансформации минералов в палевых почвах Центральной Якутии являются более масштабными процессами, чем считалось ранее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Почвы Анабарского плато и Алазейского плоскогорья характеризуются слабовыраженной морфологически и химико-минералогически дифференциацией, что обусловлено невысокой активностью процессов выветривания и почвообразования. Кроме того, гомогенизация почвенных профилей может быть также обусловлена влиянием криогенных процессов. Слабовыраженные процессы профильной дифференциации глинистых минералов, обусловленные частичным разрушением/растворением наиболее неустойчивых в кислой среде минералов, отмечены только в почвах тундровой зоны. Проявление этих процессов в почве со значениями рН, варьирующими в нейтральном–слабощелочном диапазоне, возможно, связано с формированием более кислых локальных участков в горизонте непосредственно под подстилкой, что

не улавливается традиционными методами измерений рН в больших навесках.

В профиле мерзлотной палеовой почвы Центральной Якутии наблюдается частичное растворение хлорита в верхних горизонтах с кислой и нейтральной реакцией среды, в то время как доля смектитовой фазы, которая более неустойчива в кислой среде, по профилю не изменяется. Можно предположить, что унаследованная смектитовая фаза, как и хлорит, растворяется/разрушается в верхних горизонтах профиля, но трансформация иллита в неупорядоченные слюдосмектитовые образования может поддерживать стабильное содержание смектитовой фазы. Соответственно, логично предположить, что процессы выветривания минеральной фазы в исследованной мерзлотной палеовой почве более развиты, несмотря на отсутствие выраженных трендов профильной дифференциации глинистых минералов. Это предположение согласуется с наличием в профиле мощного гумусового горизонта и подтверждает высказанное ранее утверждение о серогумусовой природе гумусового горизонта палеовых почв Центральной Якутии. Таким образом, в очередной раз поднимается вопрос о классификационной идентификации палеовых почв Центрально-Якутской равнины как дерново-палеовых с последовательностью горизонтов АУ–ВРЛ–ВСА–ВСса.

БЛАГОДАРНОСТЬ

XRD данные получены в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (проекты 20-04-00888 и 19-29-05151), а также государственного задания ИБПК СО РАН по проекту V.54.1.2 (0376-2018-0003), рег. номер АААА-А17-117020110057-7.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аболин Р.И.* Геоботаническое и почвенное описание Лено-Вилуйской равнины. Труды Комиссии по изучению ЯАССР. Т. 10. Л.: Изд-во АН СССР, 1929. 378 с.
2. *Ананко Т.В., Герасимова М.И., Конюшков Д.Е.* Палеовые почвы Средней Сибири на бескарбонатных породах в классификации почв России // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2015. Вып. 77. С. 29–50.
3. *Величко А.А.* Природный процесс в плейстоцене. М.: Наука, 1973. 256 с.
4. *Герасимов И.П.* Самобытность генетических типов почв Сибири // Сибирский географический сборник. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 10–25.
5. *Герасимов Б.Б., Желонкин Р.Ю., Земнухов А.Л.* Типоморфизм мелкого россыпного золота и потенциальные коренные источники Анабарского россыпного района (северо-восток Сибирской платформы) // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2018. Т. 24. № 4. С. 37–48. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2019-24-4-3>
6. *Горячкин С.В.* Почвенный покров Севера (структура, генезис, экология, эволюция). М.: ГЕОС, 2010. 414 с.
7. *Гуркова Е.А., Бронникова М.А., Герасимова М.И., Сухачева Е.Ю., Конопляникова Ю.В.* Светлогумусовые аккумулятивно-карбонатные и палео-метаморфические почвы коллекции Центрального музея почвоведения: верификация типовой диагностики // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2019. Вып. 98. С. 37–56. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2019-98-37-56>
8. *Десяткин Р.В., Лесовая С.Н., Оконешникова М.В., Зайцева Т.С.* Палеовые почвы Центральной Якутии: генетические особенности, свойства, классификация // Почвоведение. 2011. № 12. С. 1–11.
9. *Зольников В.Г.* Почвы восточной половины Центральной Якутии, их использование // Материалы о природных условиях и сельском хозяйстве Центральной Якутии. М.: Изд-во АН СССР, 1954. Вып. 4. С. 55–222.
10. *Еловская Л.Г.* Классификация и диагностика мерзлотных почв Якутии. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1987. 172 с.
11. *Иванова Е.Н.* Почвы Центральной Якутии // Почвоведение. 1971. № 9. С. 3–17.
12. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
13. Криоэкосистемы бассейна реки Алазея / Отв. ред. А.П. Исаев, И.В. Климовский. Новосибирск: Академическое изд-во “Гео”, 2018. 211 с. ISBN 978-5-9909584-0-1
14. Мерзлотно-ландшафтная карта Якутской АССР. Масштаб 1 : 2500000 / Под ред. П.И. Мельникова. М.: ГУГК, 1991. 2 л.
15. Мерзлотные ландшафты Якутии (Пояснительная записка к Мерзлотно-ландшафтной карте Якутской АССР масштаба 1 : 2500000) / Под ред. А.Н. Федорова и др. Новосибирск: ГУГК, 1989. 170 с.
16. *Минорин В.Е., Подчасов В.М., Богатых И.Я., Граханов С.А., Шаталов В.И.* Геология, прогнозирование, методика поисков, оценки и разведки месторождений алмазов. Россыпные месторождения. Якутск: Изд-во СО РАН, 2004. 424 с.
17. Научно-прикладной справочник по климату СССР. Вып. 24. Якутская АССР, Л.: Гидрометеопиздат, 1989. Кн. 1. 607 с.

18. *Оконешникова М.В., Лесовая С.Н., Десяткин Р.В.* Почвы лиственничных лесов стационаров “Спаская падь” и “Элгээйи” (Центральная Якутия) // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2018. Т. 25. № 3. С. 71–79. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2018-25-3-71-79>
19. *Пармузин Ю.П.* Средняя Сибирь: Очерк природы. М.: Мысль, 1964. 310 с.
20. Полевой определитель почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2008. 182 с.
21. *Равский Э.И.* Осадконакопление и климаты внутренней Азии в антропогене. М.: Наука, 1972. 280 с.
22. *Соколов И.А.* Некоторые теоретические итоги и проблемы изучения почв Восточной Сибири и Дальнего Востока // Почвоведение. 1991. № 5. С. 131–145.
23. *Соколов И.А., Турзина Т.В., Белоусова Н.И.* Современное подзолообразование на равнинах Центральной Якутии // Почвоведение. 1969. № 12. С. 22–29.
24. *Соколов И.А., Наумов Е.М., Градусов Б.П., Турзина Т.В., Цюрупа И.Г.* Ультраконтинентальное таежное почвообразование на карбонатных суглинках в центральной Якутии // Почвоведение. 1976. № 4. С. 11–27.
25. *Тонконогов В.Д., Градусов Б.П., Рубилина Н.Е., Таргульян В.О., Чижикова Н.П.* К дифференциации минералогического и химического составов дерново-подзолистых и подзолистых почв // Почвоведение. 1987. № 3. С. 68–81.
26. Якутия. М.: Наука, 1965. 467 с.
27. *Alekseev A., Alekseeva T., Ostroumov V., Siegert C., Gradusov B.* Mineral transformation in permafrost-affected soils, North Kolyma Lowland, Russia // Soil Sci. Soc. Am. J. 2003. V. 67. P. 596–605. <https://doi.org/10.2136/sssaj2003.0596>
28. *Bockheim J.G., Tarnocai C.* Recognition of cryoturba-tion for classifying permafrost-affected soils // Geoderma. 1998. V. 81. P. 281–293. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00115-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00115-8)
29. *Borden P.W., Ping C.-Lu., McCarthy P.J., Naidu S.* Clay mineralogy in arctic tundra Gelisols, northern Alaska // Soil Sci. Soc. Am. J. 2010. V. 74(2). P. 580–592. <https://doi.org/10.2136/sssaj2009.0187>
30. *Churchman G.J.* Clay minerals formed from micas and chlorites in some New Zealand soils // Clay Miner. 1980. V. 15(3). P. 59–76. <https://doi.org/10.1180/claymin.1980.015.1.05>
31. *Gentsch N., Mikutta R., Shibistova O., Wild B., Schnecker J., Richter A., Ulrich T., Gittel A., Šantrůčková H., Bárta J., Lashchinskiy N., Mueller C.W., Fuß R., Guggenberger G.* Properties and bioavailability of particulate and mineral-associated organic matter in Arctic permafrost soils, Lower Kolyma Region, Russia // Eur. J. Soil Sci. 2015. V. 66. P. 722–734. <https://doi.org/10.1111/ejss.12269>
32. *Gjems O.* Some notes on clay minerals in Podzol profiles in Fennoscandia // Clay Miner. 1960. V. 4(24). P. 208–211. <https://doi.org/10.1180/claymin.1960.004.24.06>
33. *Harris W., White N.G.* X-ray diffraction techniques for soil mineral identification // Methods of Soil Analysis. Part 5. Mineralogical Methods, SSSA Book Series, № 5. Madison, Wisconsin, 2008. 81–115 p.
34. *Herzschuh U., Pestryakova L., Savelieva L., Heinecke L., Böhmer T., Biskaborn B.K., Andreev A., Ramisch A., Shinneman A., Birks H.* Siberian larch forests and the ion content of thaw lakes form a geochemically functional entity // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 2408. <https://doi.org/10.1038/ncomms3408>
35. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015 International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. 2015. FAO, Rome.
36. *Kimble J.M.* (Ed.) Cryosols: Permafrost-Affected Soils. Berlin. Springer-Verlag, 2004. 726 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-06429-0>
37. *Kodama H., Brydon J.E.* A study of clay minerals in podzol soils in New Brunswick, eastern Canada // Clay Miner. 1968. V. 7. P. 295–310. <https://doi.org/10.1180/claymin.1968.007.3.04>
38. *Lessovaia S.N., Goryachkin S.V., Desyatkin R.V., Okoneshnikova M.V.* Pedoweathering and mineralogical change in Cryosols in an ultracontinental climate (Central Yakutia, Russia) // Acta Geodyn. Geomater. 2013. V. 10(172). № 4. P. 465–473. <https://doi.org/10.13168/AGG.2013.0047>
39. *Lessovaia S.N., Goryachkin S., Polekhovskiy Y., Ershova V., Filimonov A.* Abiotic and biotic processes of mineral weathering in tundra soils on ultramafic and mafic rocks of the Polar Urals, Russia // Biogenic–Abiogenic Interactions in Natural and Anthropogenic Systems. Lecture Notes in Earth System Sciences. Springer Int. Publ. Switzerland, 2016. 223–236 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-24987-2_18
40. *Pederstad K., Jørgensen P.* Weathering in a marine clay during postglacial time // Clay Miner. 1985. V. 20. P. 477–491. <https://doi.org/10.1180/claymin.1985.020.4.04>
41. *Péwé T.J., Journaux A.* Origin and Character of loesslike silt in unglaciated South-Central Yakutia, Siberia, USSR // Geol. Sur. Prefess Pap., 1983. V. 1262. 46 p.
42. *Ross G.J., Wang C., Ozkan A.I., Rees H.W.* Weathering of chlorite and mica in New Brunswick podzol developed on till derived from chlorite-mica schist // Geoderma. 1982. V. 27. P. 255–267. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(82\)90034-9](https://doi.org/10.1016/0016-7061(82)90034-9)
43. *Sugimoto A., Yanagisawa N., Naito D., Fujita N., Maximov T.C.* Importance of permafrost as a source of water for plants in East Siberian taiga // Ecol. Res. 2002. V. 17(4). P. 493–503. <https://doi.org/10.1046/j.1440-1703.2002.00506.x>

Cryosols from Tundra and Taiga Zones of Yakutia: Properties, Clay Mineralogy, and Problems of Classification

R. V. Desyatkin^{1, *}, S. N. Lessovaia², M. V. Okoneshnikova¹, and A. Z. Ivanova¹

¹*Institute of Biological Problems of the Cryolithozone, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Yakutsk, 667891 Russia*

²*Institute of Earth Sciences, St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199178 Russia*

**e-mail: rvdes@ibpc.ysn.ru*

The general properties and characteristics as well as clay mineralogy based on XRD data of the <1 μm fractions and vertical patterns of clay mineral distributions have been studied in the weakly differentiated soils (Cryosols). The soils have formed in the ultra-continental climate conditions of the permafrost affected zone of the north–eastern part of Siberia. The objects of the present research are located in the several bio-climate zones of Yakutia (from tundra to middle taiga). They are represented by permafrost affected soils (Kryozems) from the Anabar and the Alazei plateaus and Palevaya (Pale) soil from the Central Yakutia plain. In the Kryozems, which profile homogeneity can be affected by cryoturbation, the vertical patterns of clay mineral distributions are not pronounced. The profile of Pale soil is also characterized by the minor difference related to clay mineralogy, which is taken place despite the strong difference into pH-values. Opposite to the Kryozems, it was supposed that the mineral weathering in the Pale soils is more advanced than it was concluded in the 70s of the XX century based on absence of pronounced trends in vertical pattern of clay mineral differentiation in the profile. That is in good agreement with the presence of a sufficiently thick, upper humus (sod) horizon, which is typical for more humid region and confirms our former proposal to classify the Pale soils of Central Yakutia as Sod-Pale.

Keywords: permafrost affected soils, clay minerals, soil classification

ГЕНЕЗИС И ГЕОГРАФИЯ ПОЧВ

УДК 631.481:631.412:631.487

ОТКЛИК ПОЧВ НА ИЗМЕНЕНИЕ КЛИМАТА В СТЕПНОЙ ЗОНЕ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ РОССИИ ЗА ПОСЛЕДНИЕ ДЕСЯТИЛЕТИЯ

© 2021 г. М. В. Ельцов^{а, *}, А. Ю. Овчинников^а, Г. В. Митенко^а, А. О. Алексеев^а

^аИнститут физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН – обособленное подразделение
ФИЦ ПНЦБИ РАН, ул. Институтская, 2, корп. 2, Московская область, Пушкино, 142290 Россия

*e-mail: m.v.eltsov@gmail.com

Поступила в редакцию 23.04.2021 г.

После доработки 25.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

Проведены исследования свойств почв степной зоны, приуроченных к естественным пастбищам Волго-Донского междуречья и Северного Прикаспия. Объектами исследований послужили светло-каштановые почвы, каштановые почвы и солонцы (Calcic Cambic Kastanozems, Salic Gypsic Solonetz), расположенные на участках, прилегающих к археологическим памятникам (курганным могильникам). Показано, что повторные обследования изученных 20–40 лет назад почв не зафиксировали заметных изменений их свойств. Распределение по профилю почв карбонатов, содержания $S_{\text{орг}}$ и обменного Na^+ в солонцовых горизонтах практически не изменилось. На уровне общей тенденции отмечено незначительное (не более 0.5% величины плотного остатка водной вытяжки) увеличение засоленности верхней метровой почвенной толщи. На территории Северных Ергеней возросшая за последние 20 лет пастбищная нагрузка вызвала увеличение площади эрозионных микропонижений, занятых корковыми солонцами. Выполнено моделирование пространственного распределения значений индекса аридности с построением изолиний, проанализировано смещение границ степной зоны на территории Нижнего Поволжья в зависимости от динамики климата за последние 60 лет. Тенденция усиления засушливости в начале XXI в. после этапа повышенного увлажнения второй половины XX в. выявлена практически для всей территории юга Восточно-Европейской равнины.

Ключевые слова: степь, изменения климата, каштановые почвы, солонцы, Calcic Cambic Kastanozems, Salic Gypsic Solonetz

DOI: 10.31857/S0032180X21120066

ВВЕДЕНИЕ

Изучение изменений свойств почв в зависимости от динамики климатических условий является одной из основных задач современного почвоведения. Понимание и прогнозирование изменений почвенных свойств, и направления педогенеза в целом, имеют решающее значение во многих вопросах развития человеческого общества (антропогенное изменение климата, качество окружающей среды, продовольственная безопасность и др.). Исследования динамики почв во времени проводят, используя метод почвенных хронорядов. Теоретическое обоснование данного метода отражено в литературе [7, 8, 11, 12, 27]. Суть подхода заключается в сравнении сходных (по литологии, рельефу и др.) объектов, имеющих разный возраст. С применением этого метода изучают природные хроноряды геоморфологических поверхностей, имеющих разный возраст (террасы речных долин, морские равнины, ледниковые отложения и др.). Широкое применение метод хроноря-

дов получил в комплексных исследованиях памятников истории и археологии (курганов, фортификационных сооружений, археологических поселений и др.), так как объектами исследования в данном случае выступают погребенные почвы и почвы, сформировавшиеся (либо являющиеся частью) на рукотворных (искусственных) поверхностях: насыпях, стенах сооружений, пахотных полях и др. Существенное развитие получили работы по изучению изменений свойств почв залежей и сельхозугодий [3, 4, 16, 25, 27]. На современном этапе развития почвоведения появляется возможность проводить оценку изменений состояния почв на основе сравнения данных, полученных в прошлые десятилетия. Это позволяет ретроспективно оценить изменения почвенных свойств на рубеже XX–XXI вв. Подобные методы исследований применяли в черноземной зоне Русской равнины [2, 19, 20], при изучении почвенного покрова солонцовых комплексов Джанибекского стационара [21]. Наиболее заметно преобразование

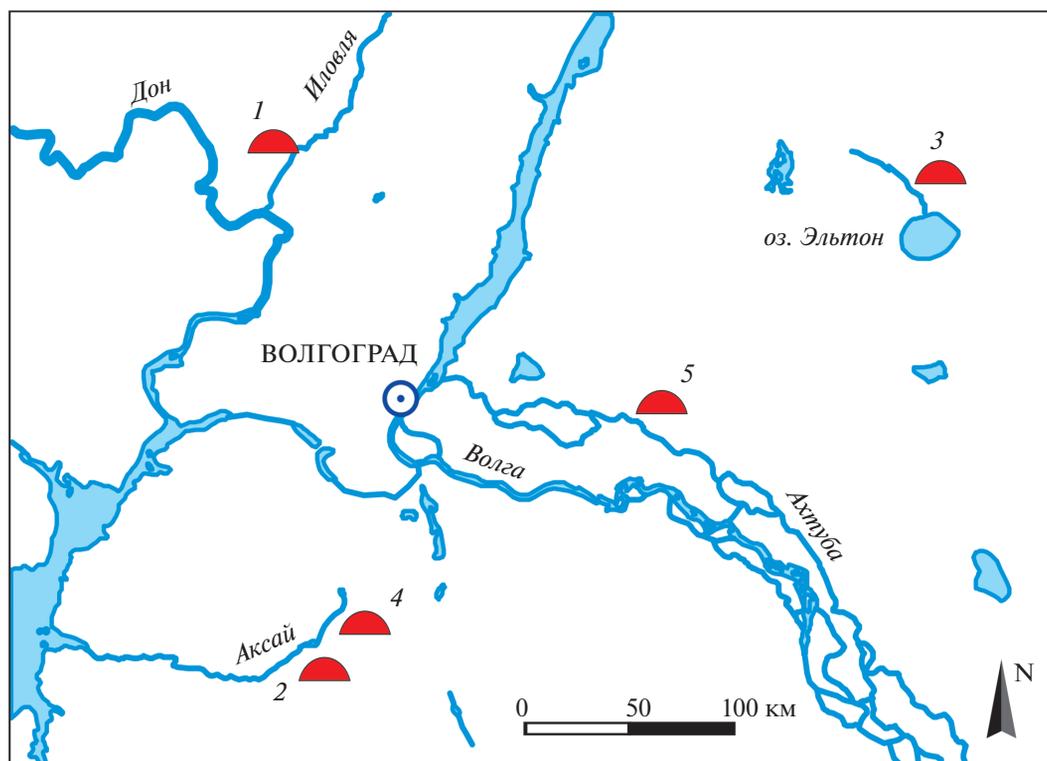


Рис. 1. Карта расположения ключевых участков исследования. Обозначения: 1 – курганный могильник “Авиловский”, 2 – курганный могильник “Перегрузное”, 3 – курганный могильник “Эльтон”, 4 – курганный могильник “Абганерово”, 5 – курганный могильник “Малаяевка”.

свойств почв автоморфных ландшафтов выражается в изменении наиболее лабильных почвенных признаков (возрастом от нескольких до нескольких десятков лет), таких как содержание органического вещества, глубина залегания дисперсных карбонатов, легкорастворимых солей (ЛРС) и гипса, степень выраженности солонцеватости [15, 17, 23]. К настоящему времени сотрудниками ИФХиБПП РАН накоплен большой объем фактического материала, полученный в результате проведения почвенно-археологических исследований начиная с 80-х годов прошлого века (работы В.А. Демкина, И.В. Иванова, С.В. Губина, А.О. Алексева, А.В. Борисова и др.). Обязательной составляющей при выполнении почвенно-археологических исследований является изучение фоновых современных почв, прилегающих к археологическим памятникам. Изученные в конце XX в. археологические памятники (в большинстве случаев курганы, объединенные в курганные могильники) имеют известную топографическую привязку, относятся к объектам культурного наследия России, что в последние годы исключает распашку охраняемых территорий, и позволяет проводить повторные исследования в XXI в., оценивая изменения их свойств во времени.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В 2019 г. проведены повторные исследования почв курганных могильников, изученных в конце XX в., и расположенных в пределах зоны распространения каштановых и светло-каштановых почв на территории Волгоградской области (рис. 1). Исследованные участки приурочены к автоморфным ландшафтам Приволжской и Ергенинской возвышенностей, Нижнего Заволжья (высокая терраса р. Ахтубы) и Эльтонской равнины. Точное место для точной закладки разрезов контролировалось съемкой с помощью квадрокоптера “Mavic 2 pro”. В пределах каждого ключевого участка для каждого хроносреза было изучено три почвенных профиля, разрезы закладывали в границах одного почвенного ареала, выбор места уточняли серией прикопок и скважин. Использовали морфолого-генетический и химико-аналитический методы исследования. Аналитические работы проводили по стандартным методикам в ЦКП ИФХиБПП РАН [1, 6]. В число изученных почвенных характеристик входили стратиграфия и морфология профиля, содержание $C_{орг}$, количество обменного Na^+ в солонцовых горизонтах, величина плотного остатка водной вытяжки, содержание SO_4 гипса, CO_2 карбонатов, гранулометри-

ческий состав. За интегральную характеристику, отражающую временную изменчивость почв, принимали содержание ЛРС (величину плотного остатка водной вытяжки, %) в верхней метровой толще почвенного профиля. Данный показатель является одним из наиболее динамичных и во многом определяет основные свойства почв сухостепной и полупустынной природных зон [23].

Таксономическую принадлежность почв определяли согласно Классификации почв СССР 1977 г. [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зона каштановых почв. Приволжская возвышенность. Курганный могильник “Авиловский”. Район исследований расположен в южной части Приволжской возвышенности, в междуречье Волги и Дона. Для данной территории среднегодовая температура составляет $+6^{\circ}\text{C}$, среднегодовое количество осадков 400 мм. Ключевой участок находится на высокой правобережной первой надпойменной террасе р. Иловля (левый приток р. Дон) в 1 км к западу от с. Авилов Иловлинского района Волгоградской области. Терраса отчетливо проявляется в рельефе, имеет выраженный уступ высотой 5–10 м над уровнем поймы. Абсолютные отметки составляют 50–85 м.

Почвообразующими породами участка исследований являются покровные лёссовидные суглинки, подстилаемые аллювиальными мелкозернистыми песками. Территория хорошо дренируется ложбинами стока, промоинами, оврагами и балками глубиной до 40–50 м. Грунтовые воды залегают глубже 10 м, имеют незначительную минерализацию (<1 г/л) и гидрокарбонатно-кальциевый состав. Приуроченность к краю террасы и наличие памятников археологии, не позволяли проводить распашку и выгон скота на данном участке. Растительный покров представлен типчаково-полынными ассоциациями (проективное покрытие достигает 70%). В почвенном покрове преобладают каштановые солонцеватые почвы.

Изучены свойства каштановых почв 2000 и 2019 гг. исследований (табл. 1, рис. 2). Почвенные профили представлены сочетанием генетических горизонтов A1–B1–B2ca–BCsa–C–Cs,г, в целом имеют среднесуглинистый гранулометрический состав. Содержание физической глины изменяется от 30 до 50%. Накопление глинистой и илистой фракций отмечается в средней части разреза. Содержание органического углерода в гумусовом горизонте не превышает 1.3%. Для почв характерно наличие хорошо выраженного буроого призмовидно-ореховатой структурой солонцеватого горизонта B1, содержание обменного натрия в котором составляет 2.8–3%. Глубина вскипания от HCl расположена сразу под гумусовым гори-

зонтом, новообразования карбонатов представлены в средней части профиля (гор. BCsa) в виде пятен и хорошо оформленной белоглазки, содержание карбонатов здесь достигает 7%, мощность горизонта в среднем равна 45 см. Аккумуляции содержания ЛРС совмещены и достигают максимума (1.4–1% соответственно) на глубине 1.5–2 м.

Повторно изучен ареал каштановых солонцеватых глубокосолончаковатых почв. В почвах, исследованных в 2019 г., по сравнению с почвами, исследованными в 2000 г., отмечено увеличение (примерно в 3 раза), величины плотного остатка водной вытяжки в верхней метровой части профиля (рис. 3). В целом содержание ЛРС в изученных почвах до глубины 120–130 см незначительно и не превышает 0.5%.

Зона каштановых почв. Ергенинская возвышенность. Курганный могильник “Перегрузное”. Район исследований расположен в южной половине Волго-Донского междуречья, административно приурочен к Октябрьскому району Волгоградской области, в природном отношении относится к зоне сухих степей северной части Ергенинской возвышенности. Климат района умеренно континентальный. Средняя годовая температура воздуха составляет $+8^{\circ}\text{C}$, среднегодовое количество осадков 400 мм. С дневной поверхности территория перекрыта четвертичными лёссовидными карбонатными суглинками. Грунтовые воды залегают на глубине более 20 м. Почвенный покров комплексный, состоящий из каштановых почв и солонцов.

Исследованный курганный могильник “Перегрузное” расположен в краевой части автоморфной водораздельной поверхности р. Россось и Перегрузенской балки (в 1 км к востоку от с. Перегрузное). Абсолютные отметки высот территории составляют 80–85 м.

На ключевом участке сохранилась естественная полынно-злаковая растительность, представленная белополынно-типчаковыми (проективное покрытие 70–80%) и чернополынными (проективное покрытие 10–40%) ассоциациями. Территория используется как круглогодичное пастбище расположенной вблизи овцеводческой фермы. Исследования проводили в 2000 и 2019 гг. В 2000 г. была заложена площадка размером 10×12 м, по сетке с шагом 1 м выполнена нивелирная съемка поверхности с последующим заложением двух разрезов на наиболее контрастных почвенных разностях. В 2019 г. повторно выполнили нивелирную съемку поверхности и провели закладку почвенных разрезов. Для изучения почвенного покрова площадки, через каждый метр по всей площадке закладывали почвенные прикопки, глубиной 30–40 см, с замером мощностей и описанием верхних почвенных горизонтов A1, B1 и B2, для последующего определения типовой и родовой принадлежно-

Таблица 1. Сравнительная характеристика свойств почв сухостепной зоны (ключевые участки “Авиловский”, “Перегрузное”, “Эльтон”). Морфологические свойства представлены в виде средних значений по трем разрезам

Показатель	Ключевой участок, год исследований							
	“Авиловский”		“Перегрузное”				“Эльтон”	
	2000	2019	2000	2019	2000	2019	1985	2019
Мощность горизонтов, см:								
А1	10	10	10	12	5	5	20	17
А1 + В1	26	27	32	33	16	18	40	38
Глубина вскипания, см	26	27	32	32	16	18	40	38
Мощность горизонта ВСса, см	46	42	36	32	34	32	25	25
Глубина залегания аккумуляции гипса, см	130	120	180	140	66	63	105	100
Новообразования гипса	Скопления кристаллов		Скопления кристаллов		Скопления кристаллов		Прожилки, вкрапления	
Содержание $C_{орг}$, %								
гор. А1	1.28	1.12	1.51	1.22	1.60	1.32	0.59	0.89
гор. В1	0.96	1.10	0.78	1.12	0.92	0.66	0.78	0.8
гор. В2са	0.46	0.37	0.47	0.36	0.46	0.53	0.81	0.63
Содержание в ППК, % от суммы								
Ca^{2+}	57.8	59.3	50.2	46.1	54.3	39.0	58.3	59.2
Mg^{2+}	35.3	36.6	0.7	48.0	28.0	54.5	35.8	37.2
Na^{+}	2.8	3.0	44	0.8	15.9	1.4	0.91	1.0
K^{+}	4.0	1.1	5.0	4.3	1.8	5.3	1.76	2.6
Сумма обменных оснований, смоль(экв)/кг	23.2	20.8	35.6	37.1	36.7	38.5	16.9	18.5
Почва	$K2^{сн, гскт}$		$K2^{сн, гскт}$		$СН^к, скт$		$K2^{сн, гскт}$	

Примечание. Здесь и далее, индексы почв: K2 – каштановые, K1 – светло-каштановые, СН – солонцы; индексы родовых и видовых признаков почв: сн – солонцеватые, гскт – глубокосолончаковатые, скт – солончаковатые, к – корковые.

сти почвенных разностей. На основе полученных данных были составлены топопланы и почвенная карта изученных площадок (рис. 4).

Анализ полученных данных показал, что микрорельеф территории за период 2000–2019 гг. не претерпел существенных изменений. В целом, он представлен сочетанием микроповышений и эрозийных микропонижений с относительными высотами около 30 см. Вместе с тем на топоплане 2019 г. отмечено смещение отвешка микропонижения примерно на 2–3 м к западу, с общим увеличением его глубины на 5–10 см.

Почвенный покров ключевого участка представлен мозаикой, состоящей из зональных каш-

тановых солонцеватых почв и солонцов средних, приуроченных к микроповышениям, и солонцов мелких и корковых, занимающих микропонижения. Такой характер взаимосвязи микрорельефа и почв в целом типичен для автоморфных ландшафтов сухих и пустынных степей Русской равнины [5, 12, 18]. В структуре почвенного покрова территории преобладают солонцы (64%), эродированные виды солонцов (мелкие и корковые) составляют 14% (9 и 5 соответственно) от общей площади площадки (рис. 4).

Изучены свойства каштановых солонцеватых почв и солонцов корковых за 2000 и 2019 гг. (табл. 1, рис. 2). Генетические профили представлены со-

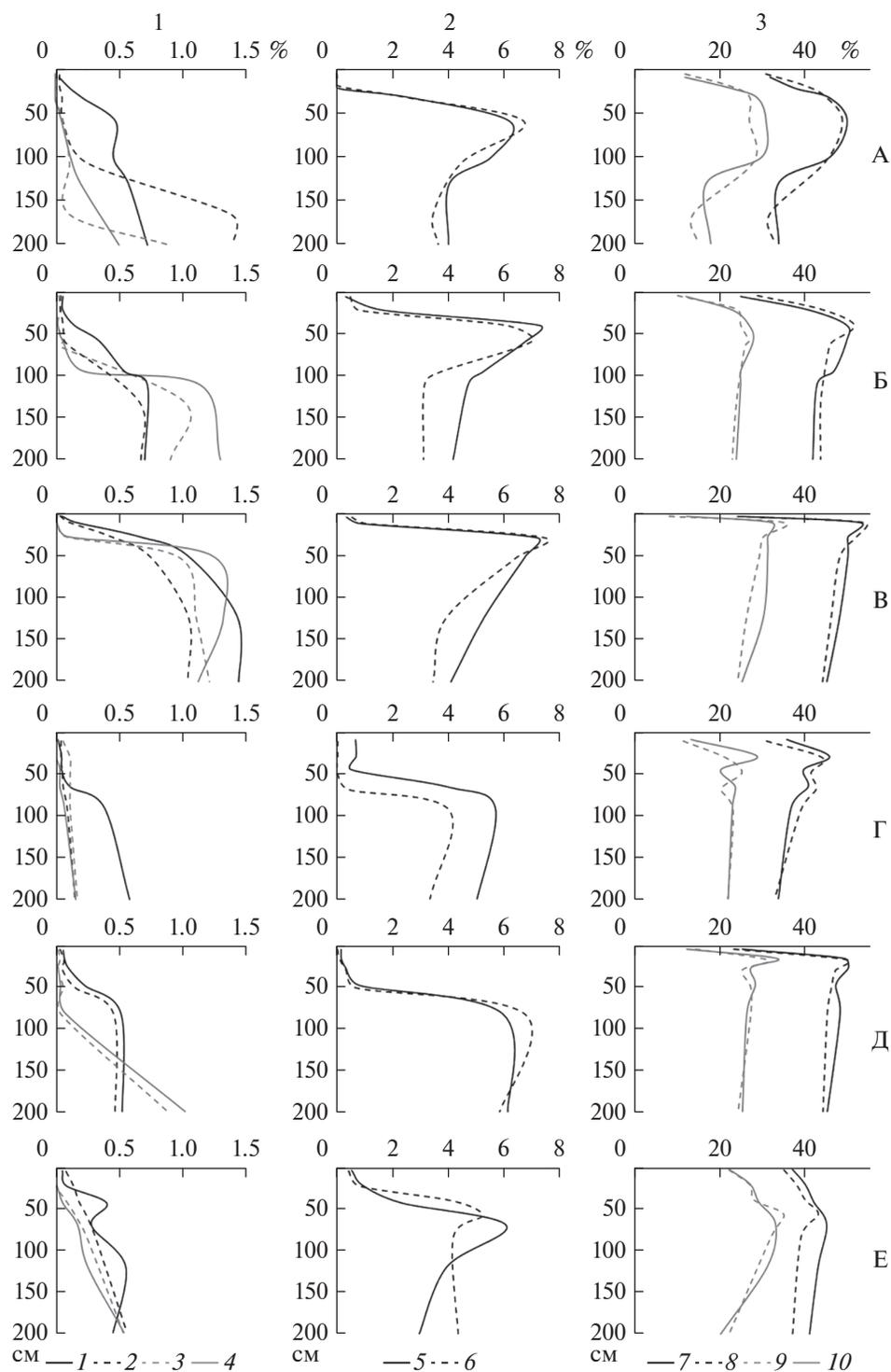


Рис. 2. Химические свойства почв изученных ключевых участков (%). А – курганный могильник “Авиловский”, Б – курганный могильник “Перегрузное” (каштановые почвы); В – курганный могильник “Перегрузное” (солонцы корковые); Г – курганный могильник “Эльтон”; Д – курганный могильник “Абганерово”; Е – курганный могильник “Маляевка”. Профильное распределение (%), архивные данные показаны прерывистой линией, данные 2019 г. – сплошной): 1, 2 – ЛРС; 3, 4 – сульфатов гипса; 5, 6 – CO₂ карбонатов; 7, 8 – физическая глины; 9, 10 – ила.

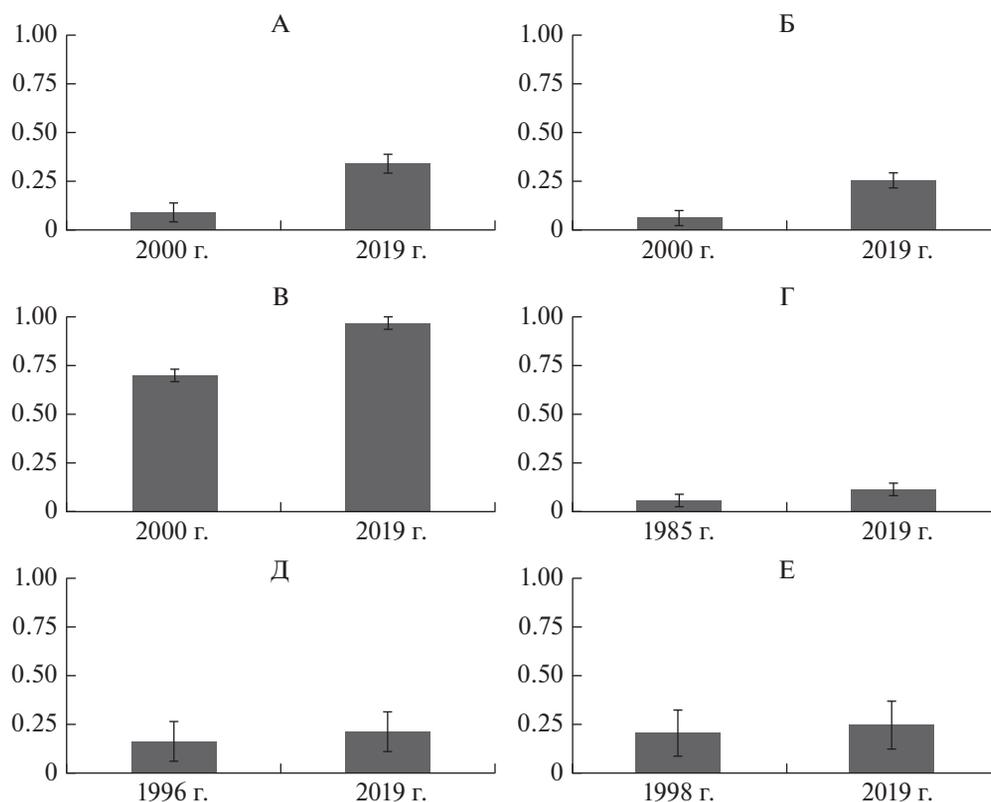


Рис. 3. Средневзвешенное содержание ЛРС (%) в слое 0–1 м почв изученных ключевых участков, средние данные по трем разрезам для каждого хроноинтервала. А – курганный могильник “Авиловский”, Б – курганный могильник “Перегрузное” (каштановые почвы), В – курганный могильник “Перегрузное” (солонцы корковые), Г – курганный могильник “Эльтон”, Д – курганный могильник “Абганерово”, Е – курганный могильник “Маляевка”.

четанием горизонтов А1–В1–В2са–ВСса–С–Сs,г для каштановых почв и А1–В1–В2са–Сса–Сs,г для корковых солонцов. Каштановые почвы, помимо менее выраженного солонцового горизонта, отличаются от солонцов заметным расщеплением почвенного профиля, наличием выраженных органо-глинистых кутов на структурных отдельностях горизонта аккумуляции карбонатов, присутствием промытого горизонта С, ниже которого залегает горизонт аккумуляции ЛРС и гипса. В солонцах аккумуляция ЛРС и гипса залегает сразу под горизонтом скопления карбонатов. В целом исследованные почвы имеют средне-тяжелосуглинистый гранулометрический состав. Накопление глинистых и илистых фракций в каштановых почвах отмечено для карбонатного горизонта, в солонцах аккумуляция мелкодисперсной фракции происходит в солонцовом горизонте. Для почв характерно наличие хорошо выраженного бурого с призмевидно-ореховатой структурой солонцеватого горизонта В1.

Содержание обменного Na^+ в каштановых почвах не превышает 1% и достигает 16% в солонцах корковых. В солонцах средних этот показатель со-

ставляет около 1%. Вскипание от HCl происходит сразу под гумусовым горизонтом, новообразования карбонатов представлены в виде пятен и белоглазки. Содержание карбонатов в аккумулятивном горизонте (гор. ВСса) достигает 7%, и уменьшается к материнской породе до 4%. Аккумуляции гипса и ЛРС совмещены. В каштановых почвах они расположены на глубине 140–180 см, тогда как в корковых солонцах значительно выше (около 60 см от поверхности). Величина плотного остатка и содержание сульфатов гипса в зоне аккумуляции достигает 1.5%.

Сравнительная характеристика данных разных хроносрезов позволяет сделать вывод о том, что с 2000 по 2019 гг. в результате перевыпаса произошло увеличение площади микропонижений, занятых корковыми солонцами. Это привело к повышению (на 40 см) глубин залегания аккумуляций ЛРС и гипса в прилегающих к ним почвах. Величина плотного остатка водной вытяжки в верхней метровой толщии увеличилась в каштановых почвах более чем в 4 раза, с 0.06 до 0.25%, в солонцах корковых увеличение этого показателя менее заметно: с 0.70 до 0.97% (рис. 3).

Зона каштановых почв. Эльтонская равнина. Курганный могильник “Эльтон”. Ключевой участок Эльтон расположен в 3 км к северу от оз. Эльтон и в 14 км к северо-востоку от одноименного поселка, на левом берегу р. Хара. В настоящее время территория относится к охранной зоне заповедника “Эльтонский” и используется как пастбище и сенокос. Эльтонская равнина характеризуется хорошей естественной дренированностью. Она представляет собой полосу шириной 20–30 км вокруг оз. Эльтон с абсолютными отметками 20–35 м. С поверхности равнина сложена хвалынскими морскими суглинками, подстилаемыми супесями и песками. Территория расчленена серией мелких рек и овражно-балочной сетью. Грунтовые воды залегают на глубине 15–25 м. Средняя годовая температура воздуха составляет +8°C, среднегодовое количество осадков 270 мм.

В растительном покрове преобладают польно-злаковые ассоциации, солянки, в понижениях встречаются заросли камыша и тростника. На Эльтонской равнине развит островной ареал каштановых почв в комплексе с выщелоченными солонцами и лугово-каштановыми почвами. В приозерной части широко распространены солончаки.

Изученный хроноряд представлен каштановыми глубокосолончаковатыми почвами 1985 и 2019 гг. исследований (табл. 1, рис. 2). Профили изученных почв имеют среднесуглинистый гранулометрический состав и представлены следующими горизонтами А1–В1–В2са–В3са–С–Сs,г. Аккумуляция глинистых и илистых фракций происходит в солонцовом горизонте.

Почвы солонцеватые, горизонт В1 коричнево-бурого цвета, призмовидно-ореховатой структуры, содержание обменного Na⁺ в нем не превышает 1%. Содержание C_{орг} в почвах составляет 1–1.5%. Глубина вскипания от HCl располагается ниже гумусового горизонта, новообразования карбонатов представлены в виде пятен и редкой белоглазки. До глубины 0.5 м почвы выщелочены, ниже содержание карбонатов по профилю равно 3–4% в почвах 1985 г. исследований и 4–5% в 2019 г.

Аккумуляции новообразований гипса и ЛРС совмещены, выражены в виде прожилок и вкраплений, встречаются с глубины около 100–105 см. Величина плотного остатка в почвах 1985 г. не превышает 0.15%, в 2019 г. – 0.38%. Содержание сульфатов гипса в зоне аккумуляции составляет 0.16–0.17%.

Таким образом, почвы исследованного ключевого участка “Эльтон” представлены каштановыми солонцеватыми глубокосолончаковатыми почвами. В почвах по состоянию на 2019 г. по сравнению с 1985 г. выявлено небольшое (в 1.2 раза) засоление верхней метровой части профиля (рис. 3).

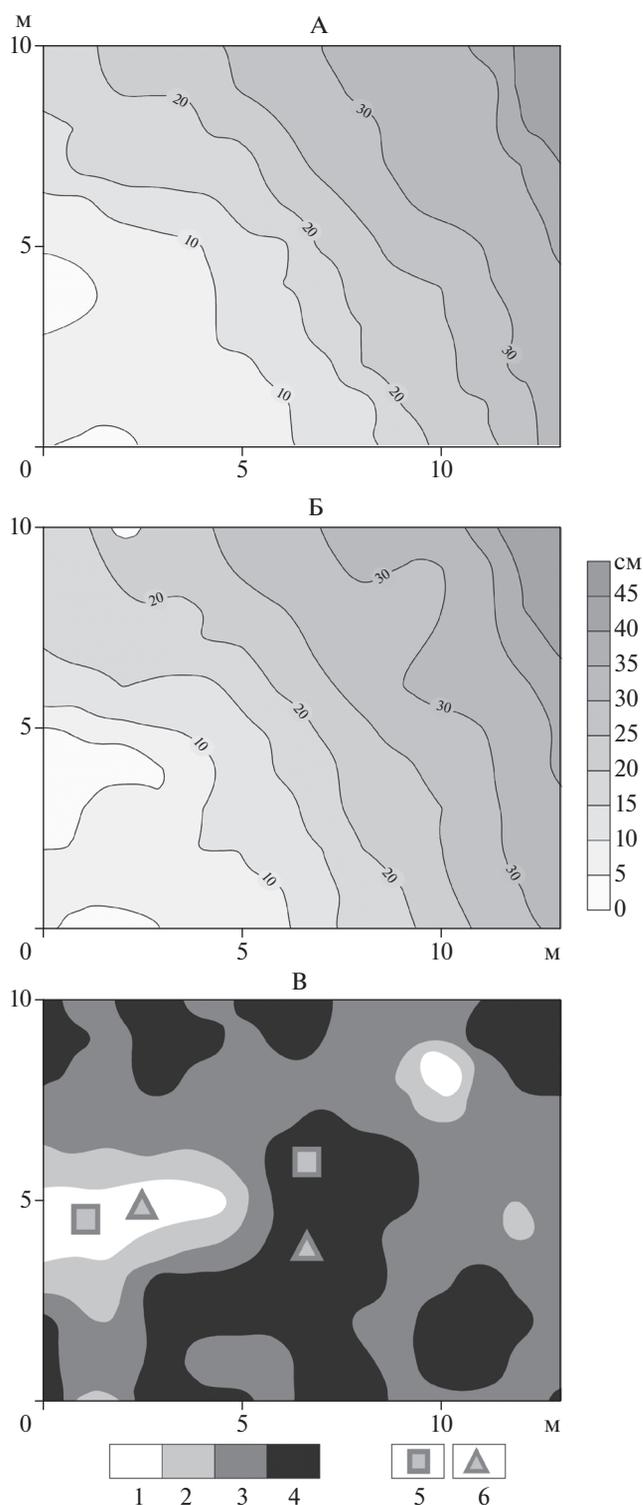


Рис. 4. Топопланы площадок и почвенная карта ключевого участка “Перегрузное”. А – топоплан 2000 г.; Б – топоплан 2019 г.; В – почвенная карта 2019 г. (1 – солонцы корковые солончаковатые; 2 – солонцы мелкие солончаковатые; 3 – солонцы средние глубокосолончаковатые; 4 – каштановые глубокосолончаковатые почвы; 5 – места заложения разрезов в 2000 г.; 6 – места заложения разрезов в 2019 г.).

Таблица 2. Сравнительная характеристика свойств почв пустынно-степной зоны (ключевые участки “Абганерово”, “Маляевка”). Морфологические свойства представлены в виде средних значений по трем разрезам

Показатель	Ключевой участок, год исследований			
	“Абганерово”		“Маляевка”	
	1996	2019	1998	2019
Мощность горизонтов, см:				
A1	11	11	10	8
A1 + B1	25	22	36	36
Глубина вскипания, см	25	22	36	36
Мощность горизонта ВСса, см	30	31	34	40
Глубина залегания аккумуляции гипса, см	66	63	150	150
Новообразования гипса	Прожилки, вкрапления		Прожилки, вкрапления	
Содержание $C_{орг}$, %				
гор. A1	1.21	1.11	0.72	0.71
гор. B1	1.10	0.98	0.58	0.64
гор. B2ca	0.37	0.49	0.24	0.38
Содержание в ППК, % от суммы				
Ca^{2+}	49.2	59.1	53.2	52.6
Mg^{2+}	45.7	35.7	30.7	32.9
Na^+	1.2	0.75	16.4	13.4
K^+	4.1	4.4	0.9	0.8
Сумма обменных оснований, смоль(экв)/кг	31.3	29.8	28.3	29.1
Почва	K1 ^{CH,CKT}		K1 ^{CH,ГСКТ}	

В целом почвы рассолены, содержание ЛРС до глубины 100–130 см составляет не более 0.06%.

Зона светло-каштановых почв. Ергенинская возвышенность. Курганный могильник “Абганерово”. Курганный могильник “Абганерово” располагался в 3 км к югу от с. Абганерово Октябрьского района Волгоградской области и в 25 км к северо-востоку от курганной группы “Перегрузное”.

На данной территории среднегодовая температура воздуха составляет +8°C, среднегодовое количество осадков 350 мм. Археологические памятники приурочены к плоскому дренированному межбалочному водоразделу, ориентированного с востока на запад. Абсолютные отметки высот поверхности равны 90–100 м. Почвообразующими породами являются карбонатные лёссовидные суглинки. Растительный покров представлен типчаково-полынными ассоциациями (проективное покрытие 30–70%). Участок используется как естественное пастбище. В почвенно-географическом отношении исследуемый участок находится в западной части ареала распространения светло-каштановых почв, занимающих вершину и восточный склон Ергенинской возвышенности. Границы почвенных зон имеют меридиональное направле-

ние. В 5–10 км к западу пустынно-степная зона сменяется сухостепной с каштановыми почвами.

Проанализированы профили светло-каштановых почв, изученных в 1996 и 2019 гг. (табл. 2, рис. 2). Почвенные профили имеют средне-тяжелосуглинистый гранулометрический состав. Профиль состоит из следующих генетических горизонтов: A1–B1–B2ca–BCsa–Cs,г. Накопление фракций ила и глины происходит в солонцовом горизонте (гор. B1). Солонцовый горизонт имеет призмочно-ореховатую структуру, с кутанами по граням структурных отдельностей, содержание обменного Na^+ и $C_{орг}$ составляет около 1%. Вскипание от HCl происходит под гумусовым горизонтом. До глубины 0.5 м почвы выщелочены от карбонатов, ниже по профилю их содержание увеличивается до 6–7%. Новообразования карбонатов сосредоточены в горизонте BCsa, их содержание достигает 6–7%, выражены в виде пятен и аморфной белоглазки. Аккумуляции гипса и ЛРС совмещены, представлены в виде вкраплений и прожилок, залегают ниже плотного горизонта аккумуляции карбонатов с глыбистой структурой. Содержание ЛРС и сульфатов гипса в нижней части профиля увеличивается до 0.5 и 1% соответственно.

Исследованные почвы диагностированы как светло-каштановые солонцеватые солончаковатые. Почвы 1996 г. исследований характеризуются сравнительно меньшей засоленностью верхней метровой толщи профиля по сравнению с почвами, исследованными в 2019 г. Содержание ЛРС в изученных почвах до глубины 100 см незначительное и не превышает 0.25%.

Зона светло-каштановых почв. Высокая надпойменная терраса р. Ахтуба. Курганный могильник “Маляевка”. Изученный курганный могильник “Маляевка” расположен в 5 км к северо-востоку от с. Маляевка Ленинского района Волгоградской области. Он приурочен к краевой части второй надпойменной, высотой 8–10 м, террасы р. Ахтуба. Территория ключевого участка равнинная со слабым уклоном в сторону долины реки. Абсолютные отметки составляют 20 м. Среднегодовая температура равна +8°C, среднегодовое количество осадков 270–300 мм. Поверхностные отложения представлены желто-бурыми лёссовидными суглинками мощностью до 10 м. Район исследований хорошо дренирован, грунтовые воды залегают на глубине более 10 м. Участки с сохранившейся злаково-полевой естественной растительностью используются как пастбища.

Изученный хроноряд 1998 и 2019 гг. представлен светло-каштановыми почвами (табл. 2, рис. 2). Почвы в целом имеют среднесуглинистый гранулометрический состав. Почвенный профиль состоит из горизонтов: A1–B1–B2ca–BCsa–C–Cs,г. Аккумуляция фракций физической глины и ила приурочена к карбонатному горизонту (гор. BCsa). В строении почвы характерно наличие хорошо выраженного бурого солонцеватого горизонта B1 с призмовидно-ореховатой структурой. Содержание обменного Na⁺ в данном горизонте составляет 13–14%. Содержание C_{орг} в гумусовом горизонте не превышает 1%. Профиль вскипает от HCl под гумусовым горизонтом, новообразования карбонатов представлены в виде пятен и аморфной белоглазки. Карбонатный горизонт очень плотный, структура глыбисто-ореховатая, содержание карбонатов в данном горизонте достигает 5–6%. Профиль промыт от ЛРС. Зоны накопления гипса и ЛРС совмещены, и их содержание в нижней части профиля достигает 0.5%.

Сравнительный анализ свойств разновременных почв позволяет отметить, что в разрезе 2019 г. исследований по сравнению с 1998 г. отмечено небольшое (в 1.2 раза) засоление верхней метровой части профиля (рис. 3). В целом, содержание ЛРС в изученных почвах до глубины 100–130 см и не превышает 0.6%.

Таким образом, проведена сравнительная характеристика свойств почв разных годов исследований расположенных в зонах сухих (Волго-Донское междуречье) и пустынных (Северный При-

каспий) степей. Изученные почвы представлены зональными каштановыми и светло-каштановыми почвами, а также солонцами корковыми. Отмеченные изменения почвенных свойств не превышают пределы их естественного варьирования в границах одного почвенного ареала. Изменения свойств почв пастбищ, сухих степей Ергенинской возвышенности (ключевой участок “Перегрузное”) вызвано изменением особенностей микрорельефа территории. С целью определения динамики климатических показателей региона выполнен анализ имеющихся в открытом доступе метеорологических данных и результатов дистанционного зондирования.

На основе имеющихся климатических данных “Отдела климатических исследований факультета естественных наук Университета Восточной Англии (Climatic Research Unit (CRU))” проведены расчеты индекса аридности (по Де Мортону – IDM) [24] для рассматриваемой территории по нескольким хроносрезам (1960, 1980, 2000 и 2020 гг.).

Данные представлены одним численным значением среднегодовой температуры и осадков в пределах каждой ячейки географической сетки размером 0.5° × 0.5° и соответствует расстоянию около 50 км, полностью или частично находящаяся на исследуемой территории. Выполнено моделирование пространственного распределения значений индекса аридности с построением изолиний. Проанализировано смещение изолиний аридности (IDM = 20, значение соответствует положению границы сухостепной и пустынно-степной зоны) для всех рассмотренных хроносрезов. Анализ полученных данных, приведенных на рис. 5, показал, что за последние 60 лет произошло смещение границы пустынно-степной зоны примерно на 100 км к северу.

Полученные данные согласуются с данными наблюдений на метеостанциях “Волгоград” (СХИ) и “Эльтон” (данные взяты с сайта <http://meteo.ru/data>). Для характеристики изменений климата исследованных ключевых участков рассмотрены данные об изменении среднегодовой температуры воздуха и суммы годовых атмосферных осадков. По данным со станции “Волгоград”, за период с 1980 г. по настоящее время произошло повышение среднегодовой температуры воздуха +8 до +10°C. Данные станции “Эльтон” показали, что температура за это же время увеличилась на +1°C, с +8 до +9°C. Заметное увеличение увлажненности климата составило около 100 мм, в период с 1980 по 1995 гг. для бассейнов рек Волга и Дон. В районе оз. Эльтон количество годовых осадков за то же время увеличилось на 50 мм.

Вместе с тем с 1995 по 2019 гг. атмосферное увлажнение на всех метеостанциях уменьшилось до показателей ниже современной среднегодовой

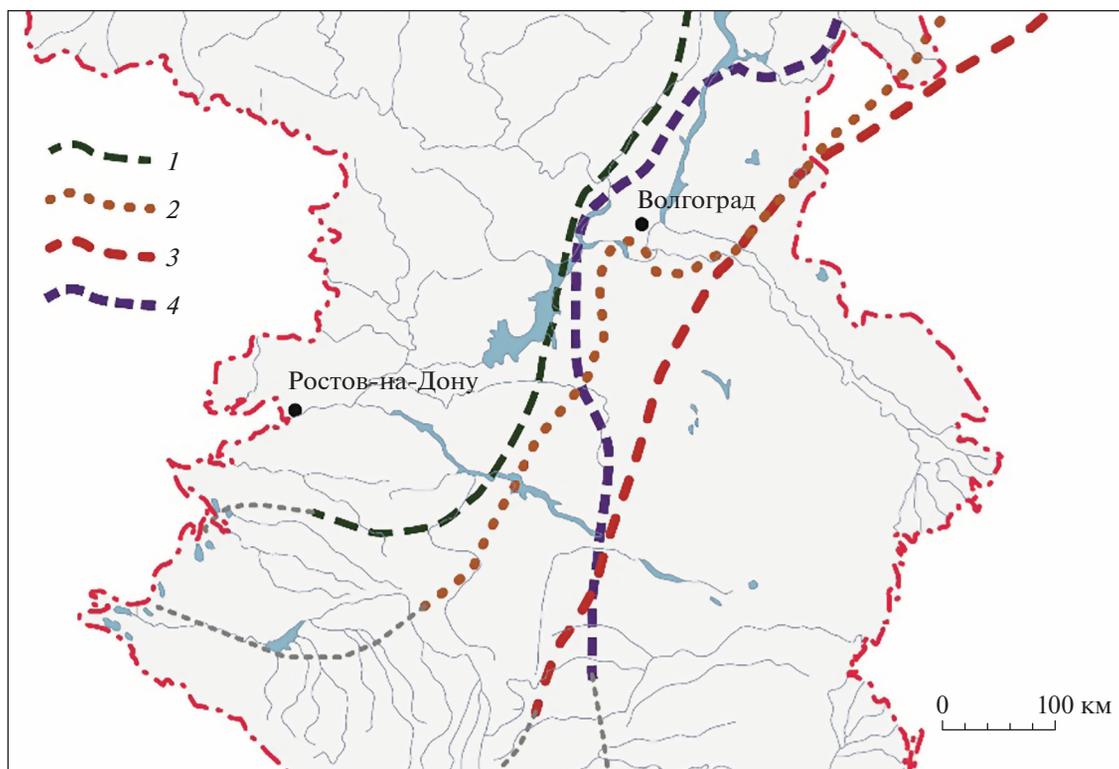


Рис. 5. Изолинии индекса аридности, построенные для 1960, 1980, 2000 и 2020 гг. (индекс аридности IDM = 0), 1 – 2020, 2 – 2000, 3 – 1980, 4 – 1960 гг.

нормы (400 мм для “Волгограда” и 270 мм для “Эльтона”). На фоне повышения годовой температуры это привело к выраженной аридизации климата. Тенденция усиления засушливости в начале XXI в. – после этапа повышенного увлажнения второй половины XX в. – выявлена практически для всей территории юга Русской равнины [4, 10, 22].

Таким образом, несмотря на заметное увеличение аридности климата, существенных изменений в свойствах (почв профильное распределение карбонатов, ЛРС, гипса, содержание $S_{орг}$, обменного Na^+ в солонцовых горизонтах) исследованных участков сухой и пустынной степи не выявлено. На уровне общей тенденции отмечено незначительное (не более 0.5% величины плотного остатка водной вытяжки) повышение засоленности верхней метровой почвенной толщи. Усиление засушливости климата увеличивает антропогенный прессинг на отдельные почвенные свойства и почвенный покров региона в целом. Наиболее заметное изменение в свойствах почв, зафиксированное нами в зоне сухих степей на севере Ергенинской возвышенности (ключевой участок “Перегрузное”), обусловлено изменением микрорельефа участка в результате перевыпаса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ климатических и метеорологических данных за последние 60 лет свидетельствует об усилении засушливости климата Нижнего Поволжья, что выражается, прежде всего, в росте (примерно на $2^{\circ}C$) среднегодовой температуры воздуха. С 1995 г. увеличение аридности сопровождается также снижением (на 50–100 мм) годовой нормы атмосферных осадков. Отмеченные особенности динамика климатических показателей обусловили общее смещение изолиний значений индекса аридности (по Де Мортону – IDM) региона примерно на 100 км к северо-западу. Вместе с тем, повторные исследования почв курганных могильников на территории Волго-Донского междуречья и Северного Прикаспия, не выявили каких-либо заметных изменений в их свойствах. Охватываемый временной диапазон включал периоды 1985–2019 гг. для Заволжья и 1998–2019 гг. для правобережья р. Волги. За это время свойства почв изученных ключевых участков практически не изменились. Отмечено лишь незначительное (на 0.5%) увеличение засоленности верхней метровой толщи. Локальные изменения в строении солевых профилей почв на территории Северных Ергеней вызваны усилением антропогенной нагрузки, это обусловило увеличение площадей за-

нятых корковыми солонцами. Отмеченные особенности во взаимосвязи свойств почв и динамики климата региона свидетельствуют о достаточной стабильности почв степных экосистем в условиях современной аридизации климата.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 19-29-05178_мк). Аналитические работы осуществляли в ЦКП ИФХиБПП РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. 487 с.
2. *Базыкин Г.С., Овечкин С.В.* Миграционно-мицелярные черноземы Курской области в климатических и биосферных циклах // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2012. Вып. 70. С. 3–18. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2012-70-3-18>
3. *Бульшева А.М., Хохлова О.С., Русаков А.В., Мякшина Т.Н.* Изменение карбонатного состояния пахотных и залежных почв юга лесостепной зоны средне-русской возвышенности (заповедный участок “Лес-на-Ворскле”) // Вестник Томского гос. ун-та. Биология. 2018. № 41. С. 6–26. <https://doi.org/10.17223/19988591/41/1>
4. *Вальков В.Ф., Казеев К.Ш., Колесников С.И.* Климатические изменения и почвы юга России // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Сер. Естественные науки. 2006. № 6. С. 88–92.
5. *Вальков В.Ф., Казеев К.Ш., Колесников С.И.* Почвы Ростовской области: генезис, география и экология. Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2012. 316 с.
6. *Воробьева Л.А.* Теория и практика химического анализа. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
7. *Геннадиев А.Н.* Изучение почвообразования методом хронорядов // Почвоведение. 1978. № 12. С. 33–43.
8. *Демкин В.А.* Палеопочвоведение и археология: интеграция в изучении истории природы и общества. Пушино, 1997. 213 с.
9. *Димо Н.А., Келлер Б.А.* В области полупустыни. Почвенные и ботанические исследования на юге Царицынского уезда Саратовской губернии. Саратов, 1907. 215 с.
10. *Золотокрылин А.Н., Титкова Т.Б., Черенкова Е.А.* Характеристики весенне-летних засух в сухие и влажные периоды на юге европейской России // Аридные экосистемы. 2020. Т. 26. № 4(85). С. 76–83. <https://doi.org/10.24411/1993-3916-2020-10121>
11. *Иванов И.В., Александровский А.Л.* Методы изучения эволюции почв // Почвоведение. 1987. № 1. С. 112–121.
12. *Иванова Е.Н.* Классификация почв СССР. М.: Наука, 1976. 227 с.
13. *Иенни Г.* Факторы почвообразования. М.: Гос. изд-во иностр. лит-ры, 1948. 348 с.
14. *Классификация и диагностика почв СССР.* М.: Колос, 1977. 224 с.
15. *Козловский Ф.И.* Теория и методы изучения почвенного покрова. М.: ГЕОС, 2003. 536 с.
16. *Лисецкий Ф.Н., Маринина О.А., Буряк Ж.А.* Геоархеологические исследования исторических ландшафтов Крыма. Воронеж: Изд. дом ВГУ, 2017. 431 с.
17. *Минкин М.Б., Бабушкин В.М., Садименко П.А.* Солонцы юго-востока Ростовской области. Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 1980. 272 с.
18. *Роде А.А., Смирнов В.Н.* Почвоведение. М.: Гослесбумиздат, 1955. 516 с.
19. *Смирнова Л.Г., Чендев Ю.Г., Кухарук Н.С., Нарожная А.Г., Кухарук С.А., Смирнов Г.В.* Изменение почвенного покрова в связи с короткопериодическими климатическими колебаниями // Почвоведение. 2019. № 7. С. 773–780.
20. *Хитров Н.Б.* Подход к ретроспективной оценке изменения состояния почв во времени // Почвоведение. 2008. № 8. С. 899–912.
21. *Хитров Н.Б.* Связь почв солонцового комплекса Северного Прикаспия с микрорельефом // Почвоведение. 2005. № 3. С. 271–84.
22. *Черенкова Е.А., Золотокрылин А.Н.* О сравнимости некоторых количественных показателей засухи // Фундаментальная и прикладная климатология. 2016. Т. 2. С. 79–94. <https://doi.org/10.21513/2410-8758-2016-2-79-94>
23. *Элементарные почвообразовательные процессы: Опыт концептуального анализа, характеристика, систематика / Под ред. Н.А. Караваевой, С.В. Зонна.* М.: Наука, 1992. 186 с.
24. *De Martonne E.* Aréisme et indice d'aridité // Compt. Rend. Acad. Sci. 1926. V. 182. P. 1395–1398.
25. *Sandor J.A., Huckleberry G., Hayashida F.M., Parcero-Oubiña C., Salazar D., Troncoso A., Ferro-Vázquez C.* Soils in ancient irrigated agricultural terraces in the Atacama Desert, Chile // Geoarchaeology. 2021. <https://doi.org/10.1002/geo.21834>
26. *Lisetskii F., Marinina O., Stolba V.F.* Indicators of agricultural soil genesis under varying conditions of land use, Steppe Crimea // Geoderma. 2015. V. 239(240). P. 304–316. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.11.006>
27. *Vreeken W.J.* Principle Kinds of chronosequences and their significance in soil history // J. Soil Sci. 1975. V. 26(4). P. 378–394. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1975.tb01962.x>

Response of Soils to the Impulsiveness of Climate Change in the Steppe Zone of the European Part of Russia Over the Past Decades

M. V. Eltsov^{1, *}, A. Yu. Ovchinnikov¹, G. V. Mitenko¹, and A. O. Alekseev¹

¹ *Institute of Physicochemical and Biological Problems in Soil Science, Russian Academy of Sciences, Pushchino, 142290 Russia*

**e-mail: m.v.eltsov@gmail.com*

The study of the properties of the soils of the steppe zone, confined to natural pastures of the Volga-Don interfluvium and the Northern Caspian region, was carried out. The objects of research were kastanozems and solonchaks (Calcic Cambic Kastanozems, Salic Gypsic Solonchak), located on sites adjacent to archaeological sites (burial mounds). It is shown that repeated surveys of the soils studied 20–40 years ago did not record any noticeable changes in their properties. The distribution of carbonates, easily soluble salts, gypsum, the content of organic carbon, and the exchange of Na⁺ in the solonchak horizons in the soil profile has not changed much. At the level of the general trend, an insignificant (no more than 0.5% of the value of the dense residue of the water extract) increase in the salinity of the upper meter of the soil profile was noted. On the territory of the Northern Ergeni, the increased pasture load over the past 20 years has caused an increase in the area of erosive micro-depressions occupied by cortical solonchak. The spatial distribution of the aridity index values is modeled with the construction of isolines, and the shift of the steppe zone boundaries in the Lower Volga region depending on the climate dynamics over the past 60 years is analyzed. The trend of increasing aridity at the beginning of the XXI century after the stage of increased moisture in the second half of the XX century was revealed for almost the entire territory of the south of the East European Plain.

Keywords: steppe, climate change, kastanozems, solonchaks, Calcic Cambic Kastanozems, Salic Gypsic Solonchak

УДК 631.41

ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА – ГИПОТЕЗЫ И РЕАЛЬНОСТЬ (ОБЗОР)

© 2021 г. А. Г. Заварзина^{a, b, *}, Н. Н. Данченко^c, В. В. Демин^a, З. С. Артемьева^c, Б. М. Когут^c^aФакультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия^bПалеонтологический институт им. А.А. Борисяка, ул. Профсоюзная, 123, Москва, 117647 Россия^cПочвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия

*e-mail: zavarzina@mail.ru

Поступила в редакцию 02.06.2021 г.

После доработки 19.07.2021 г.

Принята к публикации 22.07.2021 г.

Гуминовыми веществами (ГВ) называют совокупность гетерогенных темноокрашенных полидисперсных веществ, распространенных в почвах, торфах, природных водах и донных осадках. Согласно гипотезам, ГВ образуются в результате деградации и трансформации биополимеров органических остатков и реакций свободнорадикальной конденсации (процесс называется гумификацией). ГВ принято относить к особой категории специфических природных соединений, которые не имеют аналогов в живых организмах, отличны от биомолекул растительных и микробных тканей и обладают устойчивостью к биодеструкции. При этом ГВ выделяют из природных объектов щелочами и на основе растворимости делят на гуминовые кислоты (ГК, растворимы, осаждаются при $\text{pH} < 2$), фульвокислоты (ФК, растворимы при всех значениях pH) и гумин (нерастворимый остаток). В обзоре дан критический анализ гуминовой терминологии, номенклатуры, способа извлечения ГВ из природных объектов, а также гипотез, описывающих их образование. Показана неоднозначность и двойственность понятия ГВ (специфические соединения и сумма операционных фракций), а также условность разделения органического вещества (ОВ) на темноокрашенные соединения неопределенной структуры (ГВ) и вещества известного строения (не-ГВ). Трактровка ГВ как специфических продуктов вторичного синтеза требует пересмотра. Возможность протекания свободнорадикальных внеклеточных реакций в почвах высока, но количественный вклад продуктов этого процесса в природное ОВ пока не установлен. Традиционную щелочную экстракцию следует рассматривать как способ извлечения гидрофильных полярных веществ, осаждение кислотой – как их концентрирование для дальнейшего изучения. Исторические названия гумусовых фракций (ГК, ФК, гумин) следует сохранить как устоявшиеся групповые понятия и названия препаратов, полученных определенным способом, не придавая этим фракциям значения особых специфических веществ. Соотношения $C_{\text{ГК}}/C_{\text{ФК}}$ (или $C_{\text{ГК}}/C_{\text{орг}}$) являются простым и удобным показателем типов гумуса, отражающим биоклиматические условия его образования.

Ключевые слова: природное органическое вещество, неживое органическое вещество, органическое вещество почв, вещества щелочных экстрактов, гумусообразование, гумус, гумификация, гуминовые кислоты, фульвокислоты, гумин

DOI: 10.31857/S0032180X21120169

ВВЕДЕНИЕ

Почвы являются главным резервуаром $C_{\text{орг}}$ в наземных экосистемах. В почвенном гумусе сосредоточено около 1500 Гт С в слое 0–1 м, это вдвое больше, чем в наземной биомассе (550 Гт С) [44]. Почвы служат долговременным стоком атмосферного CO_2 , что во многом сформировало и определяет современный климат. Вещества гумуса обуславливают плодородие почв и их биосферные функции. Гумус является основой наземной жизни, это “есть продукт живого вещества и его источник” (А. Тэр, цит. по [3]).

История изучения веществ гумуса насчитывает более 200 лет, но до сих пор нет консенсуса об

их природе, происхождении, механизмах накопления в почвах. Не утихают споры о гуминовых веществах (ГВ) как специфических и массовых компонентах гумуса. Дискуссия носит циклический характер. Принципиальные расхождения во взглядах, характерные для первых двух десятилетий нынешнего века [49, 58, 64, 81, 83, 92, 97, 108], были присущи и первым трем десятилетиям XX в. “Одни исследователи стояли на позиции признания гумусовых [гуминовых] веществ как группы своеобразных соединений, ...образование которых обязано сложным процессам превращения органических остатков... и настойчиво продолжали изучение их свойств, происхождения и механизмов образования. Другие считали гумус смесью

органических веществ, являющихся продуктами разложения остатков растительного и животного происхождения, гумусовые же вещества рассматривались ими как искусственные продукты, образующиеся в процессе выделения их из почвы щелочными растворами [15], 16]. В 1930-х гг. XX в. яркими выразителями первой точки зрения были Тюрин и Шпрингер [15, 16], а второй – Ваксман [3].

Согласно концепции ГВ, гумус на 80–90% состоит из ГВ-специфических темноокрашенных соединений, образующихся в результате разложения биополимеров органических остатков и реакций свободнорадикальной конденсации (вторичного синтеза). ГВ отличны по структуре от веществ известного строения (биомолекул), обладают высокой молекулярной массой и устойчивостью к биодеструкции. На основе растворимости в щелочах ГВ делят на группы гуминовых кислот (ГК, растворимы, осаждаются при $pH < 2$), фульвокислот (ФК, растворимы при всех значениях pH) и гумина (нерастворимый остаток). ГВ-ориентированная парадигма получила широкое развитие во второй половине XX в. [15, 16, 22, 21, 32, 36, 157, 158]. Этому способствовал и тот факт, что лидер “оппозиции” микробиолог С. Ваксман, переключился с гумуса на исследование антибиотиков (Нобелевская премия по физиологии и медицине (1952 г.) за открытие стрептомицина). Взгляды С. Ваксмана и его предшественников, скептически относившихся к специфической природе гуминовых веществ (например, Шрайнер и Шори, 1908–1930, А.Г. Трусов, 1915, 1916) в значительной мере утратили значение и были преданы забвению [15]. Происходящее в настоящее время возрождение этих идей [97, 108, 170] во многом связано с внедрением в практику почвенных исследований масс-спектрометрии высокого разрешения: пиролитической масс-спектрометрии (Pi-FIMS), масс-спектрометрии вторичных ионов (Nano-SIMS), масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса (MS-ICR); а также неструктивных методов анализа органического вещества (ОВ) почв, таких как спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), метод прикраевой структуры спектров рентгеновского поглощения (XANES). Эти методы позволили получить информацию о структурных фрагментах [92], компонентном составе, брутто-формулах [56, 89] и пространственной организации веществ гумуса, в том числе *in situ* [105, 107]. Интерпретация полученных данных возродила представления о том, что гумус представлен не особыми “химически уникальными” [58] соединениями, образующимися вне живых организмов за счет реакций дегградации и конденсации [15, 31, 157, 158], а смесью микробных и растительных биомолекул на разных стадиях деструкции [49, 92, 169]. Накопление этих веществ в почвах обеспечивается не молекулярной структурой, а физико-химическими, биологическими

и экологическими условиями, ограничивающими скорость деструкции [142]. Важную роль играет взаимодействие с минеральными компонентами почв [103, 169].

В 2015 г. в журнале “Nature” была опубликована статья, фактически отрицающая существование ГВ как особого класса природных соединений [108]. Ее авторами предложена “модель почвенного континуума” (soil continuum model, SCM) согласно которой ОВ почв представляет собой континуум биомолекул (от лат. *continuum* – сплошной, непрерывный), деструкция которых идет в сторону уменьшения молекулярных масс и увеличения растворимости. Авторы модели SCM отрицают новообразование высокомолекулярных и устойчивых “ГВ” и любые реакции внеклеточного вторичного синтеза, характерную темную окраску экстрактов из почв связывают со щелочной обработкой или же присутствием пигментов (в том числе меланинов) и продуктов абиотических реакций [97, 108]. Критике подвергается вся гуминовая терминология и щелочная экстракция как метод извлечения и изучения природного ОВ, создающий артефакты [97, 108]. Статья вызвала большой резонанс и породила новую волну исторического спора о гумусе. Опубликована серия обзоров в защиту ГВ [58, 64, 81, 83], щелочной экстракции как метода изучения ОВ природных объектов [121] и реакций вторичного синтеза как приводящих к образованию новых структур, изначально отсутствующих в живых организмах [55].

В проблеме ГВ можно выделить три основных вопроса:

1) Терминологический – что именно называть гуминовыми веществами, насколько обосновано разделение гумуса на ГВ и не-ГВ, сохранять ли термин ГВ для характеристики ОВ природных объектов,

2) Фундаментальный – что представляют собой вещества, составляющие гумус почв и гумифицированное ОВ других природных объектов, образуются ли путем внеклеточного синтеза соединения, изначально отсутствующие в тканях живых организмов и каков их вклад в природное ОВ,

3) Практический – для изучения каких свойств природного ОВ применима традиционная щелочная экстракция.

Цель обзора – критически проанализировать перечисленные вопросы гуминовой проблематики, не ставя перед собой задачу изложить весь относящийся к проблеме материал, который с различной степенью подробности уже освещался в недавней как зарубежной [45, 55, 58, 64, 81, 83, 121, 140], так и отечественной литературе [12, 29, 30]. В настоящей работе рассмотрены проблемы терминологии и номенклатуры, в том числе в историческом аспекте, реакции вторичного синтеза, представления об устойчивости ГВ и их молеку-

лярной организации, поскольку эти составляющие лежат в основе выделения ГВ в особый класс геомолекул. Обсуждение будет в основном касаться веществ, растворимых в щелочных условиях, так как эти вещества чаще всего и объединяют под термином “ГВ” [121].

КОНЦЕПЦИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ И ГИПОТЕЗЫ ГУМИФИКАЦИИ

Прежде, чем обсуждать спорные вопросы гумусовой проблематики, стоит остановиться на концепции ГВ в ее традиционном виде [15, 16, 22, 21, 31, 157, 158].

Согласно гуминовой номенклатуре (рис. 1), в составе органического вещества (**ОВ**) почв выделяют органические остатки и гумус – темноокрашенное тонкодисперсное и аморфное **ОВ** или “совокупность всех органических соединений в почве, за исключением входящих в состав живых организмов и тканей, сохраняющих анатомическое строение” [21, 158]. Гумус далее делят на неспецифические соединения – вещества известных в органической химии классов (лигнин, белки, липиды и др.) и соединения неопределенной структуры – ГВ [15, 22, 21, 31, 157, 158]. ГВ по принципу растворимости разделяют на группы или фракции **ГК**, **ФК** и гумина [21, 81, 157]. Из фракции **ГК** далее могут быть выделены гиматомелановые кислоты экстракцией этанолом, а из фракции **ФК** – “истинные **ФК**” адсорбцией на активированном угле [26] или смолах ХАД-8 [163] и ДАХ-8 [128]. В водной среде присутствуют только **ГК** и **ФК** (www.humic-substances.org).

Общепринятого определения ГВ не существует. По Орлову с соавт. [25] это “совокупность веществ, образующихся в процессе разложения и трансформации растительных и микробных остатков, не имеющих аналогов в живых организмах и отличающихся темной окраской, полидисперсностью, высокими молекулярными массами и высокой биотермодинамической устойчивостью”. Сходные определения ГВ как общей категории относительно высокомолекулярных и устойчивых соединений от желтой до темной окраски, отличных от веществ известного строения, приводят и другие авторы (табл. 1). Считалось, что ГВ составляют 80–90% гумуса (остальная часть приходится на вещества известного строения), обуславливают плодородие почв и их биосферные функции [15, 20, 157]. Устойчивость почвенных ГВ связывали с их сложной конденсированной структурой [15, 22, 31, 36], а также со стабилизацией в результате взаимодействия с минеральными компонентами почв [1, 22, 158]. Предполагали, что накоплением ГВ в составе гумуса обусловлено длительное (сотни–тысячи лет) время пребывания $C_{орг}$ в почвах [21, 158].

Согласно концепции ГВ, эти соединения распространены не только в почвах, но и в компостах, торфе, бурых углях, природных водах и донных осадках [20, 27, 36]. Компонентный состав отмерших тканей и условия их преобразования при этом различны. Так, основным исходным материалом для ГВ наземных экосистем служат лигнифицированные растительные остатки (отсюда высокая ароматичность **ГК** и **ФК** наземного происхождения), а процесс их деградации в основном аэробный [1, 3, 15, 22, 158]. ГВ донных осадков образуется при дефиците кислорода из остатков водных организмов, не содержащих лигнина. Морские **ГК** и **ФК**, составляющие 10–50% $C_{орг}$ в морской воде и известные как ГВ морских вод, состоят из фосфолипидов, полиненасыщенных жирных кислот [75], образуются, согласно гипотезам, в процессе окислительных кросс-сшивок двух и более ненасыщенных липидов [76] и имеют мало общего с почвенными **ГК** и **ФК**. В результате термин “ГВ” объединяет крайне разнородные продукты переработки органических остатков, растворимые или не растворимые в щелочах.

Из всего многообразия ГВ наиболее изучена группа гумусовых кислот (**ГК** и **ФК**) наземного происхождения. Эти вещества обогащены ионизируемыми функциональными группами, в первую очередь карбоксильными и фенольными, содержат гетероциклический и амидный азот ($N_{общ}$ 3–6%) и считаются важнейшими и наиболее реакционноспособными представителями ГВ [21, 121]. В почвах сумма **ГК** и **ФК** составляет 40–70% $C_{орг}$ [21, 158], в пресных водах – до 50% (www.humic-substances.org). По Тюрину, группа **ГК** является наиболее характерной по закономерному изменению относительного содержания в гумусе и абсолютного количества в почве, **ГК** составляют от 10 до 40% от общего содержания гумуса, причем максимальные значения соответствуют черноземам [31]. Соотношение $C_{ГК}/C_{ФК}$ в почвах варьирует от <0.5 до >2 и отражает условия гумусообразования [15, 21, 32]. Что касается строения гумусовых кислот, то широкое распространение получило представление об этих веществах, как обогащенных азотом гетерополимерах с ароматическим каркасом и алифатической “периферией” [30]. Предложены гипотетические модели макромолекул гумусовых кислот, основанные на функциональных и структурных составляющих, полученных при гидролизе и окислительной деструкции веществ щелочных экстрактов [21, 158].

Гипотезы гумификации. Образование ГВ связывают с гумификацией. Это комплексный процесс разложения органических остатков, обусловленный деятельностью биоты [1, 15, 21, 31, 158]. Гумификация протекает во всех природных объектах [20] и во всех гидротермических условиях, кроме гляциальных [4]. Однако, процессы, со-

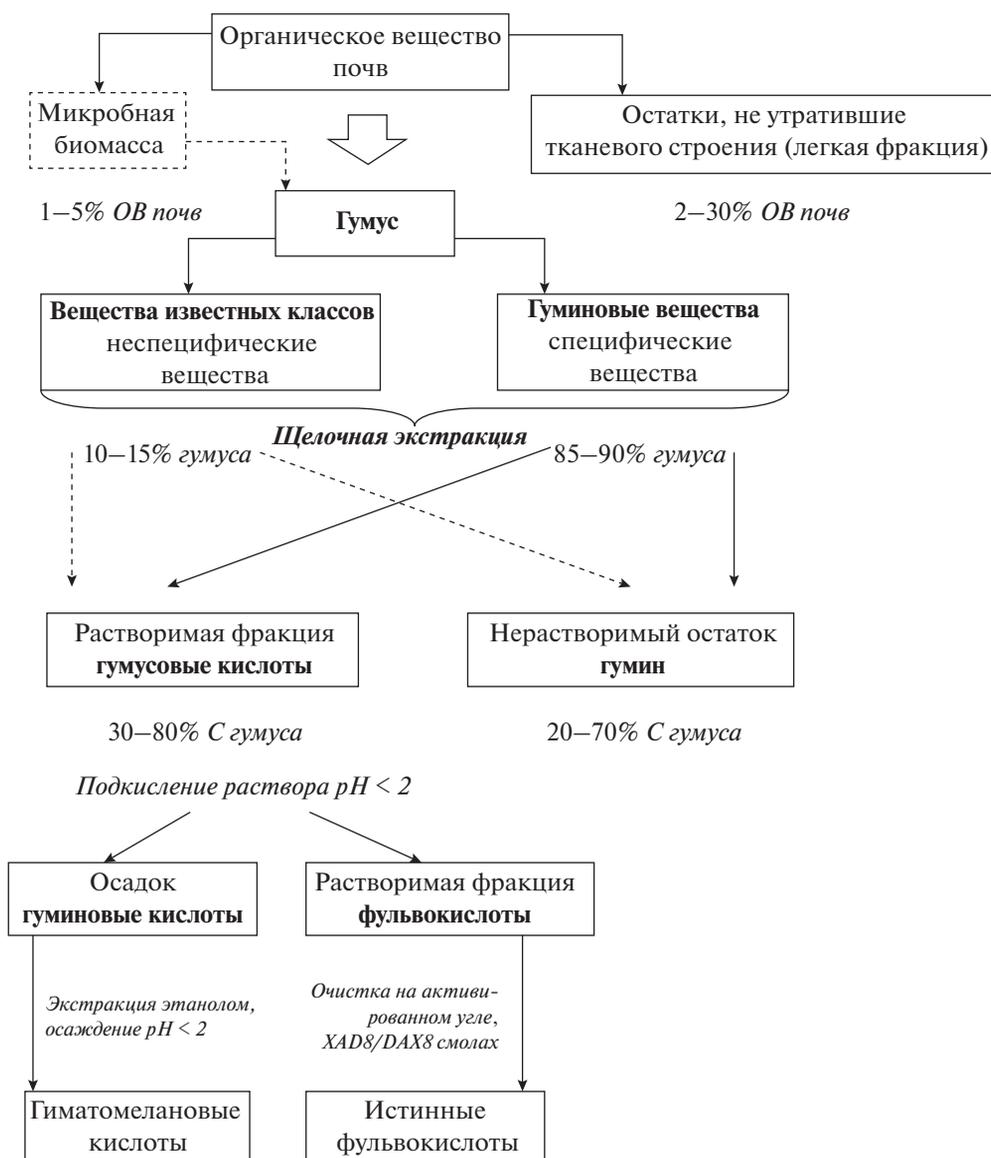


Рис. 1. Традиционная номенклатурная схема ОВ почв с ориентировочным содержанием компонентов в почвах. Показано несоответствие между отнесением ГК, ФК, гумина к особой категории веществ, не имеющих аналогов в живых организмах – ГВ, и щелочной экстракцией, которая применяется к гумусу в целом. В щелочной экстракт переходят как биомолекулы (вещества известной химической структуры), так и продукты их трансформации. Доля веществ известного строения от С гумуса может быть значительно выше, чем 10–15% [15] с учетом данных о высоком вкладе идентифицируемых веществ гидрофобной природы в состав гумина [80, 82].

проводящие преобразование исходных компонентов отмерших тканей в темноокрашенные ГВ точно неизвестны, и являются областью гипотез, относящихся к аэробной ветви деструкции [15, 21, 158].

Согласно традиционным представлениям, гумификация в почвах включает гидролитическую и окислительную деградацию и трансформацию биополимеров, а также реакции внеклеточной конденсации (вторичного синтеза), приводящие к образованию N-содержащих гетерополимеров. Реакции конденсации считаются специфически-

ми при гумификации [15, 158]. К этим реакциям относят взаимодействие фенолов, окисленных до фенокси-радикалов и хинонов, с N-содержащими соединениями, а также сахаро-аминную конденсацию (реакция Майара) [158]. В первом случае в реакции может вступать окисленный лигнин, низкомолекулярные продукты его деструкции (полифенольная теория Кононовой, Фляйга) или низкомолекулярные метаболиты микроскопических грибов (работы Мартина и Хайдера) [140, 158]. Ключевую каталитическую роль в окислении фенолов играют внеклеточные фенолоксидазы и пе-

Таблица 1. Терминология, используемая в химии гумуса

Термин	Определение	Автор	Ссылка
Природное органическое вещество (Natural organic matter, NOM)	Сложная смесь тысяч органических веществ в природных водах, почвах и осадках, образованных естественным путем из остатков растений, микроорганизмов и животных на разных стадиях процесса их деструкции. В почвах NOM представлено органическим веществом почв (SOM), в поверхностных водах растворенным (DOM) и взвешенным ОБ (POM)	Knicker et al., 2018 (p. 1209)	[101]
Органическое вещество почв (Soil organic matter, SOM)	Вся совокупность соединений, присутствующих в почвах в свободном состоянии или в форме органо-минеральных соединений, исключая только вещества, которые входят в состав живых организмов; включает как органические остатки (ткани растений и животных, частично сохранившие исходное анатомическое строение), так и отдельные органические соединения специфической и неспецифической природы. Четко делится на две большие группы: органические остатки и гумус	Орлов, 1992 (с. 185, 186, 188)	[24]
	Вся совокупность органических материалов в почвах, включая подстилку, легкую фракцию, микробную биомассу, водорастворимое ОБ и стабилизированное ОБ (гумус)	Stevenson, 1994 (p. 6)	[158]
	Все органические соединения в почвах: 1) живая биомасса (ненарушенные ткани животных и растений, а также микроорганизмы); 2) мертвые корни и другие различимые растительные остатки или лесная подстилка; 3) в основном аморфная и коллоидная смесь сложных органических веществ, не идентифицируемая более как ткани. Третья категория сложных органических материалов является собственно почвенным гумусом.	Brady and Weil, 2008 (p. 510)	[48]
	Сумма всех природных и термически измененных органических материалов биологического происхождения, находящихся в почве или на ее поверхности, независимо от их источника, состояния (живое или мертвое ОБ), стадии деструкции, но исключая надземные части живых растений	Baldock and Broos, 2011	[43]
	Многокомпонентный, гетерогенный и полифункциональный континуум отдельных частиц и ансамблей биомолекул частично и полностью трансформировавшихся остатков биоты, которые отличаются по размеру, массе, химической структуре, возрасту, питательной ценности и доступности микроорганизмам, имеют разную природу и прочность внутренних и внешних химических связей, характеризуются объемной конфигурацией и пространственной неравномерностью расположения в конгломерате минеральных частиц	Семенов, Когут, 2015	[29]
	Живое, отмершее и разрушающееся вещество в почвах	Kleber and Lehmann, 2019	[96]

Таблица 1. Продолжение

Термин	Определение	Автор	Ссылка
Гумус (Humus)	Гетерогенная смесь всех органических компонентов в почвах, которые могут быть разделены на две группы с различными морфологическими и химическими характеристиками: 1) неизменные материалы, включающие свежий детрит и нетрансформированные компоненты более старых остатков, 2) трансформированные продукты или гумус, который не имеет морфологического сходства со структурами, из которых он образовался. Эти трансформированные продукты относятся к гумифицированным продуктам. Состоят из гуминовых и не-гуминовых веществ	Hayes and Swift, 2020	[83]
	Синоним термина гумус	Stevenson, 1994 (p. 6, 33), Piccolo, 1996 (p. 225), Huang and Hardie, 2009 (p. 43)	[132, 158] [88]
	Органическое вещество почвы в целом (неразложившиеся органические остатки исключаются из почвенного органического вещества)	Ваксман, 1937	[3]
	Часть органических веществ почвы, которая потеряла анатомическое строение исходных растительных остатков, подверглась в почве процессам гумификации и формирует гумусовые горизонты, равномерно прокрашивая минеральную массу их в темный цвет	Александрова, 1980 (с. 34)	[1]
	Совокупность всех органических соединений, находящихся в почве, но не входящих в состав живых организмов или образований, сохраняющих анатомическое строение (тканей живых организмов). Гумус составляют специфические гуминовые вещества, неспецифические органические соединения и промежуточные продукты распада и гумификации, находящиеся в свободном состоянии или в форме органо-минеральных соединений	Орлов, 1992 (с. 188)	[24]
	Термин в узком смысле относится к гуминовым веществам и продуктам ресинтеза микроорганизмов, которые стабилизированы и стали интегральной частью почвы	Stevenson, 1994 (p. 32)	[158]
	Совокупность органических соединений в почве за исключением неразложившихся растительных и животных тканей, продуктов их частичной деструкции (легкая фракция) и почвенной биомассы	Stevenson, 1994 (p. 33)	[158]
	Аморфная и коллоидная смесь органических веществ, не идентифицируемая более как ткани	Brady and Weil, 2008 (p. 510)	[48]
	Органические материалы размером <53 мкм, остающиеся после удаления взвешенного органического вещества (particulate organic matter) и растворенного органического вещества	Baldock and Broos, 2011	[43]
	Подсистема почвенного органического вещества, сформированная из органических материалов и соединений растительного, животного и микробного происхождения, прошедших гумификационные и негумификационные стадии стабилизации со временем полного разложения составляющих компонентов свыше 10 лет	Когут с соавт., 2021	[14]

Таблица 1. Продолжение

Термин	Определение	Автор	Ссылка
Неспецифические соединения (nonhumic substances)	Вещества известного строения, индивидуальные соединения	Орлов, 1992, Stevenson, 1994 (p. 33)	[24] [158]
Гуминовые вещества (Humic substances)	Комплекс органических соединений коричневого, бурого или желтого цвета, выделяемых растворами щелочей, нейтральных солей или органическими растворителями	Кононова, 1963	[15]
	Общая категория природных биогенных гетерогенных органических веществ, которые характеризуются окраской от желтой до темной, высокой молекулярной массой и устойчивостью	Aiken et al., 1985 (p. 4)	[36]
	Более или менее темноокрашенные, азотсодержащие высокомолекулярные соединения, характерные специфические продукты почвообразования, гумификации, представлены гумусовыми кислотами (наиболее характерные вещества), прогуминовыми веществами (типа “молодых” гуминоподобных продуктов, образующихся при лабораторных опытах в культуральных средах) и гумином	Орлов, 1992 (с. 189)	[24]
	Совокупность веществ, образующихся в процессе разложения и трансформации растительных и микробных остатков, не имеющих аналогов в живых организмах и отличающихся темной окраской, полидисперсностью, высокими молекулярными массами и высокой биотермодинамической устойчивостью	Орлов с соавт., 1996	[25]
	Серия относительно высокомолекулярных веществ от коричневой до черной окраски, образующихся за счет реакций вторичного синтеза: термин используется как общее название для описания окрашенных материалов, получаемых на основе растворимости, эти материалы характерны для почв (или геологических осадков) тем, что они отличны от микробных и растительных биополимеров (включая лигнин)	Stevenson, 1994 (p. 32–33)	[158]
	Гуминовые вещества состоят из огромных молекул переменной структуры и состава. В целом это темноокрашенные, аморфные вещества высокой молекулярной массы, варьирующей от 20 000 до 300 000 г/моль. Из-за сложности структуры они устойчивы к деструкции микроорганизмами	Brady and Weil, 2008 (p. 511–513)	[48]
	Темноокрашенные, устойчивые к биодеструкции вещества, образующиеся в результате микробного метаболизма, отличны от биомолекул, присутствующих в гумусе из-за их длительного времени пребывания и молекулярной архитектуры. Образуются в результате медленного процесса биодеструкции, окисления и конденсации как характерные органические смеси, имеющие два фундаментальных свойства: 1) супрамолекулярную ассоциацию (самоорганизующиеся ансамбли небольших молекул), 2) биомолекулярный источник – идентифицируемые биополимерные фрагменты, которые образуют неотъемлемую часть лабильной молекулярной архитектуры и которые управляют конформационным поведением и химической реакционной способностью	Sposito, 2008 (p. 70)	[155]

Таблица 1. Продолжение

Термин	Определение	Автор	Ссылка
Гуминовые вещества (Humic substances)	Биогенный, химически активный и устойчивый в природе гетерогенный континуум биомолекул, образующих полимерно-супрамолекулярные ансамбли посредством случайных химических преобразований и невалентных взаимодействий разнообразных молекул-предшественников	Семенов с соавт., 2013	[30]
	Серия относительно высокомолекулярных веществ от желтой до темной окраски, образующихся в результате вторичного синтеза в почвах	Soil Science Society of America, 2019	https://www.soils.org/
	Специфические вещества, образующиеся в процессе гумификации, которые можно выделить и затем фракционировать различными способами... Аморфные, темно-окрашенные гуминовые компоненты, которые разделяют на основе растворимости на гуминовые кислоты (ГК), фульвокислоты (ФК) и гумин	Hayes and Swift, 2020 (p. 4)	[83]
	Серия обладающих повышенной кислотностью относительно высокомолекулярных веществ от желтой до темной окраски, образующихся в результате биохимических и химических реакций в процессе разложения и трансформации растительных и микробных остатков (процесс называется гумификация)	IHSS (определение на сайте 30.12.2019, см. Dou et al., 2020)	[58]
	Сложная и гетерогенная смесь полидисперсных материалов, формирующихся в почвах, осадках и природных водах в результате биохимических и химических реакций в процессе разложения и трансформации растительных и микробных остатков (процесс называется гумификацией)	IHSS (определение на сайте 01.06.2021)	[90]
Гумусовые кислоты (Humus acids)	Особый класс органических соединений, образующихся в процессе гумификации органических остатков	Александрова, 1980 (с. 35)	[1]
	Особый класс органических соединений, главные и специфические продукты гумификации органических остатков в почвах (с. 208). Представляют собой азотсодержащие высокомолекулярные оксикарбоновые кислоты с интенсивной темно-бурой или красновато-бурой окраской... (с. 190), гетерогенны и полидисперсны (с. 232). Истинная полидисперсность обусловлена присутствием в их составе молекул различных размеров, вторичная – способностью образовывать ассоциаты молекул за счет водородных связей или межмолекулярного взаимодействия (с. 233). Гумусовые кислоты экстрагируют из почвы растворами щелочей, а затем по растворимости разделяют на гуминовые кислоты, гематомелановые кислоты и фульвокислоты (с. 190)	Орлов, 1992	[24]
Гуминовые кислоты (Humic acids)	Растворимая в щелочах группа гуминовых веществ, которую отделяют от других компонентов щелочной вытяжки путем ее подкисления до pH 1–2. Наиболее характерные компоненты гумуса	Орлов, 1992 (с. 190)	[24]
	Фракция гуминовых веществ, которая нерастворима в воде в кислых условиях (ниже pH 2), но растворима при более высоких значениях pH	Aiken, 1985 (p. 5)	[36]
	Темноокрашенный органический материал, который может быть экстрагирован из почвы разбавленной щелочью и другими растворителями и нерастворим в разбавленных кислотах	Stevenson, 1994 (p. 33)	[158]

Таблица 1. Окончание

Термин	Определение	Автор	Ссылка
Гиматомелановые кислоты (Humatomelanolic acid)	Вещества, которые переходят в раствор при обработке осадка гуминовых кислот этанолом, образуют вишнево-красный раствор (с. 190)	Орлов, 1992 (с. 190)	[24]
	Спирторастворимая часть гуминовой кислоты. Растворима в щелочи, осаждается кислотой, растворяется в спирте	Stevenson, 1994 (р. 33)	[158]
	Термин употребляется в двух значениях. С одной стороны, это сумма кислоторастворимых органических веществ, остающихся в растворе при осаждении гуминовых кислот. С другой стороны, “собственно фульвокислоты” – это гумусовые кислоты, растворимые в водных, щелочных и кислых растворах... которые выделяют адсорбцией на активированном угле	Орлов, 1992 (с. 190)	[24]
Фульвокислоты (Fulvic acids)	Фракция фульвокислот – фракция органического вещества почв, которая растворима и в щелочах, и в кислотах. Собственно фульвокислота – окрашенный материал во фракции фульвокислот	Aiken, 1985 (р. 5)	[36]
	Фракция фульвокислот – фракция органического вещества почв, которая растворима и в щелочах, и в кислотах. Собственно фульвокислота – окрашенный материал во фракции фульвокислот	Stevenson, 1994 (р. 32)	[158]
Гумин или негидролизуемый остаток (Humin, nonhydrolyzable residue)	Неоднородная группа органических соединений [почв], отличающаяся от других групп нерастворимостью в щелочах. Включает, видимо, гумусовые кислоты, прочно связанные с минеральной частью, декарбоксилированные гуминовые вещества, неспецифические и нерастворимые органические соединения	Орлов, 1992 (с. 189)	[24]
	Фракция гуминовых веществ, которая не растворима в воде при всех значениях рН	Aiken, 1985 (р. 5)	[36]
	Нерастворимые в щелочах компоненты гумуса	Stevenson, 1994 (р. 197)	[158]
	Смесь в значительной степени идентифицируемых биологических молекул, полученных из растительных материалов, состоящих преимущественно из устойчивых неполярных составляющих, находящихся в тесных ассоциациях и защищающих некоторые биоразлагаемые биомолекулы, все в тесных ассоциациях с минеральными коллоидами почвы	Hayes et al., 2010	[84]

роксидазы микроорганизмов [1, 15, 158], хотя возможны и абиотические каталитические реакции с участием Fe и Mn, входящих в состав минералов [88]. Согласно конденсационной гипотезе в ее первоначальном виде, процесс гумификации протекает в две стадии: сначала разложение растительных остатков до более простых соединений, а затем синтез веществ сложной природы (ГВ) (Вильямс, 1914, цит. по [16]). Такой подход (сначала распад, потом синтез) развит Кононовой [15, 16]: предполагалось, что ГВ представляют собой систему новообразованных макромолекул, образующихся при конденсации мономеров. Сначала образуются более низкомолекулярные ФК, а затем ГК.

Большее признание получили теории не конденсации мономеров, а деградации биополимеров. Высокий вклад процессов окислительной деградации органических остатков в формирование гумифицированного ОВ является предметом консенсуса и у сторонников [21, 143, 157], и у противников [108, 142] гуминовой концепции. К деградационным гипотезам относятся теории окислительной биodeградации лигнина (например, [1]) и других относительно устойчивых растительных (кутин, суберин) и микробных (меланины, парафиновые макромолекулы) макромолекул (Хэтчер и Спайкер, 1988, цит. по [158]). Согласно Александровой [1], в процессе гумификации происходит деметилирование лигнина, образование карбок-

сильных и фенольных групп (“окислительное кислотообразование”), а также деполимеризация с образованием сначала ГК, а потом ФК. Распад исходных веществ идет в сторону уменьшения молекулярных масс и сопровождается взаимодействием продуктов деградации с минеральными компонентами почв. Согласно теории Хэтчера и Спайкера (1988), устойчивые микробные и растительные биополимеры селективно накапливаются в почвах и служат предшественниками ГВ. Гидрофобные вещества накапливаются во фракции гумина, их окисление приводит к образованию ГК, а затем ФК, которые рассматривались как наиболее гумифицированная фракция ГВ (цит. по [158]). В целом считается, что реакции деградации и конденсации могут протекать одновременно, но для гумификации характерно одно общее направление – отбор наиболее устойчивых в данных биоклиматических условиях соединений [21, 31].

Таким образом, единого определения ГВ не существует, механизмы образования и структуры ГВ гипотетичны, а понятие ГВ прочно ассоциируется с реакциями вторичного синтеза [15, 108, 158, 170] и щелочной экстракцией, приводящей к артефактам [81, 97, 121]. Тем не менее, “разложение органических остатков ведет к образованию специфической группы темноокрашенных веществ” ([3], с. 101). Возникает вопрос, что представляют собой эти вещества, насколько обосновано их выделение в особую категорию геомолекул и разделение гумуса и гумифицированного ОВ на ГВ и не-ГВ?

ПРОБЛЕМЫ ТЕРМИНОЛОГИИ И НОМЕНКЛАТУРЫ

Проблема ГВ начинается со сложности терминологии. Как отмечено в критическом обзоре [97] “для конструктивной дискуссии необходима ясность в отношении предмета дискуссии”. Действительно, “ни в одной части химии не было столько путаницы, как в химии гумуса, вследствие чего приходится иногда тратить много усилий для точного определения употребляемых терминов” [3]. Происхождение понятий и вкладываемый в них смысл имеют прямое отношение к пониманию того, что представляют собой ГВ.

Гумус и гумифицированное ОВ. Для оперирования термином “ГВ” следует в первую очередь определиться с субстратом, для которого эти вещества характерны и из которого их выделяют. Термин “гуминовые вещества” происходит от лат. слова *humus* (земля, почва). Однако в понятие “гумус” разными исследователями вкладывается разный смысл. Чаще всего к гумусу относят ОВ почв за исключением микробной биомассы и остатков, сохраняющих тканевое строение [21, 158]. Вещества гумуса могут находиться в свобод-

ном состоянии или в виде органо-минеральных соединений [21]. Тюрин включал в состав гумуса и микробную биомассу [31], что вызывает возражения с точки зрения номенклатуры [1, 21, 29], но оправдано с практической стороны, так как отделить биомассу невозможно. Кроме того, углерод живой микробной биомассы существенного вклада в гумус не вносит, составляя менее 4% С гумуса (цит. по [58]).

Нет согласия о генезисе гумуса. Одни исследователи считают, что гумус – это сугубо почвенное образование [1], образующееся внутри почвы [29], другие – что он есть в природе везде, где органические остатки подвергаются аэробной и анаэробной биодеструкции – в почве, компостах, торфяных болотах и водных бассейнах [3]. Последняя точка зрения представляется более соответствующей понятию о ГВ как о веществах, повсеместно распространенных в биосфере [20, 27, 36].

Понятия “гумус” и “органическое вещество почв” часто отождествляют. Начало этому положил С. Ваксман: определив гумус как “сложный агрегат аморфных веществ, окрашенных в коричневый или темный цвет, получившийся путем разложения микроорганизмами животных и растительных остатков” (с. 21), он затем предложил употреблять это название для “обозначения органического вещества почвы как целого” (с.76, [3]). Вслед за этой рекомендацией понятия гумус и ОВ почв часто употребляются как синонимы [58, 88, 158]. Это внесло путаницу, так как под ОВ почв понимают всю совокупность органических соединений, присутствующих в почвах, включая подстилку, слаборазложившиеся органические остатки и гумус [1, 24, 97, 158], иногда относя сюда микробную биомассу [158] (рис. 1).

В свете представлений о ГВ как о соединениях, повсеместно присутствующих в неживом ОВ природных объектов [20, 27, 36], важно понимать, что эти вещества являются характерной частью не ОВ почв, торфов, компостов в целом, а “гумифицированного” ОВ этих объектов, которое образуется при деструкции отмерших тканей и со временем теряет с ними визуальное структурное сходство. Выделение этой части необходимо и обосновано с точки зрения состава, функциональных и физико-химических свойств, существенно отличающихся от таковых неразложившихся остатков [21]. Как называть эту часть – “гумусом” в широком смысле по Ваксману (гумус почв, гумус торфов, гумус водных бассейнов) или “гумифицированным ОВ” почв, торфов и др., считая гумус только почвенным образованием, – открытый вопрос терминологии.

Гумификация. С термином “гумификация”, как и с остальной гуминовой терминологией, связано много путаницы. Первоначально под гумификацией понимали преобразование органических остатков в гумус [3, 82]. В результате все ве-

щества гумуса – как относящиеся к известным классам веществ, так и ГВ рассматриваются как гумифицированные [82]. На это возникли возражения – не понятно, почему белки, ферменты, полисахариды (вещества известной структуры) становятся гумифицированными, всего лишь из-за того, что они находятся в составе гумуса (Оадес и Лэдд, 1977, цит. по [97]). Кроме того, если гумификация – это образование гумуса, то не вполне понятно, чем этот процесс отличается от гумусообразования [12, 28]. Возникают два термина для обозначения одного и того же явления. Под гумификацией понимают также образование только специфических веществ – ГВ в целом [20, 90], ГК и ФК [24] или только ГК [24]. Однако снова не вполне понятно, чем процесс преобразования органических остатков в ГВ отличается от процесса преобразования этих остатков в вещества гумуса в целом. Отсюда, видимо, возникла узкая трактовка гумификации как реакций вторичного синтеза, которые называют иначе “реакциями гумификации” [108, 170]. В классическом понимании (по [15]) это синтез высокомолекулярных и устойчивых веществ из низкомолекулярных продуктов распада. Такая трактовка термина приводит к отрицанию существования ГВ как количественно значимых продуктов этого процесса [97, 108].

Вероятно, имеет смысл понимать под “гумификацией” процесс преобразования тканей умерших организмов в коллоидную темноокрашенную материю (гумифицированное ОВ) в различных природных объектах.

Гумусовые кислоты и гумин. В рамках дискуссии о гумусе возникает вопрос, почему понятие ГВ и их классификация настолько привязаны к щелочной экстракции? Стоит отметить, что понятия “гуминовые кислоты”, “фульвокислоты”, “гумин” первичны, а термин ГВ – вторичен. Начало исследованию ГВ было положено Ф. Ахардом, получившим в 1786 г. темноокрашенный раствор при обработке торфа раствором щелочи. Щелочной раствор был позднее назван гумусовой кислотой (Доберейнер, 1822), а темный осадок – гуминовой кислотой (Шпренгель, 1826) (цит. по [3]). Кислотами эти вещества назывались потому, что имели отрицательный заряд и реагировали с основаниями с образованием солей – “гуматов”. Темноокрашенные вещества, не растворимые в щелочах, были названы “гумином” (Берцелиус, 1839, цит. по [3]). Берцелиус же выделил из минеральных вод и болотного ила, богатых железом (1833), а также из гниющего вяза (1839) перегнойные вещества светло-желтого цвета, растворимые в воде и спирте и осаждаемые ацетатом меди – креновую (ключевую) и апокреновую кислоты. На смену последним, вслед работам Тюрина (1940 г.) пришел термин фульвокислоты (от лат. *fulvus*, желтый) введенный С. Оденом (1912–1919 гг.) для обозначения водораствори-

мых веществ торфа. Термин “гиматомелановая кислота”, введенный Хоппе-Зейлером (1889, цит. [3]), закрепился за фракцией, выделяемой спиртом из свежего осадка ГК [26, 157, 158].

Сам способ выделения ГВ показывает, что это не особые специфические соединения, а гетерогенные препараты. Однако, исследователи первой половины XIX в. считали выделяемые “кислоты” индивидуальными веществами, давая каждому свое собственное наименование в соответствии с источником выделения или способом получения (слизевая кислота, фуминовая кислота, ульминовая кислота и др. [3, 16]). Названия “кислот” употреблялись в единственном числе. Гумусообразование рассматривали с точки зрения химии как окисление и дегидратацию отдельных растительных веществ, поскольку микробиологии как науки тогда не существовало [3, 16]. Наряду с выделением природных ГВ предпринимались попытки получить их искусственным путем, в основном из сахаров при обработке концентрированными кислотами и щелочами (например, Герман, 1837, Браконно, 1819, Мульдер, 1839, цит. по [3]). Уже тогда получение темноокрашенных веществ при химических обработках послужило поводом к продолжающейся до сих пор дискуссии [97, 121], не являются ли природные ГВ артефактом щелочной экстракции.

В конце XIX в. вслед за развитием микробиологии и биохимии были получены данные о роли микроорганизмов в разложении органических остатков, выявлена неоднородность выделяемых щелочами веществ. Было показано, что важную часть группы веществ, растворимых в щелочах и осаждаемых кислотами, составляют ксилан и окисленные производные лигнина (Хоппе-Зейлер, 1889, цит. по [3]). Из гумусовых “кислот” было выделено более 40 индивидуальных соединений (Шрайнер и Шори, 1909–1913) и высказано мнение, что “мысль о превращении большого числа составных частей растений несколько таинственным путем в единую группу родственных тел, называемых гуминовыми кислотами, совершенно неправильна” (цит. по [3], с. 58). Таким образом, современные взгляды на вещества щелочных экстрактов как совокупность биомолекул на разных стадиях деструкции [92, 97] отнюдь не новы и высказывались более 100 лет назад.

С. Ваксман [3], подводя итог изучению гумуса в период с 1786 г. (работа Ахарда) предложил отбросить всю номенклатуру “многочисленных кислот, обозначающих не определенные химические соединения, а препараты, полученные особыми способами”. Эта рекомендация не привела к отмене привычных наименований, однако названия “кислот” стали употребляться во множественном числе как групповые понятия. По Тюрину, под термином “гуминовые кислоты” следовало “подразуме-

вать целую группу высокомолекулярных соединений, имеющих несколько различный состав, но обладающих рядом общих свойств и ..., известным общим типом строения” [31, с. 116]. Представление о гуминовых и фульвокислотах как группе родственных специфических соединений осталось центральным в гуминовой теории. Орловым [22] для “уверенного отнесения соединений к классу гумусовых кислот почв” предложено сочетание пяти признаков: 1) элементный состав (46–61% С в ГК, 36–45% С в ФК, 3–6% N), 2) обязательное присутствие в продуктах окисления бензолполикарбонновых кислот, для которых характерно наличие 3–6% “гетероциклического” азота, 3) наличие “негидролиземого” азота (25–55% от общего), часть которого представлена азотом гетероциклов, 4) характер электронных спектров поглощения и коэффициенты экстинкции $\left(E \frac{0.001\%}{465 \text{ нм}} \right)$ порядка 0.01–0.2, 5) набор полос на ИК-спектрах. Однако общность усредненных свойств можно трактовать и по-другому – свойства веществ гуминовых фракций отражают изменения, происходящие с исходным ОВ со временем в процессе гумификации [121]. Они также отражают особенности веществ, составляющих гумифицированное ОВ, например, элементный состав, близкий к фракции ГК почв (55–58% С, 3–6% N), характерен и для гумуса в целом [3]. Бензолполикарбонновые кислоты характерны для ОВ пирогенного происхождения [68], азот гетероциклов может быть частью микробных метаболитов (ДНН-меланины, [65, 120]) и меланоидинов [88], спектры в видимой области, сходные с гумусовыми кислотами, характерны для полифенолов, например, галловой кислоты [59] и получаются также в результате щелочной обработки смесей фенольных кислот (Заварзина и Демин, неопубликованные данные). Поэтому диагностические признаки гумусовых кислот не доказывают существования ГК и ФК как группы родственных соединений. Тем не менее, ГК – наиболее характерная и, пожалуй, единственная группа среди веществ гумуса, безоговорочно относимая к ГВ.

Что касается ФК, неоднократно высказывались мнения, что кислоторастворимая фракция, получаемая после осаждения ГК, представляет собой набор индивидуальных веществ и продукт частичного гидролиза разнообразных соединений, в том числе веществ фракции ГК [15, 23, 31]. “По мнению ряда авторов эти предполагаемые кислоты скорее относятся к группе промежуточных продуктов распада, а не к гуминовым веществам” [31]. Соотношение $C_{\text{ГК}}/C_{\text{ФК}}$, широко использовавшееся в отечественной практике почвенных исследований для характеристики типов гумуса [26, 31], было предложено заменить на $C_{\text{ГК}}/C_{\text{орг}}$ [23]. Тем не менее, термин ФК сохранился и используется дво-

яко – для кислоторастворимых веществ по Тюрину и “истинных ФК” по Форситу (1947), который разработал метод очистки кислоторастворимой фракции от неспецифических примесей (углеводов, уроновых кислот, азотсодержащих соединений) путем сорбции кислого раствора на активированном угле. Этот метод долго использовался в практике почвенных исследований [26], однако в настоящее время принята очистка фракции ФК на DAX-8 смолах [90, 128]. Этот же метод применяется для выделения ГК и ФК из растворенного ОВ пресных вод [88].

Стоит также отметить дискуссию о гумине – относить ли его к ГВ или нет [15, 21, 83, 158]? По мнению Кононовой “накапливающийся материал ... указывает на реальное присутствие в почве лишь двух групп: гуминовых и креновых (и апокреновых) кислот” [16, с. 94]. Действительно, в ранних работах к ГВ относили только ГК и ФК ([16], Шеффер и Ульрих, 1960, Стивенсон и Батлер, 1969, цит. по [158]), считая, что гумин – это ГК и ФК, прочно связанные с минеральной частью и поэтому плохо экстрагируемые [15, 31]. Затем было установлено, что гумин – это гетерогенная фракция, содержащая в том числе набор гидрофобных веществ, не извлекаемых водными растворителями [22, 136, 158]. После исчерпывающей экстракции фракций ГК и ФК из почв щелочным раствором с использованием 6М мочевины и растворения остатка в ДМСО было показано (на основе данных ^{13}C -ЯМР), что природа гумина по большей части алифатическая и источниками составляющих его соединений являются липиды, воска, смолы, элементы растительных кутикул [83]. Поскольку по определению ГВ – это вещества, не являющиеся веществами известного строения, гумин к категории ГВ предложено не относить [83]. При этом, фракция гумина составляет 30–70% гумуса минеральных горизонтов почв [21, 136], имеет важное значение в связывании ксенобиотиков [136], а степень гумификационной трансформации входящих в него гидрофобных веществ – отдельный вопрос, требующий изучения. Тем не менее, когда говорят о ГВ, часто имеют в виду только гидрофильные полярные вещества, переходящие в щелочные экстракты [108, 121]. Все это не служит определенности понятия ГВ.

Выделение операционных фракций с целью снижения гетерогенности веществ гумуса прочно вошло в практику химии гумуса, несмотря на признаваемую условность такого подхода [15, 16]. Например, способность веществ, входящих во фракцию ГК, выпадать в осадок, зависит, помимо рН, от ионной силы раствора и степени насыщения ГК ионами металлов (зольности) [23]. Важно отметить, что процедура фракционирования относится не к ГВ [25, 81], а к гумусу [158] или гумифицированному ОВ компостов, торфов и др., так как объектами для щелочной экстракции яв-

ляются почва, торф, бурый уголь, а не выделенные из них предварительно специфические вещества (рис. 1). Таким образом, ГК, ФК, гумин – не более, чем операционные части гетерогенной совокупности веществ, составляющих переработанное биотой ОВ почв и других природных объектов. По компонентному составу сумма фракций ГК, ФК, гумина соответствует веществам гумуса (или гумифицированного ОВ торфов, углей и др.) в целом. Эти фракции содержат как вещества известного строения, так и продукты их трансформации неизвестного состава. Поэтому щелочную экстракцию следует рассматривать как способ извлечения гидрофильных полярных веществ гумуса, осаждение кислотой – как их концентрирование для дальнейшего изучения, а не как способ селективного выделения специфических ГВ. Выделение ГК и ФК с помощью щелочей приводит к трансформации веществ экстрактов, о чем будет сказано ниже.

Гуминовые вещества. В русскоязычной литературе вплоть до 1980 г. для описания всех веществ, составляющих гумус, был принят термин “гумусовые вещества” [1, 15, 16, 22, 26, 31]. Для обозначения специфических веществ, отличных от веществ известного строения, употреблялся термин “собственно гумусовые вещества” [1, 15, 31, 26], замена которого на гуминовые вещества [21, 24] произошла, видимо, после выхода первого издания учебника Стивенсона [157].

Возникновение термина “ГВ” в его традиционной трактовке и отделение ГВ от веществ известного строения произошло в 1930-х гг. и принадлежит, видимо, Пейджу, 1930. Он предложил не употреблять термин “гумус” вследствие разных понятий, связываемых с этим словом, и заменить его на “гуминовое вещество” (humic matter), что можно также перевести как “гуминовая материя”. Под этим термином было предложено понимать “темноокрашенное, коллоидальное, высокомолекулярное органическое вещество, являющееся характерной составной частью почвы” [3, с. 70]. Видимо, отсюда впоследствии и возник термин “гуминовые вещества” (humic substances), как составляющие эту материю [31, 157]. Термин “негуминовое вещество” применяли для обозначения бесцветных органических веществ, хорошо растворимых и образующихся при разложении целлюлозы, лигнина или других компонентов тканей, а также самого “гуминового вещества” [3]. Такой подход сохранился и до настоящего времени.

Стоит признать, что разделение гумифицированного ОВ на темноокрашенные вещества неопределенной структуры (ГВ) и вещества известного строения (не-ГВ) вряд ли обосновано с точки зрения функционирования ОВ в почвах и других природных объектах, так как его компоненты составляют единый динамический ансамбль. Вакс-

ман (1936) предложил употреблять термины “гуминовое вещество” (humic matter) или “гумусовые вещества” (humus substances) “для описания гумусовых комплексов как целого” (гумус по Ваксману есть не только в почвах) [3]. Однако такой подход практически сразу подвергся критике (Шпрингер, 1934, 1935, Тюрин, 1937, Лейн, 1940, Кононова, 1943, 1946, [15, 16]). По Тюрину, наличие темноокрашенных веществ “отличает неживое ОВ природных образований от неизменного вещества растений, животных и микроорганизмов”, их “образование происходит вне живых клеток и идет в направлении отбора наиболее устойчивых соединений” и “никакой непонятной “таинственности”, о которой говорит Ваксман, в этом явлении нет” [31, с. 146]. В результате, выделение темноокрашенных веществ неопределенной структуры в отдельную категорию и обозначение их как “гуминовые вещества” стало общепринятым во второй половине XX в. [22, 157]. В 1981 г. в Денвере (Колорадо, США) было создано Международное гуминовое общество (IHSS), цель которого состояла в изучении ГВ (сейчас цели общества шире – “изучение природного органического вещества”).

В настоящее время наряду с определением ГВ как специфических продуктов природного процесса, этот термин используется как групповое понятие для фракций ГК, ФК, гумин [157] (рис. 2). В результате возникает несоответствие теории и практики. С одной стороны ГВ – это темноокрашенные вещества, не имеющие аналогов в живых организмах [25, 81, 82], “химически уникальные соединения” [58], с другой стороны – сумма операционных фракций [58, 81, 158], содержащих и вещества известного строения, “очистка” от которых применяется в основном для фракции ФК и полностью отделить которые от веществ известного строения невозможно и вряд ли целесообразно. Отнесение ГК, ФК, гумина к специфическим веществам [15, 22, 21, 157] было обосновано, видимо, ранними представлениями о невысоком (10–15%) вкладе веществ известного строения в эти фракции [15]. Примечательно, что во втором издании учебника Стивенсона, ГК, ФК и гумин называются фракциями гумуса, а определение ГВ “как относительно высокомолекулярных веществ от желтой до темной окраски, образующихся в результате реакций вторичного синтеза” существует как бы отдельно [158, табл. 2.3, с. 33]. В результате термин ГВ превращается в некую теоретическую абстракцию.

Проблемы идентификации ГВ в гумусе. Пожалуй, самый неоднозначный раздел гуминовой теории – это отделение веществ плохо охарактеризованной молекулярной структуры (ГВ) от веществ известного химического строения (биомолекул) [21, 158]. Следует признать, что такое подразделение возможно только на бумаге. Например, как в щелочном экстракте отличить и



Рис. 2. Двойственность и неоднозначность понятия гуминовые вещества. С одной стороны – сумма операционных фракций, вместе составляющих всю совокупность веществ, входящих в гумус, с другой стороны – специфические соединения, не имеющие аналогов в живых организмах.

отделить ГВ от не-ГВ? Разнообразные определения ГВ (табл. 1) – это скорее описания, причем весьма неконкретные, и зависящие от текущего состояния знаний о структуре и свойствах входящих в экстракты веществ. Например, определение ГВ как высокомолекулярных веществ [90, 158] не соответствует теории о ГК как супрамолекулярных ассоциатах небольших молекул [130, 159, 174, 177]. Определение ГВ как устойчивых веществ также не корректно. Показано, что вне связи с минеральной матрицей высокомолекулярные компоненты ГК достаточно эффективно разрушаются в культурах грибов [7, 19, 70, 71, 185]. Описание ГК и ФК как темноокрашенных молекул [15, 21, 36] спорно, так как не все вещества в этих фракциях могут иметь темную окраску. Корректнее описывать ГВ как “темноокрашенную смесь молекул” [55], а не как “смесь темноокрашенных молекул”. Если исходить из определения ГВ как продуктов трансформации органических остатков (включая продукты внеклеточного ресинтеза), которые отличны на функциональном и структурном уровне от исходных веществ [15, 21, 31, 158], то и здесь возникают проблемы. Химические критерии отличия отсутствуют. На основе каких признаков и как определить стадию биотрансформации исходных молекул, которая означает переход от не-ГВ к ГВ [110]? Считать ли идентифицируемые биомолекулы, связанные ковалентно с ГВ их неотъемлемой структурной частью [159] или пытаться отделить, применяя методы химической экстракции с разрушением эфирных связей (гумеомика Пикколо [117])? Как отделить и отличить продукты внеклеточного ресинтеза (вторичной конденсации) от гетероструктур, исходно присутствующих в растительных и микробных тканях? Ткани живых организмов содержат как полимерные комплексы (лигнина с белками и полисахаридами, меланинов с белками, танинов с белками [3, 49]), так и олигомерные растворимые комплексы фенольных соединений с сахарами и/или аминокислотами, называемые в физиологии растений конъюгатами [10]. Такие комплексы распространены в тканях высших растений и обнаружены в лишайниках – симбиотических

организмах, доминирующих в напочвенном покрове тундр и олиготрофных лесов [9, 155]. В последнем случае они легко вымываются водой из живых талломо в окружающую среду. Перечисленные неопределенности эндемичны для области изучения ГВ и вносят вклад в “проблему гуминовых кислот” [110]. На основе существующих определений идентифицировать ГВ как некие новые вещества в составе уже сформированного гумуса невозможно.

Следует признать сложность и неоднозначность термина “ГВ” в его классическом понимании и необходимость пересмотра этого понятия. Судя по всему, определенный шаг в этом направлении сделан, поводом к чему послужила статья [108], отрицающая существование ГВ как массовых продуктов вторичного синтеза, обладающих уникальными свойствами, и последовавшими за ней попытками “спасти” это понятие [55, 58, 81, 83, 121]. В настоящее время на сайте IHSS ГВ определены как “сложная и гетерогенная смесь полидисперсных материалов, формирующихся в почвах, осадках и природных водах в результате биохимических и химических реакций в процессе разложения и трансформации растительных и микробных остатков (процесс называется гумификацией)” (www.humic-substances.org).

Современные тенденции и основания к сохранению гуминовой терминологии. Неопределенность понятия “гуминовые вещества” в его традиционной трактовке, невозможность идентификации этих веществ в составе гумуса, ассоциация понятия ГВ со щелочной экстракцией, создающей артефакты, и отсутствие корреляции между операционными фракциями ГВ и функциональными пулами ОВ в почвах [12] приводят к тому, что исследователи при изучении природного ОВ стараются пользоваться другими терминами – например, “non-living organic matter” (неживое ОВ) [85], SOM – soil organic matter (ОВ почв) [97, 140], NOM – natural organic matter (природное органическое вещество) [101, 118, 121]. Растворимую в щелочах фракцию гумуса предлагается называть “веществами щелочных экстрактов” (“substances of alkali extracts”) [108], а для описания темно-

окрашенных веществ неизвестного строения геохимиками предложен термин MUC (*molecularly uncharacterized component of non-living organic matter*) [43, 85].

Эти понятия не только не решают терминологической проблемы, а скорее, усугубляют ее. Например, термин SOM включает все ОВ почв – биомассу, органические остатки и гумус [97, 158]. Употребление этого термина автоматически включает в предмет изучения не только переработанное биотой ОВ (гумус), но и биоту и отмершие остатки. Все вместе, по Леманн и Клебер [108], и образует континуум веществ на разных стадиях деструкции. Однако становится непонятным, какую именно часть SOM исследуют, употребляя это понятие. Термин “NOM” создает проблемы с ОВ антропогенного происхождения, являющегося частью гумуса, а термин “неживое ОВ” – проблемы с микробной биомассой, которую отделить невозможно.

В составе неживого ОВ гумус почв и гумифицированное ОВ торфов, донных осадков и т.д. четко отличаются морфологически, химически и функционально от детрита – слабо разложившихся органических остатков [24]. Поэтому необходимо краткое обозначение составляющих эту материю веществ. Термин ГВ, используемый для описания “своеобразных” [15, 31], “специфических” [21, 31] и “химически уникальных” [58] веществ, образующихся в результате биотрансформации органических остатков и реакций внеклеточного синтеза [15, 158], на практике создает трудности с их идентификацией в сформировавшемся гумусе, так как эти вещества наследуют структурные составляющие исходных компонентов растительных тканей. Отделение этих веществ от веществ известного строения не менее условно, чем деление гумуса на ГК, ФК и гумин. Как вещества известного строения, так и их производные, образующиеся при переработке ОВ биотой, составляют динамический ансамбль – “гумус находится не в статическом, но скорее в динамическом состоянии, так как он постоянно образуется из растительных и животных остатков и дальше постоянно разлагается микроорганизмами” [3, с. 22]. Продукты распада биополимеров растительных и животных тканей включаются в состав микробной биомассы (что является вторичным синтезом в строгом смысле слова), подвергаются сополимеризации и конденсации [55] и вступают в надмолекулярные взаимодействия. В процессе трансформации в почвах происходит стабилизация этих соединений на минеральных фазах. Все эти соединения составляют единую систему коллоидной природы, для обозначения которой в широком смысле было бы уместно использовать термин “гуминовое вещество” (*humic matter*). Такая позиция соответствует предложению Ваксмана [3].

Что касается классификации, то по Ваксману “сумма современных знаний о генезисе и химии гумуса позволяет построить более логическую [чем растворимость веществ] схему классификации, целиком основанную на процессах и условиях его образования. А. Типы гумуса, образовавшегося в результате разложения растительных остатков в компостах и в почве при аэробных или только частично аэробных условиях. В. Типы гумуса, образовавшегося путем разложения растительных и животных остатков при анаэробных условиях. С. Типы гумуса, образовавшегося в водных бассейнах” [3, с. 24]. Эту классификацию можно отнести и к “гуминовому веществу” природных объектов. Вместе с тем, классификация по растворимости и термины “ГК”, “ФК” и “гумин” настолько давно используются, что предложения от них отказаться не оказались успешными ни в период, прошедший со времен С. Ваксмана, ни в период после выхода нашумевшей статьи в “Nature” (2015). Судя по данным Web of Science, количество публикаций, касающихся ГВ, и использующих соответствующую терминологию, не снижается [58]. Стивенсон (1994) отмечал, что “отмена этих понятий может привести к еще большей путанице”, а попытки замены устоявшихся терминов громоздкими описаниями, такими как: “растворимая в щелочах, не растворимая в кислотах фракция” (для ГК), вряд ли оправданы. Исторические названия гумусовых фракций (ГК, ФК, гумин) следует сохранить как краткие групповые понятия и названия препаратов, полученных определенным способом, не придавая этим фракциям значения особых специфических веществ. Основанием к сохранению гуминовых фракций является и то, что соотношение $C_{ГК}/C_{орг}$ (или $C_{ГК}/C_{ФК}$) является простым и удобным показателем типов гумуса, отражающим биоклиматические условия его образования.

ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ВЕЩЕСТВ ГУМУСА И ВТОРИЧНЫЙ СИНТЕЗ КАК ЧАСТЬ ПРОЦЕССА ГУМИФИКАЦИИ

По Тюрину, “наиболее существенное расхождение, имеющее принципиальное значение для всей проблемы химической природы гумуса... – это является ли гумус сложным комплексом различных соединений, известных из химии растительных и животных веществ, или же в составе его присутствуют и являются для него характерными – специфические соединения, отсутствующие в списке веществ растительного и животного происхождения” [31, с. 116]. Этот вопрос является предметом обсуждения и в последнее время [49, 58, 81, 92, 108].

Ответ на фундаментальный вопрос очевиден, и был дан еще в 1927 г.: “по химическому составу гумус представлен некоторыми первоначальными

ми составными частями растений, устойчивыми против разложения, веществами, подлежащими дальнейшему разложению, комплексами, получившимися в результате гидролиза, окисления или восстановления, и различными соединениями, синтезированными микроорганизмами” (Шрайнер и Доусон 1927, цит. по [3, с. 21–22]). Это описание дает достаточно точное представление о составе гумуса без употребления термина ГВ: 1) исходные вещества, 2) трансформированные биомолекулы – “вещества, подлежащие дальнейшему разложению и комплексы, получившиеся в результате гидролиза, окисления или восстановления” и 3) продукты внеклеточного синтеза – “различные соединения, синтезированные микроорганизмами”. Таким образом, внеклеточный вторичный синтез признавали даже противники гуминовой парадигмы (Шрайнер), не выделяя, однако продукты ресинтеза в отдельную категорию специфических веществ и называя именно их – ГВ [158].

Трансформированные биомолекулы в составе ГВ. Мнение о том, что извлекаемые щелочами вещества – это совокупность микробных и растительных биомолекул на разных стадиях трансформации, а не вновь синтезированные соединения, высказывались неоднократно еще в начале прошлого века. Возрождение этих идей во многом основано на данных ЯМР-исследований, не показавших дополнительных сигналов кроме тех, что могут дать смеси известных биополимеров [49, 77, 92, 111]. Стоит отметить, что совпадение сигналов на спектрах ЯМР гетерогенных смесей означает, что химическое окружение атомов одинаково, но не структура в целом [58]. Присутствие в спектрах ГК сигналов, присущих биомолекулам, не удивительно, так как гумифицированный материал наследует структурные фрагменты исходных веществ. Кроме того, любые спектральные методы имеют свои ограничения. Методом двумерного ^1H -ЯМР [92] детектируются лишь протонированные С-атомы [51].

С помощью полуколичественной твердофазной ^{13}C -ЯМР спектроскопии, детектирующей все атомы С независимо от молекулярной массы, и диполярного дефазирования (DD ^{13}C -NMR), позволяющего уменьшить проблему перекрытия сигналов от различных атомов С, установлены существенные различия между спектрами ФК и ГК торфа и ГК чернозема (стандарты IHSS), спектрами биомолекул (лигнина, целлюлозы, белков) и спектрами растительных и микробных тканей [51]. Если для ^{13}C -ЯМР спектров растительной и микробной биомассы характерно доминирование сигналов углеводов и белков соответственно, то ГК существенно отличаются от исследованных негумифицированных материалов доминированием сигналов непротонированной “ароматики”,

которая не видна на спектрах ^1H -ЯМР [92]. Ароматические атомы С, не связанные с атомами водорода или кислорода, составляют 28–33% в ГК против <10% в исследованных биомолекулах [51]. Часть их в ГК представлена конденсированными структурами. Спектры ГК отличаются от биомолекул и материала биомассы интенсивными сигналами атомов С, связанного с кислородом – COOH-групп, C=O кетонов, C–O алкильных групп. В спектрах ГК также присутствуют сигналы, соответствующие ароматическому С, связанному с тремя атомами С (область <125 ppm), а также алкильному С, связанному с тремя атомами С и одним атомом кислорода (около 85 ppm). Эти сигналы интерпретируются как результат образования новых С–С связей (поперечных шпик) между ароматическими и алифатическими структурами при биотрансформации лигнина и других биополимеров в почвах и как свидетельство в пользу реакций вторичного синтеза [51]. Таким образом, данные ^{13}C -ЯМР свидетельствуют о накоплении в процессе гумификации ароматических кислородзамещенных структур [51, 64], содержание которых невелико в исходном растительном материале и которые отсутствуют в исходных микробных тканях.

Тем не менее, анализ крайне гетерогенного гумуса и гумусовых вытяжек с помощью спектральных методов, для этого не вполне предназначенных, приводит порой к неожиданным выводам. Например, что почвенный гумус имеет алифатическую природу или в основном микробное, а не растительное происхождение (обзоры [104, 111] и ссылки в них). Так, методом твердофазной ^{13}C -ЯМР с прямой поляризацией (^{13}C DP/MAS NMR) было показано, что при анализе методом твердофазной ^{13}C ЯМР с переносом поляризации с ядер ^1H на ^{13}C (^{13}C CP/MAS NMR) недоопределяется до 65% $\text{C}_{\text{орг}}$, в основном ароматического и карбонильного/карбоксильного [152]. Методом ^{13}C DP/MAS NMR установлено, что содержание ароматического углерода в ГК варьирует от 33 до 55% [113]. Поэтому заключение об алифатической природе гумуса неверно. В широко цитируемой работе Симпсон с соавт. [149] на основе сравнения ЯМР спектров микробной биомассы и почвенного ОБ сделан вывод о том, что в некоторых почвах микробная биомасса составляет >50% фракций экстрагируемого ОБ, около 45% фракции гумина и >80% почвенного азота. Эти оценки явно завышены [40].

Таким образом, обогащенность окисленными ароматическими фрагментами является характерным признаком ОБ наземного происхождения [21, 158]. Основным источником этих структур в почвах современной биосферы является лигнин и другие полифенолы, например, гидролизуемые и конденсированные танины [15, 21].

Высокий вклад ароматических структур лигнина в состав ОВ почв и природных вод показан во многих работах [60, 72, 115, 162, 188]. При окислении гумуса и ГК оксидом меди в щелочной среде, среди продуктов идентифицируются ванилиновая и сиреневая кислоты, соответствующие им альдегиды и кетоны, а также коричные кислоты: феруловая и *n*-кумаровая [60]. Эти структуры известны как биомаркеры лигнина [39, 86] и широко используются для определения содержания и изучения трансформации структурных компонентов этого полимера в почвах [13, 72, 162, 188]. В отличие от нативных растительных остатков, для гумуса и его щелочных экстрактов характерна обогащенность кислотами по сравнению с альдегидами и кетонами [60], что свидетельствует об окислительной трансформации исходных структур лигнина в почвах и согласуется с данными ЯМР-исследований ГК [51, 64].

В связи с компонентами тканей живых организмов, при отмирании вносящих вклад в темноокрашенное вещество гумуса, стоит упомянуть грибные пигменты меланины. Высказано мнение, что вещества фракции ГК – это и есть интактные меланины [11]. Действительно, эти пигменты имеют большое сходство с ГК почв по элементному составу, молекулярным массам, оптическим свойствам. Однако показано, что грибные меланины быстрее минерализуются, чем ГК, соответственно, ГК интактными меланинами не являются [187]. Вклад этих пигментов в формирование гумуса не известен.

Согласно новой модели SCM [108], процесс разложения ОВ направлен в сторону увеличения растворимости и уменьшения молекулярных масс подвергающихся деградации веществ, что способствует сорбции продуктов деструкции минеральными фазами. Действительно, в связи с процессами окисления растворимость в водных растворителях таких биополимеров, как лигнин и целлюлоза увеличивается. Однако увеличение растворимости может рассматриваться как переходный, но не конечный этап [55]. Например, процессы деградации ОВ в отсутствие минеральной составляющей (в компостах), приводят к снижению содержания водорастворимых гидрофильных компонентов по мере компостирования [53]. В процессе гумификации среди продуктов со временем накапливаются алкильные компоненты липидов, ароматические соединения, снижается содержание полисахаридов и аминокислот [189], увеличивается относительная гидрофобность, то есть уменьшается растворимость.

В целом в последние три десятилетия накоплен большой объем данных о структурных составляющих и компонентном составе гумифицированного ОВ различных объектов. Однако использование спектральных методов нарастающей сложности не

приводит к принципиально новым данным о компонентном составе гумуса. Например, изучение состава фракций ГК и ФК высокоточным методом ионного циклотронного резонанса (ICR-MS) сводится к диаграммам Ван-Кревелена, представляющих собой композиционный состав вещества в координатах Н/С–О/С [94] и к выделению на этих диаграммах областей, соответствующих предшественникам ГВ: лигнину, таннинам, терпеноидам, липидам, полисахаридам, белкам и пр. [151]. Методами нано-SIMS и NEXAFS получена ранее недоступная информация о кластерной организации компонентов гумуса *in situ* [105, 107]. Тем не менее, сложные спектральные методы анализа веществ гумуса не могут дать однозначный ответ на вопрос, присутствуют ли в гумусе продукты вторичного синтеза и каков их вклад. Эти вопросы могут быть решены только с биохимической точки зрения: “вместо того, чтобы все внимание обращать на уже образовавшийся гумус, логичнее начать со свежих растительных остатков и следить за ходом их изменений в процессе их превращения в гумус” [3, с. 105].

Продукты вторичного синтеза в составе гумуса.

Этот раздел химии гумуса и есть главный предмет дискуссии. Если ранее считали, что основная масса веществ гумуса образуется при участии реакций свободнорадикальной конденсации [3, 15, 157], то в настоящее время вторичный синтез во все отрицают [108, 170]. Практически общепринятыми стали супрамолекулярные теории [130, 176], исключая образование в природных условиях вторичных полимерных соединений. Согласно Пикколо [130], процесс гумификации заключается в накоплении небольших молекул (до 2000 Да), образующих надмолекулярные ассоциаты за счет нековалентных взаимодействий: сил Ван-дер-Ваальса, гидрофобных и водородных связей. Гидрофобные молекулы образуют оболочку для защиты гидрофильных молекул от деструкции [133]. Теория Пикколо является развитием гипотезы Вершау [176] о мицеллярном строении ГВ.

Таким образом, основой дискуссии о гумусе является оспаривание “гуминовой парадигмы”, которую Клебер и Леманн [97], следуя за Вершау [177]) трактуют как представление о том, что “гумус состоит из конечных продуктов синтетических реакций, которые изменяют структуру биомолекул таким образом, что это сообщает этим вновь синтезированным материалам уникальные свойства, отличные от негумифицированного ОВ”. Фундаментальный вопрос, по Клебер и Леманн [97] состоит в следующем: “есть ли количественно значимый природный процесс вторичного синтеза, который существует независимо или в дополнение к процессам деградации и “собирает” продукты деградации в новые вещества, отличающиеся от исходных веществ на молекулярном и функциональном уровне”. Ранее, в об-

зоре Бардон [49], касающемся гипотетических структур ГК и ФК, был сделан вывод, что нет веских причин утверждать, что ГВ состоят из сложных новообразованных молекул, не встречающихся в растениях и микроорганизмах или не являющихся закономерными продуктами их деградации. Дискуссия в целом сводится к критике реакций конденсации (“реакций гумификации”), приводящих к образованию полимерных и устойчивых “ГВ” [108] и обеспечивающих стабилизацию $C_{орг}$ в почвах [170].

Одним из аргументов против внеклеточного синтеза сложных гуминовых структур называют “эволюционный пресс”: микроорганизмы, тратящие свою энергию и ресурсы на производство трудноразлагаемых материалов, не выжили бы из-за межвидовой конкуренции [49]. Если сложные гуминовые структуры – нецелевой продукт спонтанного ре-синтеза, биохимическая “ошибка”, то вклад таких “ошибок” в природное ОВ должен быть мал [49]. Эти аргументы используются и в более поздней критике [96, 97, 108]. Стоит возразить, что вопрос эволюционного пресса вовсе не стоит, так как внеклеточные фенолоксидазы и пероксидазы, окисляющие фенольные субстраты, продуцируются микроорганизмами для их собственных метаболических целей, а процесс свободнорадикальной конденсации является спонтанным, не требующим энергетических затрат. Биокатализаторы конденсации, например, лакказы, тирозиназа, пероксидаза, широко распространены в почвах [50, 150], как и абиогенные катализаторы – ионы металлов с переменной валентностью (Fe^{3+} , Mn^{4+}), входящие в состав оксидов и гидроксидов [88].

Гораздо более существенным является вопрос – что понимают под вторичным синтезом: конденсацию из низкомолекулярных продуктов распада (по Кононовой) или к этим реакциям относится и сополимеризация (например, присоединение аминокислот к окисленному лигнину)?

Биохимические свободнорадикальные процессы при деградации полимеров. Эта часть гуминовой теории наименее дискуссионна. Возможность образования радикалов удобно рассмотреть на примере окисления лигнина – массового компонента древесины (10–30% в составе древесины) и основного источника реакционноспособных фенольных соединений в почвах современной биосферы. Биodeградация лигнина осуществляется в основном грибами (см. обзоры [28, 178, 182]). Грибы белой гнили древесины и родственные им базидиомицеты подстилок [124] разрушают лигнин до низкомолекулярных фрагментов за счет разрыва C–C связей как ароматического кольца, так и фенилпропановых звеньев [28, 95]. Ключевую роль в этом процессе играют неспецифические лигнолитические пероксидазы с высоким редокс-по-

тенциалом – лигнин-пероксидаза (КФ 1.11.1.14, LP, обнаружена только в дереворазрушающих грибах), Mn-зависимая пероксидаза (КФ 1.11.1.3, MnP), универсальная пероксидаза (КФ 1.11.1.16, VP), а также фенолоксидаза лакказы (КФ 1.10.3.2) [178, 182]. Действие ферментов сводится к окислению субстрата молекулярным кислородом (лакказы), перекисью (VP, LP) или Mn^{3+} (MnP, VP) с образованием хинонов, семихинонов, арильных и фенокси-радикалов. Эти реакционноспособные частицы инициируют деградацию субстрата или вступают в спонтанные реакции конденсации. Деградации способствуют образующиеся в хинон/гидрохиноновых циклах активные формы кислорода [69]. Результатом является минерализация лигнина и его деполимеризация [87, 145], вплоть до мономеров [158]. Радикалы, карбонильные соединения и резонансные структуры, генерируемые ферментами в процессе деструкции лигнина [138] вступают в реакции конденсации и сополимеризации, присоединяя другие молекулы с нуклеофильными группами – аминокислоты, углеводы и др. Конденсации способствуют лакказы, одна из функций которых может быть связана с полимеризацией низкомолекулярных фенольных соединений, образующихся при деструкции лигнина, и токсичных для грибов-деструкторов [164]. В результате образуются темноокрашенные продукты различной молекулярной массы, что было показано при деструкции лигнина в культурах грибов [2, 179, 185]. Образование высокомолекулярных ГК-подобных соединений возможно также при частичной деструкции лигнина грибами-целлюлолитиками, которые не содержат лигнолитических пероксидаз. Базидиомицеты бурой гнили древесины способны к частичному окислению лигнина за счет активных форм кислорода, образующихся при реакции Фентона с сохранением его высокомолекулярной структуры и появлением бурой окраски [41]. Аскомицеты (грибы мягкой гнили древесины, почвенные микромицеты) могут частично деполимеризовывать лигнин за счет лакказ [28, 185]. Окисление лигнина лакказами сопровождается появлением темной окраски [123]. Результатом воздействия грибов-целлюлолитиков является деметилирование, деметоксилирование лигнина, обогащение ароматических колец карбоксильными группами. Показано, что трансформация веществ фракции ГК в ФК (и наоборот) осуществляется теми же неспецифическими ферментами грибов, которые участвуют в трансформации лигнина [19, 70, 71, 155, 185]. Перечисленные биохимические процессы, включая деградацию и сополимеризацию, лежат в основе деградационных теорий гумификации [1, 3, 62] и предполагают образование темноокрашенных гетероструктур различной молекулярной массы, отличных своими свойствами от исходных моле-

кул. Например, окисленный лигнин и целлюлоза приобретают растворимость в щелочах (нативный лигнин и целлюлоза плохо растворимы).

Конденсация низкомолекулярных веществ. Низкомолекулярные фенольные соединения, образующиеся при деградации лигнина, а также фенольные метаболиты грибов могут подвергаться конденсации с образованием темноокрашенных гетероструктур, что является основой конденсационных гипотез гумификации [15, 62]. Однако масштабы этого процесса неоднократно подвергались сомнению с учетом низких концентраций низкомолекулярных предшественников в почвенных растворах [24]. Насколько далеко может идти полимеризация в природных условиях? Возможно ли образование макромолекул таким путем?

Большинство экспериментальных подтверждений вторичного синтеза получено для модельных замкнутых систем и/или высоких концентраций исходных веществ (1–10 мг/мл) – это реакции в гомогенных системах в присутствии фенолоксидаз и пероксидаз [15, 37, 47], реакции в гетерогенных каталитических системах с участием абиогенных катализаторов [88] или иммобилизованных тирозиназы [116] и лакказы [182, 184]. Показано образование темноокрашенных веществ в культурах миксобактерий [16], некоторые микроскопические грибы также продуцируют фенольные соединения, а затем окисляют их в присутствии различных аминокислот с образованием темноокрашенных, осаждаемых кислотой веществ (Хайдер и др., 1965, Хайдер и Мартин, 1967, Мартин и Хайдер, 1969 цит. по [140]). Образование гетерополимеров объясняют реакциями фенольных веществ с нуклеофилами, например, свободными аминогруппами лизина и тиольными группами цистеина с последующим дезаминированием и декарбоксилированием [15, 74].

В лабораторных условиях установлено, что синтезу темноокрашенных, макромолекулярных веществ способствует наличие биокатализатора и границы раздела фаз, “концентрирующей” как субстраты, так и продукты. В присутствии глинистых минералов сокращается время, требующееся на формирование микроскопическими грибами ГК-подобных конденсатов, и увеличивается их количество (Мартин с соавт., 1972, цит. по [140]); в присутствии глинистых минералов и иммобилизованной грибной лакказы образуются более высокомолекулярные продукты из фенольных кислот и аминокислот, чем в гомогенной системе [182, 184]; в погруженных культурах грибов показана возможность конденсации низкомолекулярных продуктов деструкции ГК на грибном мицелии [185]. В целом большой набор экспериментальных данных свидетельствует о возможности внеклеточного синтеза ГК-подобных гетероструктур, включая полимерные соединения, и о важной

роли биокатализаторов и границы раздела фаз в этом процессе. Однако возможность образования таких структур при низких концентрациях субстратов (0.1–0.01 мг/мл) и в открытых динамических условиях, характерных для почв, дискуссионна и требует экспериментального подтверждения или опровержения. Нами показано, что пропускание смеси из шести фенольных кислот (0.01 мМ каждой) через микроколону, содержащую глинистый минерал с иммобилизованной лакказой, не приводит к образованию полимерных веществ, однако, присутствие биокатализатора способствует связыванию отдельных фенольных кислот с минералом [182]. Возникает вопрос – так ли уж важно образование полимеров для стабилизации $C_{орг}$?

Существенным является вопрос о количественном вкладе конденсационных реакций в гумификацию в почвах современной биосферы, где ведущим процессом является трансформация растительных биополимеров. Вероятно, реакции конденсации с участием низкомолекулярных фенольных соединений имеют значение для первичного гумусообразования в отсутствие лигнина, например, на начальных стадиях заселения минеральных субстратов микробиотой. Большой вклад в исследование таких реакций и образование “грибного” гумуса внесли К. Хайдер и Дж. Мартин (1965–1978 гг.) [140]. Фенольные соединения, их водорастворимые конъюгаты с сахарами и аминокислотами [9], а также катализаторы гумификации – лакказы и тирозиназы, обнаружены в лишайниках – организмах, образующих сплошной напочвенный покров в тундрах и олиготрофных лесах [46]. Это предполагает потенциальное участие фенольных соединений и фенолоксидаз низших растений в первичном гумусообразовании. Существенно, что временной отрезок для таких реакций может составлять около 2 млрд лет до появления лигнина в девоне [186]. В истории кислородной биосферы (3 млрд лет) образование гумуса в лигнин-содержащих условиях составляет только 400 млн лет, и именно в это время сформировались современные почвы с гумусовыми горизонтами как корнеобитаемым слоем. Биохимические реакции свободнорадикальной конденсации мономеров должны быть в фокусе дальнейших исследований, чтобы разрешить вопрос значимости конденсационных процессов в стабилизации ОВ [140, 143] на разных этапах эволюции наземных экосистем.

В связи с биохимическими процессами образования ГВ в ранней биосфере стоит отметить потенциальную роль бактериальных лакказ. В бактериях существуют две формы лакказы – трехдоменная (характерная также для грибов, имеющая кислый рН-оптимум в окислении фенольных субстратов) и двухдоменная, эволюционно древняя форма фермента (см. ссылки в [106, 163]).

Двухдоменная лакказа обладает щелочным рН-оптимумом при окислении фенольных субстратов, термостабильностью и устойчивостью к ингибиторам (азиду натрия). Недавно показано, что двухдоменные лакказы стрептомицетов способствуют полимеризации низкомолекулярных- и высокомолекулярных фракций гуминовых кислот, что приводит к образованию новых ковалентных связей в гуминовом ансамбле [109]. Показано участие двухдоменных лакказ в сополимеризации фенольных кислот и ГК, в результате происходит увеличение относительного содержания высокомолекулярных фракций в ГК [166]. Гумификация в щелочных условиях требует дальнейшего изучения.

В целом большой набор экспериментальных данных показывает безосновательность отрицания возможности вторичного синтеза в почвах. Эти реакции могут играть важную роль в молекулярно-массовой организации гумифицированного ОВ, а также в связывании органического углерода и азота в почвах.

Устойчивость гуминовых веществ. Этот постулат является одним из главных в гуминовой теории: “совершенно ясно, что из разнообразных реакций превращения органического вещества вне живых организмов, приобретают значения только те реакции, которые приводят к образованию относительно устойчивых соединений, а такими соединениями являются гуминовые вещества” [31]. Это во многом объясняет и интерес к вторичному синтезу. Считалось, что эти реакции приводят к образованию сложных полимерных конденсированных гетероструктур, устойчивых к биодеструкции [15]. Особая устойчивость, приписываемая специфическим соединениям (наиболее яркими представителями которых являются ГК) долгое время служила главным основанием к выделению ГВ в особую категорию геомолекул [22, 158].

Однако к настоящему времени ошибочность этого представления можно считать доказанной. Целый ряд данных свидетельствует о том, что причиной длительного времени пребывания $S_{орг}$ в почвах является не столько молекулярная устойчивость веществ гуминовых фракций, как считалось ранее [15, 158], сколько изоляция ОВ от деятельности микробиоты (движущей силы деструкции и синтеза). Сложность молекулярной структуры имеет значение лишь на ранних стадиях деструкции в органогенных горизонтах почв [104, 170]. Относительной первичной молекулярной устойчивостью (сложность структуры) обладают лигнин и липиды, тогда как углеводы и белки входят в лабильный пул [102]. Однако в присутствии легкоразлагаемых субстратов лигнин может также активно подвергаться деструкции, как и другие материалы растительного происхож-

дения (Хайдер и Мартин, 1981, цит. по [39, 135, 140]). Относительно низкая молекулярная устойчивость характерна и для веществ щелочных экстрактов (ГК) при их инкубировании в культурах грибов. Вне связи с минеральной матрицей ГК эффективно обесцвечиваются и деполимеризуются как лигнолитическими [70, 182], так и целлюлолитическими грибами [8, 19, 71].

В связи с устойчивостью веществ гумуса стоит упомянуть проблему пирогенного углерода. Для ГК характерно наличие конденсированных ароматических структур [51]. Противники гуминовой концепции связывают это с присутствием в ОВ почв веществ пирогенного происхождения (black carbon, ВС) [141]. Высказано мнение [68, 141, 142], что ВС является основным носителем ароматического углерода в почве, обуславливает темную окраску черноземов и обогащенность ОВ этих почв ароматическими фрагментами, показанную во многих работах [137]. Косвенным подтверждением этого служат данные исследования химической структуры ОВ в ненарушенных профилях почв методом ^{13}C CP/MAS NMR: установлено, что с глубиной растет вклад нефенольного ароматического углерода в ОВ почв, а фенольного, наоборот, снижается [189]. Однако исследование образцов чернозема с опытных участков Центрально-черноземного государственного заповедника [167] показало, что содержание пирогенного С в 0–30 см слое почвы, определенное по бензолкарбонным кислотам, составляет 3–4% от $S_{орг}$ для некосимой степи и 5–7% для многолетнего чистого пара. Таким образом, углеподобные вещества вносят большой вклад в общее содержание ароматических соединений не во всех почвах. Кроме того, методы определения ВС в почвах, основанные на термическом и химическом анализе весьма условны [17]. Маркеры “ВС”, например, бензолполикарбонные кислоты [68] могут быть непирогенного происхождения [64] – образование ВС-подобных веществ, а также алициклических кислот показано в ходе инициированной гидроксил-радикалами (реакция Фентона) деградации лигнина [171]. Что касается длительной сохранности ВС в почвах, то было установлено, что в среднем 42–66% пирогенного С приповерхностного слоя почвы уничтожается уже следующим пожаром [57].

Таким образом, молекулярная устойчивость не абсолютна, а структурно-молекулярное описание наиболее стабильных компонентов ОВ почв до сих пор не получено [102]. В длительной перспективе все вещества гумуса разлагаются до CO_2 и H_2O [91]. Дефицит кислорода (например, в гидроморфных почвах) не является препятствием к минерализации ОВ [114]. Вместе с тем среднее время пребывания, измеренное для различных идентифицированных индивидуальных соедине-

ний в ОВ почв, оказывается меньше, чем для ОВ почв в целом [39, 142]. Это может свидетельствовать о том, что устойчивость ОВ обеспечивается не структурой отдельных соединений, а ковалентными и нековалентными взаимодействиями в сложном комплексе неживого ОВ, адсорбционными взаимодействиями с минеральной составляющей и физической изоляцией внутри почвенных агрегатов [96, 103, 104, 142, 170]. Длительную консервацию ОВ обеспечивают также захоронение в осадках (бурые угли).

Молекулярно-массовая организация ГВ. Если ранее ГК считались относительно высокомолекулярными соединениями – 5–100 кДа [15, 158], образующими надмолекулярные ассоциаты [21, 122], то в настоящее время их принято считать надмолекулярными ансамблями небольших молекул (2–6 кДа) [130, 159, 175]. В связи с проблемой молекулярно-массовой организации ГВ стоит отметить, что исследователи гумуса в трактовке результатов всегда опирались на текущие тренды классической химии.

ГВ как система полимеров. Представление о ГВ как системе полимеров [15, 16] последовало за работами Штаудингера (Нобелевская премия по химии в 1953 г.), который сформулировал в 1922 г. представления о полимерах – соединениях, состоящих из больших молекул, атомы которых связаны между собой ковалентными связями. Для описания таких молекул он ввел в науку понятие “макромолекула” [35]. Макромолекулярная теория была вскоре приложена и к химии гумуса. Были предложены схемы синтеза ГВ из мономеров, являющихся продуктами распада биополимеров [16]. Чтобы “запустить” реакции синтеза ГВ, система биополимеров должна была деградировать практически до самого конца. При этом, не рассматривались такие факторы, как ограниченная диффузия мономеров к месту реакции, концентрация почвенных растворов и др. Высокомолекулярная теория ГВ доминировала в химии гумуса вплоть до 1990-х гг. [25, 158]. Конформационное поведение макромолекул ГК и ФК в растворах описывали на основе поведения белков, в связи с чем стоит упомянуть и модель стохастического клубка (random coil) [161]. Согласно этой модели ГК и ФК в щелочных условиях принимают вытянутую конформацию из-за электростатического отталкивания между отрицательно заряженными функциональными группами, при снижении pH и увеличении ионной силы раствора молекулы, составляющие ГК и ФК, становятся более компактными [161].

Несмотря на недостатки конденсационной гипотезы, присутствие в составе гумифицированного ОВ высокомолекулярных веществ очевидно хотя бы на основании исходного состава органических остатков и тех биохимических процессов,

которые сопровождают деструкцию. Еще в 1970–1990 гг. Д.С. Орловым было сформулировано представление о ГВ как о совокупности молекул, обладающих: 1) истинной полидисперсностью за счет различных молекулярных масс входящих в их состав веществ и 2) вторичной полидисперсностью за счет образования надмолекулярных ассоциатов. О присутствии истинно макромолекулярных компонентов в ГК свидетельствуют и хроматографические данные. Методом гель-фильтрации на геле Тоуо-Рearl для 77 образцов гуминовых материалов различного происхождения получены среднечисловые молекулярные массы (M_n) порядка 2.9–9.7 кДа, а средневесовые (M_w) – 4.7–30.4 кДа [127]. Близкие результаты получены методом высокоэффективной жидкостной хроматографии для 33 образцов почвенных ГК (M_n 1.3 ± 0.5 кДа, а M_w 13.2 ± 1.2 кДа, [63]). Для 130 образцов водных ГК и ФК получены значения M_n порядка 800–1700 Да [125]. Стоит отметить, что значения молекулярных масс ГВ, определенные экспериментально, весьма условны, так как зависят от типа используемых матриц и элюирующих буферов [55]. Например, гель Тоуо-Рearl [127] имеет сродство к гидрофобным/высокомолекулярным компонентам ГК, которые сорбируются на геле, что приводит к заниженным значениям M_n и M_w . Еще одной проблемой является отсутствие молекулярно-массовых маркеров для ГК и ФК. Калибровку хроматографических колонок проводят по глобулярным белкам или полистиролсульфоновым кислотам. Конформация ГВ, определяющая их размерные параметры, может значительно отличаться от модельных полимеров. Тем не менее, о присутствии истинно макромолекулярных компонентов в ГК свидетельствуют биохимические исследования деполимеризации ГК в культурах грибов в присутствии ферментов, действующих на ковалентные связи в фенольных субстратах [19, 70, 185]. Методом диффузионно-упорядоченной ^1H -ЯМР спектроскопии (DOSY – diffusion-ordered spectroscopy) исследована природа высокомолекулярных компонентов ГК [147, 148]. Обнаружены компоненты с химическими сдвигами, характерными для лигнинов, полисахаридов и пептидов, и диффузивностью, согласующейся с молекулярными массами порядка 2500, 1000 и 200–600 Да соответственно. Эти данные подтверждают общее заключение, что в щелочных экстрактах присутствует совокупность компонентов на различных стадиях деструкции с широким диапазоном молекулярных масс и структур.

ГВ как надмолекулярные структуры. В 1990-х гг. Леном были сформулированы основные концепции супрамолекулярной химии [18] (Нобелевская премия в 1987 г. совместно с Педерсеном и Крамом), после чего широкое распространение получила надмолекулярная теория строения ГВ. Сто-

ит отметить, что надмолекулярные теории организации природного ОВ обсуждались и до этого. Так, еще в 1972 г. [144] была приведена модель ГВ как ансамбля (рыхлой сетки) кислот и фенолов, которые захватывают другие соединения. О ГВ как полидисперсной смеси веществ и их надмолекулярных ассоциатов в 1975 г. писал Орлов с соавт. [22, 122]. В 1990-х гг. появилась мицеллярная теория строения ГВ по Вершау [176], развитая затем Пикколо [130]. Именно начиная с работ Пикколо надмолекулярная теория прочно закрепилась как в почвенной науке, так и в химии природных вод. Согласно Пикколо, ГК рассматриваются как надмолекулярные ассоциаты небольших молекул (до 2 кДа), стабилизированные слабыми дисперсионными взаимодействиями (силы Ван-дер-Ваальсова, $\pi - \pi$, СН- π) и водородными связями. Вывод о надмолекулярной природе ГК сделан на основе изучения молекулярно-массовых распределений ГК методом гель-хроматографии в присутствии органических кислот, вызывающих дезагрегацию молекул [131]. Условия эксперимента не учитывали электростатических и других неэксклюзионных эффектов [126], а заключения о столь низкой молекулярной массе были сделаны на основании данных масс-спектрометрии, в которых не определялись соединения с массами более 2 кДа. Тем не менее, модель получила развитие [146, 159] и в настоящее время практически общепринята.

Наконец, появление универсальной теории водородных связей Джилли и Джилли [67], сила которых варьирует от слабых (<1 ккал/моль) до близких к ковалентным (30–45 ккал/моль) привело Уэллс к созданию в 2015–2019 гг. новой модели самоорганизации природного ОВ [61, 175]. В этой модели учитывается роль не только слабых (по Пикколо), но и сильных (близких к ковалентным) водородных связей в агрегации природного ОВ [174, 175]. Согласно модели [175], устойчивые к возмущениям (турбулентность, изменение рН и др.) первичные ассоциации ОВ размером <1 мкм, для которых введен термин “метакхимический гидрогель”, образуются путем кросс-сшивки отдельных молекул посредством сильных водородных связей. Это так называемые “заряд-ассистированные” связи, образующиеся при распределении протона между двумя диссоциированными ароматическими карбоксильными или фенольными группами, “резонанс-ассистированные” связи между незаряженными группами, а также водородные связи между недиссоциированными фенольными группами (поляризационно стабилизированные). Метакхимический гель не разрушается ни при щелочной экстракции, ни при десорбции ОВ с помощью ДАХ-смола. Ассоциаты <1 мкм сохраняются в растворах ГВ и природном ОВ даже при рН 13 [99]. При благоприятных условиях частицы метакхимического гидроге-

ля за счет более слабых водородных связей и дисперсионных взаимодействий объединяются в рыхлые объемные структуры размером >1 мкм, обозначенные термином “физический гидрогель”. Он обратимо распадается под действием возмущений и восстанавливается в течение периодов покоя. Эти два типа ассоциаций выделяются как базовые формы агрегатов в иерархической самоорганизующейся супрамолекулярной архитектуре природного ОВ. Образование метакхимического гидрогеля – первичных плотных супрамолекул внутри больших рыхлых супрамолекул, по мнению авторов, и есть механизм, ответственный за присущую природному ОВ биохимическую устойчивость.

Следует отметить, что в супрамолекулярных теориях на второй план отодвинуты модели надмолекулярных структур, образующихся из органических молекул-лигандов и ионов металлов в качестве мостиков, существование которых не вызывает сомнений [158]. Кроме того, эти модели разработаны в основном для водных растворов. Поэтому перенесение такого подхода на нерастворенное ОВ является актуальной задачей. Начало этому подходу положено работами Вершау [176], где ОВ почв представляется в виде мембран на минеральной поверхности, зональной моделью самоорганизации ОВ на минеральных поверхностях [98], а также работами о гумусовой матрице почвенных гелей [33, 34].

ЩЕЛОЧНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Одним из главных пунктов для критики гуминовой концепции [3, 97, 108] является способ выделения ГВ с помощью щелочной экстракции (0.1–0.5 М NaOH), которая применяется для извлечения ГВ из почв, торфов и бурых углей, а также для десорбции фракций ГК и ФК с XAD8/DAX8 смол при изучении ОВ природных вод [121]. Основные дискуссионные аспекты, это: 1) селективность экстракции по отношению к продуктам гумификации, так как в раствор могут переходить компоненты свежих микробных и растительных остатков, компоненты биомассы и метаболиты, то есть вещества известного строения, 2) химические изменения нативного ОВ, приводящие к возникновению артефактов, 3) релевантность щелочной экстракции для изучения свойств и функций ОВ природных объектов [3, 108, 121, 122, 144].

Селективность экстракции. Количественный вклад веществ известного строения в состав щелочных экстрактов точно неизвестен. Он определяется степенью окислительной трансформации отмерших остатков и считается незначительным (10–15% от $C_{орг}$ [15]) в объектах с высокой степенью гумификации ОВ (рассчитываемой как $C_{гк}/C_{общ} \times 100\%$) [26]. Индивидуальные низко-

молекулярные вещества частично отделяются на стадии осаждения фракции ГК или при очистке фракции ФК на ионообменных смолах [121]. Однако, полностью отделить биомолекулы от продуктов гумификации в экстрактах невозможно. Например, белковые компоненты микробных тканей, внеклеточные ферменты, связанные с ОВ почв и минералами, грибные меланины переходят в экстракты и соосаждаются с фракцией ГК. Трансформация растительных остатков в почвах сопровождается окислительными реакциями, приводящими к карбоксилированию и гидроксигидроксилированию биополимеров, таких, как лигнин, что приводит к увеличению растворимости исходных биомолекул в водных растворителях. Поэтому щелочная экстракция является в определенном смысле селективной по отношению к полярным продуктам трансформации растительных остатков. Интактная лигноцеллюлоза слабо растворима в щелочах, как и липиды, элементарные кутикулы и другие гидрофобные вещества, остающиеся во фракции “гумина” [80]. Как уже обосновано выше, не стоит трактовать щелочную экстракцию как способ селективного извлечения особой группы специфических веществ (ГВ). Следует относиться к этой процедуре как к способу растворения количественно значимой (30–80% от $C_{орг}$ почв [158]) части ОВ, включающей интактные и измененные (гумифицированные) его компоненты, как способу, позволяющему изучить компонентный состав этой части, молекулярно-массовые свойства веществ [121], в том числе методами масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (FT ICR-MS). Осаждение фракции ГК кислотой – это эффективный способ концентрирования растворимого в щелочных условиях ОВ.

Артефакты экстракции. Этот вопрос обсуждается с самого начала изучения веществ щелочных экстрактов и изложен в ряде недавних обзоров [81, 97, 121, 140]. Наиболее радикальные критики считают ГК и ФК лабораторным артефактом [3, 108].

Экстракция компонентов гумуса в щелочной среде сопровождается потреблением кислорода. Величины могут составлять 700–800 мм³ O₂/0.2 г почвы в 0.5 М NaOH против 7–37 мм³ O₂/0.2 г в 0.1 М Na₄P₂O₇ (рН 7.0) (Бремнер, 1950 цит. по [158]). В присутствии кислорода в щелочной среде может происходить автоокисление фенольных соединений [168], являющихся ключевыми ароматическими компонентами ГК и ФК наземного происхождения. Окислению способствуют активные формы кислорода и ионизированное состояние ОН-групп [54]. В результате возможны реакции как конденсации, так и деградации. Например, продувка кислородом в течение 30 дней ГК торфа, растворенной в 1 М NaOH, привела к

конвертации почти половины ГК в ФК и другие низкомолекулярные соединения, а также к потере азота аминокислот в ГК (Свифт и Познер, 1972, цит. по [121]). При продувке щелочных растворов галловой и протокатеховой кислот кислородом показана окислительная полимеризация этих полифенолов с образованием темноокрашенных поликонденсатов, сходных с ГК по pK_a карбоксильных и фенольных групп, и спектрам в УФ-, видимой и ИК-областях [59, 66]. Возможным изменением ОВ при щелочной экстракции может быть гидролиз сложноэфирных групп, приводящий к увеличению количества карбоксильных групп [121].

Для того, чтобы минимизировать химические изменения ОВ в щелочной среде, обществом IHSS рекомендовано выделение ГК и ФК в атмосфере инертного газа, например азота [160]. Было показано (Свифт и Познер, 1972 цит. по [121]), что при экстракции 1 М NaOH в течение 30 дней в атмосфере N₂ конверсия ГК в более низкомолекулярные соединения составляет менее 15%. Условия выделения ГК и ФК из почв, рекомендованные IHSS – 0.1 М NaOH и 24 ч экстракции в атмосфере N₂, предполагают еще меньшую трансформацию ОВ. На примере смесей фенольных кислот и их анализа до и после щелочной обработки методом обратнофазовой жидкостной хроматографии, нами показано, что трансформации полифенолов (галловой и кофейной кислот) не происходит в течение 1 ч постоянной продувки. Без продувки азотом галловая и кофейная кислоты “исчезают” с хроматограмм практически сразу после добавления щелочи (рис. 3). Постоянную продувку и отсутствие доступа кислорода при выделении препаратов ГК в больших объемах обеспечить крайне трудно. В практике отечественных исследований гумуса использование N₂ не принято [26]. Однако сравнение физико-химических свойств ГК, выделенных 0.1 М NaOH с продувкой азотом и без его использования из гумусовых горизонтов двух контрастных по условиям гумусообразования типов почв: дерново-подзолистой и чернозема, показало отсутствие значимых деградиционных и конденсационных процессов при экстракции ГК без N₂. В почве с глубокой переработкой ОВ, сопровождающей процессы гумификации (черноземе), присутствие O₂ и щелочная среда не вызывали окисления компонентов ОВ. В дерново-подзолистой почве продувка азотом снижала окислительные процессы при экстракции [7].

Еще одним предметом дискуссии является темная окраска растворов ГВ. Высказаны предположения, что это результат щелочной обработки [108]. Однако деструкция свежих растительных остатков сопровождается их потемнением со временем (например, в компостах, [93]), гумусовые горизонты почв имеют природную темную

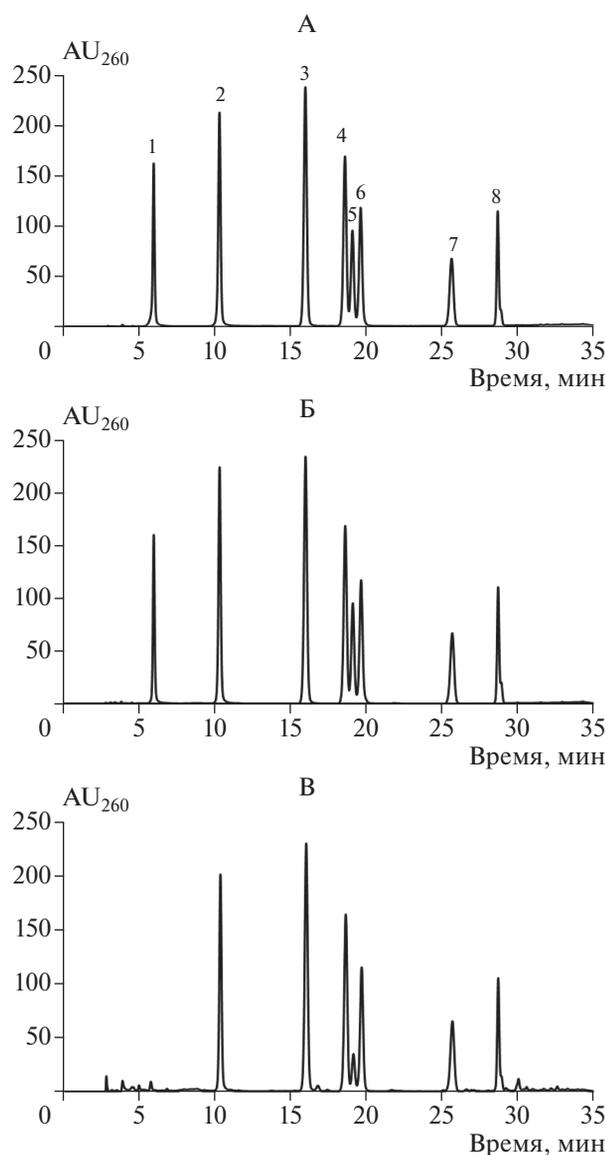


Рис. 3. Влияние pH на состав смеси фенольных кислот по данным обратнoфазовой жидкостной хроматографии: А – исходная смесь кислот в 20 мМ ацетатном буфере (pH 4.5), Б – смесь кислот после 1 ч выдерживания в щелочных условиях (NaOH, pH 12) при постоянной продувке азотом, В – то же, без продувки азотом: 1 – галловая, 2 – протокатеховая, 3 – гидроксibenзойная, 4 – ванилиновая, 5 – кофейная, 6 – сиреневая, 7 – ванилиновая, 8 – феруловая кислоты. Колонка SunergiHydro-RP (150 × 4.6 мм, 4 мкм, Phenomenex, США). Кислоты определяли как описано ранее [5].

окраску [38], и темноокрашенные вещества выделяются из почв не только щелочами [55, 64, 79, 121]. Установлено, что применение разбавленной щелочи не приводит к существенному изменению компонентного состава экстрагируемого природного ОВ. С помощью пиролитической масс-спектрометрии (Pi-FIMS) в почве были идентифицированы те же 10 классов соединений, что и во

фракциях ГК, ФК и гумин, причем относительная распространенность 8 из 10 классов была идентична для всех 3 фракций ГВ и почвы в целом [143]. Масс-спектрометрией ионно-циклотронного резонанса (MS ICR) установлено, что десорбция ОВ щелочью с XAD-8 смол не оказывала существенного влияния на молекулярный состав растворенного ОВ (РОВ) природных вод – из около 13000 молекулярных брутто-формул, найденных в спектрах исходного РОВ почти 90% присутствуют также в трех его фракциях (ГК, ФК и гидрофильное РОВ), что является очень высоким коэффициентом подобия [121]. Следовательно, фракции ГК, ФК, гумин удовлетворительно аппроксимируют основные тенденции в структурно-композиционном составе природного ОВ.

В качестве аргументов против “искусственно-го” действия щелочи на природное ОВ, де Нобили с соавт. [55] отмечают, что свежие растительные остатки и вещества гумуса могут испытывать щелочное воздействие (pH 8–10) и до экстракции в результате деятельности педофауны – при прохождении через пищеварительный тракт беспозвоночных (см. ссылки в [55]). В гумусовых горизонтах почв с типом гумуса модер или амфимуль такие зоогенно трансформированные материалы могут составлять от 70 до 100% от объема почвенной массы [180]. Таким образом, даже в кислых почвах природное ОВ испытывает локальное воздействие щелочных условий. Несмотря на модификацию нативного ОВ, фракции ГК и ФК, по мнению [121] состоят из реально существующих природных веществ и могут быть использованы для изучения компонентного состава и функций ОВ почв и природных вод. Однако структура нативного коллоидного гумуса имеет мало общего с состоянием веществ в щелочных экстрактах.

Применение щелочной экстракции. Экстракция щелочью (0.1–0.5 М NaOH) наиболее эффективна в количественном плане, позволяет выделить до 80% от $C_{орг}$ гумуса по сравнению с около 30% от $C_{орг}$ при использовании растворов нейтральных солей – $Na_4P_2O_7$, NaF [158], поэтому разбавленным раствором щелочей отдается предпочтение перед другими экстрагентами. Тем не менее, щелочная экстракция приводит к селективному выделению веществ, обогащенных полярными группами и обладающих повышенной реакционной способностью относительно ОВ в целом [97, 108]. Поэтому использование щелочной экстракции требует обоснованного выделения областей ее применения [121]. Щелочная экстракция является общепринятым методом получения гуминовых препаратов [139]. Прикладное значение таких препаратов для сельского хозяйства, экологии и медицины не вызывает сомнений даже у противников гуминовой концепции [96]. Содержание фракции ГК служит индикатором зрелости ком-

постов [53], степени гумификации ОВ почв [21, 23]. Величина $C_{ГК}/C_{ФК}$ может служить мерой гидролизуемости ОВ почв, если не придавать фульвокислотам значения реально и самостоятельно существующей группы почвенного гумуса [23]. Щелочная экстракция позволяет определить молекулярные массы и брутто-формулы десятков тысяч индивидуальных компонентов ОВ методом FT-ICR MS, а также приблизительно оценить их относительную распространенность [89, 130]. Ни почва в целом, ни денсиметрические фракции не подходят для таких исследований. Эксперименты с ГК и ФК позволили сделать хорошие прогнозные модели по миграции и распределению ионов металлов и пестицидов в почве [73, 106, 165], что свидетельствует в пользу ГК и ФК как представительных фракций ОВ почв при изучении и моделировании таких процессов [121]. С другой стороны, возникает вопрос о возможности оценки реакционной способности ОВ в почвах на основании реакционной способности веществ щелочных изюлятов. В почве часть функциональных групп ОВ “занята” образованием связей с минеральной матрицей, что хорошо отражено в модели [98]. Например, связывание фенольных кислот минералами происходит в первую очередь за счет карбоксильных групп, которые являются основными реакционными центрами в диапазоне рН 4–7, характерном для большинства почв [5, 6]. Следовательно, величины комплексообразующей способности по отношению к ионам металлов, полученные для растворов гумусовых кислот, завышены по сравнению с таковыми для связанного с минеральной матрицей состояния этих веществ.

В заключение следует сказать, что разработано множество альтернативных подходов к процедуре выделения ОВ из твердых объектов, позволяющих уменьшить гетерогенность и расширить круг доступных структурному анализу компонентов. В числе таких подходов использование экстрагентов на водной основе: буферных и комплексообразующих растворов [158], полярных и неполярных органических растворителей, предшествующих щелочной экстракции (“гумеомика” Пикколо [117]), и, наконец, системы растворителей, включая ДМСО, позволяющей выделить компоненты “гумина” [78, 80, 153, 154]. В результате последовательных экстракций выделяют спектр различающихся по гидрофильности фракций ОВ, в сумме составляющих большую долю от $C_{орг}$ почвы, чем классический щелочной изюлят, и более полно отражающих многообразие свойств различных компонентов ОВ почв. В русле снижения гетерогенности ОВ находятся и работы, в которых сочетаются методы денсиметрического фракционирования и экстракции [52]. Развитие в последнее время спектральных методов анализа (Pi-FIMS, nano-SIMS, твердофазной ^{13}C -ЯМР) является перспективным подходом к изучению природно-

го ОВ *in situ* [140], но не может полностью заменить экстракционные методы. Экстракция и исследования *in situ* должны быть взаимодополняющими.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В составе неживого ОВ гумус и гумифицированное ОВ четко отличаются морфологически, химически и функционально от детрита (слаборазложившихся органических остатков). По своему составу гумус представляет собой совокупность исходных биомолекул растительных и животных тканей, продуктов их деградации и трансформации, и продуктов внеклеточного синтеза. Все эти вещества составляют единый динамический ансамбль коллоидной природы, стабилизированный ковалентными, ионными, и межмолекулярными взаимодействиями. Поэтому следует признать условность принятого в гуминовой номенклатуре разделения этого ансамбля на вещества плохо определенной структуры (ГВ) и вещества известного строения (не-ГВ). Такое разделение вызывает противоречия и с операционным подходом к выделению ГВ. Возникает проблема индивидуальных соединений, входящих в состав операционных фракций, нет консенсуса, что считать ГВ – только полярные карбоксилированные вещества щелочных экстрактов (ГК и ФК) или же и гумин, содержащий значительную долю идентифицируемых неполярных соединений (липидов, кутина, и др). Трактовка ГВ как темноокрашенных веществ, образующихся в результате реакций биодеградации и свободнорадикальной конденсации и отличных по структуре от биополимеров растительных и микробных тканей, на практике создает проблемы с идентификацией этих веществ в сформировавшемся гумусе. Возможность протекания свободнорадикальных реакций конденсации и сополимеризации в почвах не вызывает сомнений, однако их количественный вклад в формирование состава природного ОВ требует дальнейшего изучения.

Традиционную щелочную экстракцию следует рассматривать как способ растворения полярных веществ гумуса, а осаждение фракции ГК кислотой – как способ концентрирования и грубой очистки ряда компонентов для их дальнейшего изучения. Это также общепринятый способ получения препаратов, имеющих большое прикладное значение. Термины ГК, ФК, гумин следует закрепить за операционными фракциями (препаратами), не придавая этим понятиям значения специфических и химически уникальных веществ. Соотношение $C_{ГК}/C_{орг}$ является простым и удобным показателем типов гумуса, отражающим биоклиматические условия его образования. Выяснение механизмов формирования, структурной организации, функций веществ, составляющих

гумифицированное ОВ природных объектов, требует дальнейших исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-14-01207 (разделы Концепция гуминовых веществ... и Вторичный синтез), госзадания № 121040800154-8 (раздел Проблемы терминологии), Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ имени М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды” (раздел Щелочная экстракция).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александрова Л.Н.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 288 с.
2. *Богдан В.И., Сергеева Я.Э., Луин В.В., Перминова И.В., Константинов А.И., Зинченко Г.Е., Богдан К.В.* Биоконверсия фенольных мономеров лигнина и лигнинсодержащих субстратов базидиальным грибом *Lentinus tigrinus* // Прикл. Биохим. Микробиол. 2018. 54(2). С. 186–194.
3. *Ваксман С.А.* Гумус. Происхождение, химический состав и значение его в природе. М.: Огиз-Сельхозгиз, 1937. 471 с.
4. *Дергачева М.И.* Система гумусовых веществ почв (пространственные и временные аспекты). М.; Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1989. 113 с.
5. *Заварзина А.Г., Ермолин М.С., Демин В.В., Федотов П.С.* Взаимодействие смеси фенольных кислот с модифицированным каолинитом в статических и динамических условиях // Почвоведение. 2018. № 8. С. 1004–1013. <https://doi.org/10.1134/S0032180X18080129>
6. *Заварзина А.Г., Ермолин М.С., Демин В.В., Федотов П.С.* Влияние уксусной кислоты и ацетат-ионов на сорбцию–десорбцию смеси фенольных кислот модифицированным каолинитом // Почвоведение. 2020. № 8. С. 948–958. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20080171>
7. *Заварзина А.Г., Кравченко Е.Г., Константинов А.И., Перминова И.В., Чуков С.Н., Демин В.В.* Сравнение свойств препаратов гуминовых кислот, выделенных из почв щелочной экстракцией в отсутствие и присутствии кислорода // Почвоведение. 2019. № 8. С. 910–922.
8. *Заварзина А.Г., Семенова Т.А., Белова О.В., Лисов А.В., Леонтьевский А.А., Иванова А.Е.* Продукция лакказы и деструкция гуминовых кислот почвенными микроскопическими грибами // Микробиология. 2018. Т. 87. № 3. С. 233–241.
9. *Загоскина Н.В., Николаева Т.Н., Лапшин П.В., Заварзин А.А., Заварзина А.Г.* Водорастворимые фенольные соединения у лишайников // Микробиология. 2013. Т. 82(3). С. 1–8.
10. *Запрометов М.Н.* Фенольные соединения: Распространение, метаболизм и функции в растениях. М.: Наука, 1993. 271 с.
11. *Звягинцев Д.Г., Мирчинк Т.Г.* О природе гуминовых кислот почв // Почвоведение. 1986. № 5. С. 68–75.
12. *Иванов А.Л., Козут Б.М., Семенов В.М., Тюрина Оберландер М., Ваксман Шанбахер Н.* Развитие учения о гумусе и почвенном органическом веществе: от Тюрина и Ваксмана до наших дней // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2017. Вып. 90. С. 3–38. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2017-90-3-38>
13. *Ковалева Н.О., Ковалев И.В.* Биотрансформация лигнина в дневных и погребенных почвах разных экосистем // Почвоведение. 2009. № 11. С. 84–96.
14. *Козут Б.М., Семенов В.М., Артемьева З.С., Данченко Н.Н.* Дегумусирование и почвенная секвестрация углерода // Агрохимия. 2021. № 5. С. 3–13.
15. *Кононова М.М.* Органическое вещество почвы. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 315 с.
16. *Кононова М.М.* Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 390 с.
17. *Красильников П.В.* Устойчивые соединения углерода в почвах: происхождение и функции // Почвоведение. 2015. № 9. С. 1131–1144.
18. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. 334 с.
19. *Лисов А.В., Заварзина А.Г., Белова О.В., Леонтьевский А.А.* Трансформация гуминовой кислоты грибом *segeta unicolor* в условиях роста на целлюлозе и глюкозе // Микробиология. 2020. № 3. С. 300–307.
20. *Орлов Д.С.* Гуминовые вещества в биосфере // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 2. С. 56–63.
21. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
22. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974. 334 с.
23. *Орлов Д.С.* Почвенные фульвокислоты: история их изучения, значение и реальность // Почвоведение. 1999. № 9. С. 1165–1171.
24. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. 401 с.
25. *Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И.* Органическое вещество почв Российской Федерации. М.: Наука, 1996. 258 с.
26. *Орлов Д.С., Гришина Л.А.* Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 273 с.
27. *Перминова И.В.* Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века // Химия и жизнь – XXI век (до 1997 г. Химия и жизнь). 2008. № 1. С. 50–55.
28. *Рабинович М.Л., Болотова А.В., Кондращенко В.И.* Теоретические основы биотехнологии древесных композитов. Кн. 1. Древесина и разрушающие ее грибы. М.: Наука, 2001. 264 с.
29. *Семенов В.М., Козут Б.М.* Почвенное органическое вещество. М.: ГЕОС, 2015. 233 с.
30. *Семенов В.М., Тулина А.С., Семенова Н.А., Иванникова Л.А.* Гумификационные и негумификацион-

- ные пути стабилизации органического вещества в почве (обзор) // Почвоведение. 2013. № 4. С. 393–407.
31. *Тюрин И.В.* Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии. Учение о почвенном гумусе. М.–Л.: Сельхозгиз, 1937. 287 с.
 32. *Тюрин И.В.* Органическое вещество почвы и его роль в плодородии. М.: Наука, 1965. 322 с.
 33. *Федотов Г.Н., Шоба С.А.* Влияние структурного перехода в гумусовой матрице почвенных гелей на некоторые свойства почв // Докл. РАН. 2014. Т. 457. № 1. С. 57–60.
 34. *Федотов Г.Н., Шоба С.А.* Структурный переход в гумусовой матрице почвенных гелей и электросопротивление почв // Почвоведение. 2015. № 11. С. 1346–1353.
 35. *Штаудингер Г.* Высокомолекулярные органические соединения. Каучук и целлюлоза. М., 1935. 548 с.
 36. *Aiken G.R.* Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances // Humic substances in soil, sediment, and water: Geochemistry and isolation / Eds. G.R. Aiken et al. N.Y.: John Wiley & Sons, 1985. P. 363–385.
 37. *Alexandrova L.N., Arshavskay T.Th., Dorfman F.M., Lyuzin M.F., Yurlova O.V.* Humus acids and their organo-mineral derivatives in soil // Int. Soil Sci. Congr. Trans. 1968. V. 3(9). P. 143–152.
 38. *Allison S.D.* Brown ground: a soil carbon analogue for the green world hypothesis? // The American Naturalist. 2006. V. 167(5). P. 619–27. <https://doi.org/10.1086/503443>
 39. *Amelung W., Brodowski S., Sandhage-Hofmann A., Bol R.* Combining biomarker with stable isotope analysis for assessing the transformation and turnover of soil organic matter // Adv. Agron. 2008. V. 100. P. 155–250. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)00606-8](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)00606-8)
 40. *Angst G., Mueller K.E., Nierop K.G.J., Simpson M.J.* Plant- or microbial-derived? A review on the molecular composition of stabilized soil organic matter // Soil Biol. Biochem. 2021. V. 156. 108189. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2021.108189>
 41. *Arantes V., Goodell B.* Current Understanding of Brown-Rot Fungal Biodegradation Mechanisms: A Review // Deterioration and Protection of Sustainable Biomaterials. Oxford University Press, 2014. ACS Symp. Ser. 1158. Peer Reviewed Book Chapter. P. 3–22. <https://doi.org/10.1021/bk-2014-1158.ch001>
 42. *Baigorry R., Fuentes M., Gonzfilez-Gaitano G., Garcia-Mina J.M.* Simultaneous presence of diverse molecular patterns in humic substances in solution // J. Phys. Chem B. 2007. V. 111. P. 10577–10582.
 43. *Baldock J.A., Broos K.* Soil organic matter // Handbook of soil sciences: Properties and processes.: Boca Raton: CRC Press/Taylor Francis Group, 2011. P. 11.11–11.52.
 44. *Batjes N.H.* Total carbon and nitrogen in the soils of the world // Eur. J. Soil Sci. 2014. V. 65. P. 4–21. https://doi.org/10.1111/ejss.12114_2
 45. *Baveye Ph.C., Wander M.* The (bio)chemistry of soil humus and humic substances: why is the “New view” still considered novel after more than 80 years? // Front. Environ. Sci. 2019. V. 7. P. 27. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00027>
 46. *Beckett R.P., Zavarzina A.G., Liers C.* Oxidoreductases and cellulases in lichens: Possible roles in lichen biology and soil organic matter turnover // Fungal Biol. 2013. V. 117. P. 431–438. <https://doi.org/10.1016/j.funbio.2013.04.007>
 47. *Bollag J.M., Liu S.Y., Minard R.D.* Enzymatic oligomerization of vanillic acid // Soil Biol. Biochem. 1982. V. 14. P. 157–163.
 48. *Brady N.C., Weil R.R.* The nature and properties of soils. New Jersey: Prentice Hall, Upper Saddle River, 2008.
 49. *Burdon J.* Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? // Soil Sci. 2001. V. 166. P. 752–769.
 50. *Burns R.G., DeForest J.I., Marxsen J., Sinsabaugh R.I., Stromberger M.E., Wallenstein M.D., Weintraub M.N., Zoppini A.* Soil enzymes in a changing environment: current knowledge and future directions // Soil Biol. Biochem. 2013. V. 58. P. 216–234.
 51. *Cao X., Schmidt-Rohr K.* Abundant nonprotonated aromatic and oxygen-bonded carbons make humic substances distinct from biopolymers // Environ. Sci. Technol. Lett. 2018. V. 5. P. 476–480. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00107>
 52. *Cao X., Olk D.C., Chappell M., Cambardella C.A., Miller L.F., Mao J.* Solid-state NMR analysis of soil organic matter fractions from integrated physical-chemical extraction // Soil Sci. Soc. Am. J. 2011. V. 75. P. 1374–1384. <https://doi.org/10.2136/sssaj2010.0382>
 53. *Chefetz B., Hatcher P.G., Hadar Y., Chen Y.* Chemical and Biological Characterization of Organic Matter during Composting of Municipal Solid Waste // J. Environ. Qual. 1996. V. 25(4). P. 776–785. <https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500040018x>
 54. *Chiorcea-Paquim A.-M., Enache T.A., De Souza Gil E., Oliveira-Brett A.M.* Natural phenolic antioxidants electrochemistry: Towards a new food science methodology // Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 2020. V. 19. P. 1680–1726. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12566>
 55. *De Nobili M., Bravo C., Chen Y.* The spontaneous secondary synthesis of soil organic matter components: A critical examination of the soil continuum model theory // Appl. Soil Ecol. 2020. V. 154. P. 103655. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2020.103655>
 56. *DiDonato N., Chen H.M., Waggoner D., Hatcher P.G.* Potential origin and formation for molecular components of humic acids in soils // Geochim. Cosmochim. Acta. 2016. V. 178. P. 210–222. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.01.013>
 57. *Doerr S.H., Santín C., Merino A., Belcher C.M., Baxter G.* Fire as a removal mechanism of pyrogenic carbon from the environment: effects of fire and pyrogenic carbon characteristics // Front. Earth Sci. 2018. V. 6. 127. <https://doi.org/10.3389/feart.2018.00127>
 58. *Dou S., Shan J., Song X., Cao R., Wu M., Li Ch., Guan S.* Are humic substances soil microbial residues or unique synthesized compounds? A perspective on their distinctiveness // Pedosphere. 2020. V. 30(2). P. 159–167. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(20\)60001-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(20)60001-7)
 59. *Drosos M., Jerzykiewicz M., Louloudi M., Deligiannakis Y.* Progress towards synthetic modelling of humic

- acid: Peering into the physicochemical polymerization mechanism // *Colloids Surf., A*. 2011. V. 389. P. 254–265.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.08.016>
60. *Ertel J.R., Hedges J.I.* The lignin component of humic substances: Distribution among soil and sedimentary humic, fulvic, and base-insoluble fractions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1984. V. 48(10). P. 2065–2074.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90387-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90387-9)
 61. *Esfahani M.R., Stretz H.A., Wells M.J.M.* Abiotic reversible self-assembly of fulvic and humic acid aggregates in low electrolytic conductivity solutions by dynamic light scattering and zeta potential investigation // *Sci. Total Environ.* 2015. V. 537. P. 81–92.
 62. *Flaig W., Beutelspacher H., Rietz E.* Chemical composition and physical properties of humic substances // *Soil Components*. V. 1. N.Y.: Springer-Verlag, 1975. P. 1–211.
 63. *Fujitake N., Asakawa D., Yanagi Y.* Characterization of soil humic acids by ¹³C NMR spectroscopy and high performance size exclusion chromatography (HPSEC). *Bunseki Kagaku*, 2012. V. 61. P. 287–298. (Japanese with English summary)
 64. *Gerke J.* Concepts and misconceptions of humic substances as the stable part of soil organic matter: A review // *Agronomy*. 2018. V. 8(5). P. 76.
<https://doi.org/10.3390/agronomy8050076>
 65. *Gessler N.N., Egorova A.S., Belozerskaya T.A.* Melanin Pigments of Fungi under Extreme Environmental Conditions (Review) // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2014. V. 50(2). P. 105–113.
 66. *Giannakopoulos E., Drosos M., Deligiannakis Y.* A humic-acid-like polycondensate produced with no use of catalyst // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 336. P. 59–66.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.037>
 67. *Gilli G., Gilli P.* The nature of the hydrogen bond: Outline of a comprehensive hydrogen bond theory. Oxford: Oxford Univ. Press, 2013.
 68. *Glaser B., Haumeier L., Guggenberger G., Zech W.* The Terra preta phenomenon: A model for sustainable agriculture in the humid tropics // *Naturwissenschaften*. 2001. V. 88. P. 37–41.
 69. *Gomez-Toribio V., Garcia-Martin A.B., Martinez M.J., Martinez A.T., Guillen F.* Enhancing the production of hydroxyl radicals by *Pleurotus eryngii* via quinone redox cycling for pollutant removal // *Appl. Environ. Microbiol.* 2009. V. 75. P. 3954–3962.
 70. *Grinhut T., Hadar Y., Chen Y.* Degradation and transformation of humic substances by saprotrophic fungi: processes and mechanisms // *Fungal Biol. Rev.* 2007. V. 21(4). P. 179–189.
<https://doi.org/10.1016/j.fbr.2007.09.003>
 71. *Grinhut T., Salame T.M., Chen Y., Hadar Y.* Involvement of ligninolytic enzymes and Fenton-like reaction in humic acid degradation by *Trametes* sp. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2011. V. 91. P. 1131–1140.
<https://doi.org/10.1007/s00253-011-3300-9>
 72. *Guggenberger G., Zech W.* Dissolved organic carbon in forest floor leachates: simple degradation products or humic substances? // *Sci. Total Environ.* 1994. V. 152. P. 37–47.
[https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90549-5](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90549-5)
 73. *Gustafsson J.P.* Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm humic model // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 244. P. 102–112.
<https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7871>
 74. *Haider K., Frederick L.R., Flaig W.* Reactions between amino acid compounds and phenols during oxidation // *Plant Soil*. 1965. V. 22. P. 49–64.
 75. *Harvey G.R., Boran D.A., Chesal L.A., Tokar J.M.* The structure of marine fulvic and humic acids // *Marine Chem.* 1983. V. 12. P. 119–132.
 76. *Harvey G.R., Boran D.A., Piotrowicz S.R., Weisel C.P.* Synthesis of marine humic substances from unsaturated lipids // *Nature*. 1984. V. 309. P. 244–246.
 77. *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.
 78. *Hayes M.H.B.* Solvent systems for the isolation of organic components from soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2006. V. 70. P. 986–994.
 79. *Hayes M.H.B., Clapp C.E.* Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences // *Soil Sci.* 2001. V. 166. P. 723–737.
 80. *Hayes M.H.B., Mylotte R., Swift R.S.* Humin: its composition and importance in soil organic matter // *Adv. Agron.* 2017. V. 143. P. 47–138.
<https://doi.org/10.1016/bs.agron.2017.01.001>
 81. *Hayes M.H.B., Swift R.S.* An appreciation of the contribution of Frank Stevenson to the advancement of studies of soil organic matter and humic substances // *J. Soils Sedim.* 2018. V. 18(4). P. 1212–1231.
<https://doi.org/10.1007/s11368-016-1636-6>
 82. *Hayes M.H.B., Swift R.S.* The chemistry of soil organic colloids // *The Chemistry of Soil Constituents*. Chichester: Wiley, 1978. P. 179–320.
 83. *Hayes M.H.B., Swift R.S.* Vindication of humic substances as a key component of organic matter in soil and water // *Adv. Agronomy*. 2020. V. 163. Ch. 1.
<https://doi.org/10.1016/bs.agron.2020.05.001>
 84. *Hayes M.H.B., Swift R.S., Byrne C.M., Song G., Simpson A.J.* Humin: The simplest of the humic substances? // *Advances in natural organic matter and humic substances research. Proceedings Book of the Communications presented to the 15th Meeting of the IHSS. Tenerife – Canary Islands. June 27–July 2, 2010. V. 1. P. 64–68.*
 85. *Hedges J.I., Eglinton G., Hatcher P.G., Kirchman D.L., Arnosti C., Derenne S., Evershed R.P. et al.* The molecularly-uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments // *Org. Geochem.* 2000. V. 31. P. 945–958.
 86. *Hedges J.I., Mann D.C.* The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1979. V. 43. P. 1803–1807.
 87. *Hofrichter M.* Review: Lignin conversion by manganese peroxidase (MnP) // *Enzyme Microb. Technol.* 2002. V. 30. P. 454–466.
[https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(01\)00528-2](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(01)00528-2)
 88. *Huang P.M., Hardie A.G.* Formation Mechanisms of Humic Substances in the Environment // *Biophysico-Chemical Processes Involving Natural Nonliving Organic Matter in Environmental Systems. Ch. 2*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. P. 84–98.
<https://doi.org/10.1002/9780470494950.ch2>
 89. *Ikeya K., Sleighter R.L., Hatcher P.G., Watanabe A.* Characterization of the chemical composition of soil

- humic acids using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2015. V. 153. P. 169–182.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.01.002>
90. International Humic Substances Society (IHSS). 2007. What are humic substances? Available online at <http://humic-substances.org/what-arehumic-substances-2/>
 91. *Jenkinson D.S.* The fate of plant and animal residues in soil // *The chemistry of soil processes*. Wiley, Chichester, 1981. P. 505–561.
 92. *Kelleher B.P., Simpson A.J.* Humic substances in soils: are they really chemically distinct? // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 4605–4611.
 93. *Khan K.S., Mack R., Castillo X., Rainer M.K., Joergensen G.* Microbial biomass, fungal and bacterial residues, and their relationships to the soil organic matter C/N/P/S ratios // *Geoderma*. 2016. V. 271. P. 115–123.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.02.019>
 94. *Kim S., Kramer R.W., Hatcher P.G.* Graphical method for analysis of ultrahigh-resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the van Krevelen diagram // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. № 20. P. 5336–5344.
 95. *Kirk T.K.* Degradation and conversion of lignocelluloses // *The filamentous fungi*. V. 4. Fungal technology. London: Edward Arnold, 1983. P. 266–295.
 96. *Kleber M., Johnson M.G.* Advances in understanding the molecular structure of soil organic matter: Implications for interactions in the environment // *Adv. Agron.* 2010. V. 106. P. 77–142.
[https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(10\)06003-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(10)06003-7)
 97. *Kleber M., Lehmann J.* Humic substances extracted by alkali are invalid proxies for the dynamics and functions of organic matter in terrestrial and aquatic ecosystems // *J. Environ. Qual.* 2019. V. 48. P. 207–216.
<https://doi.org/10.2134/jeq2019.01.0036>
 98. *Kleber M., Sollins S., Sutton R.A.* A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into multilayered structures on mineral surfaces // *Biogeochem.* 2007. V. 85. P. 9–24.
 99. *Klucakova M., Veznikova K.* Micro-organization of humic acids in aqueous solutions // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1144. P. 33–40.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.012>
 100. *Knicker H.* Solid state CPMAS 13C and 15N NMR spectroscopy in organic geochemistry and how spin dynamics can either aggravate or improve spectra interpretation // *Org. Geochem.* 2011. V. 42. P. 867–890.
 101. *Knicker H., Rosario-Ortiz F.L., Zaccone C.* Preface—special issue in memory of Frank J. Stevenson // *J. Soils Sedim.* 2018. V. 18. P. 1209–1211.
<https://doi.org/10.1007/s11368-018-1955-x>
 102. *Kögel-Knabner I.* The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter: Fourteen years ago // *Soil Biol. Biochem.* 2017. V. 105. P. A3–A8.
 103. *Kögel-Knabner I., Amelung W.* Soil organic matter in major pedogenic soil groups // *Geoderma*. 2021. V. 384. P. 114785.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114785>
 104. *Kögel-Knabner I., Guggenberger G., Kleber M., Kandeler E., Kalbitz K., Scheu S., Eusterhues K., Leinweber P.* Organo-mineral associations in temperate soils: Integrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2008. V. 171. P. 61–82.
 105. *Kopittke P.M., Dalal R.C., Hoeschen C., Lia C., Menzies N.W., Mueller C.W.* Soil organic matter is stabilized by organo-mineral associations through two key processes: The role of the carbon to nitrogen ratio // *Geoderma*. 2020. V. 357. P. 113974.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113974>
 106. *Kulikova N., Perminova I.* Binding of atrazine to humic substances from soil, peat, and coal related to their structure // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 3720–3724.
<https://doi.org/10.1021/es015778e>
 107. *Lehmann J., Solomon D., Kinyang J., Dathe L., Wirick S., Jacobsen C.* Spatial complexity of soil organic matter forms at nanometre scales // *Nat. Geosci.* 2008. V. 1. P. 238–242.
<https://doi.org/10.1038/ngeo155>
 108. *Lehmann J., Kleber M.* The contentious nature of soil organic matter // *Nature*. 2015. V. 528. P. 60–68.
 109. *Lisov A.V., Trubitsina L.I., Lisova Z.A., Trubitsin I.V., Zavarzina A.G., Leontievsky A.A.* Transformation of humic acids by two-domain laccase from streptomyces anulatus // *Process Biochem.* 2018. V. 76. P. 128–135.
 110. *MacCarthy P.* The Principles of Humic Substances // *Soil Sci.* 2001. V. 166(11). P. 738–751.
<https://doi.org/10.1097/00010694-200111000-00003>
 111. *Mahieu N., Randall E.W., Powlson D.S.* Statistical Analysis of Published Carbon-13 CPMAS NMR Spectra of Soil Organic Matter // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1999. V. 63(2). P. 307–319.
<https://doi.org/10.2136/sssaj1999.03615995006300020008x>
 112. *Mao J.-D., Cao X., Oik D.C., Chu W., Schmidt-Rohr K.* Advanced solid-state NMR spectroscopy of natural organic matter // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 2017. V. 100. P. 17–51.
 113. *Mao J.-D., Hu W.-G., Schmidt-Rohr K., Davies G., Ghabbour E.A., Xing B.* Quantitative Characterization of Humic Substances by Solid-State Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2000. V. 64. P. 873–884.
<https://doi.org/10.2136/sssaj2000.643873x>
 114. *Merino C., Matus F., Kuzyakov Ya., Dyckmanse J., Stock S., Dippold M.A.* Contribution of the Fenton reaction and ligninolytic enzymes to soil organic matter mineralisation under anoxic conditions // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 760. P. 143397.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143397>
 115. *Monreal C., Schnitzer M.* The chemistry and biochemistry of organic components in the soil solutions of wheat rhizospheres // *Adv. Agron.* 2013. V. 121. P. 179–251.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407685-3.00004-9>
 116. *Naidja A., Huang P.M., Dec J., Bollag J.M.* Comparison of the reaction products from the transformation of catechol catalyzed by birnessite or tyrosinase // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1998. V. 62. P. 188–195.
 117. *Nebbioso A., Piccolo A.* Advances in humeomics: Enhanced structural identification of humic molecules after size fractionation of a soil humic acid // *Anal. Chim. Acta*. 2012a. V. 720. P. 77–90.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.01.027>

118. *Nebbioso A., Piccolo A.* Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review // *Anal. Bioanal. Chem.* 2012b. V. 405. P. 109–124. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6363-2>
119. *Nelson P.N., Baldock J.A.* Estimating the molecular composition of a diverse range of natural organic materials from solid-state ^{13}C NMR and elemental analyses // *Biogeochemistry.* 2005. V. 72. P. 1–34.
120. *Nosanchuk J.D., Stark R.E., Casadevall A.* Fungal melanin: what do we know about structure? // *Front. Microbiol.* 2015. V. 6. P. 1463.
121. *Olk D.C., Bloom P.R., Perdue E.M., McKnight D.M., Chen Y., Fahrenhorst A., Senesi N. et al.* Environmental and agricultural relevance of humic fractions extracted by alkali from soils and natural waters // *J. Environ. Qual.* 2019. V. 48. P. 217–232. <https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0041>
122. *Orlov D.S., Ammosova Y.M., Glebova G.I.* Molecular parameters of humic acids // *Geoderma.* 1975. V. 13. P. 211–229. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(75\)90019-1](https://doi.org/10.1016/0016-7061(75)90019-1)
123. *Ortner A., Huber D., Haske-Cornelius O., Weber H.K., Hofer K., Bauer W., Nyanhongo G.S., Guebitz G.M.* Laccase mediated oxidation of industrial lignins: is oxygen limiting? // *Process Biochem.* 2015. V. 50. P. 1277–1283.
124. *Osono T.* Ecology of ligninolytic fungi associated with leaf litter decomposition // *Ecol. Res.* 2007. V. 22. P. 955–974. <https://doi.org/10.1007/s11284-007-0390-z>
125. *Perdue E.M., Ritchie J.D.* Dissolved organic matter in freshwaters // *Treatise Geochem.* 2014. V. 7. P. 237–272. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00509-X>
126. *Perminova I.V.* Size-exclusion chromatography of humic substances: complexities of data interpretation attributable to non-size exclusion effects // *Soil Sci.* 1999. V. 164(11). P. 834–840.
127. *Perminova I.V., Frimmel F.H., Kudryavtsev A.V., Kulikova N.A., Abbt-Braun G., Hesse S. et al.* Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 2477–2485.
128. *Peuravuori J., Koivikko R., Pihlaja K.* Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy // *Water Res.* 2002. V. 36(18). P. 4552–4562. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00172-0)
129. *Piccolo A.* Humus and Soil Conservation // *Humic substances in terrestrial ecosystems.* Elsevier, 1996. P. 225–264.
130. *Piccolo A.* The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil sciences // *Adv. Agron.* 2002. V. 75. P. 57–134.
131. *Piccolo A., Nardi S., Concheri G.* Macromolecular changes of humic substances induced by interaction with organic acid // *Eur. J. Soil Sci.* 1996. V. 47(3). P. 319–328. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1996.tb01405.x>
132. *Piccolo A., Nardi S., Concheri G.* Micelle-like conformation of humic substances as revealed by size exclusion chromatography // *Chemosphere.* 1996. V. 33. № 4. P. 595–602.
133. *Piccolo A., Spaccini R., Nieder R., Richter J.* Sequestration of a biologically labile organic carbon in soils by humified organic matter // *Clim. Change.* 2004. V. 67. № 2. P. 329–343.
134. *Preston C.M.* Carbon-13 solid-state NMR of soil organic matter – Using the technique effectively // *Can. J. Soil Sci.* 2001. V. 81(3). P. 255–270.
135. *Preston C.M., Nault J.R., Trofymow J.A.* Chemical changes during 6 years of decomposition of 11 litters in some Canadian forest sites. P. 2. ^{13}C Abundance, solid-state ^{13}C NMR spectroscopy and the meaning of “lignin” // *Ecosystems.* 2009. V. 12. P. 1078–1102.
136. *Rice J.A.* Humin // *Soil Sci.* 2001. V. 166(1). P. 848–857.
137. *Rodionov A., Pätzold S., Welp G., Pallares R.C., Dame-row L., Amelung W.* Sensing of soil organic carbon using visible and near-infrared spectroscopy at variable moisture and surface roughness // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2014. V. 78(3). P. 949–957. <https://doi.org/10.2136/sssaj2013.07.0264>
138. *Ruiz-Dueñas F.J., Martínez Á.T.* Microbial degradation of lignin: how a bulky recalcitrant polymer is efficiently recycled in nature and how we can take advantage of this // *Microb. Biotechnol.* 2009. V. 2(2). P. 164–177.
139. *Saito B., Seckler M.M.* Alkaline extraction of humic substances from peat applied to organic-mineral fertilizer production // *Braz. J. Chem. Engineer.* 2014. V. 31(3). P. 675–682. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20140313s00002512>
140. *Schaeffer A., Nannipieri P., Kästner M., Schmidt B., Botterweck J.* From humic substances to soil organic matter—microbial contributions. In honor of Konrad Haider and James P. Martin for their outstanding research contribution to soil science // *J. Soils Sediments.* 2015. V. 15. P. 1865–1881. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1177-4>
141. *Schmidt M.W.I., Skjemstad J.O., Gehrt E., Kögel-Knabner I.* Charred organic carbon in German chernozemic soils // *Eur. J. Soil Sci.* 1999. V. 50(2). P. 351–365. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.1999.00236.x>
142. *Schmidt M.W.I., Torn M.S., Abiven S., Dittmar T., Guggenberger G., Janssens I.A., Kleber M. et al.* Persistence of soil organic matter as an ecosystem property // *Nature.* 2011. V. 478. P. 49–56. <https://doi.org/10.1038/nature10386>
143. *Schnitzer M., Monreal C.M.* Quo vadis Soil Organic Matter Research?: A Biological Link to the Chemistry of Humification // *Adv. Agron.* 2011. V. 113. P. 139–213.
144. *Schnitzer M., Khan S.U.* Humic Substances in the Environment. N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 1972. 327 p.
145. *Shleev S., Shumakovich G., Mazhugo Yu., Yaropolov A., Ruzgas T., Gorton L.* Interaction of fungal laccases and laccase-mediator systems with lignin // *Enzyme Microb. Technol.* 2006. V. 39. P. 841–847. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2006.01.010>
146. *Simpson A.J.* Determining the molecular weight, aggregation, structures and interactions of natural organic matter using diffusion ordered spectroscopy // *Magn. Reson. Chem.* 2002. V. 40. S72–S82.
147. *Simpson A.J., Kingery W.L., Hayes M.H.B., Spraul M., Humpfer E., Dvorsak P., Kerssebaum R., Godejohann M.,*

- Hofmann M.* Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment // *Naturwissenschaften*. 2002. V. 89. P. 84–88.
148. *Simpson A.J., Kingery W.L., Spraul M., Humpfer E., Dvortsak P., Kerssebaum R.* Separation of structural components in soil organic matter by diffusion ordered spectroscopy // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 4421–4425.
<https://doi.org/10.1021/es0106218>
149. *Simpson A.J., Simpson M.J., Smith E., Kelleher B.P.* Microbially derived inputs to soil organic matter: Are current estimates too low? // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. P. 8070–8076.
150. *Sinsabaugh R.L.* Phenol oxidase, peroxidase and organic matter dynamics of soil // *Soil Biol. Biochem.* 2010. V. 42. P. 391–404.
151. *Sleighter R.L., Hatcher P.G.* Fourier transform mass spectrometry for the molecular level characterization of natural organic matter: Instrument capabilities, applications, and limitations. INTECH, 2011.
<https://doi.org/10.5772/15959>
152. *Smernik R.J., Oades J.M.* The use of spin counting for determining quantitation in solid state ¹³C NMR spectra of natural organic matter 2. HF-treated soil fractions // *Geoderma*. 2000. V. 96(3). P. 159–171.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(00\)00007-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(00)00007-0)
153. *Song G., Hayes M.H.B., Novotny E.H., Simpson A.J.* Isolation and fractionation of soil humin using alkaline urea and dimethylsulphoxide plus sulphuric acid // *Naturwissenschaften*. 2011. V. 98. P. 7–13.
<https://doi.org/10.1007/s00114-010-0733-4>
154. *Song G., Novotny E.H., Simpson A.J., Clapp C.E., Hayes M.H.B.* Sequential exhaustive extraction of a Mollisol soil, and characterizations of the humic components, including humin, by solid and solution state NMR // *Eur. J. Soil. Sci.* 2008. V. 59. P. 505–516.
155. *Sposito G.* The Chemistry of Soils. Oxford: Oxford University Press, 2008. 344 p.
156. *Steffen K.T., Hatakka A., Hofrichter M.* Degradation of humic acids by the litter-decomposing basidiomycete *Collybia dryophila* // *Appl. Environ. Microbiol.* 2002. V. 68. P. 3442–3448.
157. *Stevenson F.J.* Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. Wiley: 1982. 443 p.
158. *Stevenson F.J.* Humus Chemistry, Genesis, composition, reactions. N.Y.: John Wiley & Sons, 1994. 512 p.
159. *Sutton R., Sposito G.* Molecular structure in humic substances: The new view // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 9009–9015.
<https://doi.org/10.1021/es050778q>
160. *Swift R.* Organic matter characterization // *Methods of soil analysis*. P. 3. Chemical methods. SSSA, Madison, WI. 1996. P. 1011–1069.
<https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c35>
161. *Swift R.S.* Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances: Some basic considerations // *Humic Substances II: In Search of Structure*. Chichester: Wiley, 1989. P. 449–466.
162. *Thevenot M., Dignac M.-F., Rumpel C.* Fate of lignins in soils: A review // *Soil Biol. Biochem.* 2010. V. 42. P. 1200–1211.
163. *Thurman E.M., Malcolm R.L.* Preparative isolation of aquatic humic substances // *Environ. Sci. Technol.* 1981. V. 15. P. 463–466.
<https://doi.org/10.1021/es00086a012>
164. *Thurston C.F.* The structure and function of fungal laccases // *Microbiology*. 1994. V. 140. P. 19–26.
165. *Tiberg C., Sjostedt C., Gustafsson J.P.* Metal sorption to Spodosol Bs horizons: Organic matter complexes predominate // *Chemosphere*. 2018. V. 196. P. 556–565.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.004>
166. *Trubitsina L.I., Lisov A.V., Belova O.V., Trubitsin I.V., Demin V.V., Konstantinov A.I., Zavarzina A.G., Leontievsky A.A.* Transformation of low molecular compounds and soil humic acid by two domain laccases of *Streptomyces puniceus* in the presence of ferulic and caffeic acids // *PLoS ONE*. 2020. V. 15(9). P. 1–17.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0239005>
167. *Vasilyeva N.A., Abiven S., Milanovskiy E.Y., Hilf M., Rzhkov O.V., Schmidt M.W.I.* Pyrogenic carbon quantity and quality unchanged after 55 years of organic matter depletion in a Chernozem // *Soil Biol. Biochem.* 2011. V. 43. P. 1985–1988.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.05.015>
168. *Vermerris W., Nicholson R.* Biosynthesis of Phenolic Compounds // *Phenolic Compound Biochemistry*. Springer, Dordrecht. 2008.
https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5164-7_3
169. *von Lützow M., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Flessa H., Guggenberger G., Matzner E., Marschner B.* Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions – a review // *Eur. J. Soil Sci.* 2006. V. 57. P. 426–445.
170. *von Lützow, M., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Flessa H., Guggenberger G., Matzner E., Marschner B.* Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions – a review // *Eur. J. Soil Sci.* 2006. V. 57. P. 426–445.
171. *Waggoner D.C., Chen H., Willoughby A.S., Hatcher P.G.* Formation of black carbon-like and alicyclic aliphatic compounds by hydroxyl radical initiated degradation of lignin // *Org. Geochem.* 2015. V. 82 P. 69–76.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.02.007>
172. *Wang K., Xing B.* Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals // *J. Environ. Qual.* 2005. V. 34. P. 342–349.
<https://doi.org/10.2134/jeq2005.0342>
173. *Wells M.J.M.* Conductivity-dependent flow field-flow fractionation of fulvic and humic acid aggregates // *Chromatography*. 2015. V. 2. P. 580–593.
<https://doi.org/10.3390/chromatography2030580>
174. *Wells M.J.M.* Supramolecular answers to the organic matter controversy // *J. Environ. Qual.* 2019. V. 48. P. 1644–1651.
<https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0089>
175. *Wells M.J.M., Stretz H.A.* Supramolecular architectures of natural organic matter // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 537. P. 81–92.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.406>
176. *Wershaw R.L.* Model for humus in soils and sediments // *Environ. Sci. Technol.* 1993. V. 27. P. 814–816.
<https://doi.org/10.1021/es00042a603>
177. *Wershaw R.L.* The study of humic substances: In search of a paradigm // *Humic substances: Versatile components of plants, soil, and water*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1016/B978-1-85573-807-2.50005-9>
178. *Wong D.W.S.* Structure and action mechanism of ligninolytic enzymes // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2009. V. 157(2). P. 174–209.

179. *Yavmetdinov I.S., Stepanova E.V., Gavrilova V.P., Lokshin B.V., Perminova I.V., Koroleva O.V.* Isolation and characterization of humin-like substances produced by wood-degrading white-rot fungi // *Appl. Biochem. Microbiol. Moscow*. 2003. V. 39. P. 257–264.
180. *Zanella A., Ponge J.-F., Matteodo M.* Terrestrial humus systems and forms – Field practice and sampling problems // *Appl. Soil Ecol.* 2018. V. 122. P. 92–102.
181. *Zavarzina A.* Heterophase synthesis of humic acids in soils by immobilized phenol oxidases // *Soil Enzymology*. V. 22 of *Soil Biology*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. P. 207–228.
182. *Zavarzina A., Demin V., Lisov A., Ermolin M., Pogozhev E., Fedotov P.* Increased sequestration of aromatic carbon on the mineral phase in the presence of a biocatalyst: the study under batch and dynamic conditions. EUROSOIL, 2021 CONT-2401 (<https://b-com.mci-group.com/Abstract/Statistics/AbstractStatistics-ViewPage.aspx?AbstractID=486255>).
183. *Zavarzina A., Lisov A., Leontievsky A., Zavarzin A.* Fungal oxidoreductases and humification in forest soils // *Soil Enzymology*. V. 22 of *Soil Biology*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. P. 187–205.
184. *Zavarzina A.G.* A mineral support and biotic catalyst are essential in the formation of highly polymeric soil humic substances // *Eurasian Soil Sci.* 2006. V. 39. P. S48–S53.
185. *Zavarzina A.G., Lisov A.V., Leontievsky A.A.* The role of ligninolytic enzymes laccase and a versatile peroxidase of the white-rot fungus *Lentinus tigrinus* in biotransformation of soil humic matter: comparative in vivo study // *J. Geophys. Res.: Biogeosciences*. 2018. V. 123. P. 1–16.
186. *Zavarzina A.G., Zavarzin G.A.* Humic substances in the early biosphere // *Paleontol. J.* 2013. V. 47(9). P. 984–988.
187. *Zavgorodnyaya Yu.A., Demin V.V., Kurakov A.V.* Biochemical degradation of soil humic acids and fungal melanins // *Org. Geochem.* 2002. V. 33. P. 347–355. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00165-6](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00165-6)
188. *Zech W., Guggenberger G., Haumaier L., Pohhacker R., Schafer D., Amelung W., Miltner A., Kaiser K., Ziegler F.* Organic matter dynamics in forest soils of temperate and tropical ecosystems // *Humic substances in terrestrial ecosystems*. Amsterdam: Elsevier, 1996. P. 101–170.
189. *Zech W., Senesi N., Guggenberger G., Kaiser K., Lehmann J., Miano T.M., Miltner A., Schroth G.* Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics // *Geoderma*. 1997. V. 79. P. 117–161. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00040-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00040-2)

Humic Substances – Hypotheses and Reality (Review)

A. G. Zavarzina^{1, 2, *}, N. N. Danchenko³, V. V. Demin¹, Z. S. Artemyeva³, and B. M. Kogut³

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

² *Borisyak Paleontological Institute, Moscow, 117647 Russia*

³ *Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia*

*e-mail: zavarzina@mail.ru

Humic substances (HS) are heterogeneous system of polydisperse dark-colored compounds ubiquitous in soils, peat, natural waters and bottom sediments. According to hypotheses, HS are formed as a result of degradation and transformation of biomolecules comprising organic residues and by free radical condensation reactions (a process called humification). Traditionally HS were referred to a special category of natural compounds that have no analogues in living organisms and are resistant to biodegradation. HS are isolated from natural objects with alkalis and are divided on the basis of solubility characteristics into humic acids (HA, alkali-soluble compounds, precipitated at pH < 2), fulvic acids (FA, compounds soluble at all pH values) and humin (insoluble residue). The review provides a critical analysis of humic terminology, nomenclature, method of extraction of HS from natural objects, as well as hypotheses describing their formation. The ambiguity of the concept of HS (specific compounds and the sum of operational fractions), as well as the conventionality of dividing organic matter (OM) into dark-colored compounds of poorly determined structure (HS) and identifiable molecules (non-HS) are shown. The definition of HS as specific products of secondary synthesis requires revision. The possibility of free radical extracellular reactions in soils is high, but the quantitative contribution of the products of these reactions to natural OM has not yet been established. Traditional alkaline extraction should be considered as a method for the extraction of hydrophilic polar substances, acid precipitation as their concentration for further study. The historical names of humic fractions (HA, FA, humin) should be retained as traditional terms of preparations obtained in a certain way, without attaching the significance of specific substances to these fractions. The $C_{\text{org}}/C_{\text{FA}}$ (or $C_{\text{HA}}/C_{\text{org}}$) ratios are simple and effective indicators of humus types, reflecting the bioclimatic conditions of its formation.

Keywords: natural organic matter, inanimate organic matter, soil organic matter, substances of alkaline extracts, humus formation, humus, humification, humic acids, fulvic acids, humin

УДК 631.41

ХАРАКТЕРИСТИКА МЕЛКОЗЕМА И ОРТШТЕЙНОВ АГРОГЕННЫХ ПОЧВ ЮЖНОЙ ЧАСТИ ПРИМОРСКОГО КРАЯ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, КАТАЛАЗНАЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

© 2021 г. Л. Н. Пуртова^а, Я. О. Тимофеева^{а, *}^аФедеральный научный центр биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, пр-т 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: timofeeva@biosoil.ru

Поступила в редакцию 26.03.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 31.05.2021 г.

На основе комплексного изучения двух типов почв, широко используемых в системе земледелия региона, с активным проявлением процесса ортштейнообразования установлены различия физико-химических, оптических свойств и параметров биологической активности. Уровень обогащенности каталазой исследованных почв был низким. Почвы с большим содержанием $S_{\text{общ}}$ характеризовались низкими значениями параметров интегрального отражения. Выявлены различия в оптических показателях исследуемых почв и ортштейнов в системе $CIE-L^*a^*b^*$. В ортштейнах отмечено усиление взаимосвязи между оптическими параметрами, а также уменьшение значения L^* и увеличение b^* по сравнению с почвенной массой. Ортштейны двух типов почв характеризовались высоким уровнем проявления каталитической активности. Между значениями каталитической активности и интегрального отражения установлена тесная отрицательная корреляционная связь. На основе полученных результатов показана потенциальная роль ортштейнов в накоплении углерода в почвах. Спецификой ортштейнов агротемногумусовых глеевых почв являлась активизация каталазной и каталитической активности и формирование многочисленных зон аккумуляции углерода внутри ортштейнов. Обогащенные углеродом зоны представляли собой активные центры окисления элементов с переменной валентностью, что способствовало формированию ортштейнов более крупных размеров.

Ключевые слова: агротемногумусовые подбелы глееватые, Albic Stagnosols (Aric), агротемногумусовые глеевые почвы, Eutric Gleysol (Aric), железо-марганцевые конкреции, гумус

DOI: 10.31857/S0032180X21120091

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря ферментам почва играет важную общепланетарную роль каталитической матрицы биосферы [38]. Каталаза – фермент, относящийся к классу оксидоредуктаз, который широко используется в качестве диагностического показателя экологического состояния почв [9, 13, 26]. Этот класс ферментов катализирует окислительно-восстановительные реакции и выполняет ведущую роль в биохимических процессах. Окислительно-восстановительные реакции являются основным звеном в процессе синтеза гумусовых веществ в почве и важным показателем их биологической активности [18].

Вопросам изучения каталазной активности почв посвящен обширный ряд публикаций [1, 4, 5, 7–10, 17, 25, 31]. Отличительной особенностью каталазы является высокая активность в широ-

ком диапазоне кислотности почвенной среды (рН_{Н₂О} 4–10) [39].

Исследования каталазной активности почв юга Приморья выявили средний и низкий уровень обогащения поверхностных горизонтов почв каталазой. С продвижением к нижней части профиля активность каталазы уменьшается [3, 26, 28].

Почва на 80–99% состоит из минеральных веществ и наряду с каталазной активностью после длительной термической обработки неоднократно отмечалась высокая каталитическая активность почв. В верхних горизонтах почв основную роль в каталитической активности выполняют ферменты, тогда как в нижних горизонтах преобладает неферментативная каталитическая активность [6, 7]. В каталитической активности почв в реакции разложения перекиси важная роль принадлежит Fe–Mn соединениям. Почвенные мик-

робарьеры с локальным увеличением содержания Fe и Mn представлены Fe–Mn конкрециями. Распространенной разновидностью Fe–Mn конкреций являются почвенные ортштейны. Сочетание условий, необходимых для формирования ортштейнов (контрастная смена окислительно-восстановительных периодов, Fe-содержащий минеральный субстрат, низкая водопроницаемость почв и пород), определяет их обилие в почвах юга Приморского края, где содержание ортштейнов достигает 180 г/кг почвы [41]. Ортштейны состоят преимущественно из (гидро)оксидов Fe и Mn и других минеральных компонентов почвенной массы [35, 40]. Между тем сведения о каталазной и каталитической активности ортштейнов весьма ограничены и требуют экспериментальной и теоретической аргументации. Не уделялось должного внимания и выбору индикационных методов изменения каталитической активности почв и ортштейнов.

К одному из таких методов относится оптический способ исследования. Основа метода состоит в том, что оптические показатели почв и их компонентов, связаны с вещественным составом органико-минеральной части почв и являются индикационными параметрами как в оценке изменения протекания гумусообразовательного процесса, так и устойчивости экосистем в целом. Обусловлено это наличием светопоглощающих комплексов в почве. Ведущими среди них являются гидратированные органико-минеральные поверхностные сорбционные образования частиц твердой фазы почвы. Высокая насыщенность химическими соединениями, в том числе и хромофорными элементами, обеспечивает сорбционным образованиям роль рабочей среды при процессе взаимодействия световых лучей с почвой [19, 20]. Обратная зависимость для пары светоотражение (R) – содержание органического углерода позволяет применять спектрофотометрический анализ при исследовании гумуса и гумусовых кислот, а также при изучении минеральной части почв [19].

Использование системы $CIE-L^*a^*b^*$ для характеристики оптических показателей почв, выраженных в декартовых координатах, позволяет оценить влияние разных пигментов на цвет почвы. Водяницким и Шишовым [2] предложено расчет содержания в почве условного красного пигмента (*Нет усл*), оценивающего вклад (гидро)оксидов Fe в процессах, протекающих в почве, а также дающего возможность вычленить отдельно вклад черного пигмента – гумуса (L^*).

Проведение комплексного исследования ферментативных, оптических свойств и физико-химических параметров наиболее актуально для почв, широко используемых в земледелии региона, в которых отмечается тенденция к сокраще-

нию содержания гумуса и усилению процессов минерализации. Кроме того, использование почв в сельскохозяйственном производстве сопровождается активизацией формирования почвенных ортштейнов [30, 40].

Детального изучения взаимосвязи между оптическими параметрами, каталазной и каталитической активностью почв и формирующихся в них ортштейнов до настоящего времени не проводилось. В рамках регионального почвоведения результатов исследований, охватывающих рассматриваемые вопросы практически нет.

Цель работы – выявление особенностей физико-химических, оптических параметров, каталазной и каталитической активности агрогенных почв и формирующихся в них ортштейнов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследований служили агротемногумусовые подбелы глееватые и агротемногумусовые глеевые почвы, сформированные в долине р. Раздольная (пос. Тимирязевский, Уссурийского района Приморского края). Почвы в течение длительного (более 30 лет) периода использовались в системе земледелия. В работе использованы названия почв согласно классификаций 2004, 2014 гг. [12, 37].

Исследуемые почвы характеризовались следующим строением профиля: агротемногумусовый подбел глееватый (Luvisc Albic Stagnosol (Loamic, Agric, Bathyclayic)) – горизонт PU мощностью 25 см, серого цвета, среднесуглинистый, комковатой структуры с ясным переходом в горизонт E_Lnn,g (25–47 см) – сизо-бурого цвета, плотный, слоистой структуры, среднесуглинистый, содержит ортштейны, переход в нижележащий горизонт постепенный, BTg (47–102 см) – серо-бурого с сизоватым оттенком цвета, плотный, влажный, тяжелосуглинистый, призматическо-слоистой структуры с обилием мелких ортштейнов, переход в нижележащий горизонт заметный, Cg (102 см и ниже) – охристо-сизая, плотная, сырая глина с обилием мелких ортштейнов. Профиль агротемногумусовой глеевой почвы (Eutric Gleysol (Epiloamic, Endoclayic, Agric)) дифференцировался на горизонты: PU (0–36 см) – темно-серого цвета, влажный, плотный, тяжелосуглинистый, крупнокомковатой структуры с постепенным переходом в горизонт AU (36–84) – черно-серого цвета, сырой, плотный, тяжелосуглинистый, икрянистой структуры, встречаются ортштейны, переход в нижележащий горизонт заметный, G (84–123) – сизый с охристыми пятнами неоднородной окраски, глинистый, комковато-зернистой структуры, имеются мелкие ортштейны, с заметным переходом в горизонт CG (133 см и ни-

же) — охристо-сизой окраски, плотная, сырая глина с обилием мелких ортштейнов.

На агротемногумусовых глеевых почвах в последние 10 лет осуществляли посев многолетних бобовых трав.

Кислотность почвенного раствора (pH_{H_2O} , pH_{KCl}) определяли потенциометрически на рН-метре ОР-264, содержание общего углерода ($C_{общ}$) по методу Тюрина, фракционно-групповой состав гумуса по Пономаревой—Плотниковой [24]. Некоторые показатели оценки гумусного состояния почв проведены в соответствии с рекомендациями Орлова с соавт. [23]. Каталазную и каталитическую активность почв и ортштейнов оценивали газометрически [18]. При определении каталитической активности образцы почв и ортштейнов стерилизовали жаром при температуре $200^\circ C$ в течение 3 ч.

Отбор ортштейнов проводили по почвенным генетическим горизонтам методом мокрого просеивания через мелкоячеистые капроновые сита с диаметром ячеек 0.25 мм после предварительного отмачивания в воде. Дальнейшую очистку ортштейнов вели в лабораторных условиях: промывали в дистиллированной воде, просушивали при комнатной температуре и отделяли от посторонних примесей с помощью электромагнитного сепаратора марки 138Т. Для проведения различных анализов в работе использовали около 2000 образцов ортштейнов.

Перед проведением всех видов аналитических работ почвенный мелкозем тщательно отделяли от ортштейнов при помощи захватного прецизионного пинцета и настольной оптической лупы с 10-кратным увеличением. Такие образцы при изложении материала именуются “почва”.

Изучение оптических свойств почв определяли на спектрофотометре СФ-18. Спектральное отражение (ρ) фиксировали в диапазоне видимого спектра от 420 до 740 нм, с шагом 20 нм. На основе полученных данных рассчитывали параметры интегрального отражения почв (R).

Характеристику оптических параметров почв в системе $CIE-L^*a^*b^*$ и расчет условного красного пигмента (*Нет усл*) проводили по методике, разработанной Водяницким и Шишовым [2].

Содержание элементов в исследуемых образцах определяли методом энергодисперсионной рентгенфлуоресцентной спектроскопии (EDX) на анализаторе EDX 800HS-P (Shimadzu, Япония), оснащенный родиевым катодом, в формате количественного анализа в вакуумной среде с использованием государственных стандартных образцов сравнения (ГСО 901-76, ГСО 902-76, ГСО 903-76, ГСО 2498-83, ГСО 2499-83, ГСО 2507-83). Измерение содержания элементов проводили в

соответствии с методикой М-02-0604-2007 в трехкратной повторности.

Карты распределения элементов внутри ортштейнов получали с помощью электронно-зондового микроанализа с использованием анализатора Electron Probe Microanalyzer JXA-8100, Jeol.

В работе использовали современное научное оборудование Центров коллективного пользования “Биотехнология и генетическая инженерия” на базе ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН и “Приморский центр локального элементного и изотопного анализа” на базе ДВГИ ДВО РАН.

На основе элементного состава почв и ортштейнов рассчитывали коэффициент накопления (EF), показывающий, во сколько раз интенсивность накопления элементов в ортштейнах опережает их накопление во вмещающей почвенной массе (без ортштейнов): $EF = C_{орт} / C_{почв}$, где $C_{орт}$ и $C_{почв}$ — содержание элемента в ортштейнах и почве [34].

Математическую обработку данных проводили по общепринятым методикам с применением программ Statistica и Microsoft Excel 2007. Уровень значимости полученных результатов (P) не превышал 0.05.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые почвы сформированы на территории, для которой характерны высокие значения среднегодовой нормы выпадения осадков (до 800 мм) и показателей радиационного баланса (52.2 ккал/см^2) [27]. Почвы содержат плотные, округлые гладкие ортштейны от 1 до 9 мм в диаметре. Наибольшее количество крупных ортштейнов содержится в агротемногумусовых глеевых почвах. Основной объем ортштейнов (80%) представлен фракцией 2–5 мм. Количественное распределение ортштейнов по почвенному профилю обнаруживает тенденцию к наибольшему содержанию в средней части профиля и резкому снижению в нижней (рис. 1). Сокращение количества ортштейнов в нижележащих горизонтах обусловлено повышением роли гидроморфизма и преобладанием восстановительной обстановки на фоне редкого проявления окислительной. Содержание ортштейнов в верхних горизонтах исследованных типов почв не обнаруживает резких различий. Тогда как средняя часть профиля агротемногумусовых подбелов глееватых характеризуется более активным формированием ортштейнов. Вероятно, это является следствием проявления более контрастной смены окислительно-восстановительных периодов. Визуально ортштейны, выделенные из двух типов почв, заметно отличались по цвету. Более темная окраска свойственна ортштейнам агротемногумусовых глеевых почв.

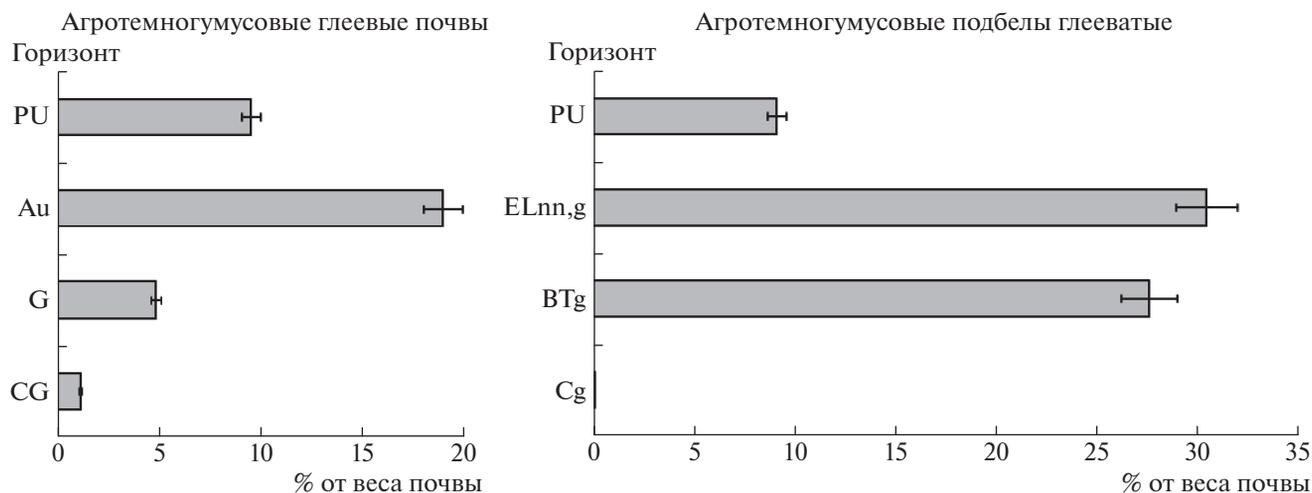


Рис. 1. Содержание и профильное распределение ортштейнов в почвах.

Гумусообразование в агротемногумусовых глеевых почвах протекает в условиях среднекислой, в агротемногумусовых подбелах глееватых кислой реакции среды (табл. 1). Пахотный горизонт агротемногумусовых глеевых почв мощный (36 см), со средними показателями содержания гумуса (4.55%). В агротемногумусовых подбелах глееватых гумусообразование происходило в более кислых условиях. Содержание гумуса в верхнем горизонте низкое (3.40%). Внутрипрофильное распределение гумуса в исследуемых почвах резко убывающее.

Значения pH ортштейнов меньше pH почвы. Согласно шкале оценки почв по степени кислотности, разработанной Ознобихиным и Синельниковым [22] для почв Приморского края, показатель pH_{H_2O} ортштейнов находится в интервале слабокислой реакции среды, pH_{KCl} изменяется в диапазоне от очень сильнокислой, сильнокислой до кислой. Изменение реакции среды водной суспензии ортштейнов по профилю почв не обнаруживает прямой связи с величиной pH_{H_2O} почв. Значение pH_{KCl} ортштейнов резко отличается от почвенного в сторону увеличения кислотности.

Содержание $C_{общ}$ в большинстве исследованных ортштейнов превышает значение этого показателя во вмещающих почвенных горизонтах. Результаты работ группы авторов установлено, что углерод (C) в ортштейнах характеризуется как "инертный органический C" который состоит из стабильных ароматических групп и имеет возраст больший, чем C вмещающих почв [33]. Поступление C в состав ортштейнов может происходить в результате захвата органических соединений из вмещающей почвенной массы при цементации Fe–Mn соединений из почвенного пространства и в результате жизнедеятельности особой группы микроорганизмов, участвующих в формировании

ортштейнов. В конкрециях почв с выраженным дерновым процессом значительная часть бактерий представлена наноформами с высокой долей жизнеспособных клеток (*Alphaproteobacteria*, *Betaproteobacteria*, *Gammaproteobacteria*, *Deltaproteobacteria*, *Acidobacteria*, *Planctomycetes*) [16]. В конкрециях и ортштейнах почв, сформированных в схожих с исследуемым регионом климатических условиях, идентифицированы преимущественно *Burkholderiales*, *Rhodocyclales*, *Acidobacteriales*, *Desulfuromonales*, *Clostridiales* [36].

Для изученных ортштейнов характерно различное распределение C внутри конкреций (рис. 2). В ортштейнах с меньшим содержанием и уровнем накопления $C_{общ}$ (ортштейны агротемногумусовых подбелов глееватых) установлено преимущественное нахождение C во внутренней зоне конкреций (рис. 2, Б). Углерод во внутренней зоне характеризуется дисперсным распределением со слабым проявлением локализации элемента. Вблизи мест аккумуляции этого элемента отмечено слабое накопление Mn, концентрация последнего увеличивалась по направлению к внешней зоне ортштейнов. В ортштейнах агротемногумусовых глеевых почв, наоборот, выявлено наличие многочисленных, ярко выраженных зон обогащения C по всей поверхности среза ортштейнов. Зоны накопления C находятся в "рубашке" из Fe-содержащих соединений (рис. 2, А). Наличие единичных зон локализации C внутри ортштейнов идентифицировано ранее в образцах, выделенных из почв заповедных территорий [40].

Исходя из содержания $C_{общ}$ и количества ортштейнов в отдельных горизонтах исследуемых почв, установлено, что в ортштейнах сосредоточено от 1.9 до 20.9% от величины содержания $C_{общ}$ в почвах в целом. Коэффициент накопления (EF) C в ортштейнах варьировал от 0.3 до 3.5. Уровни

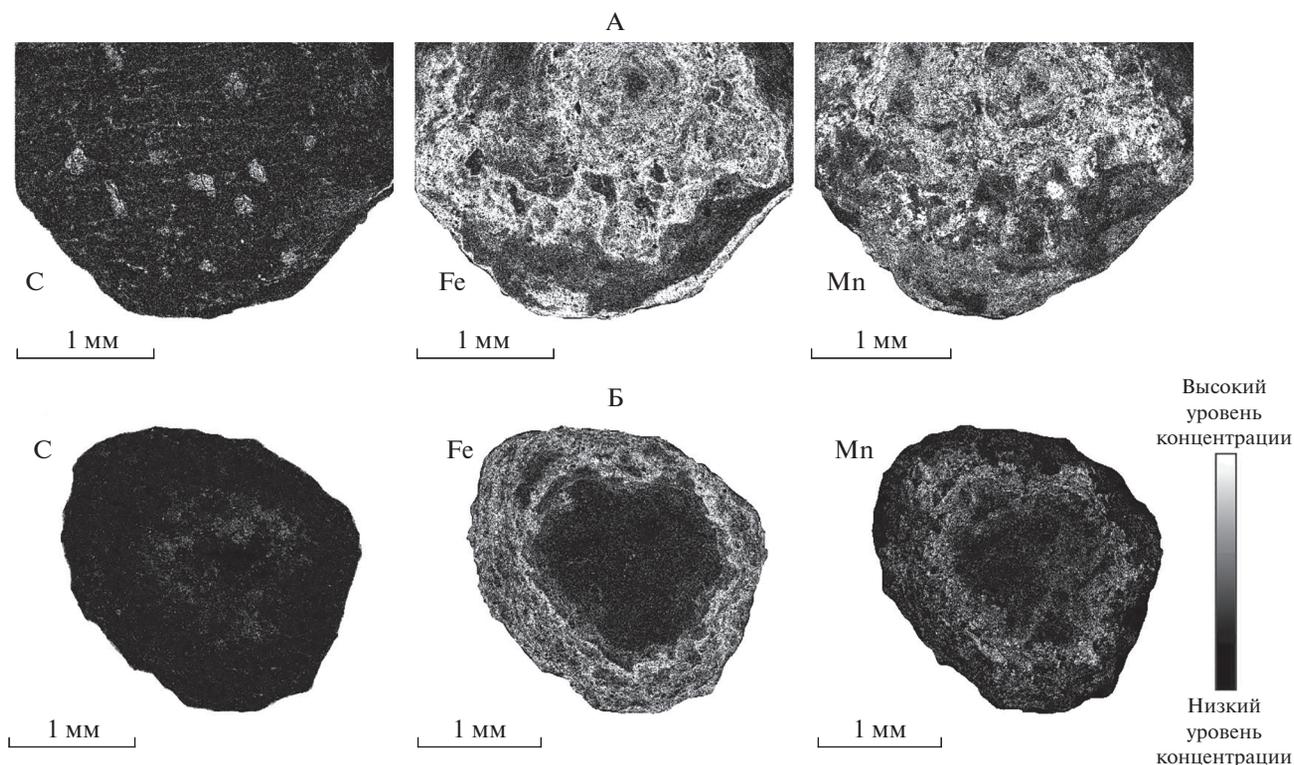


Рис. 2. Карты распределения элементов в ортштейнах агротомгумусовых глеевых почв (а) и агротомгумусовых подбелов глееватых (б).

EFC в ортштейнах двух верхних горизонтов профиля оказались выше в ортштейнах агротомгумусовых глеевых почв (PU 1.5, AU 2.9) по сравнению с ортштейнами агротомгумусовых подбелов глееватых (PU 0.3, ELnn,g 1.2). С учетом массы формирующих ортштейнов и тенденции накопления С в их составе можно утверждать, что ортштейны исследованных почв сдерживают вы-

нос С за пределы почвенного профиля и увеличивают запас этого элемента в почвах.

Различие в содержании $C_{\text{общ}}$ в почвах и ортштейнах явилось одной из основных причин отличий параметров их оптических свойств. Результаты ранее проведенных исследований спектральной отражательной способности почв (ρ) показали плавный рост ρ с увеличением длины волны спек-

Таблица 1. Кислотность и содержание углерода в почвах и ортштейнах (среднее арифметическое значение \pm значение среднего квадратического отклонения)

Горизонт	pH_{H_2O}		pH_{KCl}		$C_{\text{общ}}, \%$	
	почва	ортштейны	почва	ортштейны	почва	ортштейны
Агротомгумусовые глеевые почвы						
PU	$5.92 \pm 0.17^*$	5.79 ± 0.15	5.00 ± 0.13	3.42 ± 0.12	2.64 ± 0.07	3.96 ± 0.12
AU	6.13 ± 0.21	5.73 ± 0.16	4.79 ± 0.12	3.38 ± 0.11	1.36 ± 0.04	3.97 ± 0.14
G	6.77 ± 0.24	5.61 ± 0.19	5.93 ± 0.18	3.40 ± 0.07	0.47 ± 0.01	1.09 ± 0.03
CG	6.65 ± 0.22	5.66 ± 0.14	5.86 ± 0.18	3.26 ± 0.10	Следы	Следы
Агротомгумусовые подбелы глееватые						
PU	5.64 ± 0.12	5.72 ± 0.16	4.50 ± 0.15	3.12 ± 0.10	1.97 ± 0.08	0.61 ± 0.02
ELnn,g	5.95 ± 0.17	5.61 ± 0.15	3.60 ± 0.09	3.05 ± 0.08	1.30 ± 0.05	1.61 ± 0.06
BTg	4.88 ± 0.13	5.39 ± 0.15	4.10 ± 0.12	3.22 ± 0.09	0.44 ± 0.01	1.52 ± 0.06
Cg	5.44 ± 0.15	5.32 ± 0.17	4.54 ± 0.13	3.19 ± 0.09	Следы	Следы

Таблица 2. Оптические показатели почв и ортштейнов в системе CIE- L^*a^*b (над чертой – почва, под чертой – ортштейны)

Горизонт	L^*	a^*	b^*	<i>Нет усл</i>
Агротемногумусовые глеевые почвы				
PU	<u>54.5</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>0.15</u>
	53.2	5	8	0.89
AU	<u>49.5</u>	<u>5</u>	<u>2</u>	<u>0.20</u>
	51.5	5	5	0.20
G	<u>63.4</u>	<u>5</u>	<u>25</u>	<u>0.20</u>
	51.5	5	6	0.20
CG	<u>70.8</u>	<u>5</u>	<u>12</u>	<u>0.50</u>
	–	–	–	–
Агротемногумусовые подбелы глееватые				
PU	<u>62.9</u>	<u>5</u>	<u>4</u>	<u>0.67</u>
	59.5	5	14	0.11
ELnn,g	<u>73.1</u>	<u>5</u>	<u>10</u>	<u>0.12</u>
	56.7	5	14	0.11
BTg	<u>62.1</u>	<u>5</u>	<u>8</u>	<u>0.13</u>
	56.5	10	10	0.76
Cg	<u>66.1</u>	<u>15</u>	<u>12</u>	<u>0.12</u>
	–	–	–	–

Примечание. Цветовые характеристики (координаты): L^* – светлоты, a^* – красного компонента, b^* – желтого компонента, *Нет усл* – условного красного пигмента. Прочерк – не определяли.

тра от сине-фиолетовой к красной области [20]. На поверхности структурных отдельностей агротемногумусовых глеевых почв была хорошо выражена органо-минеральная с глянцевым блеском пленка, придающая более насыщенный темный цвет. Это во многом способствовало уменьшению координат светлоты (L^*) этих почв по сравнению с агротемногумусовыми подбелами глееватыми (табл. 2). Существенные различия прослеживались в параметре *Нет усл*, что связано с преобладанием разных форм Fe (окисных (Fe(III)) в агротемногумусовых подбелах глееватых и закисных (Fe(II)) в агротемногумусовых глеевых почвах) и обусловлено различиями окислительно-восстановительных режимов почв. В агротемногумусовых подбелах глееватых создается контрастный окислительно-восстановительный режим в верхних и переменный в нижних горизонтах [15]. Тогда как в агротемногумусовых глеевых почвах в верхних горизонтах складывается резко контрастный окислительно-восстановительный режим и преимущественно восстановительный в нижних горизонтах, чему способствует их формирование в условиях переувлажнения, вызванного как близким уровнем залегания грунтовых

вод, так и более низкой пропускной способностью подстилающих пород.

Результаты исследований Росликовой [29] доказали преобладание фульвокислот в составе гумуса конкреций и ортштейнов дальневосточного региона, что может оказать влияние на оптические характеристики. Фульвокислоты отражают в 3–4 раза больше света, чем гуминовые кислоты и селективно отражают свет (оранжево-красная область) [11]. Возможно, фульвокислоты способны увеличивать красноту почвы (a^*) [2]. Более темная окраска гуминовых кислот связана с увеличением количества сопряженных связей в молекулах и более интенсивным поглощением света. Показатель красного компонента (a^*) оставался стабильным во всех горизонтах исследованных почв за исключением горизонта Cg в агротемногумусовых подбелах глееватых, где было отмечено его увеличение в 3 раза. Большие показатели a^* характерны для ортштейнов нижней части профиля агротемногумусовых подбелов глееватых и верхней части профиля агротемногумусовых глеевых почв. По интенсивности проявления желтого компонента (b^*) общих закономерностей в изменении не установлено. В ортштейнах выявлено увеличение параметра b^* по сравнению с вмещающей почвой, за исключением горизонта G агротемногумусовых глеевых почв. Максимальные значения L^* установлены для горизонта ELnn,g агротемногумусовых подбелов глееватых, что обусловлено активным выносом красящих соединений из этого горизонта. Увеличение значения L^* в горизонте CG агротемногумусовых глеевых почв, вероятно, вызвано как резким уменьшением содержания $C_{\text{общ}}$, так и увеличением содержания закисных форм Fe. Для ортштейнов установлено снижение значения L^* по сравнению с почвенной массой. Это на наш взгляд, связано с большим содержанием $C_{\text{общ}}$ и окисных форм Fe в составе ортштейнов. По величине *Нет усл* между ортштейнами и вмещающими почвами установлена ярко выраженная обратная зависимость, что объясняется различным вкладом соединений Fe связанных с глинистыми минералами (определяется *Нет усл*) в окраску почв и ортштейнов. Результаты ранее проведенных исследований установлено наличие незначительного количества глинистых минералов (каолинита, иллита) в ортштейнах исследуемого региона [41].

Исследованием взаимосвязи между цветовыми характеристиками и содержанием Fe, как элемента, во многом определяющего окраску почв, установлена более тесная связь Fe с параметрами b^* и *Нет усл* в агротемногумусовых подбелах глееватых. В почве коэффициент корреляции (r) для пары $b^* - \text{Fe}_2\text{O}_3$ составил 0.80, в ортштейнах –0.61, для пары *Нет усл*– Fe_2O_3 в почве r –0.86, в ортштейнах r 0.62.

Таблица 3. Содержание и накопление Fe и Mn в почвах и ортштейнах (%)

Горизонт	Fe ₂ O ₃		EF _{Fe} **	MnO		EF _{Mn}
	почва	ортштейны		почва	ортштейны	
Агротемногумусовые глеевые почвы						
PU	5.47 ± 0.21*	18.44 ± 0.84	3.37	0.24 ± 0.01	3.12 ± 0.11	13.00
AU	7.44 ± 0.29	19.57 ± 0.92	2.63	0.11 ± 0.01	4.90 ± 0.16	44.54
G	6.67 ± 0.27	15.11 ± 0.66	2.26	0.10 ± 0.01	5.37 ± 0.23	53.70
CG	6.43 ± 0.33	11.90 ± 0.50	1.85	0.13 ± 0.01	1.38 ± 0.05	10.61
Агротемногумусовые подбелы глееватые						
PU	6.29 ± 0.29	18.06 ± 0.73	2.87	0.18 ± 0.01	4.78 ± 0.23	26.56
ELnn,g	6.70 ± 0.21	19.29 ± 0.82	2.88	0.18 ± 0.01	4.99 ± 0.21	27.72
BTg	7.07 ± 0.31	19.51 ± 0.91	2.76	0.09 ± 0.01	5.83 ± 0.24	64.78
Cg	7.14 ± 0.26	17.38 ± 0.70	2.43	0.09 ± 0.01	1.66 ± 0.04	18.44

* Среднее арифметическое значение ± значение среднего квадратического отклонения. ** EF – коэффициент накопления элементов в ортштейнах.

Содержание Fe₂O₃ и MnO в ортштейнах существенно превышает уровень содержания в почвенном мелкоземе (табл. 3). Несмотря на большую величину содержания Fe, EF_{Mn} в ортштейнах на порядок больше, чем у Fe. Преобладание накопления в ортштейнах Mn отмечается при большем уровне окислительно-восстановительного потенциала почв [2, 43]. Однако ярко выраженное проявление процесса оглеения нижних горизонтов исследуемых почв и уровень накопления Mn в ортштейнах этих горизонтов указывают на нахождение соединений Mn в форме, наиболее подходящей для накопления в составе ортштейнов. Это подтверждается способностью Mn соединений сохранять подвижность в более широком диапазоне Eh и выступать в роли окислителя Fe(II) внутри ортштейнов [35, 42].

Величина интегрального отражения (*R*) по профилю исследуемых почв изменялась неравномерно (табл. 4). Низкие значения *R* установлены для горизонта AU агротемногумусовых глеевых почв. Для которого свойственно большее содержание гумуса фульватно-гуматного типа (C_{ГК}/C_{ФК} 1.07). Преобладание в составе гумуса гуминовых кислот во многом способствовало уменьшению параметра *R*. Большее содержание гумуса с преобладанием гуминовых кислот в этих почвах, на наш взгляд, связано с многолетним высевом бобовых трав. По мере уменьшения содержания гумуса и увеличения в его составе фульвокислот (C_{ГК}/C_{ФК} от 0.80 до 0.29) в агротемногумусовых подбелах глееватых значение показателя *R* увеличивалось. Резкий рост *R* зафиксирован в горизонте ELnn,g, что обусловлено направленно-

стью основного почвообразовательного процесса, который сопровождается обеднением этого горизонта соединениями, определяющими окраску почв. Уменьшение *R* в нижележащем горизонте (BTg) связано с аккумуляцией соединений Fe и активизацией формирования ортштейнов [8, 30]. В ортштейнах величина *R* была меньше, чем во вмещающих почвах, в связи с активным накоплением C_{общ}.

Результаты исследований каталазной активности (*K_a*) не выявили резких отличий между двумя типами исследованных почв. Верхние горизонты почв характеризовались низким обогащением каталазой, с глубиной уровень *K_a* уменьшался. Подобная закономерность установлена ранее для большинства типов почв региона [26]. Расчет *K_a* в ортштейнах агротемногумусовых подбелов глееватых был невозможен, так как величины *K_a* в контрольном варианте (обработка жаром) превышали значения в образцах без обработки. Это свидетельствовало о преобладании в ортштейнах катализаторов неферментативной природы. Величина *K_a* в ортштейнах агротемногумусовых глеевых почв превышала почвенный уровень от 9 до 150 раз. С одной стороны, высокий уровень *K_a* ортштейнов указывает на активное участие микроорганизмов в процессе трансформации C внутри ортштейнов. С другой, в совокупности с данными по содержанию C_{общ}, углерод в ортштейнах этих почв способствует активизации *K_a* в окислительно-восстановительных процессах, что может объяснить формирование в агротемногумусовых глеевых почвах ортштейнов более крупного размера (до 9 мм).

Таблица 4. Интегральное отражение, каталазная и каталитическая активность почв и оршштейнов

Горизонт	Интегральное отражение, R , %		Каталазная активность, K_a , см ³ O ₂ /(г мин)		Каталитическая активность, K_{AA} , см ³ O ₂ /(г мин)
	почва	оршштейны	почва	оршштейны	оршштейны
Агротемногумусовые глеевые почвы					
PU	24.0	23.7	2.32 ± 0.11*	20.19 ± 1.45	92 ± 4
AU	18.8	19.2	1.24 ± 0.04	24.51 ± 1.70	172 ± 8
G	33.4	19.3	0.31 ± 0.01	46.00 ± 2.87	230 ± 14
CG	43.5	—	0.10 ± 0.01	—	—
Агротемногумусовые подбелы глееватые					
PU	33.8	30.9	2.45 ± 0.14	—	40 ± 1
ELnn,g	47.9	28.3	0.71 ± 0.04	—	65 ± 3
BTg	37.8	27.6	0.42 ± 0.02	—	106 ± 4
Cg	32.3	—	0.70 ± 0.03	—	—

* Среднее арифметическое значение ± значение среднего квадратического отклонения.

Накопление в оршштейнах Mn-содержащих соединений, являющихся своеобразными катализаторами процесса разложения H₂O₂, способствует усилению проявления каталитической активности (K_{AA}), уровень которой в оршштейнах был высоким и достигал максимальных значений в оршштейнах, формирующихся нижней части профиля. В оршштейнах агротемногумусовых глеевых почв уровень K_{AA} в среднем в 2 раза выше по сравнению с оршштейнами агротемногумусовых подбелов глееватых. Связано это с более активным накоплением $C_{общ}$ в оршштейнах агротемногумусовых глеевых почв, для которых наряду с K_{AA} (неферментативной) свойственно проявление и ферментативной активности (K_a). В целом, полученные результаты подтверждают данные исследований Зубковой с соавт. [7] о большей каталитической активности морфонов темноокрашенных образцов по сравнению со светлоокрашенными.

Установлены тесные корреляционные связи между содержанием гумуса и величиной K_a (r от 0.80 до 0.99), что подтверждает значительное влияние микроорганизмов на процессы трансформации органического вещества в исследованных почвах.

В агротемногумусовых глеевых почвах между содержанием гумуса и оптическими показателями корреляционная связь проявлялась неоднозначно и общих тенденций не установлено. В этих почвах R более тесно связано с параметрами L^* (r 0.99) и $Нет\ усл$ (r 0.84). Уменьшение содер-

жания гумуса в агротемногумусовых подбелах глееватых способствовало снижению коэффициента корреляции между R и L^* (r 0.79) и изменению направленности связи между R и $Нет\ усл$ (r -0.39). Между величиной K_a и R больший уровень корреляционной связи, имеющий отрицательные значения, установлен в более гумусированных почвах (r -0.75).

В оршштейнах по сравнению с вмещающей почвенной массой прослеживалось усиление взаимосвязи между оптическими параметрами, что связано с накоплением в оршштейнах соединений, усиливающих темную окраску (r_{R-L^*} от 0.98 до 0.99; r_{R-b^*} от 0.67 до 0.99; $r_{R-Нет\ усл}$ от -0.99 до -0.66). Оршштейны характеризовались более тесной связью между величинами R и K_{AA} (r -0.90). Вероятно, это обусловлено влиянием большого содержания ионов Mn, накапливающихся в оршштейнах, уменьшающих интегральное отражение и усиливающих каталитическую активность. Полученные результаты указывают на возможность применения параметра R для оценки ферментативной активности оршштейнов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Различия физико-химических параметров и показателей проявления биологической активности исследованных почв определили направленность гумусообразования, дифференциацию оптических параметров и отразились в специфике формирования оршштейнов.

Активное поступление легкоразлагаемого органического вещества и его трансформация в условиях среднекислой реакции среды способствовали накоплению $C_{\text{общ}}$ в верхнем горизонте агротемногумусовых глеевых почв до средних показателей содержания гумуса. Преобладание гуминовых кислот в составе гумуса верхней части профиля отразилось в уменьшении значений R . Величина R характеризовалась тесной взаимосвязью с показателями L^* и $Hem\text{ усл}$. В агротемногумусовых подбелах глееватых гумусообразование протекало в условиях кислой реакции. Почвы характеризовались меньшим содержанием $C_{\text{общ}}$ и преобладанием фульвокислот в составе гумуса. Направленность основного почвообразовательного процесса отразилась в увеличении значения R (особенно в горизонте $E_{Lnp,g}$) и способствовала некоторому уменьшению коэффициента корреляции между R и L^* , а также изменению направленности связи между R и $Hem\text{ усл}$. Взаимосвязь между параметрами R и $Hem\text{ усл}$ была во многом обусловлена спецификой окислительно-восстановительных режимов почв и, соответственно, преобладанием различных форм соединений Fe. Отличительных особенностей по интенсивности проявления желтого (b^*) и красного (a^*) компонентов в исследованных типах почв не установлено. Для исследованных почв свойственен низкий уровень обогащения каталазой.

Ортштейны являлись своеобразными аккумуляторами C с высоким уровнем проявления каталазной и каталитической активности. Накопление C в ортштейнах способствовало сокращению его выноса за пределы почвенного профиля. Это отразилось на оптических параметрах ортштейнов. По сравнению с вмещающей почвенной массой в ортштейнах установлено уменьшение значений R и L^* и увеличение параметра b^* . Различный вклад соединений Fe в окраску почв и ортштейнов отражался обратной зависимостью в величине $Hem\text{ усл}$ ортштейнов и почв. Накопление в ортштейнах соединений, определяющих темную окраску, сопровождалось усилением взаимосвязи между оптическими параметрами.

Увеличение содержания $C_{\text{общ}}$ в ортштейнах агротемногумусовых глеевых почв, вероятно, связано с дополнительным поступлением гумусовых соединений способных к комплексообразованию с Fe и Mn. Распределение элементов внутри ортштейнов этих почв и высокий уровень обогащения каталазой подтверждал активное участие микроорганизмов в процессе трансформации C внутри ортштейнов и ведущую роль зон аккумуляции C в окислении элементов с переменной валентностью, преимущественно Fe. Тогда как в ортштейнах агротемногумусовых подбелов глееватых основная часть C входила в состав минеральных комплексов и была сосредоточена во внутренней зоне.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вальков В.Ф., Казеев К.Ш., Колесников С.И. Методология исследования биологической активности почв на примере Северного Кавказа. Научная мысль Кавказа. Изд-во СКНЦВШ, 1999. № 1. С. 32–37.
2. Водяницкий Ю.Н., Шишов Л.Л. Изучение некоторых почвенных процессов по цвету почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2004. 85 с.
3. Голодяев Г.П. Биологическая активность горнолесных почв южного Приморья // Вопросы численности, биомассы и продуктивности почвенных микроорганизмов. Л.: Наука, 1972. С. 240–246.
4. Девятова Т.А., Щербакова А.П. Биологическая активность черноземов центра Русской равнины // Почвоведение. 2006. № 4. С. 502–508.
5. Звягинцев Д.Г. Биологическая активность почв и шкалы для оценки некоторых ее показателей // Почвоведение. 1978. № 6. С. 48–54.
6. Зубкова Т.А., Карпачевский Н.О. Каталитическая активность почв // Почвоведение. 1979. № 6. С. 115–121.
7. Зубкова Т.А., Карпачевский Л.О., Гончарова И.Ф. Каталитическая активность в морфонах и кутанах дерново-подзолистой почвы // Вестник МГУ. Сер. Почвоведение. 1981. № 4. С.25–31.
8. Иванов Г.И. Почвообразование на юге Дальнего Востока. М.: Наука, 1976. 201 с.
9. Казеев К.Ш., Колесников С.И., Вальков В.Ф. Биологическая диагностика и индикация почв: методология и методы исследований. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 2003. 204 с.
10. Казеев К.Ш., Колесников С.И., Акименко Ю.В., Даденко Е.В. Методы биодиагностики наземных экосистем. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2016. 356 с.
11. Караванова Е.И. Оптические свойства почв и их природа. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2003. 151 с.
12. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
13. Колесников С.И., Дульцев А.Н., Вернигорова Н.А., Казеев К.Ш., Акименко Ю.В., Тер-Мисакянц Т.А. Биодиагностика устойчивости рисовых почв Кубани к химическому загрязнению // Известия ВУЗов Северо-Кавказский регион. 2017. № 2. С. 57–62.
14. Колесников С.И., Тлехас З.Р., Казеев К.Ш., Вальков В.Ф. Изменение биологических свойств почв Адыгеи при химическом загрязнении // Почвоведение. 2009. № 12. С. 1499–1505.
15. Костенков Н.М. Окислительно-восстановительные режимы в почвах периодического увлажнения. М.: Наука, 1987. 192 с.
16. Лысак Л.В., Кадулин М.С., Конова И.А., Латыгина Е.В., Иванов А.В., Звягинцев Д.Г. Численность, жизне-

- способность и таксономический состав наночастиц бактерий в железо-марганцевых конкрециях // Почвоведение. 2013. № 6. С. 707–714.
17. *Мартиросян И.А., Геворкян М.Г.* Оценочные определения каталазной активности почв // Почвоведение. 2005. № 1. С. 98–103.
 18. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Под ред. Д.Г. Звягинцева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1991. 304 с.
 19. *Михайлова Н.А., Орлов Д.С.* Оптические свойства почв и почвенных компонентов. М.: Наука, 1986. 118 с.
 20. *Михайлова Н.А., Пуртова Л.Н.* Оптико-энергетические методы в экологии почв. Владивосток: Дальнаука, 2005. 166 с.
 21. М-02-0604-2007 “Методика выполнения измерений массовой доли кремния, кальция, титана, ванадия, хрома, бария, марганца, железа, никеля, меди, цинка, мышьяка, стронция, свинца, циркония, молибдена, в порошковых пробах почв и донных отложений рентгеноспектральным методом с применением энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров типа EDX фирмы Shimadzu”. СПб., 2007. 17 с.
 22. *Оздобихин В.И., Синельников Э.П.* Характеристика основных свойств почв Приморья и пути их рационального использования. Уссурийск: Изд-во Приморского с.-х. ин-та, 1985. 72 с.
 23. *Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Розанова М.С.* Дополнительные показатели гумусного состояния почв и их генетических горизонтов // Почвоведение. 2004. № 8. С. 918–926.
 24. *Орлов Д.С., Гришина Л.А.* Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 287 с.
 25. *Павлова Н.Н., Мельникова Т.В., Кулиш Ю.В.* Оценка изменений биологической активности городских почв в районе расположения радиационно-опасных объектов (на примере г. Обнинска) // Проблемы региональной экологии. 2010. № 6. С. 34–38.
 26. *Пуртова Л.Н., Бурдуковский М.Л.* К оценке экологического состояния лугово-бурых почв Приморья // Вестник Крас ГАУ. 2016. № 7. С. 12–18.
 27. *Пуртова Л.Н., Костенков Н.М.* Энергетическое состояние почв Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 136 с.
 28. *Пуртова Л.Н., Шапова Л.Н., Иншакова С.Н., Емельянов А.Н.* Влияние фитомелиорации на плодородие агрообразцов Приморья // Аграрный вестник Урала. 2012. № 10. С. 10–12.
 29. *Росликова В.И.* Марганцево-железистые новообразования в почвах равнинных ландшафтов гумидной зоны. Владивосток: Дальнаука, 1996. 291 с.
 30. *Тимофеева Я.О., Голов В.И.* Железо-марганцевые конкреции как накопители тяжелых металлов в некоторых почвах Приморья // Почвоведение. 2007. № 12. С. 1463–1471.
 31. *Хазиев Ф.Х.* Концептуальная модель формирования ферментативной активности почвы // Почвоведение. 1979. № 12. С. 129–130.
 32. *Шапова Л.Н.* Микрофлора почв юга Дальнего Востока России. Владивосток: Изд-во ДВО РАН, 1994. 172 с.
 33. *Elberling B., Breuning-Madsen H., Knicker H.* Carbon sequestration in iron-nodules in moist semi-deciduous tropical forest soil // Geoderma. 2013. V. 200–201. P. 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.03.001>
 34. *Gasparatos D.* Sequestration of heavy metals from soil with Fe-Mn concretions and nodules // Environmental Chemistry Letters. 2013. V. 11. P. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s10311-012-0386-y>
 35. *Gasparatos D., Massas I., Godelitsas A.* Fe-Mn concretions and nodules formation in redoximorphic soils and their role on soil phosphorus dynamics: Current knowledge and gaps // Catena. 2019. V. 182. P. 104106. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104106>
 36. *Hu M., Li F., Lei J., Fang Y., Tong H., Wu W., Liu C.* Pyrosequencing revealed highly microbial phylogenetic diversity in ferromanganese nodules from farmland // Environ. Sci.: Processes and Impacts. 2015. V. 17(1). P. 213–224.
 37. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports. № 106. FAO, Rome. 2014.
 38. *Mc Laren A.D.* Soil as a system of bound enzymes // Chem. Industry. 1974. № 7. P. 28–30.
 39. *Schonbaum G.R., Chance B.* Catalase. The Enzymes. N.Y.: Academic Press, 1976. 276 p.
 40. *Timofeeva Y.O., Karabtsov A.A., Semal' V.A., Burdukovskii M.L., Bondarchuk N.V.* Iron-manganese nodules in Udepts: the dependence of the accumulation of the trace elements on nodule size // Soil Sci. Soc. Am. J. 2014. V. 78(3). P. 767–778. <https://doi.org/10.2136/sssaj2013.10.0444>
 41. *Timofeeva Y., Karabtsov A., Ushkova M., Burdukovskii M., Semal V.* Variation of trace elements accumulation by iron-manganese nodules from Dystric Cambisols with and without contamination // J. Soil Sedim. 2021. V. 21(2). P. 1064–1078. <https://doi.org/10.1007/s11368-020-02814-w>
 42. *Yu X., Fu Y., Brookes P.C., Lu S.* Insights into the formation process and environmental fingerprints of iron-manganese nodules in subtropical China // Soil Sci. Soc. Am. J. 2015. V. 79. P. 1101–1114.
 43. *Yu X., Wang Y., Zhou G., Peng G., Brookes P.C., Lu S.* Paleoclimatic fingerprints of ferromanganese nodules in subtropical Chinese soils identified by synchrotron radiation-based microprobes // Chem. Geol. 2020. V. 531. P. 119357. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119357>

Characteristics of Agrogenic Soils and Nodules from the South of Primorskii Region: Physico-Chemical, Optical Properties, Catalase and Catalytic Activity

L. N. Purtova¹ and Ya. O. Timofeeva^{1, *}

¹ Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia

*e-mail: timofeeva@biosoil.ru

The differences of physical, chemical, optical properties and biological activity parameters have been established on the basis of a comprehensive study of two soils types, which are widely used in agricultural system of region, with an active occurrence of nodules formation process. The level of catalase enrichment was low in the studied soils. Soils with higher content of SOC were characterized by low values of the integral reflection parameters. Differences in the optical parameters of the studied soils and nodules in the $CIE-L^*a^*b^*$ system have been identified. The increase of relationship between optical parameters, as well as decrease of L^* value and increase of b^* value were determined in nodules in comparison with soil mass. Nodules from two types of soils were characterized by the high catalytic activity level. The close negative correlation between the values of catalytic activity and integral reflection was established. Based on the current results, the potential role of nodules in the carbon accumulation in soils has been shown. The activation of catalase and catalytic activity and formation the numerous zones of carbon accumulation within the nodules were the specific features of nodules from Eutric Gleysoils (Aric). The carbon-rich zones were active centers of elements with variable valence oxidation that promoted to the formation of larger nodules in these soils.

Keywords: Albic Stagnosols (Aric), Eutric Gleysoils (Aric), iron-manganese nodules, humus

УДК 631.417.7

АМФИФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КОМПОНЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

© 2021 г. В. В. Старцев^а, *, А. А. Дымов^а^аИнститут биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 Россия
*e-mail: vik.startsev@gmail.com

Поступила в редакцию 10.03.2021 г.

После доработки 02.07.2021 г.

Принята к публикации 05.07.2021 г.

Охарактеризованы гидрофильно-гидрофобные свойства щелочерастворимого органического вещества, содержание и распределение водорастворимого органического вещества почв Приполярного Урала. Выявлено, что преобладающий тип растительности высотного пояса определяет поступление и характер почвенного органического вещества. Мохово-лишайниковый напочвенный покров горно-тундрового пояса способствует поступлению растительного опада, обогащенного гидрофобными соединениями (до 24.0%). В травяных сообществах подгольцового пояса преобладают гидрофильные фракции почвенного органического вещества (первая фракция 42.4–77.0%; вторая 0.3–12.6%). Древесная растительность горно-лесного пояса способствует увеличению содержания гидрофобных лигнинсодержащих фракций (16.4–34.8%). Для горно-тундровых почв с многолетнемерзлыми породами характерно увеличение степени гидроморфизма, в результате в минеральных горизонтах происходит накопление (до 75.4%) соединений, связанных с Fe и Al. Расчет запасов углерода водорастворимого органического вещества показал, что они приносят в общие запасы углерода от 0.3 до 9%.

Ключевые слова: хроматография гидрофобного взаимодействия, фракционирование, многолетнемерзлые породы, water soluble organic matter, Podzol, Umbrisol, Cryosol

DOI: 10.31857/S0032180X21120121

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшую роль в биогеохимических циклах выполняет почвенное органическое вещество (ПОВ), представляя собой многокомпонентную систему соединений, различающуюся гидрофильно-гидрофобными свойствами. В окружающей среде амфифильные свойства ПОВ почв характеризуют его средство к воде, миграционные возможности, формируя определенный тип гумусового профиля для конкретных экологических условий [7, 15, 26]. Кроме этого, щелочерастворимые органические вещества составляют подвижную часть ПОВ, не имеют прочных контактов с минеральными частицами почвы и в первую очередь вовлекаются в процессы гумификации и минерализации, обновляя пул ПОВ, реагируют на динамику изменений внешних факторов [2, 25, 27]. Среди современных методов фракционирования широко используется хроматография гидрофобного взаимодействия, которая позволяет выделить компоненты ПОВ, обладающие молекулярной однородностью по средству к реакции гидрофобного связывания. Гидрофильные компоненты представлены автохтонными и аллохтонно-иллювиальными (латеральными) формами (пре-

имущественно низкомолекулярные соединения и фульвокислоты). Гидрофобные компоненты ПОВ – автохтонные образования, пространственно приуроченные к продуктам гумификации органического материала *in situ* [15]. В литературе показано, что наиболее гидрофобными свойствами обладают ароматические структуры [18], влияющие на биологическую активность почв [43], алифатические компоненты характеризуются более гидрофильными свойствами [6–9].

Важной составляющей ПОВ являются процессы образования водорастворимой фракции – водорастворимое органическое вещество (ВОВ) [41]. ВОВ составляет лишь небольшую часть ПОВ, но оказывает сильное влияние на ряд экологически значимых процессов в почве. Содержание и характер распределения лабильных форм С и N влияют на формирование химического состава почв [26, 39]. Кроме этого ВОВ участвует в циклах переноса различных питательных элементов [35, 45], а углерод ВОВ – промежуточный продукт разложения и образования CO₂ [22, 24, 42, 47].

Цель работы – изучить амфифильные свойства щелочерастворимого ОВ и содержание водо-

Таблица 1. Краткая характеристика исследованных почв Приполярного Урала

Участок	Тип почвы*	Строение почвы
Горно-тундровый пояс		
ГТ1	Подбур глееватый иллювиально-гумусовый/Skeletal Stagnic	O(L)–O(F)–BH–BG
ГТ2	Entic Podzol (Turbic)	O(L)–O(H)–BH–BCg–Cg
ГТ3		O–BH–BCg–Cg
ГТ4	Подбур иллювиально-гумусовый/Skeletal Stagnic Entic Podzol (Turbic)	O(L)–O(F)–O(H)–BH1–BH2–BC
Подгольцовый пояс		
ПГ1	Серогумусовая криометаморфическая стратифицированная/Skeletal Haplic Umbrisol	O(L)–O(F + H)–AYr–CRM–C
ПГ2	Серогумусовая метаморфизованная/Skeletal Haplic Umbrisol	O–AY–AYBm–BC–C
ПГ3	Серогумусовая криометаморфическая/Skeletal Stagnic Umbrisol	O–AY–CRM–BC
ПГ4	Серогумусовая метаморфизованная/Skeletal Haplic Umbrisol	O–AY–AYBm–BC–C
Горно-лесной пояс		
ГЛ1	Торфяно-подзол иллювиально-железистый потечно-гумусовый/Skeletal Histic Podzol (Humic)	O(L)–O(F)–O(H)–Ehi–BF1–BF2–BC
ГЛ2	Подзол иллювиально-железистый глееватый/Skeletal Albic Podzol	O–E–BF–BCg
ГЛ3	Подзол иллювиально-железистый потечно-гумусовый глееватый/Skeletal Albic Podzol (Humic)	O(L)–O(H)–Ehi–BF–BCg–C
ГЛ4	Подзол иллювиально-гумусово-железистый/Skeletal Albic Podzol	O–E–BHF–BC
Горно-тундровый пояс с ММП		
ГТМ1	Торфяно-криозем глееватый/Histic Cryosol (Dystric, Reductaquic)	Очес–Т1–Т2–CRg–CR [±]
ГТМ2	Торфяно-глеезем потечно-гумусовый мерзлотный/Histic Cryosol (Reductaquic, Humic)	Очес–Т–Ghi–BG [±]
ГТМ3	Подбур иллювиально-гумусовый глееватый мерзлотный/Skeletal Follic Cryosol (Humic)	O(L)–O(F+H)–BH–BFg [±]
ГТМ4	Глеезем криогенно-ожеженный мерзлотный/Histic Cryosol (Reductaquic)	O(L)–O(F+H)–Gcf–BCg–Cg [±]

* Название почв согласно Полевому определителю почв России [20]/название почв в системе классификации WRB [38].

растворимого органического вещества почв Приполярного Урала.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования были почвы, формирующиеся в северной части национального парка “Югыд ва” (Приполярный Урал). В соответствии с почвенно-географическим районированием Приполярный Урал относится к округу горно-тундровых и горно-лесных глееподзолистых потечно-гумусовых почв [5]. Для исследуемой территории характерна четко выраженная вертикальная поясность [3, 31]. Выделяют горно-лесной, подгольцовый и горно-тундровый пояса. Для каждого высотного растительного пояса под-

бирали ряд преобладающих почв, формирующихся в однотипных экологических условиях. Исследовали 4 почвы горно-тундрового пояса с близким залеганием (до 1 м) многолетнемерзлых пород (ММП). Всего было заложено 16 почвенных разрезов, по 4 для каждого пояса. Характеристика исследованных почв приведена в табл. 1 и ранее опубликованных работах [21, 49].

Для изучения амфифильных компонентов гумусовых веществ ПОВ использовали жидкостную хроматографию гидрофобного взаимодействия. Анализировали органогенные и два верхних минеральных горизонта в однократной повторности (всего 60 образцов). Хроматографическое фракционирование проводили на колонке 1 × 10 см с гидрофобизированным гелем агарозы (Octyl Sep-

harose CL-4B, Pharmacia) на хроматографе Bio-Logic LP (BioRad, USA). Оптическую плотность элюата измеряли при 280 нм. Анализировали щелочные экстракты (0.1 М NaOH) в соотношении почва : раствор (1 : 10). От минеральных примесей экстракт и растворенные препараты очищали центрифугированием (10000 об./мин, в течение 20 мин). Гидрофильные компоненты первой фракции не взаимодействуют с хроматографической матрицей и элюируются первыми при взаимодействии со стартовым буфером (А) – 0.05 моль/л Трис-НСl + 2 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, рН 8.0. Элюирование гумусовых веществ, сорбированных на матрице геля, осуществляли путем постепенного ослабления их гидрофобных контактов с матрицей геля: сначала 0.05 моль/л Трис-НСl (буфер В, рН 8.0) при негативном градиенте буфера А (вторая фракция), третью фракцию отделяли 100%-ным буфером В. При возрастающей концентрации додецилсульфата натрия (0.05 моль/л Трис-НСl + 0.25% SDS, буфер С, рН 8.0) элюировали четвертую фракцию. Последнюю фракцию десорбировали раствором 5 ммоль/дм³ ЭТДА + 0.2 М NaOH (буфер D). Особенности используемого метода подробно описаны ранее [15]. Относительное содержание фракций гумусовых веществ определяли по площади каждой хроматографической фракции, выраженной в процентах от общей площади хроматографических пиков, с помощью программы обработки данных МультиХром (Амперсенд, Россия). Гумусовые вещества, входящие в первые две фракции, отнесены к гидрофильным, а вещества в составе третьей, четвертой и пятой хроматографических фракций – к гидрофобным. Степень гидрофильности определяли как отношение суммы площадей гидрофильных к сумме площадей гидрофобных компонентов гумусовых веществ. Согласно [15], структурными фрагментами, обуславливающими гидрофильные свойства (углеводы, простые сахара) являются О- и N-содержащие функциональные группы, заряженные фрагменты молекул, COOH– и др., аминокислоты: лизин, аргинин, серин, тирозин и др. Гидрофобными свойствами (жиры, воска) характеризуются незаряженные и неполяризованные атомы и группы атомов (гетероциклические и бензоидные структуры), углеводородные цепи, аминокислоты с неполярными углеводородными боковыми радикалами, группы OH. По амфифильным (гидрофобно/гидрофильным) свойствам определяют присутствие полярных и заряженных аминокислотных остатков (Arg, Asp, Glu, Lys, Ser, Thr).

Экстракцию ВОВ проводили деионизированной водой (Elga Lab Water, Англия) при комнатной температуре при соотношении почва : вода 1 : 50 для минеральных горизонтов и 1 : 100 для органогенных в пробирках Biofil. Анализ проводили для каждого выделенного генетического горизонта в однократной повторности (77 образцов).

Суспензии встряхивали в течение 1 ч на шейкере Heidolph Multi Reax (ускорении 6X, 4600 об./мин) при комнатной температуре. Фильтрацию вели непосредственно после встряхивания на установках Millipore с использованием кварцевых фильтров (MN, Германия, с размером пор 0.4 мкм). Содержание водорастворимого органического углерода ($C_{\text{ВОВ}}$) и азота ($N_{\text{ВОВ}}$) определяли на анализаторе TOC-VCPN (Япония, Shimadzu) с модулем TNM-1. Полученные результаты пересчитывали на воздушно-сухую навеску анализируемой пробы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Щелочерастворимое органическое вещество и хроматографическое фракционирование. Анализ углерода 0.1 М щелочерастворимой фракции (C_{NaOH}) показал, что характер его распределения в профиле почв повторяет распределение содержания общего углерода ($C_{\text{общ}}$), при этом относительное содержание C_{NaOH} от $C_{\text{общ}}$ варьирует от 1.2 до 30.3% (рис. 1). Максимальными концентрациями C_{NaOH} характеризуются органогенные горизонты, в минеральных горизонтах концентрации значительно снижаются. Почвы горно-тундрового пояса, формирующиеся в верхней части склонов, аккумулируют высокие концентрации органического вещества и характеризуются максимальными концентрациями щелочерастворимого углерода как в органогенных (0.54–2.41%), так и в минеральных (0.11–2.64%) горизонтах. В почвах подгольцового пояса сосредоточены небольшие концентрации щелочерастворимого углерода. В органогенных горизонтах содержание варьировало от 0.95 до 1.63%, в минеральных – от 0.14 до 1.35%. Распределение носит равномерно-аккумулятивный характер. Среди минеральных горизонтов максимальными концентрациями характеризуются серогумусовые горизонты АУ. В органогенных горизонтах почв горно-лесного пояса содержится от 0.53 до 2.00% углерода щелочерастворимой вытяжки. В минеральных горизонтах максимальные концентрации выявлены для потечногумусовых подзолистых Ehi (до 0.85%) и иллювиально-железистых BF (до 0.82%) горизонтов. Для почв горно-тундрового пояса с ММП распределение C_{NaOH} по профилю почв носит аккумулятивно-элювиально-иллювиальный характер. В данных почвах происходит надмерзлотная аккумуляция щелочерастворимого углерода в нижних органогенных (до 2.09%) и срединных минеральных горизонтах (до 2.14%). В нижних минеральных горизонтах отмечается значительное уменьшение концентраций C_{NaOH} .

Согласно [15], первые две хроматографические фракции представлены наиболее гидрофильными миграционноспособными соединениями, кото-

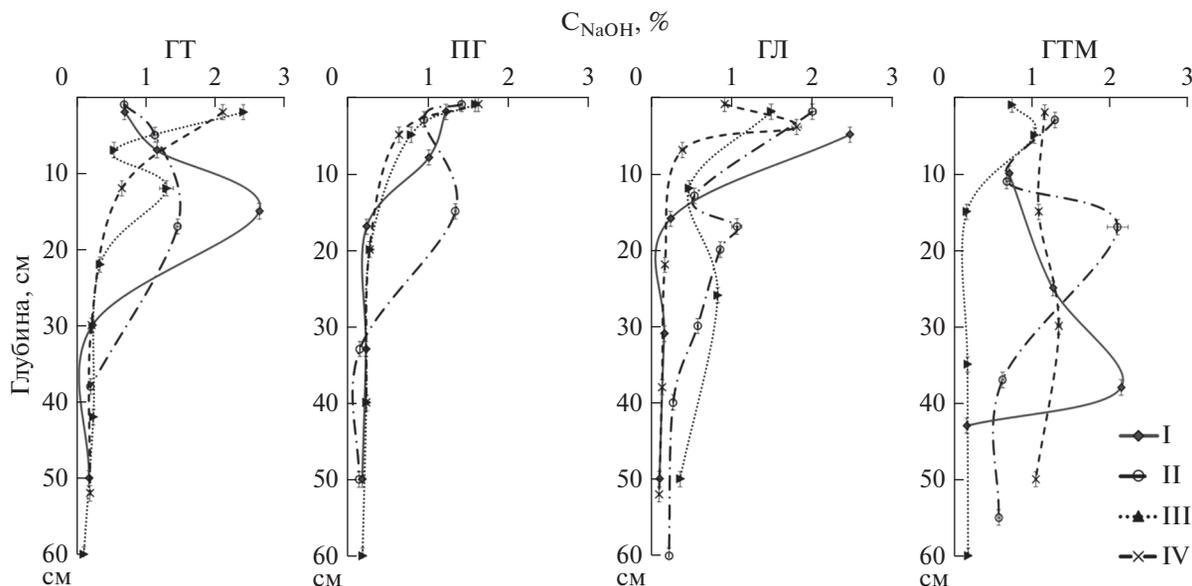


Рис. 1. Распределение щелочерастворимого углерода (C_{NaOH}). GT — почвы горно-тундрового пояса, ПГ — почвы подгольцового пояса, ГЛ — почвы горно-лесного пояса, GTM — почвы горно-тундрового пояса с ММП. I–IV — номер фракции.

рые хорошо растворяются в водных растворах и включают основной запас легкодоступных питательных веществ, это слабообуглероженные, насыщенные азотом низкомолекулярные алифатические соединения. Третья и четвертая фракции связаны с компонентами гумусовых веществ, образующимися в результате разложения растительных остатков *in situ* (целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин и пр.) — обуглероженные высокомолекулярные восстановленные органические соединения ароматической природы. Пятая фракция представлена комплексными Al-Fe-гумусовыми соединениями.

Проведенные методом хроматографии гидрофобного взаимодействия исследования показали, что почвы, формирующиеся в разных высотных поясах Приполярного Урала, различаются по содержанию и распределению щелочерастворимого органического вещества (рис. 2). Анализ относительного содержания амфифильных фракций ПОВ позволил выявить, что ключевым фактором, характеризующим различия между почвами разных растительных поясов, является состав растений на почвенного покрова и опада, поступающего на поверхность почв. Для всех почв максимальное содержание гидрофильных фракций и степень гидрофильности выявлены в органогенных горизонтах. Именно в них продуцируется максимальное количество способных к миграции в водных растворах органических соединений [1, 6, 8, 9, 50]. В минеральных горизонтах выявлено увеличение содержания гидрофобных фракций.

Профильное распределение гидрофильных фракций в почвах горно-тундрового пояса носит

аккумулятивный характер. В минеральных горизонтах выявлено увеличение содержания гидрофобных фракций (рис. 3). В составе гидрофильных компонентов преобладает первая фракция (до 58%). Высокое содержание первой фракции в подстилках выявлено для подгоризонтов гумификации хорошо разложившихся растительных остатков (O(F), O(H)). Кустарничково-мохово-лишайниковыми растительные ассоциации определяют наземное поступление органических веществ, богатых лигнинсодержащими соединениями. Это согласуется с данными [37], где выявлено увеличение содержания гидрофильных соединений в экстрактах из мхов и кустарничков. В минеральных горизонтах увеличивается содержание четвертой и пятой хроматографических фракций, поскольку при высокой степени увлажнения происходит аккумуляция альфегумусовых соединений и накопление соединений, связанных с Fe и Al. Содержание четвертой фракции варьировало от 5.8 до 24.4%, пятой — 1.7–66.4%. В некоторых случаях наблюдается увеличение содержания третьей фракции, которая характеризуется алифатическими соединениями в составе ПОВ. В минеральных горизонтах содержание этой фракции варьировало от 9.4 до 48.9%.

Почвы, формирующиеся в подгольцовом поясе под разнотравными луговыми сообществами, характеризуются большим содержанием гидрофильных фракций органического вещества в минеральных горизонтах (первая фракция 42.4–77.0%; вторая 0.3–12.6%). В травяных сообществах преобладающая доля фитомассы представлена под-

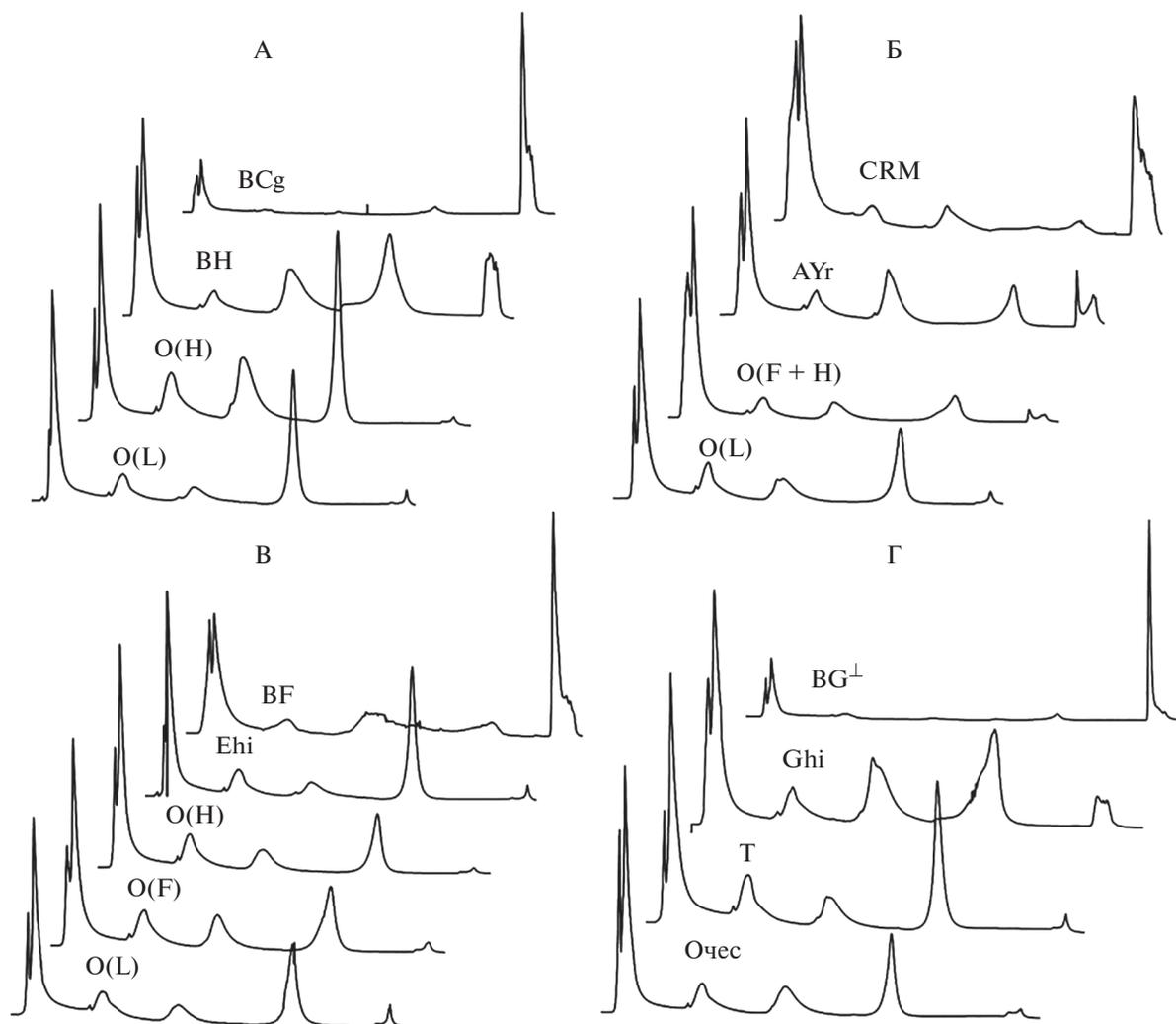


Рис. 2. Хроматограммы лабильного органического вещества почв растительных поясов Приполярного Урала. А – подбур глееватый иллювиально-гумусовый (ГТ2), Б – серогумусовая криометаморфическая стратифицированная почва (ПГ1), В – торфяно-подзол иллювиально-железистый потечно-гумусовый (ГЛ1), Г – торфяно-глеезем потечно-гумусовый мерзлотный (ГТМ2).

земными органами растений, поэтому органическое вещество, поступая в почву *in situ*, сохраняется и аккумулируется, в дальнейшем преобразуется почвенной биотой, проходя стадию биотрансформации при недостатке кислорода. Показано, что серогумусовые почвы характеризуются преобладанием в системе ПОВ гидрофильных фракций и уменьшением гидрофобных, что может свидетельствовать об устойчивости гидрофильных компонентов к процессам микробиологической минерализации [30] в условиях низкой биологической активности почв Приполярного Урала.

Исследование амфифильности органического вещества почв горно-лесного пояса показало аккумулятивное распределение содержания гидрофильных фракций по профилю. Это в значитель-

ной степени отражает характер распределения общего органического углерода ($C_{\text{общ}}$) с максимальным содержанием гидрофильных фракций в органогенных горизонтах (первая 44.6–51.3%, вторая 1.2–17.1%). Для верхних минеральных горизонтов почв горно-лесного пояса выявлено высокое содержание первой гидрофильной фракции 29.4–63.9%. Для иллювиально-железистых горизонтов ВФ наблюдается увеличение содержания пятой гидрофобной фракции (до 66.2%), что, согласно [34], может увеличивать устойчивость почвенных агрегатов. В целом в минеральных горизонтах почв горно-лесного пояса преобладают гидрофобные фракции. Вероятно, это связано с выносом низкомолекулярных органических соединений из элювиальных горизонтов и аккумуля-

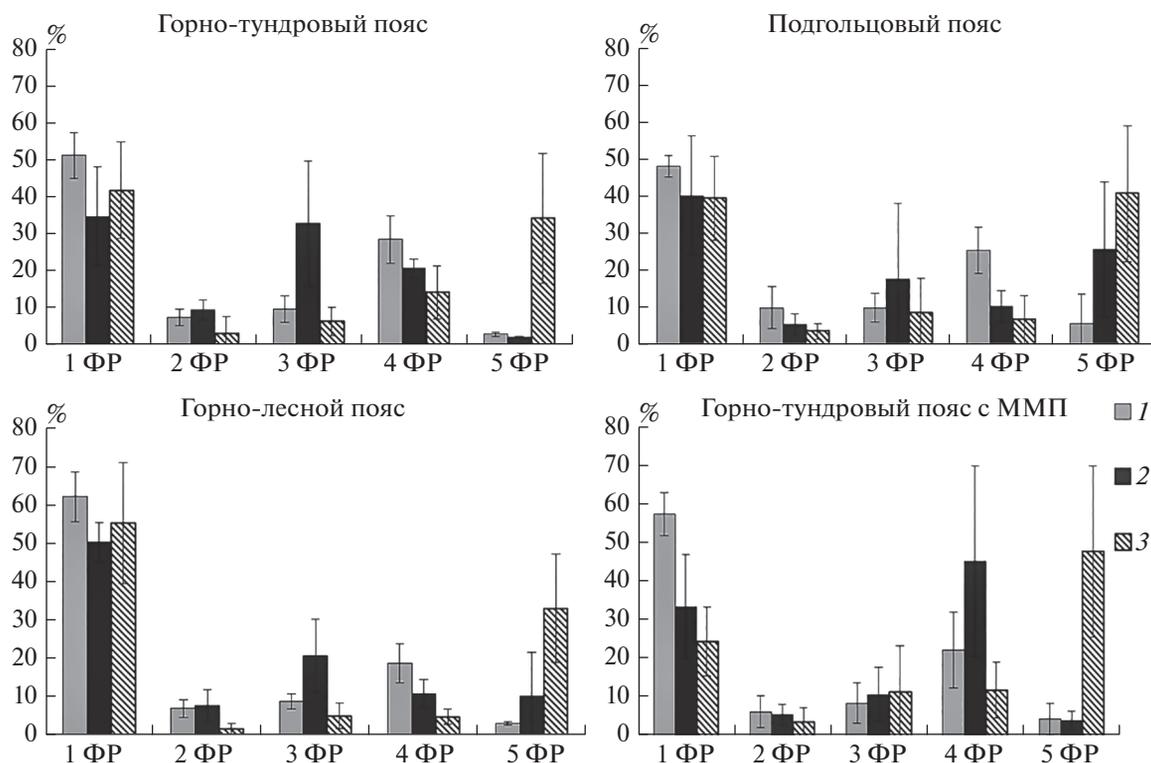


Рис. 3. Относительное содержание хроматографических фракций ПОВ в исследованных почвах Приполярного Урала ($n = 4$): 1 – подстилка, 2 – верхний минеральный горизонт, 3 – нижележащий минеральный горизонт; 1 ФР–5 ФР – номера хроматографических фракций.

ляцией в нижних. Кроме этого, органическое вещество древесных остатков богато лигнином [11], что приводит к увеличению относительного содержания четвертой фракции 19.0–34.8% в подстилках, до 2.3–16.4% в минеральных горизонтах.

Для почв, подстилаемых ММП, профильное распределение выделенных хроматографических фракций носит аккумулятивный характер с постепенным уменьшением содержания гидрофильных фракций в составе ПОВ от подстилок к нижним минеральным горизонтам. Максимальное содержание гидрофильных фракций характерно для органогенных горизонтов (первая фракция 15.0–62.5%). Минеральные горизонты почв характеризуются высоким содержанием гидрофобных фракций. Содержание четвертой лигнинсодержащей фракции варьировало от 5.5 до 80.4%. Максимальная концентрация пятой гидрофобной фракции выявлена для нижних минеральных горизонтов (до 75.4%). Для почв с ММП характерно развитие процессов оглеения, сопровождаемых накоплением соединений железа при застойном водном режиме и господстве низких температур [10, 22]. Так, в анаэробных условиях, наряду с замедленной трансформацией ПОВ, происходит его консервация и, возможно, аккумуляция микро-

биологически устойчивых к дальнейшей трансформации гидрофобных компонентов [16–19].

Показатель гидрофильности для почв рассматриваемых горных высотных поясов существенно различается. Для подзолов степень гидрофильности варьирует в диапазоне 0.5–2.2. В почвах подгольцового пояса в результате внутрипочвенного поступления органического вещества в серогумусовых горизонтах показатели гидрофильности увеличиваются (1.1–1.9). В почвах горно-тундрового пояса, формирующихся в условиях повышенной увлажненности и увеличении степени развития процессов оглеения, выявлено усиление гидрофобности органического вещества в верхних минеральных горизонтах (0.2–0.9). Максимальными показателями характеризуются горизонты ВН с высоким содержанием органического углерода.

Показано, что преобладающие растительные ассоциации разных высотных поясов определяют характер амфифильных свойств почвенного органического вещества. В почвах подгольцового пояса преобладают гидрофильные фракции, в почвах горно-лесного и горно-тундрового поясов выявлено высокое содержание гидрофобных лигнино- и целлюлозоподобных соединений, в почвах горно-тундрового пояса с ММП в составе ПОВ минераль-

ных горизонтов преобладают соединения, связанные с Fe и Al.

Углерод и азот ВОВ. Анализ показал, что общий водорастворимый углерод ($C_{\text{ВОВ}}$) на 99–100% состоит из органического углерода. ВОВ формируются из остатков растений, микробной биомассы, корневых выделений и продуктов жизнедеятельности почвенных животных [28, 29, 40, 44].

При анализе $C_{\text{ВОВ}}$ в почвах выявлено, что максимальное его содержание приходится на подстилки. Это характерно для почв северных и тундровых экосистем, где заметно различается соотношение углерода надземной и подземной биомассы [13]. В большинстве исследованных почв наибольшие концентрации $C_{\text{ВОВ}}$ характерны для торфяных и горизонтов свежего опада O(L). В подгоризонтах ферментации O(F) и гумификации O(H) его несколько меньше. Минимальное содержание отмечено для подгоризонтов O(H), представленных хорошо разложившимися растительными остатками. В почвах подгольцового пояса данный подгоризонт не выявлен.

В литературе [13] отмечено, что высокие показатели надземной биомассы свойственны экосистемам с преобладанием кустарничков, моховых и лишайниковых растительных ассоциаций, это характерно и для горно-тундровых экосистем Приполярного Урала. Благодаря отсутствию корней у лишайников и мхов происходит накопление наземной биомассы и возрастает количество органического вещества в органогенных горизонтах почв. Установлено, что максимальным содержанием $C_{\text{ВОВ}}$ в верхних органогенных горизонтах характеризуются почвы горно-тундрового пояса (10.1–10.6 мг/г), минимальным – почвы подгольцового пояса (8.3 мг/г). Для почв горно-лесного пояса выявлены средние значения содержания $C_{\text{ВОВ}}$ в верхних подгоризонтах подстилки – 9.1 мг/г.

Накопление подземной биомассы (корни, растительные остатки и др.) происходит в значительно меньшей степени. В экосистемах с преобладанием травянистых растений и кустарничков большая часть биомассы приходится на мелкие корни, переплетающиеся в густую сеть в верхних минеральных горизонтах. Наибольшие показатели содержания лабильного углерода выявлены для почв горно-тундрового пояса (0.9 мг/г), формирующихся в кустарничковых тундрах. Для почв подгольцового пояса, развивающихся под разнотравными луговинами, и почв горно-тундрового пояса с ММП отмечены несколько меньшие значения $C_{\text{ВОВ}}$ в верхних минеральных горизонтах (0.7 мг/г). Древесные растения горно-лесного пояса имеют гораздо более обширную систему крупных корней, а мелкие корни встречаются в верхних минеральных горизонтах значительно реже, чем корни трав и кустарничков. Это отражается в характере накопления органического веще-

ства в верхних минеральных горизонтах. Минимальные значения $C_{\text{ВОВ}}$ характерны для почв горно-лесного пояса (0.6 мг/г).

Расчет запасов водорастворимого углерода и их вклада в запасы общего углерода ($C_{\text{орг}}$) (рис. 4) показал, что запасы $C_{\text{ВОВ}}$ в почвах горно-тундрового пояса составляют от 0.16 до 1.08 кг/м². Минимальные запасы $C_{\text{ВОВ}}$ выявлены в почвах подгольцового пояса, которые варьируют в пределах 0.09–0.27 кг/м². В почвах горно-лесного пояса аккумуляровано 0.13–0.33 кг/м² запасов водорастворимого углерода. Запасы лабильного углерода $C_{\text{ВОВ}}$ в почвах с ММП составляют 0.23–1.61 кг/м². Установлено, что запасы общего водорастворимого углерода приносят в общие запасы углерода от 0.3 до 9%, при этом на органогенные горизонты приходится 0.3–6%, на минеральные – от 1 до 9%.

Содержание и характер распределения лабильных ВОВ оказывают влияние на химический состав почв [39]. Проведенные исследования позволили выявить, что $C_{\text{ВОВ}}$ в значительной степени отражает распределение общего органического углерода $C_{\text{общ}}$ (рис. 5). Показано, что распределение $C_{\text{ВОВ}}$ в исследованных почвах имеет регрессивно-аккумулятивный характер с максимальным содержанием в органогенных горизонтах и резким уменьшением в минеральных. Отмечено значительное сокращение содержания углерода ВОВ в минеральных горизонтах по сравнению с подстилками.

В органогенных горизонтах подбуров горно-тундрового пояса содержание $C_{\text{ВОВ}}$ варьировало от 6.5 до 15.4 мг/г. Максимальное количество $C_{\text{ВОВ}}$ (2.2 мг/г) характерно для горизонта ВН для почвы участка ГТ2, минимальное (0.1 мг/г) – для горизонтов почвообразующей породы. Для почв подгольцового пояса характерна небольшая мощность органогенного горизонта, однако в них выявлено 4.6–17.3 мг/г ВОВ, в минеральных горизонтах 0.1–1.4 мг/г. Большая концентрация $C_{\text{ВОВ}}$ характерна для верхних серогумусовых горизонтов (до 1.4 мг/г), содержащих больше общего углерода. Подзолы горно-лесного пояса также характеризуются накоплением $C_{\text{ВОВ}}$ в подстилках (8.7–10.7 мг/г). В минеральных горизонтах содержание $C_{\text{ВОВ}}$ значительно меньше и варьирует в пределах 0.1–1.0 мг/г. Характерной чертой подзолов является аккумуляция общего углерода ВОВ в элювиальных (Eh) горизонтах (0.4–1 мг/г) по сравнению с иллювиальными (до 0.2 мг/г). Содержание $C_{\text{ВОВ}}$ в органогенных горизонтах почв горно-тундрового пояса с ММП варьировало от 7.7 до 13.3 мг/г. В минеральных – от 0.08 до 1.6 мг/г. Наименьшее содержание ВОВ выявлено в глеевых и минеральных горизонтах с признаками оглеения (табл. 2).

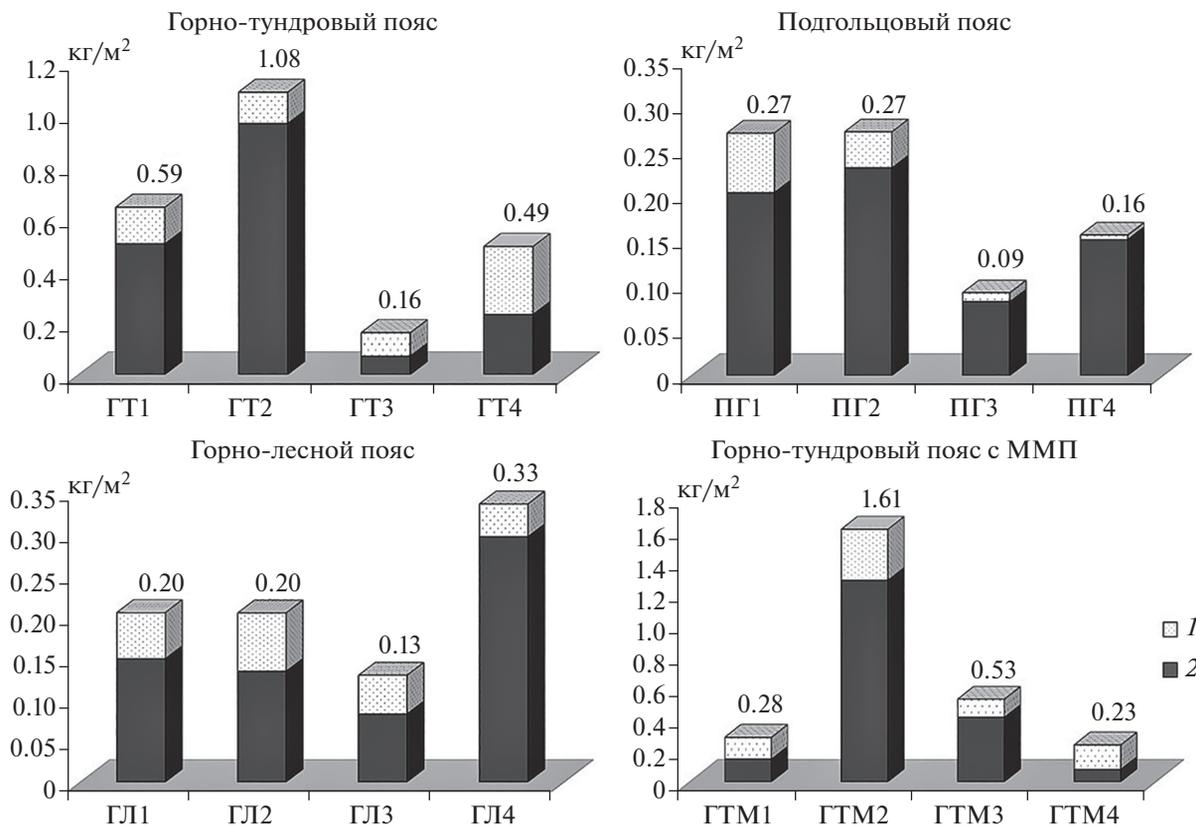


Рис. 4. Запасы углерода ВОВ в почвах Приполярного Урала: 1 – органические горизонты, 2 – минеральные горизонты.

Содержание водорастворимого азота значительно меньше, чем углерода, но характеризуется теми же закономерностями. В органических горизонтах почв горно-тундрового пояса выявлено большое содержание $N_{\text{ВОВ}}$ (0.24–1.37 мг/г). В минеральных горизонтах – меньше (от 0.002 до 0.1 мг/г). В органических горизонтах почв подгольцового пояса содержание $N_{\text{ВОВ}}$ достигало 0.94 мг/г, в минеральных – 0.08 мг/г. Максимальное содержание $N_{\text{ВОВ}}$ для подзолов горно-лесного пояса выявлено для органических горизонтов (до 0.62 мг/г), в минеральных – до 0.04 мг/г. Содержание $N_{\text{ВОВ}}$ в почвах горно-тундрового пояса с ММП варьирует от 0.17 до 0.6 в органических горизонтах и от 0.005 до 0.07 мг/г – в минеральных горизонтах, что несколько меньше, чем для почв горно-тундрового пояса.

Рядом исследователей [28, 29, 36, 48] показана важная роль изучения отношения углерода к азоту водных вытяжек из почв, которые являются чувствительным показателем климатических изменений почв северных регионов, потому что увеличение температуры приведет к оттаиванию ММП, повышению микробиологической активности и увеличению содержания лабильных органических веществ [32, 51]. Установлено, что экстрагируемое органическое вещество менее обога-

щено азотом, чем общий пул органического вещества исследованных почв, как в органических, так и в минеральных горизонтах. Отношение $C_{\text{ВОВ}}/N_{\text{ВОВ}}$ водорастворимых веществ в почвах подгольцового пояса составляет 6–24 для органических и 5–24 для минеральных горизонтов. Широкий диапазон отношения $C_{\text{ВОВ}}/N_{\text{ВОВ}}$ характеризуются органические горизонты почв горно-тундрового пояса (13–49). Отношение углерода к азоту водных вытяжек почв горно-лесного пояса наиболее широкое (13–51) в органических горизонтах, в минеральных – 7–30. Показатель отношения $C_{\text{ВОВ}}/N_{\text{ВОВ}}$ в органических горизонтах почв с ММП варьирует от 16 до 44, в минеральных – от 8 до 27.

Важным критерием является доля углерода ВОВ от общего содержания углерода. Максимальные доли $C_{\text{ВОВ}}$ от $C_{\text{общ}}$ для всех исследованных почв приходятся на органические горизонты. В органических горизонтах почв горно-тундрового пояса содержится от 1.4 до 4.8% $C_{\text{ВОВ}}$, подстилки почв подгольцового пояса содержат 1.8–4.7% $C_{\text{ВОВ}}$, углерод ВОВ в органических горизонтах подзолов составляет 1.7–3.7%, $C_{\text{ВОВ}}$ в подстилках почв с ММП варьирует от 1.9 до 3.2%. В минеральных горизонтах доля водораствори-

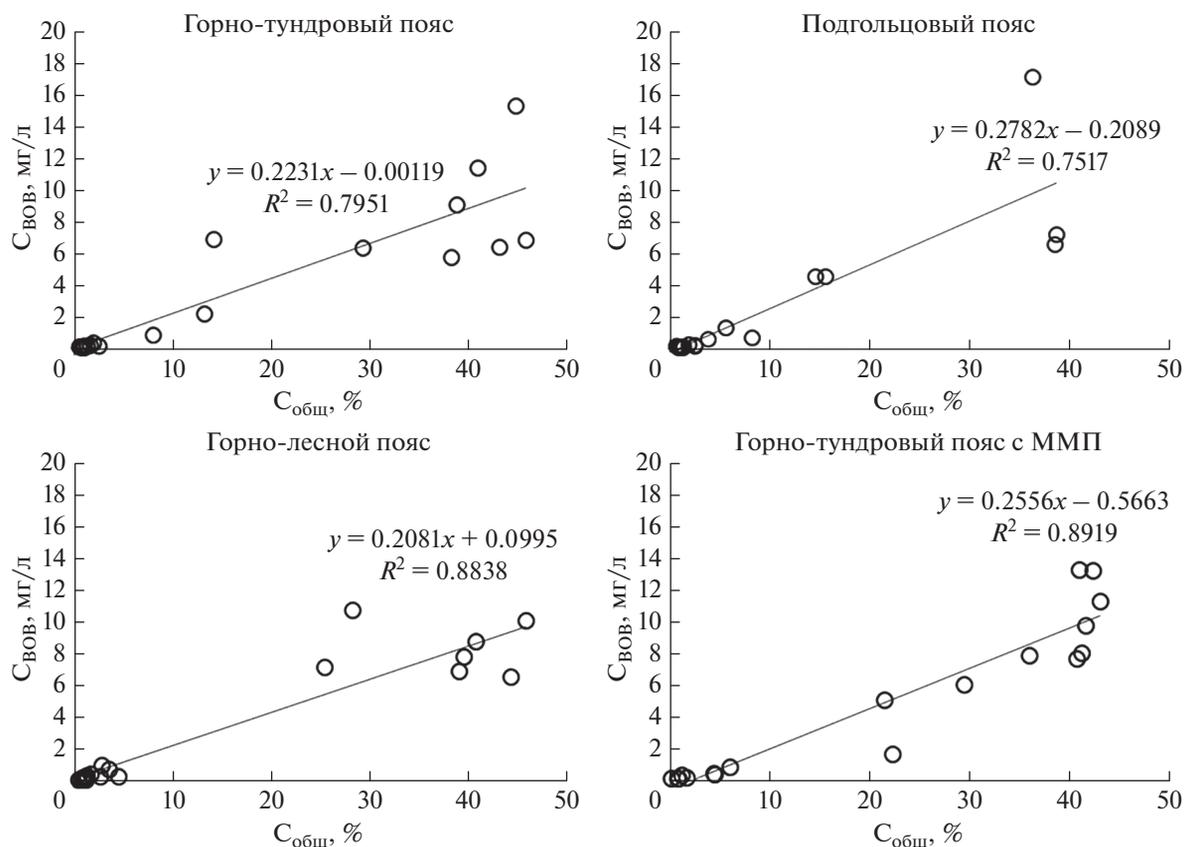


Рис. 5. Взаимосвязь содержания общего водорастворимого углерода ($C_{\text{ВОВ}}$) и общего углерода ($C_{\text{общ}}$) исследованных почв.

мого углерода уменьшается. Однако выявлено увеличение доли $C_{\text{ВОВ}}$ в нижних минеральных горизонтах исследованных почв. Наиболее выражено увеличение доли ВОВ для почв нижних частей склонов с подстилкой ММП, которые являются стоком лабильных органических веществ из геохимически подчиненных склоновых ландшафтов. В минеральных горизонтах почв горно-тундрового пояса доля водорастворимой фракции варьировала от 0.6 до 3.1%, в почвах подгольцового пояса – от 0.1 до 2.9%. Высокие доли $C_{\text{ВОВ}}$ выявлены в подзолистых горизонтах E_{h1} с признаками потечности гумуса – до 2.4%. Доли $C_{\text{ВОВ}}$ в нижних горизонтах почв с ММП составляют от 0.8 до 12%. В целом, полученные значения по содержанию и распределению водорастворимой фракции углерода согласуются с данными по почвам Аляски, Западной Сибири и европейского сектора Российской Арктики [28, 29, 51].

Вероятно, некоторое увеличение содержания водорастворимого углерода в общем пуле связано с миграцией водорастворимых компонентов из вышележащих органогенных горизонтов в условиях промывного водного режима. Профильные

и латеральные потоки лабильного органического вещества в значительной степени определяются преимущественными направлениями движения воды. Вероятно, для почв, расположенных в разных растительных поясах, доминирующую роль будут выполнять щебнистость профиля, способствующая перемещению органических веществ из верхних горизонтов вглубь профиля [4, 12, 33, 46], крутизна склонов и подстилка ММП, которые служат развитию мерзлотной ретинизации и являются барьером для дальнейшей миграции лабильного органического вещества [4, 14]. Рассмотренные факторы оказывают существенное влияние на содержание и распределение ВОВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках классической концепции вертикальной зональности впервые исследована специфика распределения гидрофильных и гидрофобных фракций щелочерастворимого органического вещества почв в соответствии с катенарной организацией почвенного покрова западного макросклона горной системы Приполярного Урала. Амфифильные свойства зависят от характера биогеоцено-

Таблица 2. Содержание водорастворимых органических соединений в почвах

Участок	Горизонт	Глубина, см	$C_{\text{ВОВ}}$	$N_{\text{ВОВ}}$	$C_{\text{ВОВ}}/N_{\text{ВОВ}}$	$\omega C_{\text{ВОВ}}$ от $C_{\text{общ}}$, %
			мг/г			
Горно-тундровый пояс						
ГТ1	O(L)	0–3	11.5 ± 2.3	0.78 ± 0.15	17	2.8
	O(F)	3–7(10)	6.4 ± 1.3	0.32 ± 0.06	23	2.1
	ВН	7(10)–20(30)	0.9 ± 0.2	0.05 ± 0.01	21	1.0
	ВG	20(30)–50	0.16 ± 0.03	0.007 ± 0.001	29	1.1
ГТ2	O(L)	0–4	6.5 ± 1.3	0.16 ± 0.03	49	1.5
	O(H)	4–10	9.2 ± 1.8	0.24 ± 0.05	44	2.3
	ВН	10–20	2.2 ± 0.4	0.10 ± 0.02	25	1.6
	ВCg	20–40	0.15 ± 0.03	0.008 ± 0.002	22	1.4
ГТ3	Cg	40–60	0.13 ± 0.03	0.007 ± 0.001	21	1.4
	O	0–5	7.0 ± 1.4	0.30 ± 0.06	27	4.8
	ВН	5–20	0.16 ± 0.03	0.009 ± 0.002	22	0.6
	ВCg	20–40	0.06 ± 0.01	0.0023 ± 0.0005	31	0.6
ГТ4	Cg	40–65	0.05 ± 0.01	0.0020 ± 0.0004	30	0.6
	O(L)	0–5	15.5 ± 3.1	1.37 ± 0.27	13	3.4
	O(F)	5–10	6.9 ± 1.4	0.44 ± 0.09	18	1.4
	O(H)	10–15	5.8 ± 1.2	0.36 ± 0.07	19	1.5
ГТ4	ВН1	15–30	0.3 ± 0.1	0.018 ± 0.004	23	1.7
	ВН2	30–55	0.21 ± 0.04	0.026 ± 0.005	9	1.2
	ВC	55–80	0.11 ± 0.02	0.005 ± 0.001	26	1.9
	Подгольцовый пояс					
ПГ1	O(L)	0–1	17.3 ± 3.5	0.83 ± 0.17	24	4.7
	O(F + H)	1–5	7.3 ± 1.5	0.35 ± 0.07	24	1.8
	AУr	5–25	0.7 ± 0.1	0.05 ± 0.01	16	0.8
	CRM	25–40	0.16 ± 0.03	0.008 ± 0.002	23	1.8
	C	40–60	0.14 ± 0.03	0.007 ± 0.001	22	1.7
ПГ2	O	0–5	6.7 ± 1.3	0.49 ± 0.10	16	1.7
	AУ	5–10	1.4 ± 0.3	0.08 ± 0.02	20	2.4
	AУBm	10–25	0.3 ± 0.1	0.014 ± 0.003	24	1.4
	ВC	25–40	0.24 ± 0.05	0.014 ± 0.003	21	0.9
	C	40–60	0.18 ± 0.04	0.010 ± 0.002	22	2.5
ПГ3	O	0–1	4.6 ± 0.9	0.94 ± 0.19	6	2.8
	AУ	1–10	0.22 ± 0.04	0.022 ± 0.004	12	0.9
	CRM	10–30	0.10 ± 0.02	0.026 ± 0.005	5	0.7
	ВC	30–50	0.09 ± 0.02	0.007 ± 0.001	16	0.8
ПГ4	O	0–1	4.6 ± 0.9	0.41 ± 0.08	13	2.9
	AУ	1–9	0.6 ± 0.1	0.05 ± 0.01	15	1.5
	AУBm	10–30	0.14 ± 0.03	0.009 ± 0.002	17	0.9
	ВC	30–50	0.15 ± 0.03	0.013 ± 0.003	13	1.1
	C	50–↓	0.13 ± 0.03	0.017 ± 0.003	9	1.3
Горно-лесной пояс						
ГЛ1	O(L)	0–7	10.7 ± 2.1	0.30 ± 0.06	42	3.7
	O(F)	10–16	6.5 ± 1.3	0.16 ± 0.03	48	1.4
	O(H)	16–18	7.8 ± 1.6	0.18 ± 0.04	51	1.9
	Ehi	18–25	0.7 ± 0.1	0.04 ± 0.01	20	2.0

Таблица 2. Окончание

Участок	Горизонт	Глубина, см	$C_{\text{ВОВ}}$	$N_{\text{ВОВ}}$	$C_{\text{ВОВ}}/N_{\text{ВОВ}}$	$\omega C_{\text{ВОВ}}$ от $C_{\text{общ}}$, %
			мг/г			
ГЛ2	BF1	25–32	0.3 ± 0.1	0.014 ± 0.003	22	1.0
	BF2	32–50	0.18 ± 0.04	0.010 ± 0.002	22	1.4
	BC	50–70	0.21 ± 0.04	0.04 ± 0.01	7	2.2
	O	0–10	8.7 ± 1.7	0.26 ± 0.05	39	2.1
	E	10–22	0.3 ± 0.1	0.018 ± 0.004	20	2.4
	BF	22–40	0.15 ± 0.03	0.008 ± 0.002	21	1.9
ГЛ3	BCg	40–60	0.06 ± 0.01	0.004 ± 0.001	18	1.2
	O(L)	0–3	6.9 ± 1.4	0.44 ± 0.09	18	1.7
	O(H)	3–5	7.1 ± 1.4	0.62 ± 0.12	13	2.8
	Ehi	5–10	0.4 ± 0.1	0.020 ± 0.004	24	2.3
ГЛ4	BF	10–30(35)	0.14 ± 0.03	0.007 ± 0.001	22	1.3
	BCg	30(35)–45	0.05 ± 0.01	0.003 ± 0.001	23	0.6
	C	45–60	0.05 ± 0.01	0.006 ± 0.001	11	1.1
	O	0–5	10.0 ± 2.0	0.60 ± 0.12	19	2.1
	E	5–15(20)	1.0 ± 0.2	0.04 ± 0.01	30	3.3
	BHF	15(20)–40	0.3 ± 0.1	0.015 ± 0.003	21	0.6
	BC	40–60	0.07 ± 0.01	0.004 ± 0.001	22	0.6
	Горно-тундровый пояс с ММП					
ГТМ1	Очес	0–7	13.3 ± 2.7	0.43 ± 0.09	36	3.2
	T1	7–15	11.3 ± 2.3	0.40 ± 0.08	33	2.6
	T2	15–20	5.1 ± 1.0	0.18 ± 0.04	33	2.3
	CRg	30–45	0.3 ± 0.1	0.014 ± 0.003	27	0.7
	CR [⊥]	45–↓	0.3 ± 0.1	0.04 ± 0.01	8	2.7
ГТМ2	Очес	0–20(25)	7.7 ± 1.5	0.26 ± 0.05	34	1.9
	T	20(25)–30	7.9 ± 1.6	0.29 ± 0.06	31	2.2
	Ghi	30–35	1.6 ± 0.3	0.08 ± 0.02	25	0.7
	BG [⊥]	35–50	0.13 ± 0.03	0.006 ± 0.001	24	0.8
ГТМ3	O(L)	0–5	13.3 ± 2.7	0.74 ± 0.15	21	3.1
	O(F + H)	5–10(13)	6.1 ± 1.2	0.45 ± 0.09	16	2.1
	BH	10(13)–20(30)	0.8 ± 0.2	0.05 ± 0.01	21	0.3
	BFG [⊥]	20(30)–40(45)	0.4 ± 0.1	0.04 ± 0.01	12	0.7
ГТМ4	O(L)	0–3	8.0 ± 1.6	0.36 ± 0.07	26	1.9
	O(F + H)	3–8	9.8 ± 2.0	0.26 ± 0.05	44	2.3
	Gcf	8–22	0.09 ± 0.02	0.008 ± 0.002	13	1.0
	BCg	22–45	0.09 ± 0.02	0.006 ± 0.001	19	1.1
	Cg [⊥]	45–70	0.08 ± 0.02	0.005 ± 0.001	17	12.0

Примечание. $C_{\text{ВОВ}}$ – органический водорастворимый углерод, $N_{\text{ВОВ}}$ – органический водорастворимый азот, $\omega C_{\text{ВОВ}}$ – доля водорастворимого углерода от общего углерода почвы. \pm – аналитическая ошибка.

ческой организации растительности в системе горно-тундрового–подгольцового–горно-лесного и горно-тундрового пояса с ММП, что является следствием ведущей роли растительного покрова, определяющего поступление и характер ПОВ.

Показано, что содержание водорастворимых соединений углерода и азота обусловлено спецификой напочвенного покрова, а распределение ВОВ в профиле почв определяется в первую очередь склоновыми процессами, щебнистостью и

многолетнемерзлыми породами. Высказана гипотеза, что большое содержание водорастворимых форм углерода и специфика организации органического вещества почв в пределах самого нижнего элементарного ландшафта, относящегося к горно-тундровому поясу с ММП, и замыкаются латеральным переносом подвижных форм органического вещества почв из пределов залегающих выше элементарных ландшафтов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта РФФИ № 18-34-00618 “Особенности органического вещества почв Приполярного Урала” и в рамках бюджетной темы НИР “Выявление общих закономерностей формирования и функционирования торфяных почв на территории Арктического и Субарктического секторов Европейского Северо-Востока России (AAAA-A17-117122290011-5)”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ведрова Э.Ф., Решетникова Т.В.* Масса подстилки и интенсивность ее разложения в 40-летних культурах основных лесобразующих пород Сибири // *Лесоведение*. 2014. № 1. С. 42–50.
2. *Власенко О.А.* Динамика углерода подвижного гумуса в агрочерноземе при возделывании яровой пшеницы с помощью ресурсосберегающих технологий // *Вестник КрасГАУ*. 2015. № 9. С. 60–65.
3. *Горчаковский П.Л.* Растительный мир высокогорий Урала. М.: Наука, 1975. 248 с.
4. *Губин С.В.* Динамика верхней границы многолетней мерзлоты и проблема регинизации гумуса в тундровых почвах Северо-Востока России // *Проблемы эволюции почв*. Пушино, 2003. С. 168–172.
5. *Добровольский Г.В., Урусевская И.С.* География почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. 460 с.
6. *Дымов А.А., Низовцев Н.А.* Амфифильные свойства почвенного органического вещества преобладающих хвойных деревьев средней тайги // *Теоретическая и прикладная экология*. 2015. № 1. С. 62–68.
7. *Дымов А.А., Милановский Е.Ю.* Изменения органического вещества таежных почв в процессе естественного лесовозобновления растительности после рубок (Средняя тайга Республики Коми) // *Почвоведение*. 2014. № 1. С. 39–47. <https://doi.org/10.7868/S0032180X14010043>
8. *Дымов А.А., Милановский Е.Ю.* Оценка комплексобразования органического вещества почв с медью методом аффинной хроматографии // *Почвоведение*. 2020. № 2. С. 178–187. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20020045>
9. *Дымов А.А.* Сукцессии почв в бореальных лесах Республики Коми. М.: ГЕОС, 2020. 336 с.
10. *Зайдельман Ф.Р.* Процесс глееобразования и его роль в формировании почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 316 с.
11. *Карманов А.П., Кочева Л.С.* Целлюлоза и лигнин – свойства и применение. Сыктывкар, 2006. 248 с.
12. *Макеев О.В.* Криогенные почвы // *Криогенные почвы и их рациональное использование*. М.: Наука, 1977. С. 5–13.
13. *Маслов М.Н., Копешна Е.И., Зудкин А.Г., Королева Н.Е., Шулаков А.А., Онипченко В.Г., Макаров М.И.* Запасы фитомассы и органического углерода в тундровых экосистемах северной Фенноскандии // *Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение*. 2016. № 3. С. 30–36.
14. *Мергелов Н.С., Таргульян В.О.* Процессы накопления органического вещества в минеральной толще мерзлотных почв приморских низменностей Восточной Сибири // *Почвоведение*. 2011. № 3. С. 275–287.
15. *Милановский Е.Ю.* Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: ГЕОС, 2009. 186 с.
16. *Мильхеев Е.Ю., Чимитдоржиева Г.Д., Цыбенков Ю.Б.* Амфифильные компоненты гуминовых веществ лугово-черноземных мерзлотных почв и бурозема // *Агрохимия*. 2018. № 6. С. 25–29. <https://doi.org/10.7868/S0002188118060029>
17. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
18. *Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И.* Органическое вещество почв Российской Федерации. М.: Наука, 1996. 256 с.
19. *Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Саврова А.Л.* Сравнительное изучение сорбционного поглощения тяжелых металлов гуминовыми кислотами различного происхождения // *Докл. РАН. Геохимия*. 1995. Т. 345. № 4. С. 1.
20. *Полевой определитель почв России*. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2008. 182 с.
21. *Старцев В.В., Жангуров Е.В., Дымов А.А.* Характеристика почв высотных поясов хребта Япстикнурд (Приполярный Урал) // *Вестн. Том. гос. ун-та. Биология*. 2017. № 38. С. 6–27. <https://doi.org/10.17223/19988591/38/1>
22. *Токарева И.В., Прокушкин А.С.* Содержание органического вещества и его водорастворимой фракции в мохово-лишайниковых ассоциациях криолитозоны // *Вестник Моск. гос. ун-та леса. Лесной вестник*. 2012. № 1. С. 156–159.
23. *Тонконогов В.Д.* Автоморфное почвообразование в тундровой и таежной зонах Восточно-Европейской и Западно-Сибирской равнин. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2010. 304 с.
24. *Толпешта И.И., Соколова Т.А.* Общая концентрация и фракционный состав соединений алюминия в почвенных растворах из торфянисто-подзоли-

- сто-глееватых почв на двучленных отложениях // Почвоведение. 2011. № 2. С. 153–164.
25. *Тутлянова А.А., Чупрова В.В.* Изменение круговорота углерода в связи с различным использованием земель (на примере Красноярского края) // Почвоведение. 2003. № 2. С. 211–219.
 26. *Умарова А.Б.* Преимущественные потоки влаги в почвах: закономерности формирования и значение в функционировании почв. М.: ГЕОС, 2011. 266 с.
 27. *Чупрова В.В., Люкшина И.В., Белоусов А.А.* Запасы и динамика легкоминерализуемой фракции органического вещества в почвах Средней Сибири // Вестн. КрасГАУ. 2003. Вып. 3. С. 65–73.
 28. *Шамрикова Е.В., Груздев И.В., Пунегов В.В., Хабибуллина Ф.М., Кубик О.С.* Водорастворимые низкомолекулярные органические кислоты в автоморфных суглинистых почвах тундры и тайги // Почвоведение. 2013. № 6. С. 691–697. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13060099>
 29. *Шамрикова Е.В., Кубик О.С., Пунегов В.В., Груздев И.В.* Влияние разнообразия биоты на состав низкомолекулярных водорастворимых органических соединений почв южной тундры // Почвоведение. 2014. № 3. С. 295–303. <https://doi.org/10.7868/S0032180X14030101>
 30. *Шеин Е.В., Милановский Е.Ю.* Органическое вещество и структура почвы: учение В.Р. Вильямса и современность // Известия ТСХА. 2014. № 1. С. 42–51.
 31. *Юдин Ю.П.* Растительный мир. Производительные силы Коми АССР. Изд-во АН СССР, 1954. Т. III. Ч. I. 375 с.
 32. *Blagodatskaya E., Kuzyakov Y.* Mechanisms of real and apparent priming effects and their dependence on soil microbial biomass and community structure: critical review // Biol. Fertil. Soils. 2008. V. 45. P. 115–131.
 33. *Bockheim J.G., Tarnocai C.* Recognition of cryoturbation for classifying permafrost-affected soils // Geoderma. 1998. V. 81. P. 281–293.
 34. *Capriel T., Beck H., Borchert H., Harter P.* Relation between aliphatic fraction extracted with supercritical hexane, soil microbial biomass, and soil aggregate stability // Soil Sci. Soc. Am. J. 1990. V. 54. P. 415–420.
 35. *Christ M.J., David M.B.* Temperature and moisture effects on the production of dissolved organic carbon in a spodosol // Soil Biol. Biochem. 1996. V. 28(9). P. 1191–1199.
 36. *Eldor A.P.* The nature and dynamics of soil organic matter: Plant inputs, microbial transformations, and organic matter stabilization // Soil Biol. Biochem. 2016. V. 98. P. 109–126. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2016.04.001>
 37. *Hilli S., Stark S., Derome J.* Litter decomposition rates in relation to litter stock in boreal coniferous forest along climatic and soil fertility gradients // Appl. Soil Ecol. 2010. V. 46. P. 200–208.
 38. 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. 106. Rome, 2015. FAO.
 39. *Kaiser K., Kaupenjohann M., Zech W.* Sorption of dissolved organic carbon in soil: effects of soil sample storage, soil-to-solution ratio, and temperature // Geoderma. 2001. V. 99. P. 317–328.
 40. *Kalbitz K., Soliger 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.
 41. *Kielland K.* Amino acid absorption by arctic plants: implications for plant nutrition and nitrogen cycling // Ecology. 1994. V. 75. P. 2373–2383.
 42. *Kling G.W.* Land-water interactions: The influence of terrestrial diversity on aquatic ecosystems. In: Arctic and alpine biodiversity // Ecological Studies. 1995. V. 113.
 43. *Kulikova N.A., Stepanova E.V., Koroleva O.V.* Mitigating activity of humic substances: direct influence on biota // Use humic Subst. to remediat. polluted environ.: from theory to pract. Springer, 2005. P. 285–309.
 44. *Kuzyakov Y., Domanski G.* Carbon input by plants into the soil // J. Plant Nutrition Soil Sci. 2000. V. 163. P. 421–431.
 45. *Michalzik B., Matzner E.* Dynamics of dissolved organic nitrogen and carbon in a Central European Norway spruce ecosystem // Europ. J. Soil Sci. 1999. V. 50(4). P. 579–590.
 46. *Moers M.E., Baas M., de Leeuw J. W., Boon J.J. and Schenck P.A.* Occurrence and origin of carbohydrates in peat samples from a red mangrove environment as reflected by abundances of neutral monosaccharides // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V. 54. P. 2463–2472.
 47. *Neff J.C., Asner G.P.* Dissolved organic carbon in terrestrial ecosystems: synthesis and a model // Ecosystems. 2001. V. 4. P. 29–48.
 48. *Ríos I.P., Bouza J., Bortolus A., Alvarez M. del P.* Soil-geomorphology relationships and landscape evolution in a southwestern Atlantic tidal salt marsh in Patagonia, Argentina // J. South Am. Earth Sci. 2018. V. 84. P. 385–398. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2018.04.015>
 49. *Startsev V.V., Khaydapova D.D., Degteva S.V., Dymov A.A.* Soils on the southern border of the cryolithozone of European part of Russia (the Subpolar Urals) and their soil organic matter fractions and rheological behavior // Geoderma. 2020. V. 361. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114006>
 50. *Vesterdal L., Schmidt I.K., Callesen I., Nilsson L.O., Gundersen P.* Carbon and nitrogen floor and mineral soil under six common European tree species // Forest Ecol. Managem. 2008. V. 255. P. 35–48.
 51. *Xu C., Guo L., Dou F., Ping C.-L.* Potential DOC production from size-fractionated Arctic tundra soils // Cold Regions Sci. Technol. 2009. V. 55. P. 141–150. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2008.08.001>

Amphiphilic Properties and Water-Soluble Organic Matter of the Soils of the Subpolar Urals

V. V. Startsev^{1, *} and A. A. Dymov¹

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

**e-mail: vik.startsev@gmail.com*

The paper describes the hydrophilic-hydrophobic properties of organic matter, the content and distribution of water-soluble organic matter (WSOM) in the soils of the Subpolar Urals. It is revealed that the predominant vegetation type of the high-altitude zone determines the input and nature of soil organic matter (SOM). The moss-lichen ground cover of the alpine-tundra is determined by the intake of plant litter rich in aromatic compounds (up to 24.0%). In the grass communities of the subalpine zone, the hydrophilic fractions of the SOM predominate (the first fraction is 42.4–77.0%; the second – 0.3–12.6%). Woody vegetation of the mountain-forest zone leads to an increase in hydrophobic lignin-containing fractions (16.4–34.8%). Mountain-tundra vegetation zone soils with permafrost are characterized by an increase in the degree of moisture, resulting in the accumulation of compounds associated with Fe and Al (up to 75.4%) in mineral horizons. The calculation of the carbon (WSOM) reserves showed that they contribute from 0.3 to 9% to the total carbon reserves.

Keywords: hydrophobic interaction chromatography, fractionation, water soluble organic matter, Podzol, Umbrisol, Cryosol

УДК 631.46

УПРАВЛЕНИЕ ПОЧВЕННЫМИ МИКРОБНЫМИ СООБЩЕСТВАМИ: ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ (ОБЗОР)

© 2021 г. Т. И. Чернов^а, *, М. В. Семенов^а^аПочвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжжевский пер., 7, стр. 2, Москва, 119017 Россия

*e-mail: chern-off@mail.ru

Поступила в редакцию 30.04.2021 г.

После доработки 30.05.2021 г.

Принята к публикации 01.06.2021 г.

Рассмотрены возможности регулирования почвенных микробных сообществ при помощи различных сельскохозяйственных практик и внесения микробных препаратов. С помощью агроприемов можно регулировать общую биомассу, разнообразие и активность микроорганизмов, а также интенсивность отдельных процессов, например, превращений азота. Проблемой остается комплексное, неизбирательное влияние этих приемов на микробное сообщество, а также высокая вариабельность их воздействия. Эффективность микробных препаратов определяется выживаемостью вносимых микроорганизмов в почве, разнообразием почвенно-климатических условий и конкуренцией с нативными почвенными микроорганизмами. Необходима более строгая проверка эффективности микробных препаратов и биоудобрений по аналогии с медицинскими препаратами. Для разработки действенных микробиологических препаратов требуется интеграция агроботехнологий с современными концепциями микробной экологии на базе молекулярно-биологических методов исследования почвенных микробных сообществ.

Ключевые слова: вспашка, севооборот, микробные инокулянты, биоудобрения, органические удобрения, минеральные удобрения, цикл азота, плодородие почвы, стимуляторы роста, супрессивность почвы

DOI: 10.31857/S0032180X21120029

ВВЕДЕНИЕ

Сообщества почвенных микроорганизмов, насчитывающие тысячи видов и достигающие численности миллиардов клеток в грамме почвы, осуществляют множество биологических процессов, критически важных для агроэкосистем и биосферы в целом. Они принимают участие в глобальных циклах углерода, азота, фосфора и других важнейших биофильных элементов, регулируя их содержание в почве и доступность для растений; определяют состав почвенного органического вещества через синтез одних и разложение других соединений; непосредственно влияют на питание и здоровье растений в качестве симбионтов, паразитов и их антагонистов; влияют на состав атмосферы и климат за счет эмиссии и поглощения газов [2, 3]. Когда открытия почвенной микробиологии сделали очевидной важность микробных сообществ в жизни почвы и экосистем, человека стала привлекать возможность управления их составом и активностью.

Одной из наиболее важных целей регуляции активности микроорганизмов в почве является управление их влиянием на онтогенез сельско-

хозяйственных растений. Определенные группы микроорганизмов напрямую участвуют в питании растений в качестве симбионтов, например, микоризные грибы и клубеньковые бактерии. Сообщества бактерий, обитающие в ризосфере, способствуют росту и развитию растений при помощи синтеза фитогормонов и витаминов. Они получили общее название ризобактерий, способствующих росту растений (Plant-Growth-Promoting Rhizobacteria, PGPR). Другие микроорганизмы могут регулировать доступность питательных веществ для растений за счет разложения органических остатков, трансформации соединений азота, фосфора и других элементов. Помимо питания, микроорганизмы почвы активно влияют на здоровье растений. С одной стороны, в почве способны накапливаться многие фитопатогенные грибы, бактерии и вирусы. С другой, активность нативного почвенного микробного сообщества способствует самоочищению почвы от патогенной микрофлоры за счет супрессирующей активности. Создание условий для ее повышения рассматривается как метод естественной биологической защиты растений и снижения пестицидной нагрузки, в том числе как часть органической системы земледе-

лия. Как правило, высокие общая биомасса/численность, активность и разнообразие почвенных микроорганизмов рассматриваются как положительные черты для обеспечения плодородия почвы, питания и здоровья растений.

Почвенные микроорганизмы влияют и на физические свойства почвы. Вещества микробного происхождения считаются структурообразующими агентами, скрепляющими частицы почвы между собой. На роль такого “органического клея” претендуют, например, полисахариды капсул бактерий, относящиеся к гломалину почвенные белки (GRSP), а также мицелий грибов [47]. Хотя конкретные механизмы участия микроорганизмов в образовании почвенной структуры остаются дискуссионными, их возможное регулирование представляется весьма многообещающим.

Способность почвенных микроорганизмов разрушать широкий спектр органических соединений различной природы востребована для очищения почвы от органических загрязнителей: нефтепродуктов, гербицидов, пестицидов, ПАВ и других ксенобиотиков. Внимание исследователей привлекает как повышение гидролитической активности нативных почвенных микробных сообществ, так и внесение в почву специфических штаммов микроорганизмов, активно разлагающих целевые вещества. Использование микроорганизмов рассматривается как “естественный” способ рекультивации наземных экосистем от загрязнения.

В контексте глобального изменения климата большое внимание привлекает роль почвы как источника или, наоборот, поглотителя парниковых газов. Микроорганизмы способны как потреблять органическое вещество почвы с высвобождением значительных запасов углекислого газа, так и закреплять в почве углерод в виде труднорастворимых веществ (секвестрация углерода). Археи-метаногены в анаэробных условиях переувлажненных почв синтезируют метан, а денитрифицирующие бактерии – оксиды азота, которые также являются значимыми парниковыми газами. Объектом внимания многих исследований является управляемый сдвиг баланса этих микробиологических процессов в сторону уменьшения эмиссии парниковых газов и увеличения накопления углерода и азота в почве.

Стратегии управления микробными сообществами почвы для всех перечисленных целей можно разделить на два основных подхода. Первый – это изменение почвенных условий с целью регуляции биомассы, разнообразия и активности тех или иных групп микроорганизмов. Прежде всего, к таким условиям относится изменение влажности и степени аэрации почвы, pH, доступности и разнообразия питательных веществ. Такая регуляция может осуществляться при помощи различных агротехнологических приемов: механиче-

ской обработки почвы, внесения органических и минеральных удобрений, смены систем земледелия и диверсификации севооборотов. Второй подход заключается в направленном внесении в почву микроорганизмов, способных активно осуществлять или стимулировать определенные процессы, например, питание и рост растений, фиксацию азота, растворение фосфатов или разложение ксенобиотиков. Этот подход выражается в разработке различных биоудобрений, или микробных инокулянтов – препаратов, состоящих из одного или нескольких штаммов микроорганизмов, в том числе полученных методом селекции, способных осуществлять требуемые процессы.

В настоящем обзоре рассмотрен механизм действия, эффективность и перспективы конкретных методов регуляции почвенных микробных сообществ в рамках обоих подходов (рис. 1).

РЕГУЛЯЦИЯ МИКРОБНЫХ СООБЩЕСТВ ПОЧВЫ ПРИ ПОМОЩИ АГРОПРИЕМОВ

Принципы регуляции условий жизни микроорганизмов в почве. Сообщества почвенных микроорганизмов чувствительно реагируют на изменения физических и химических условий в почве, таких как влажность, аэрированность, pH, содержание органических веществ и биофильных элементов. Поскольку многие приемы обработки и мелиорации почвы влияют на эти и другие свойства почвы, они также приводят к изменениям в численности, разнообразии и активности почвенных микроорганизмов. Действие сельскохозяйственных практик на биомассу и разнообразие в основном проявляется в долгосрочной динамике, а краткосрочный эффект они оказывают лишь на общую или ферментативную активность микроорганизмов [12]. Агроприемы могут использоваться непосредственно для стимулирования или подавления определенных микробиологических процессов, либо оказывать влияние на микробные сообщества в качестве “побочного эффекта”.

Оценка влияния тех или иных факторов на микробные сообщества сложна по нескольким причинам. Во-первых, из-за географического разнообразия почвенно-климатических условий одни и те же методы обработки могут оказывать разное (порой разнонаправленное) влияние на микробные сообщества в зависимости от особенностей почвы и климата. Во-вторых, сельскохозяйственные приемы могут стимулировать одни группы микроорганизмов и подавлять другие, что усложняет оценку их влияния на интегральные показатели, такие как общая микробная биомасса или активность. Наконец, неоднородность почвенного покрова, сложность почвенных систем и высокая чувствительность микробных сообществ к множеству факторов среды значительно влияют на достовер-

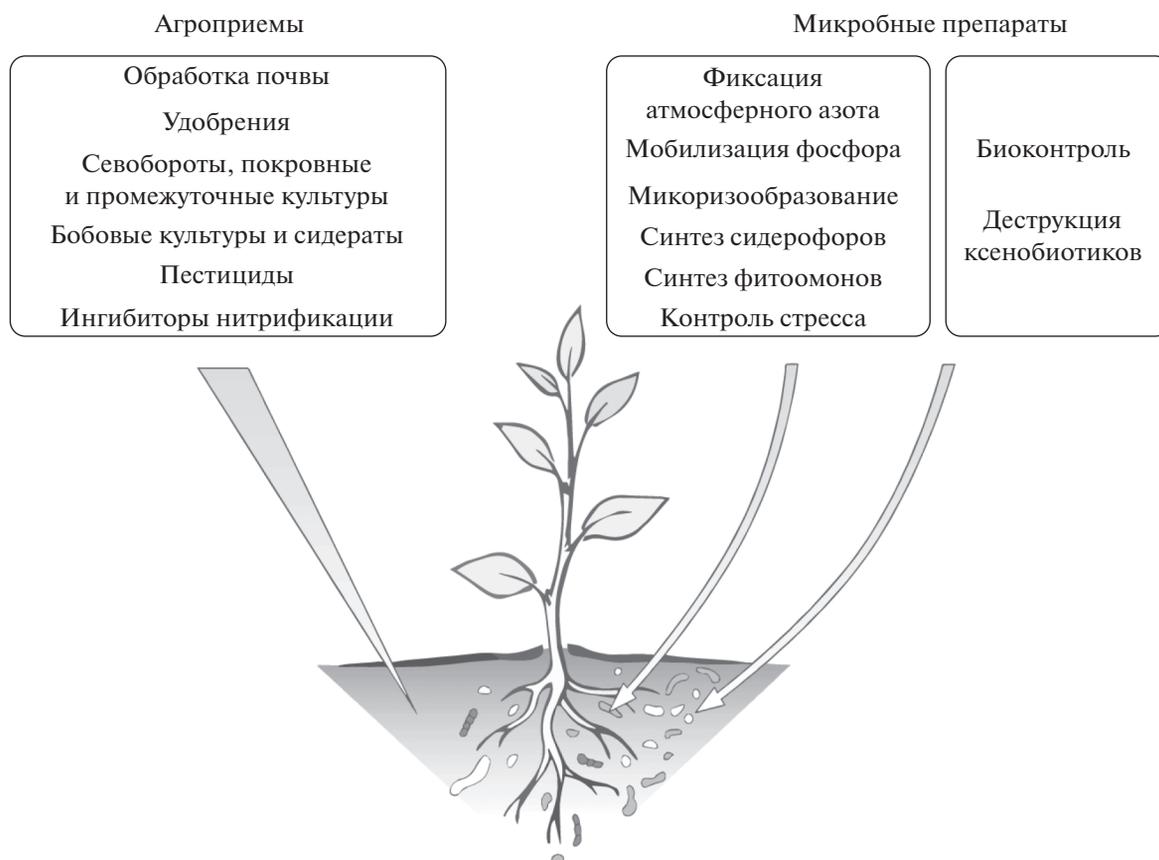


Рис. 1. Основные способы управления микробными сообществами почвы при помощи агроприемов и функции микробных препаратов.

ность и воспроизводимость полевых исследований по оценке микробиологических параметров.

В связи с этим влияние сельскохозяйственных факторов на микробные сообщества нельзя оценивать на основе результатов единичных экспериментальных работ. Поэтому в данном разделе мы опирались в первую очередь на обзорные работы и метаанализы, использующие результаты десятков экспериментальных исследований для статистической оценки влияния сельскохозяйственных практик на параметры микробных сообществ почвы (табл. 1).

Механическая обработка почвы. Значительное число исследований посвящено влиянию вспашки почвы на ее микробные сообщества. Давно замечено, что механическая обработка почвы, как правило, приводит к снижению биомассы микроорганизмов. В ряду систем землепользования пастбище—no-till—пашня уменьшается не только общая биомасса, но и общая микробная и ферментативная активность, а также содержание органического углерода [45]. Наиболее сильно эффект вспашки наблюдается для поверхностного слоя почвы. По сравнению с нулевой обработкой

(no-till), вспашка стабильно приводит к уменьшению микробной биомассы и ферментативной активности [117]. Примечательно, что этот эффект наблюдается для вспашки отвальными и дисковыми плугами, а при чизельной (безотвальной) вспашке микробная биомасса не отличается от таковой при no-till. Метаболический коэффициент qCO_2 , как правило, больше при использовании вспашки, чем при нулевой обработке [45, 117].

Влияние обработки почвы на микробиологические процессы цикла азота во многом определяется изменением влажности и аэрированности почвы. Почвозащитная обработка почвы (минимизация вспашки, оставление стерни) обычно увеличивает нодуляцию (образование клубеньков) у бобовых и активность фиксации атмосферного азота за счет увеличения влажности, но при этом иногда может и уменьшать их за счет сопутствующего уплотнения почвы и подкисления pH [100]. Денитрификация, как анаэробный восстановительный процесс, увеличивается при высокой влажности почвы. Соответственно, развитие денитрифицирующих микроорганизмов стимулируется теми агроприемами, которые повышают

Таблица 1. Влияние сельскохозяйственных практик на микробное сообщество (на основе метаанализов и обзоров)

Обработка	Микробная биомасса	Общая/ферментативная активность	Разнообразие	Денитрификация	Число работ	Ссылка
Вспашка*	Снижает	Снижает			62	[117]
				Снижает	Обзор	[14]
Минеральные удобрения	Повышает**	Повышает		Снижает	57	[110]
				Снижает	67	[42]
				Снижает	Обзор	[28]
				Снижает	82	[102]
				Снижает	Повышает****	206
Органические удобрения	Повышает	Снижает		Снижает	349	[116]
				Не влияет	31	[22]
				Повышает	74	[109]
				Обзор	[28]	
				Повышает	103	[82]
				Повышает	41	[52]
				Повышает	50	[61]
Севооборот	Повышает			Повышает	41	[115]
				Повышает	31	[22]
				Навоз повышает; биочар снижает	85	[94]
				Повышает или не влияет	122	[69]
Культивирование бобовых растений	Не влияет	Повышает***			27	[108]
				Повышает	122	[69]
				Повышает	57	[63]
			Не влияет		27	[108]

* По сравнению с пастбищами, сниженной обработкой или no-till.

** В длительных сельскохозяйственных опытах при pH > 5.

*** Только азот микробной биомассы.

**** Также повышает нитрификацию.

объемную влажность почвы, например, введением no-till, парованием или орошением [14]. Как следствие, использование минимальной обработки почвы и no-till за счет повышения влажности и плотности почвы может приводить к увеличению интенсивности денитрификации [16, 106].

Большинство исследований подтверждают, что переход к no-till значительно увеличивает активность денитрификации, численность и активность денитрифицирующих бактерий, преимущественно за счет увеличения плотности и влажности почвы [110]. Особенно данный эффект выражен для сухого климата. Повышение денитрификации при no-till происходит с преимущественным образованием N₂O, что подтверждается как прямыми измерениями, так и соотношением количества генов (nirK + nirS)/nosZ в почве.

Нитрификация, напротив, при введении no-till может уменьшаться [59].

Необходимо отметить, что механическая обработка почвы преимущественно оказывает долгосрочное влияние на микробные сообщества. Кратковременный (в течение нескольких дней) эффект вспашки может сопровождаться изменением интенсивности процессов азотного цикла и повышением эмиссии углекислого газа и оксидов азота, однако общая активность микроорганизмов при этом может не изменяться [49]. Кратковременный эффект обработки почвы на биомассу и разнообразие микроорганизмов, как правило, отсутствует [25].

Минеральные удобрения. Применение минеральных удобрений – мощный эколого-трофический фактор, который не может не оказывать воз-

действия на микробные сообщества почвы. Влияние удобрений на микроорганизмы может быть как прямым — за счет изменения содержания легкодоступных питательных веществ, так и косвенным — за счет изменения (обычно уменьшения) рН, повышения продуктивности растений и поступления в почву органических веществ. Кроме того, азотные удобрения могут значительно воздействовать на активность групп микроорганизмов, осуществляющих ключевые процессы азотного цикла. Видимо, косвенные эффекты минеральных удобрений на микробные сообщества почвы (особенно изменение рН) обычно более значимы, чем их прямое влияние как источника питательных веществ для микроорганизмов [28, 116].

Внесение минеральных удобрений, особенно на необрабатываемых землях, как правило, снижает микробную биомассу почв [28, 42]. В метаанализе, содержащем в основном исследования необрабатываемых земель, показано уменьшение микробной биомассы почв при внесении азота в среднем на 15%. Причем этот эффект был сильнее при увеличении дозы удобрений и при увеличении продолжительности их внесения [102]. Также показано снижение почвенного дыхания, и автор предполагает, что применение азотных удобрений в таком случае является одним из способов уменьшения эмиссии углекислого газа. В обширном метаанализе 206 исследовательских работ показано уменьшение микробной биомассы из-за внесения азотных удобрений в среднем на 5,8% [65]. Однако другой метаанализ показывает, что долговременное внесение минеральных удобрений на сельскохозяйственных землях может повышать микробную биомассу почв в среднем на 15%, а также ферментативную активность и количество органического углерода на 8,5% [42]. Этот эффект имеет несколько ограничений: во-первых, он зависит от рН: при значениях <5 внесение удобрений уменьшает микробную биомассу. Очевидно, в таком случае косвенный отрицательный эффект от снижения рН перевешивает положительное влияние удобрений на микробное сообщество. Во-вторых, влияние удобрений на микробную биомассу имеет накопительный характер: наибольший эффект отмечается при 20-летнем внесении и более. Краткосрочного эффекта на микробную биомассу почв применение азотных удобрений часто не имеет, а в случае менее 10 лет внесения обычно приводит к ее снижению. Исходя из этого, авторы объясняют положительное влияние минеральных удобрений, прежде всего, косвенным эффектом — увеличением поступления углерода растительных остатков в почву за счет повышения урожайности растений [42]. Таким образом, внесение дополнительного азота, как правило, снижает микробную биомассу, особенно при низких значениях рН, на необрабатываемых землях и в случае не-

продолжительного применения. Но долговременное внесение азота на сельскохозяйственных землях с низким естественным плодородием и при возделывании культур с большим количеством растительных остатков может приводить к повышению биомассы и активности почвенных микроорганизмов.

Внесение минеральных удобрений может незначительно повышать функциональное разнообразие микроорганизмов, и не влиять на их таксономическое α -разнообразие [22]. Низкое влияние минеральных удобрений на таксономическую структуру микробиома показано для черноземных почв [13]. В то же время по результатам длительного микрополевого опыта на агросерой почве, минеральные удобрения оказывали определяющее влияние на прокариотное и грибное сообщество не только самой почвы, но и ризосферы разных сельскохозяйственных культур [6, 93]. Наиболее крупный на данный момент метаанализ показывает, что минеральные удобрения значительно влияют на структуру микробного сообщества, причем азотные удобрения вызывают снижение микробного α -разнообразия, а внесение фосфора — не влияют или повышают α -разнообразие [116]. Авторы заключают, что, скорее всего, основную роль во влиянии на микробное α -разнообразие играет изменение рН.

Очень велико влияние азотных удобрений на активность микробных процессов азотного цикла. Внесение азотных удобрений значительно повышает активность нитрификации (на 154%) и денитрификации (на 84%) в почве за счет увеличения содержания аммония и нитратов — субстрата для этих процессов [65]. Увеличение дозы азотных удобрений приводит к экспоненциальному росту интенсивности денитрификации [109]. Однако эффект повышения дозы удобрений прослеживается до 250 кг/га, при более высоких дозах интенсивность денитрификации может, наоборот, снизиться.

Органические удобрения. В качестве одного из способов улучшения микробиологических свойств почвы часто предлагается органическое земледелие. Постулируется, что органическое земледелие повышает биомассу, активность и разнообразие микроорганизмов в почве [63, 81]. Однако органическое земледелие не является отдельным фактором, меняющим условия жизни микроорганизмов в почве. Это нечеткий, “зонтный” термин, объединяющий набор конкретных сельскохозяйственных приемов, многие из которых давно известны влиянием на микробное сообщество. Рассмотрим наиболее значимые из них — внесение органических удобрений (животного и растительного происхождения), введение севооборотов, применение покровных культур и культивирование бобовых растений.

Органические удобрения, как и минеральные, воздействуют на микробные сообщества почвы двумя путями: прямо, как источник дополнительных питательных веществ, и косвенно, за счет повышения продуктивности растений [28]. Но в отличие от минеральных удобрений, органические удобрения обеспечивают почвенное сообщество дополнительным источником легкодоступного углерода, дефицит которого характерен для пахотных почв. Применение навоза крупного рогатого скота повышает содержание микробной биомассы на 40% по сравнению с применением минеральных удобрений [82]. Также увеличивается доля микробной биомассы от общего содержания органического вещества почвы. В другом метаанализе показано повышение микробной биомассы при внесении навоза на 36% по сравнению с минеральными удобрениями [52]. Главным фактором, определяющим изменение микробной биомассы, является тип удобрения: навоз крупного рогатого скота обеспечивает больший прирост биомассы, чем свиной или птичий. Почвенно-климатические условия и тип землепользования играют второстепенную роль [52].

Положительное влияние на микробную биомассу имеют не только органические удобрения животного происхождения. Известно, что заделка стерни значительно увеличивает биомассу микроорганизмов [80]. Мульчирование почвы растительными остатками вносит добавочный эффект в увеличение биомассы и активности микроорганизмов от органического земледелия [103]. Показано положительное влияние на микробную биомассу внесения биочара [61], однако его эффект по сравнению с удобрениями животного происхождения менее значителен.

Влияние органических удобрений на активность микроорганизмов не так однозначно, как на биомассу. Показано, что замена минеральных удобрений на комплексные (включающие вермикомпост или навоз) приводит к увеличению общей активности микроорганизмов и ферментативной активности, даже в краткосрочном периоде (3 мес.) и без увеличения урожайности растений [58]. При этом удельная активность микробных сообществ может снижаться при использовании как органических, так и минеральных удобрений [28].

Хотя обогащение почвы углеродом с органическими удобрениями теоретически должно положительно сказываться на азотфиксации, внесение дополнительного источника доступного азота как с органическими удобрениями животного происхождения, так и с зелеными удобрениями и мульчированием, может подавлять интенсивность фиксации азота [44]. Как и в случае с минеральными азотными удобрениями, внесение навоза стимулирует активность денитрификации. Какой

вариант внесения дополнительного азота – с органическими или минеральными удобрениями – сильнее повышает активность денитрификации, зависит от множества условий. В среднем при внесении навоза денитрификация с образованием N_2O на 32.7% больше, чем при внесении минеральных азотных удобрений [115]. Но в то время, как органические удобрения животного происхождения однозначно увеличивают интенсивность денитрификации и эмиссию закиси азота, другие органические соединения могут уменьшать ее. Согласно метаанализу 85 полевых экспериментов, внесение навоза повышает эмиссию N_2O в среднем на 17.7%, применение биочара уменьшает ее в среднем на 19.7% [94].

Внесение органических удобрений повышает разнообразие почвенных микроорганизмов более значительно, чем внесение минеральных удобрений [22]. Внесение органических удобрений влияет и на многие другие микробиологические свойства почвы, например, может подавлять развитие патогенов и снижать заболеваемость растений [28], что может быть следствием увеличения численности и разнообразия микроорганизмов и, соответственно, развития супрессивной активности микробного сообщества почвы [24, 105].

Севообороты, покровные культуры и культивирование бобовых. Состав выращиваемых культур сельскохозяйственных растений также является значимым фактором, воздействующим на микробные сообщества почвы. Механизмами, обеспечивающими это влияние, является количество и состав выделяемых корнями растений органических веществ, симбиотические связи между растением и определенными группами микроорганизмов, поддержание специфических условий в ризосфере растений и определенных режимов (водного, воздушного, теплового) почвы покровными культурами.

Использование севооборота (по сравнению с монокультурой) обычно рассматривается как действенный способ сокращения количества обитающих в почве фитопатогенов. Но севооборот оказывает значительное влияние на все микробное сообщество. Состав севооборота, внесение органических удобрений и культивирование бобовых являются главными факторами роста биомассы и активности микроорганизмов при введении органического земледелия [63]. Некоторые факторы при этом влияют только совокупно, например, культивирование бобовых (в качестве зеленых удобрений, покровных или основных культур) увеличивает содержание азота микробной биомассы при органическом земледелии сильнее, чем при традиционном, или чем органическое земледелие без культивирования бобовых. Введение севооборота повышает как содержание микробной биомассы, так и общее содержание C и N органи-

ческого вещества [69], при этом предполагается, что именно увеличение микробной биомассы является причиной накопления органического вещества в почве. В отличие от общего С и N, микробная биомасса слабо зависит от вида монокультуры или использования покровных культур (в том числе бобовых) в севообороте [69]. Использование севооборота может как увеличивать, так и не влиять на микробное α -разнообразие, а влияние введения в севооборот бобовых на общее разнообразие микроорганизмов, как правило, не существенно [108]. Введение покровных культур не обязательно приводит к повышению общей микробной биомассы, однако обычно стимулирует развитие отдельных групп микроорганизмов, например, сапротрофных грибов [66].

Применение пестицидов. Применение гербицидов, инсектицидов и фунгицидов может по-разному влиять на микробные сообщества почвы в зависимости от действующего вещества. Применение гербицидов в основном негативно отражается на ферментативной активности почвы [28]. Инсектициды могут иметь значительный эффект на почвенный микробиом: наиболее агрессивные из них снижают не только ферментативную, но и общую микробную активность, а также биомассу микроорганизмов. Хотя фунгициды применяются для контроля конкретных фитопатогенных грибов, их влияние может распространяться на другие группы, в том числе на сапротрофные почвенные грибы [50]. Особенно значимо влияние медьсодержащих фунгицидов, которые обладают пролонгированным эффектом за счет накопления меди в почве и приводят к уменьшению микробной биомассы почв [28]. Помимо влияния на жизнь самих микроорганизмов, пестициды оказывают влияние на активность многих ключевых ферментов микробного происхождения. Инсектициды и гербициды могут как подавлять, так и стимулировать активность ферментов, а фунгициды имеют в основном отрицательное влияние на ферментативную активность [83]. В целом пестициды снижают численность и разнообразие нативного микробного сообщества, особенно в отношении бактерий [51]. Сокращение использования пестицидов, а также их замену на биологические способы контроля численности патогенов растений часто предлагаются в качестве составляющих рационального и экологически чистого земледелия.

Ингибиторы нитрификации. Микробные процессы цикла азота возможно регулировать при помощи избирательно действующих веществ, к которым относятся, например, ингибиторы нитрификации. Как правило, они представляют собой производные пиридина, пиримидина, тиазола и некоторых других веществ, которые способны подавлять активность аммиачной монооксигеназы — фермента нитрифицирующих бактерий и ар-

хей. Ингибиторы нитрификации, вносимые обычно вместе с азотными удобрениями, замедляют активность нитрификации, а при повышенных дозах в определенных условиях — и денитрификации [16]. Эффективность ингибиторов нитрификации сильно варьирует в зависимости от применяемого вещества и почвенно-климатических условий, но в целом с их помощью возможно уменьшение эмиссии N_2O примерно на 35% [90].

ВНЕСЕНИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПОЧВУ

Механизмы воздействия микробных препаратов на растения и почвенный микробиом. Альтернативой изменению почвенно-экологических условий обитания нативного почвенного микробиома служит целенаправленное внесение в почву новых микроорганизмов в качестве биоудобрений. Микроорганизмы можно вносить непосредственно в почву, обычно вместе с органическими субстратами (торфом или органическими удобрениями), либо наносить на поверхность гранул удобрений и семян растений. Концепция применения микроорганизмов в качестве регуляторов превращения питательных элементов в почве и источника физиологически-активных соединений для повышения продуктивности растений насчитывает более 120 лет [72]. Первым подобным препаратом стал нитрагин, который был разработан в 1896 г. на основе клубеньковых бактерий, выделяемых с корней бобовых растений. По предложению академика С.П. Костычева и его сотрудников с 30-х годов XX в. начали применять удобрительный препарат, содержащий культуру *Azotobacter chroococcum*, азотобактерин [4]. На основе торфа и клубеньковых бактерий *Rhizobium* был разработан ризоторфин. Разработка бактериальных удобрений и препаратов, стимуляторов роста, получила новое развитие в последние 20–30 лет. Это обусловлено необходимостью сокращения удобрительных нагрузок на почвы и экосистемы в одних случаях или недостатком промышленных видов удобрений в хозяйствах — в других.

Большинство бактерий и грибов, используемых в биоудобрениях для сельского хозяйства, относят к группе PGPM, то есть микроорганизмов, обеспечивающих рост растений. По своим функциям эти микроорганизмы можно разделить на три группы: 1) обеспечивающие растения питательными веществами или повышающие плодородие почвы за счет фиксации атмосферного азота, развития микоризы, синтеза сидерофоров и гломаллина, мобилизации фосфора; 2) стимулирующие рост растений и их устойчивость к абиотическим стрессам путем синтеза фитогормонов; 3) воздействующие на почвенный микробиом — чаще всего путем синтеза антимикробных соединений и подавления фитопатогенов (табл. 2). Обычно микробиологические препараты состоят

Таблица 2. Некоторые почвенные микроорганизмы, представляющие интерес для разработки биоудобрений (на основе данных [21, 32, 55])

Функция	Механизм действия	Представляющие интерес группы микроорганизмов
Обеспечение биологическим азотом	Симбиотическая фиксация азота в бобово-ризобийных симбиозах либо свободноживущая азотфиксация	<i>Rhizobium</i> sp., <i>Bradyrhizobium</i> sp., <i>Mesorhizobium</i> sp., <i>Sinorhizobium</i> sp., <i>Pararhizobium</i> sp., <i>Arthrobacter</i> sp., <i>Flavobacterium</i> sp., <i>Agrobacterium</i> sp., <i>Azotobacter chroococcum</i> , <i>Azospirillum diazotrophicus</i> , <i>Azospirillum brasilense</i> , <i>Bacillus</i> sp., <i>Beijerinckia indica</i> , <i>Rhodospirillum</i> sp.
Обеспечение фосфором, цинком и калием	Растворение фосфатов и малорастворимых солей калия и цинка	<i>Bacillus megaterium</i> , <i>Paenibacillus polymyxa</i> , <i>Pantoea agglomerans</i> , <i>Pseudomonas azotoformans</i> , <i>Ps. aeruginosa</i> , <i>Ps. fluorescens</i> , <i>Frateuria aurantia</i> , <i>Thiobacillus thiooxidans</i>
Обеспечение железом	Синтез сидерофоров	<i>Burkholderia</i> sp., <i>Enterobacter</i> sp., <i>Grimontella</i> sp., <i>Rhizobium radiobacter</i> , <i>Streptomyces tendae</i>
Обеспечение водой и питательными веществами	Образование микоризы	Арбускулярно-микоризные грибы (<i>Glomeromycotina</i> и <i>Mucoromycotina</i>)
Стимуляция роста	Синтез ауксинов, гибберелинов, цитокининов, brassиностероидов, стриголактонов, абсцизовой кислоты, окиси азота и полиамины	<i>Azospirillum lipoferum</i> , <i>Bacillus subtilis</i> , <i>B. pumilus</i> , <i>Bradyrhizobium japonicum</i> , <i>Dietzia natronolimnaea</i> , <i>Enterobacter</i> sp., <i>Frankia casuarinae</i> , <i>F. inefficax</i> , <i>F. irregularis</i> , <i>F. saprophytica</i> , <i>Mesorhizobium loti</i> , <i>Pantoea allii</i> , <i>Paenibacillus polymyxa</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>Ps. putida</i> , <i>Rhizobium leguminosarum</i> , <i>Rhizobium phaseoli</i> , <i>Sinorhizobium meliloti</i>
Регуляция устойчивости к абиотическому стрессу	Синтез АЦК-дезаминазы, контролирующей количество этилена	<i>Achromobacter piechaudii</i> , <i>Azospirillum brasilense</i> , <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Burkholderia</i> sp., <i>Enterobacter hormaechei</i> , <i>Paenibacillus polymyxa</i> , <i>Phyllobacterium brassicacearum</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>Rhizobium tropici</i>
Биоконтроль и биозащита	Синтез антибиотиков, лизирующих ферментов, летучих органических соединений, конкуренция	<i>Pseudomonas chlororaphis</i> , <i>Agrobacterium radiobacter</i> , <i>Bacillus aerius</i> , <i>B. cereus</i> , <i>B. endophyticus</i> , <i>B. firmus</i> , <i>B. oryzicola</i> , <i>B. subtilis</i> , <i>B. pumilus</i> , <i>B. thuringiensis</i> , <i>Paenibacillus xylanexedens</i> , <i>Paraburkholderia phytofirmans</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>Ps. protegens</i> , <i>Streptomyces tendae</i> , <i>Streptomyces violaceusniger</i> , <i>Stenotrophomonas rhizophila</i>
Биоремедиация	Биоразложение ксенобиотиков или накопление тяжелых металлов	<i>Bacillus cereus</i> , <i>B. megaterium</i> , <i>B. subtilis</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Ps. diminuta</i> , <i>Ps. moraviensis</i> , <i>Ps. putida</i> , <i>Ps. riboflavin</i> , <i>Ps. veronii</i>

из целой группы микробных штаммов, выполняющих сразу несколько перечисленных функций [23, 101].

Микроорганизмы, обеспечивающие питание растений. Первую группу составляют микроорганизмы, обеспечивающие растений питательными веществами. Среди них часто речь идет об азотфик-

сирующих бактериях. Биологическая фиксация атмосферного азота – главный природный источник пополнения азотного пула биосферы и второй после фотосинтеза процесс, обеспечивающий синтез первичной продукции [5, 9–11]. Количество биологически фиксируемого азота оценивается в 20 млн т N в год [112]. Увеличение

доли биологического азота (соответственно снижение количества азота, вносимого с минеральными удобрениями) является одним из первоочередных приоритетов устойчивого и ресурсосберегающего земледелия.

Фиксация атмосферного азота осуществляется многими группами свободноживущих автотрофных и гетеротрофных прокариот, в бобово-ризобиальных и азоло-цианобактериальных симбиозах, злаково-ассоциативных и злаково-эндифитных консорциумах [11, 34]. Наиболее значима для агроэкосистем бобово-ризобиальная фиксация азота, ее среднмировые объемы в 10–50 раз больше фиксации свободноживущими, ассоциативными и эндифитными бактериями [78]. Наиболее известным примером симбиотической азотфиксации служат клубеньковые бактерии бобовых растений *Rhizobium*, *Bradyrhizobium*, *Mesorhizobium* и *Pararhizobium*, однако в настоящее время известно как минимум 18 родов бактерий, способных формировать клубеньки на корнях бобовых растений [95]. В основном это представители класса α -Proteobacteria, виды родов *Agrobacterium*, *Azospirillum*, *Devosia*, *Herbaspirillum*, *Phyllovacterium*, *Ralstonia* и других [98, 112]. Некоторые представители класса β -Proteobacteria также способны формировать клубеньки, например, *Burkholderia* и *Cupriavidus* [17, 95]. Разнообразие свободноживущих или ассоциированных азотфиксаторов велико и включает в себя представителей классов α -Proteobacteria, β -Proteobacteria, γ -Proteobacteria δ -Proteobacteria, Firmicutes, Cyanobacteria, а также некоторых архей [96]. В качестве азотфиксирующих инокулянтов чаще всего используют бактерии родов *Azorhizobium*, *Bradyrhizobium*, *Rhizobium*, *Azospirillum*, *Azotobacter* [21].

Растения преимущественно используют фосфор из одновалентных (H_2PO_4^-) или двухвалентных ($\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$) соединений. Однако большая часть фосфора в почве находится в малорастворимом и недоступном для растений состоянии ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, FePO_4 , AlPO_4). Многие почвенные и ризосферные бактерии и грибы способны переводить соединения фосфора в доступную для растений форму путем синтеза органических кислот или выделения ионов OH^- [31, 97]. Этот процесс описан у десятков бактериальных родов, таких как *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Burkholderia*, *Enterobacter*, *Pantoea*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus* и др. [97]. Значительную роль в переводе соединений фосфора в растворимую форму играют как свободноживущие, так и формирующие арбускулярную микоризу почвенные грибы родов *Arthrobotrys*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizoctonia*, *Trichoderma* и др. [70].

Железо – важный для растений микроэлемент, который в аэробных условиях находится в виде малорастворимых Fe^{3+} -соединений. Микро-

организмы разработали стратегии мобилизации соединений железа благодаря синтезу сидерофоров – низкомолекулярных веществ, способных связывать и переносить сквозь мембрану внутрь клеток ионы Fe^{3+} [57, 97]. Способность к синтезу сидерофоров описана у всех основных родов почвенных бактерий, но наибольшая активность этого процесса среди ассоциированных с растениями бактерий выявлена у *Burkholderia*, *Enterobacter* и *Grimontella* [32]. Выделение бактериями сидерофоров, способствуя питанию растений, предположительно препятствует развитию фитопатогенов за счет секвестрации железа из окружающей среды, снижая его доступность для патогенных микроорганизмов [97]. Кроме того, синтез сидерофоров дает конкурентные преимущества эндифитным бактериям для колонизации тканей растений и, тем самым, исключения других микроорганизмов из этой экологической ниши [62].

Значительную роль в поддержании плодородия почв и питания растений играют микоризные грибы. В контексте микробных инокулянтов и препаратов речь идет об арбускулярной микоризе – мутуалистической ассоциации, образующейся между корнями 70–90% наземных видов растений и грибами *Glomeromycotina* и *Mucoromycotina* [27, 39]. Арбускулярно-микоризные грибы (АМГ) улучшают снабжение растения-хозяина водой и труднодоступными питательными веществами, а растение в свою очередь передает грибам до 20% связанного углерода в виде простых сахаров и жирных кислот [26, 77]. АМГ оказывают воздействие не только на растения, но и на почву, способствуя формированию устойчивых почвенных агрегатов благодаря своей обширной системе гиф [86, 87]. Предполагается, что АМГ продуцируют относящиеся к гломалину почвенные белки (GRSP) [47], которые играют важную роль в накоплении почвенного органического вещества и придают устойчивость почвенным агрегатам [47, 85].

Микроорганизмы, стимулирующие рост и устойчивость растений к стрессам. Ко второй группе по выполняемым функциям относятся микроорганизмы, синтезирующие фитогормоны, стимулирующие рост и развитие растений, либо повышающие их устойчивость к абиотическим стрессам. Наиболее изученными фитогормонами являются ауксины, гибберелины, цитокинины, брассиностероиды, стриголактоны, абсцизовая кислота, окись азота и полиамины [37]. Синтезировать фитогормоны способны как минимум 80% ризосферных микроорганизмов [32].

При абиотических стрессах (переувлажнение, засуха, засоление или загрязнение) в растениях образуется этилен – фитогормон стресса [36]. Этилен блокирует рост листьев и корней, ингибирует деление клеток, замедляя развитие растения. Почвен-

ные и ризосферные микроорганизмы способны регулировать уровень этилена в клетках растений, синтезируя ряд ферментов, одним из которых является 1-аминоциклопропан-1-карбоксилат-дезаминаза (АЦК-дезаминаза) [43, 97]. АЦК — непосредственный предшественник биосинтеза этилена у высших растений, значительное количество которого может выделяться из корней. Почвенные микроорганизмы поглощают АЦК как источник азота и гидролизуют его ферментом АЦК-дезаминазой, тем самым уменьшая количество АЦК в окружающей среде [43]. АЦК-дезаминаза синтезируется многими видами родов *Burkholderia*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Ochrobactrum* и *Pseudomonas* [97].

Микроорганизмы, контролирующая численность патогенов. К третьей группе относятся микроорганизмы, которые воздействуют непосредственно на почвенный микробиом, осуществляя биоконтроль в отношении целевых групп вредителей и фитопатогенов. В основе биоконтроля лежит антагонизм — тип несимбиотических взаимоотношений микроорганизмов, при котором один или несколько штаммов полностью подавляют или замедляют рост другого. Антагонизм может осуществляться за счет синтеза антибиотиков, лизирующих ферментов и летучих органических соединений, паразитизма либо прямой конкуренции за экологические ниши. Данные процессы постоянно протекают в почве, и их баланс формирует супрессивную активность почвы — способность подавлять и/или элиминировать из педоценоза отдельных видов патогенов [8]. Помимо микробного антагонизма, такие бактерии, как *Bacillus thuringiensis*, способны синтезировать белковые токсины (например, δ -эндотоксин), которые проявляют инсектицидное действие по отношению к гусеницам многих представителей насекомых отрядов чешуекрылых и жесткокрылых, личинкам москитов и нематодам.

Микроорганизмы, относящиеся к группе PGPR, способны синтезировать летучие органические соединения, которые выполняют большое количество функций в отношении растений и других почвенных микроорганизмов [40, 104]. Летучие органические соединения ответственны за стимуляцию роста растений [75, 104], супрессивную активность в отношении фитопатогенов [40], повышение доступности соединений фосфора и железа [74, 84]. Часто одно такое соединение выполняет сразу несколько разных функций. Например, летучий N, N-диметилгексадециламин, продуцируемый ризобактериями *Arthrobacter agilis*, подавляет рост и активность фитопатогенов *Botrytis cinerea* и *Phytophthora cinnamomi*, но в то же время индуцирует механизмы поглощения железа проростками растений в условиях его дефицита [74]. Синтезируемый микроорганизмами диметилдисульфид может способствовать росту растений, стимулировать за-

щитные реакции у растений, а также проявлять супрессивные свойства в отношении фитопатогенов [89]. Использование потенциала летучих органических соединений считается одним из наиболее перспективных способов повышения урожаев и здоровья растений за счет управления почвенным микробиомом [40, 104].

Микроорганизмы для биоремедиации. Препараты на основе культур микроорганизмов могут использоваться не только для повышения почвенного плодородия и роста растений, но и для нужд биоремедиации при очистке почв от ксенобиотиков и контаминантов [48, 60, 113]. Микроорганизмы характеризуются наличием специфических ферментативных систем и способностью синтезировать поверхностно-активные вещества, что дает им возможность поглощать и утилизировать трудно-разлагаемые соединения — нефтепродукты и другие углеводороды, пестициды и пластмассы [48].

Проблема эффективности микробных препаратов при внесении в почву. На сегодняшний день множество компаний производит и продает широкий ассортимент семенных инокулянтов и других микробных препаратов для использования в земледелии и садоводстве [19, 20, 29, 76]. Размер рынка препаратов на основе бактерий, стимулирующих рост растений (PGPR), в 2016 г. оценивался в 6.0 млрд \$ США и по прогнозам достигнет 14.6 млрд \$ США к 2023 г. [20]. За последние 20 лет только на английском языке было опубликовано около тысячи индексируемых в Scopus исследований, посвященных применению микробных инокулянтов для задач природопользования и сельского хозяйства [30], среди них более 600 работ в области повышения почвенного плодородия и продуктивности растений [92]. Анализ публикаций показывает, что в подавляющем числе исследований выявлен положительный эффект (в среднем 10–20%) микробных инокулянтов на урожаи сельскохозяйственных культур [1, 20, 30, 53, 91, 92]. Некоторые исследования для почв Африки и Азии демонстрируют еще более впечатляющий эффект от микробиологических препаратов на продуктивность растений: декларируемая прибавка к урожаю может достигать более 80% [15, 38, 46, 114].

Несмотря на столь впечатляющие результаты в экспериментальных работах, вопрос об эффективности влияния микробиологических препаратов и удобрений на повышение урожаев и плодородия почв остается дискуссионным [53, 76]. Производители и исследователи биопрепаратов, как и многие научные журналы, заинтересованы в публикации исследований с положительными результатами, то есть тех, в которых выявлен значительный эффект от применения микробных препаратов. Строгая валидация или даже простое подтверждение результатов ранее опубликованных исследований

имеют низкий приоритет в современных реалиях науки [18, 30]. Исследования, которые пытаются проверить заявленную эффективность коммерческих микробных инокулянтов, часто не наблюдают никакого эффекта, например, прибавки к урожаю [1, 23, 33, 53, 54, 73]. Результаты по оценке эффективности микробных препаратов чаще всего не воспроизводятся при переходе от лабораторных опытов и теплиц к реальным полевым условиям [18, 71, 76, 99].

В отличие от селекции культур, в которой целевые характеристики (например, урожайность) давно учитываются наряду с экологической совместимостью, экология почвенных микроорганизмов очень слабо интегрирована в технологии разработки и производства микробных инокулянтов. Прежде всего, практически не рассматриваются вопросы выживаемости, адаптации и роста вносимых микроорганизмов в конкретных почвенных условиях, а также их взаимодействие с нативным почвенным микробиомом [30, 53]. Как следствие, привнесенные микроорганизмы могут погибать в почве, так как текущие условия оказались для них неблагоприятны, либо проигрывать конкуренцию почвенным микроорганизмам за экологические ниши [53, 73]. Эффективность одних и тех же микроорганизмов существенно варьирует в зависимости от климатических и погодных условий, типа почвы, ее влажности и pH, вида и сорта сельскохозяйственных растений [35]. Метаанализ показал, что влияние привнесенных растворяющих фосфор микроорганизмов и АМГ на урожаи значительно уменьшается с ростом запасов органического вещества почвы, либо при более влажных климатических условиях [92]. Наконец, как показывает предыдущий раздел, одна и та же функция обычно может выполняться сразу множеством таксонов почвенных микроорганизмов, часто филогенетически отдаленных. Это явление известно как “функциональная избыточность” почвенного микробиома [64]. Таким образом, внесение микроорганизмов, выполняющих определенную функцию, может быть малоэффективным, поскольку в почве уже содержится много микробных групп, которые способны осуществлять эту функцию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на длительную историю исследований и большое количество публикаций с положительными результатами, внесение микроорганизмов в почву в качестве удобрений, источника физиологически активных веществ или биологических средств защиты растений по-прежнему не дает стабильного и ощутимого эффекта на рост и развитие сельскохозяйственных растений или почвенный микробиом. Прежде всего, необходима более строгая проверка и валидация

результатов, использование множественных контролей, проведение многолетних полевых опытов на разных почвах при разных климатических условиях. Публикации с отрицательными результатами должны приветствоваться редакциями журналов, чтобы помочь определить ограничения работоспособности микробных препаратов. В данном случае уместно сравнивать прикладную почвенную микробиологию и медицину: микробные инокулянты выступают в роли “лекарств” для повышения здоровья почвы и растений и нуждаются в столь же тщательной проверке эффективности, как и фармакологические препараты. Также появляется понимание, что микробные препараты должны включать в себя не единичные штаммы, а целые консорциумы из разных групп микроорганизмов [53]. Примером могут служить микробные препараты Soil-Life™ (ActivFert) и Nutri-Life Platform® (Nutri-Tech Solutions®), которые включают в себя *Lactobacillus*, *Azospirillum*, *Bacillus*, *Streptomyces*, фотосинтезирующие бактерии, а также штаммы дрожжей, *Trichoderma* и арбускулярно-микоризных грибов *Glomeromycota* [23]. Комбинирование бактерий *Bacillus amyloliquefaciens* и мицелиального гриба *Trichoderma virens* позволило повысить эффективность препарата QuickRoots® (Monsanto BioAg Alliance) [76].

Ключевым фактором успешной разработки микробных препаратов является активная интеграция экологии почвенных микроорганизмов [30, 53, 76]. Должны быть детально изучены вопросы выживаемости привнесенных микроорганизмов в почвенных условиях и их взаимоотношения с нативным почвенным микробиомом. Помимо основных почвенных обитателей (бактерии, грибы, археи), на почвенное микробное сообщество и микробные инокулянты существенно влияют почвенные простейшие, микрофауна и даже вирусы [6, 41, 111]. Для оценки межтаксоновых связей микробных инокулянтов с этими почвенными организмами и их выживаемости в почве необходимо использовать молекулярно-генетические методы – количественный ПЦР в реальном времени, метабаркодинг и метагеномный анализ [6, 68, 88]. Чтобы отслеживать способность микробных инокулянтов колонизировать корни растений, предлагается применять также методы визуализации: микроскопию (модификации CLSM, FISH и TRIS) и магнитно-резонансную томографию [67, 79, 88, 107]. Тем не менее, даже столь подробное изучение микробной экологии не гарантирует создание универсальных микробиологических инокулянтов, эффективных для разных растений и почв. Стартап Indigo Agriculture, являющийся в настоящее время наиболее успешным проектом в применении микроорганизмов для нужд сельского хозяйства, продемонстрировал, что для воспроизводимого эффекта микробных инокулянтов в каждом случае требуется по-

дробный анализ физико-химических свойств и микробиома почвы, климатических условий и с учетом физиологии возделываемых видов и сортов сельскохозяйственных культур [118].

В почве обычно существует значительная функциональная избыточность, поскольку в ней обитает большое количество микроорганизмов с пересекающимися функциями [64]. Поэтому более простым и в то же время эффективным способом управления таксономической структурой и функциями почвенного микробиома по-прежнему является изменение условий обитания микроорганизмов, то есть использование собственного потенциала почв и ее микробиома. Для этого необходимо развитие агробиотехнологий на основе внесения органических удобрений и других органических субстратов, определения способов и сроков оптимальной обработки почвы, диверсификации севооборотов с введением бобовых сидератов или покровных культур, сокращения использования химических средств защиты и др. При этом комбинированное использование микробных инокулянтов с агробиотехнологиями на основе внесения органических субстратов может оказаться решением проблемы низкой эффективности привнесенных микроорганизмов. Примером может служить микробный препарат Optimize® (Monsanto BioAg Alliance) на основе клубеньковых бактерий *Bradyrhizobium*, эффективность и стабильность которого значительно возросли из-за включения в его состав липохитоолигосахаридов [76].

Управление почвенным микробиомом является одним из перспективных путей повышения почвенного плодородия и здоровья растений в рамках рационального и экологически безопасного земледелия. Для разработки действенных микробиологических препаратов и стратегии использования сельскохозяйственных приемов требуется интеграция агробиотехнологий и современных концепций микробной экологии с применением молекулярно-биологических методов исследования почвенных микробных сообществ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-116-50004 “Экспансия”.

Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR, project number № 20-116-50004.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алферов А.А.* Ассоциативный азот, урожай и устойчивость агроэкосистемы. М.: РАН, 2020. 184 с.

2. *Благодатская Е.В., Семенов М.В., Якушев А.В.* Активность и биомасса почвенных микроорганизмов в изменяющихся условиях окружающей среды. М.: КМК, 2016. 243 с.
3. *Добровольская Т.Г., Звягинцев Д.Г., Чернов И.Ю., Головченко А.В., Зенова Г.М., Лысак Л.В., Манучарова Н.А., Марфенина О.Е., Полянская Л.М., Степанов А.Л., Умаров М.М.* Роль микроорганизмов в экологических функциях почв // Почвоведение. 2015. № 9. С. 1087–1096. <https://doi.org/10.7868/S0032180X15090038>
4. *Звягинцев Д.Г., Бабьева И.П., Зенова Г.М.* Биология почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 445 с.
5. *Семенов В.М.* Функции углерода в минерализационно-иммобилизационном обороте азота в почве // Агрохимия. 2020. № 6. С. 78–96.
6. *Семенов М.В.* Метабаркодинг и метагеномика в почвенно-экологических исследованиях: успехи, проблемы и возможности // Журнал общей биологии. 2019. Т. 80. № 6. С. 403–417.
7. *Семенов М.В., Никитин Д.А., Степанов А.Л., Семенов В.М.* Структура бактериальных и грибных сообществ ризосферного и внекорневого локусов серой лесной почвы // Почвоведение. 2019. № 3. С. 355–369. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19010131>
8. *Соколов М.С., Марченко А.И., Санин С.С., Торопова Е.Ю., Чулкина В.А., Захаров А.Ф.* Здоровье почвы агроценозов как атрибут ее качества и устойчивости к биотическим и абиотическим стрессорам // Известия ТСХА. 2009. № 1. С. 13–22.
9. *Тихонович И.А., Завалин А.А.* Перспективы использования азотфиксирующих и фитостимулирующих микроорганизмов для повышения эффективности агропромышленного комплекса и улучшения агроэкологической ситуации в РФ // Плодородие. 2016. № 5. С. 28–31.
10. *Умаров М.М.* Азотфиксация в ассоциациях организмов // Проблемы агрохимии и экологии. 2009. № 2. С. 22–26.
11. *Умаров М.М., Кураков А.В., Степанов А.Л.* Микробиологическая трансформация азота в почве. М.: Геос, 2007. 137 с.
12. *Чернов Т.И., Железова А.Д.* Динамика микробных сообществ почвы в различных диапазонах времени (обзор) // Почвоведение. 2020. № 5. С. 590–600. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20050044>
13. *Чернов Т.И., Тхакахова А.К., Иванова Е.А., Кутюва О.В., Турусов В.И.* Сезонная динамика почвенного микробиома многолетнего агрохимического опыта на черноземах Каменной Степи // Почвоведение. 2015. № 12. С. 1483–1488. <https://doi.org/10.7868/S0032180X15120059>
14. *Aguilera E., Lassaletta L., Sanz-Cobena A., Garnier J., Vallejo A.* The potential of organic fertilizers and water management to reduce N₂O emissions in Mediterranean climate cropping systems. A review // Agric. Ecosyst. Environ. 2013. V. 164. P. 32–52. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2012.09.006>
15. *Argaw A., Mnalku A.* Effectiveness of native Rhizobium on nodulation and yield of faba bean (*Vicia faba* L.)

- in Eastern Ethiopia // Archives of Agronomy and Soil Science. 2017. V. 63. № 10. P. 1390–1403.
16. *Aulakh M.S., Doran J.W., Mosier A.R.* Soil Denitrification—Significance, Measurement, and Effects of Management. N.Y.: Springer, 1992. 57 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-2844-8_1
 17. *Bahulikar R.A., Torres-Jerez I., Worley E., Craven K., Udvardi M.K.* Diversity of nitrogen-fixing bacteria associated with switchgrass in the native tallgrass prairie of northern Oklahoma // Appl. Environ. Microbiol. 2014. T. 80. № 18. P. 5636–5643.
 18. *Bashan Y., Klopper J.W., de Bashan L.E., Nannipieri P.A.* A need for disclosure of the identity of microorganisms, constituents, and application methods when reporting tests with microbe-based or pesticide-based products // Biol. Fertil. Soils. 2016. V. 52. P. 283–284.
 19. *Bashan Y., de-Bashan L.E., Prabhu S.R., Hernandez J.P.* Advances in plant growth-promoting bacterial inoculant technology: formulations and practical perspectives (1998–2013) // Plant and Soil. 2014. V. 378. № 1. P. 1–33.
 20. *Bashan Y., Prabhu S.R., de-Bashan L.E., Klopper J.W.* Disclosure of exact protocols of fermentation, identity of microorganisms within consortia, formation of advanced consortia with microbe-based products // Biol. Fertil. Soils. 2020. V. 56. P. 443–445.
 21. *Basu A., Prasad P., Das S.N., Kalam S., Sayyed R.Z., Reddy M.S., El Enshasy H.* Plant Growth Promoting Rhizobacteria (PGPR) as Green Bioinoculants: Recent Developments, Constraints, and Prospects // Sustainability. 2021. V. 13. № 3. P. 1140.
 22. *Bebber D.P., Richards V.R.* A meta-analysis of the effect of organic and mineral fertilizers on soil microbial diversity // bioRxiv. 2020. <https://doi.org/10.1101/2020.10.04.325373>
 23. *Berg S., Dennis P.G., Paungfoo-Lonhienne C., Anderson J., Robinson N., Brackin R., Royle A., DiBella L., Schmidt S.* Effects of commercial microbial biostimulants on soil and root microbial communities and sugarcane yield // Biol. Fertil. Soils. 2019. V. 56. P. 565–580.
 24. *Bonanomi G., Antignani V., Capodilupo M., Scala F.* Identifying the characteristics of organic soil amendments that suppress soilborne plant diseases // Soil Biol. Biochem. 2010. V. 42. P. 136–144.
 25. *Bottrill D., Ogbourne S.M., Citerne N., Smith T., Farrar M.B., Hu H.W., Omidvar N., Wang J., Burton J., Kämper W., Bai S.H.* Short-term application of mulch, roundup and organic herbicides did not affect soil microbial biomass or bacterial and fungal diversity // Chemosphere. 2020. V. 244. P. 125436. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125436>
 26. *Bravo A., Brands M., Wewer V., Dörmann P., Harrison M.J.* Arbuscular mycorrhiza-specific enzymes FatM and RAM 2 fine-tune lipid biosynthesis to promote development of arbuscular mycorrhiza // New Phytologist. 2017. V. 214. № 4. P. 1631–1645.
 27. *Brundrett M.C., Tedersoo L.* Evolutionary history of mycorrhizal symbioses and global host plant diversity // New Phytologist. 2018. V. 220. № 4. P. 1108–1115.
 28. *Bünemann E.K., Schwenke, G.D., van Zwieten L.* Impact of agricultural inputs on soil organisms — a review // Soil Res. 2006. V. 44. № 4. P. 379–406. <https://doi.org/10.1071/SR05125>
 29. *Calvo P., Nelson L., Klopper J.W.* Agricultural uses of plant biostimulants // Plant and Soil. 2014. V. 383. № 1. P. 3–41.
 30. *Canfora L., Costa C., Pallottino F., Mocali S.* Trends in Soil Microbial Inoculants Research: A Science Mapping Approach to Unravel Strengths and Weaknesses of Their Application // Agriculture. 2021. V. 11. № 2. P. 158.
 31. *Chen Y., Fan J.B., Du L., Xu H., Zhang Q.Y., He Y.Q.* The application of phosphate solubilizing endophyte *Pantoea dispersa* triggers the microbial community in red acidic soil // Appl. Soil Ecol. 2014. V. 84. P. 235–244.
 32. *Costa P.B., Granada C.E., Ambrosini A., Moreira F., Souza R., Passos J.F.M., Arruda L., Passaglia L.M.P.* A model to explain plant growth promotion traits: A multivariate analysis of 2,211 bacterial isolates // PLoS One. 2014. V. 9. № 12. P. e116020.
 33. *De Bruin J.L., Pedersen P., Conley S.P., Gaska J.M., Naeve S.L., Kurle J.E., Elmore R.W., Giesler L.J., Abendroth L.J.* Probability of yield response to inoculants in fields with a history of soybean // Crop Sci. 2010. V. 50. P. 265–272.
 34. *Dixon R., Kahn D.* Genetic regulation of biological nitrogen fixation // Nat Rev Microbiol. 2004. V. 2. P. 621–631.
 35. *do Amaral F.P., Pankiewicz V.C.S., Aristi A.C.M., de Souza E.M., Pedrosa F., Stacey G.* Differential growth responses of *Brachypodium distachyon* genotypes to inoculation with plant growth promoting rhizobacteria // Plant Mol. Biol. 2016. V. 90. P. 689–697.
 36. *Dubois M., Van den Broeck L., Inzé D.* The pivotal role of ethylene in plant growth // Trends in Plant Science. 2018. V. 23. № 4. P. 311–323.
 37. *Egamberdieva D., Wirth S.J., Alqarawi A.A., Abd Allah E.F., Hashem A.* Phytohormones and beneficial microbes: essential components for plants to balance stress and fitness // Frontiers in Microbiology. 2017. V. 8. P. 2104.
 38. *Ferri G.C., Braccini A.L., Anghinoni F.B.G., Pereira L.C.* Effects of associated co-inoculation of Bradyrhizobium japonicum with Azospirillum brasilense on soybean yield and growth // African J. Agric. Res. 2017. V. 12. № 1. P. 6–11.
 39. *Field K.J., Pressel S.* Unity in diversity: structural and functional insights into the ancient partnerships between plants and fungi // New Phytologist. 2018. V. 220. № 4. P. 996–1011.
 40. *Garbeva P., Weiszkopf L.* Airborne medicine: bacterial volatiles and their influence on plant health // New Phytologist. 2020. V. 226. № 1. P. 32–43.
 41. *Geisen S., Mitchell E.A., Adl S., Bonkowski M., Dunthorn M., Ekelund F., Fernández L.D., Jousset A., Kraševska V., Singer D., Spiegel F.W., Walochnik J., Lara E.* Soil protists: a fertile frontier in soil biology research // FEMS Microbiol. Rev. 2018. V. 42. № 3. P. 293–323.

42. Geisseler D., Scow K.M. Long-term effects of mineral fertilizers on soil microorganisms – a review // *Soil Biol. Biochem.* 2014. V. 75. P. 54–63. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2014.03.023>
43. Glick B.R. Modulation of plant ethylene levels by the bacterial enzyme ACC deaminase // *FEMS Microbiol. Lett.* 2005. V. 251. P. 1–7.
44. Hatch D.J., Goodlass G., Joynes A., Shepherd M.A. The effect of cutting, mulching and applications of farmyard manure on nitrogen fixation in a red clover/grass sward // *Bioresour. Technol.* 2007. V. 98. P. 3243–3248. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.07.017>
45. Haynes R.J. Size and activity of the soil microbial biomass under grass and arable management // *Biol. Fertil. Soils.* 1999. V. 30. P. 210–216. <https://doi.org/10.1007/s003740050610>
46. He Y., Pantigoso H.A., Wu Z., Vivanco J.M. Co-inoculation of *Bacillus* sp. and *Pseudomonas putida* at different development stages acts as a biostimulant to promote growth, yield and nutrient uptake of tomato // *J. Appl. Microbiol.* 2019. V. 127. № 1. P. 196–207.
47. Holátko J., Brtnický M., Kučerík J., Kotianová M., Elbl J., Kintl A., Kynický J., Benada O., Datta R., Jansa J. Glomalin – Truths, myths, and the future of this elusive soil glycoprotein // *Soil Biol. Biochem.* 2021. V. 153. P. 108116. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2020.108116>
48. Hussain I., Aleti G., Naidu R., Puschenreiter M., Mahmood Q., Rahman M. M., Wang F., Shaheen S., Syed J.H., Reichenauer T.G. Microbe and plant assisted-remediation of organic xenobiotics and its enhancement by genetically modified organisms and recombinant technology: a review // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 628. P. 1582–1599.
49. Jackson L.E., Calderon F.J., Steenwerth K.L., Scow K.M., Rolston D.E. Responses of soil microbial processes and community structure to tillage events and implications for soil quality // *Geoderma.* 2003. V. 114. P. 305–317. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(03\)00046-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(03)00046-6)
50. Johnsen K., Jacobsen C.S., Torsvik V., Sørensen J. Pesticide effects on bacterial diversity in agricultural soils – a review // *Biol. Fertil. Soils.* 2001. V. 33. № 6. P. 443–453. <https://doi.org/10.1007/s003740100351>
51. Kalia A., Gosal S.K. Effect of pesticide application on soil microorganisms // *Arch. Agron. Soil Sci.* 2011. V. 57. № 6. P. 569–596. <https://doi.org/10.1080/03650341003787582>
52. Kallenbach C., Grandy A.S. Controls over soil microbial biomass responses to carbon amendments in agricultural systems: A meta-analysis // *Agric. Ecosyst. Environ.* 2011. V. 144. P. 241–252. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2011.08.020>
53. Kaminsky L.M., Trexler R.V., Malik R.J., Hockett K.L., Bell T.H. The inherent conflicts in developing soil microbial inoculants // *Trends in Biotechnology.* 2019. V. 37. № 2. P. 140–151.
54. Karamanos R., Flore N., Harapiak J. Re-visiting use of *Penicillium bilaii* with phosphorus fertilization of hard red spring wheat // *Can. J. Plant Sci.* 2010. V. 90. P. 265–277.
55. Khatoon Z., Huang S., Rafique M., Fakhar A., Kamran M.A., Santoyo G. Unlocking the potential of plant growth-promoting rhizobacteria on soil health and the sustainability of agricultural systems // *J. Environ. Management.* 2020. V. 273. P. 111118.
56. Köhl J., Kolnaar R., Ravensberg W.J. Mode of action of microbial biological control agents against plant diseases: relevance beyond efficacy // *Frontiers Plant Sci.* 2019. V. 10. P. 845.
57. Krewulak H.D., Vogel H.J. Structural biology of bacterial iron uptake // *Biochim. Biophys. Acta.* 2008. V. 1778. P. 1781–804.
58. Lazcano C., Gómez-Brandón M., Revilla P., Domínguez J. Short-term effects of organic and inorganic fertilizers on soil microbial community structure and function: A field study with sweet corn // *Biol. Fertil. Soils.* 2013. V. 49. P. 723–733. <https://doi.org/10.1007/s00374-012-0761-7>
59. Li S., Jiang X., Wang X., Wright A.L. Tillage effects on soil nitrification and the dynamic changes in nitrifying microorganisms in a subtropical rice-based ecosystem: A long-term field study // *Soil Till. Res.* 2015. V. 150. P. 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.still.2015.02.005>
60. Liu H., Tan X., Guo J., Liang X., Xie Q., Chen S. Bioremediation of oil-contaminated soil by combination of soil conditioner and microorganism // *J. Soils Sediments.* 2020. V. 20. № 4. P. 2121–2129.
61. Liu S., Zhang Y., Zong Y., Hu Z., Wu S., Zhou J., Jin Y., Zou J. Response of soil carbon dioxide fluxes, soil organic carbon and microbial biomass carbon to biochar amendment: a meta-analysis // *GCB Bioenergy.* 2016. V. 8. P. 392–406. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12265>
62. Loaces I., Ferrando L., Scavino A.F. Dynamics, diversity and function of endophytic siderophore-producing bacteria in rice // *Microbial Ecology.* 2011. V. 61. № 3. P. 606–618.
63. Lori M., Symnaczyk S., Mäder P., De Deyn G., Gattinger A. Organic farming enhances soil microbial abundance and activity – a meta-analysis and meta-regression // *PLoS One.* 2017. V. 12. P. e0180442. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0180442>
64. Louca S., Polz M.F., Mazel F., Albright M.B., Huber J.A., O'Connor M.I., Ackermann M., Hahn A.S., Srivastava D.S., Crowe S.A., Doebeli M., Parfrey L.W. Function and functional redundancy in microbial systems // *Nature Ecology Evolution.* 2018. V. 2. № 6. P. 936–943.
65. Lu M., Yang Y., Luo Y., Fang C., Zhou X., Chen J., Yang X., Li B. Responses of ecosystem nitrogen cycle to nitrogen addition: a meta-analysis // *New Phytol.* 2011. V. 189. P. 1040–1050. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2010.03563.x>
66. Martínez-García L.B., Korthals G., Brussaard L., Jørgensen H.B., De Deyn G.B. Organic management and cover crop species steer soil microbial community structure and functionality along with soil organic matter properties // *Agric. Ecosyst. Environ.* 2018.

- V. 263. P. 7–17.
<https://doi.org/10.1016/j.agee.2018.04.018>
67. *Massalha H., Korenblum E., Malitsky S., Shapiro O.H., Aharoni A.* Live imaging of root–bacteria interactions in a microfluidics setup // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2017. V. 114. P. 4549–4554.
 68. *Mawarda P.C., le Roux X., Van Elsas J.D., Salles J.F.* Deliberate introduction of invisible invaders: a critical appraisal of the impact of microbial inoculants on soil microbial communities // *Soil Biol. Biochem.* 2020. V. 148. P. 107874.
 69. *McDaniel M.D., Tiemann L.K., Grandy A.S.* Does agricultural crop diversity enhance soil microbial biomass and organic matter dynamics? A meta-analysis // *Ecol. Appl.* 2014. V. 24. P. 560–570.
<https://doi.org/10.1890/13-0616.1>
 70. *Mehta P., Sharma R., Putatunda C., Walia A.* Endophytic fungi: role in phosphate solubilization. *Advances in Endophytic Fungal Research*. Cham.: Springer, 2019. P. 183–209.
 71. *Naveed M., Mitter B., Yousaf S., Pastar M., Afzal M., Sessitsch A.* The endophyte *Enterobacter* sp. FD17: a maize growth enhancer selected based on rigorous testing of plant beneficial traits and colonization characteristics // *Biol. Ferti. Soils*. 2014. V. 50. P. 249–262
 72. *Nobbe F., Hiltner L.* Inoculation of the Soil for Cultivating. US Patent 570813. Washinton, DC: United States Patent and Trademark Office. 1896.
 73. *Nuzzo A., Satpute A., Albrecht U., Strauss S.L.* Impact of soil microbial amendments on tomato rhizosphere microbiome and plant growth in field soil // *Microbial Ecology*. 2020. V. 80. № 2. P. 398–409.
 74. *Orozco-Mosqueda M., Velazquez-Becerra C., Macías-Rodríguez L.I., Santoyo G., Flores-Cortez I., Alfaro-Cuevas R., Valencia-Cantero E.* *Arthrobacter agilis* UMCV2 induces iron acquisition in *Medicago truncatula* (strategy I plant) in vitro via dimethylhexadecylamine emission // *Plant and Soil*. 2013. V. 362. № 1. P. 51–66.
 75. *Park Y.S., Dutta S., Ann M., Raaijmakers J.M., Park K.* Promotion of plant growth by *Pseudomonas fluorescens* strain SS101 via novel volatile organic compounds // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2015. V. 461. № 2. P. 361–365.
 76. *Parnell J.J., Berka R., Young H.A., Sturino J.M., Kang Y., Barnhart D.M., DiLeo M.V.* From the lab to the farm: an industrial perspective of plant beneficial microorganisms // *Frontiers in Plant Sci.* 2016. V. 7. P. 1110.
 77. *Parniske M.* Arbuscular mycorrhiza: the mother of plant root endosymbiosis // *Nature Rev. Microbiol.* 2008. V. 6. № 10. P. 763–775.
 78. *Peoples M.B., Herridge D.E., Ladha J.K.* Biological nitrogen fixation: an efficient source of nitrogen for sustainable agricultural production? // *Plant and Soil*. 1995. V. 174. P. 3–28.
 79. *Pflugfelder D., Metzner R., van Dusschoten D., Reichel R., Jahnke S., Koller R.* Non-invasive imaging of plant roots in different soils using magnetic resonance imaging (MRI) // *Plant Methods*. 2017. V. 13. P. 102.
 80. *Powlson D.S., Prookes P.C., Christensen B.T.* Measurement of soil microbial biomass provides an early indication of changes in total soil organic matter due to straw incorporation // *Soil Biol. Biochem.* 1987. V. 19. P. 159–164.
[https://doi.org/10.1016/0038-0717\(87\)90076-9](https://doi.org/10.1016/0038-0717(87)90076-9)
 81. *Reeve J.R., Schadt C.W., Carpenter-Boggs L., Kang S., Zhou J., Reganold J.P.* Effects of soil type and farm management on soil ecological functional genes and microbial activities // *ISME J.* 2010. V. 4. P. 1099–1107.
<https://doi.org/10.1038/ismej.2010.42>
 82. *Ren F., Sun N., Xu M., Zhang X., Wu L., Xu M.* Changes in soil microbial biomass with manure application in cropping systems: A meta-analysis // *Soil Tillage Res.* 2019. V. 194. P. 104291.
<https://doi.org/10.1016/j.still.2019.06.008>
 83. *Riah W., Laval K., Laroche-Ajzenberg E., Mougin C., Latour X., Trinsoutrot-Gattin I.* Effects of pesticides on soil enzymes: a review // *Environ. Chem. Lett.* 2014. V. 12. № 2. P. 257–273.
<https://doi.org/10.1007/s10311-014-0458-2>
 84. *Rijavec T., Lapanje A.* Hydrogen cyanide in the rhizosphere: not suppressing plant pathogens, but rather regulating availability of phosphate // *Frontiers in Microbiology*. 2016. V. 7. P. 1785.
 85. *Rillig M.C., Ramsey P.W., Morris S., Paul E.A.* Glomalin, an arbuscular-mycorrhizal fungal soil protein, responds to land-use change // *Plant and Soil*. 2003. V. 253. № 2. P. 293–299.
 86. *Rillig M.C.* Arbuscular mycorrhizae, glomalin, and soil aggregation // *Can. J. Soil Sci.* 2004. V. 84. P. 355–363.
<https://doi.org/10.4141/S04-003>
 87. *Rillig M.C., Mardatin N.F., Leifheit E.F., Antunes P.M.* Mycelium of arbuscular mycorrhizal fungi increases soil water repellency and is sufficient to maintain water-stable soil aggregates // *Soil Biol. Biochem.* 2010. V. 42. P. 1189–1191.
 88. *Rilling J.I., Acuña J.J., Nannipieri P., Cassan F., Maruyama F., Jorquera M.A.* Current opinion and perspectives on the methods for tracking and monitoring plant growth–promoting bacteria // *Soil Biol. Biochem.* 2019. V. 130. P. 205–219.
 89. *Rojas-Solís D., Zetter-Salmon E., Contreras-Perez M., del Carmen Rocha-Granados M., Macías-Rodríguez L., Santoyo G.* *Pseudomonas stutzeri* E25 and *Stenotrophomonas maltophilia* CR71 endophytes produce antifungal volatile organic compounds and exhibit additive plant growth-promoting effects // *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 2018. V. 13. P. 46–52.
 90. *Ruser R., Schulz R.* The effect of nitrification inhibitors on the nitrous oxide (N₂O) release from agricultural soils – a review. // *J. Plant Nutrition Soil Sci.* 2015. V. 178. P. 171–188.
<https://doi.org/10.1002/jpln.201400251>
 91. *Santos M.S., Nogueira M.A., Hungria M.* Microbial inoculants: reviewing the past, discussing the present and previewing an outstanding future for the use of beneficial bacteria in agriculture // *AMB Express*. 2019. V. 9. № 1. P. 205.
 92. *Schütz L., Gattinger A., Meier M., Müller A., Boller T., Mäder P., Mathimaran N.* Improving crop yield and nutrient use efficiency via biofertilization – a global

- meta-analysis // *Frontiers in Plant Science*. 2018. V. 8. P. 2204.
93. *Semenov M.V., Krasnov G.S., Semenov V.M., van Bruggen A.H.* Long-term fertilization rather than plant species shapes rhizosphere and bulk soil prokaryotic communities in agroecosystems // *Appl. Soil Ecology*. 2020. V. 154. P. 103641.
 94. *Shakoor A., Shahzad S.M., Chatterjee N., Arif M.S., Farooq T.H., Altaf M.M., Tufail M.A., Dar A.A., Mehmood T.* Nitrous oxide emission from agricultural soils: Application of animal manure or biochar? A global meta-analysis // *J. Environ. Manage.* 2021. V. 285. P. 112170.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112170>
 95. *Shamseldin A., Abdelkhalek A., Sadowsky M.J.* Recent changes to the classification of symbiotic, nitrogen-fixing, legume-associating bacteria: a review // *Symbiosis*. 2017. V. 71. № 2. P. 91–109.
 96. *Smercina D.N., Evans S.E., Friesen M.L., Tiemann L.K.* To fix or not to fix: controls on free-living nitrogen fixation in the rhizosphere // *Appl. Environ. Microbiol.* 2019. V. 85. № 6. P. e02546-18.
 97. *Souza R.D., Ambrosini A., Passaglia L.M.* Plant growth-promoting bacteria as inoculants in agricultural soils // *Genetics Molecular Biology*. 2015. V. 38. № 4. P. 401–419.
 98. *Tai X.S., Mao W.L., Liu G.X., Chen T., Zhang W., Wu X.K., Long H.Z., Zhang B.G., Zhang Y.* High diversity of nitrogen-fixing bacteria in the upper reaches of the Heihe River, northwestern China // *Biogeosciences*. 2013. V. 10. P. 5589–5600.
 99. *Thomsen C., Loverock L., Kokkoris V., Holland T., Bowen P.A., Hart M.* Commercial arbuscular mycorrhizal fungal inoculant failed to establish in a vineyard despite priority advantage // *Peer J*. 2021. V. 9. P. e11119.
 100. *Torabian S., Farhangi-Abriž S., Denton M.D.* Do tillage systems influence nitrogen fixation in legumes? A review // *Soil Tillage Res.* 2019. V. 185. P. 113–121.
<https://doi.org/10.1016/j.still.2018.09.006>
 101. *Trabelsi D., Mhamdi R.* Microbial inoculants and their impact on soil microbial communities: a review // *BioMed Res. Int.* 2013. P. 863240.
 102. *Treseder K.K.* Nitrogen additions and microbial biomass: a meta-analysis of ecosystem studies // *Ecol. Lett.* 2008. V. 11. P. 1111–1120.
<https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2008.01230.x>
 103. *Tu C., Ristaino J.B., Hu S.* Soil microbial biomass and activity in organic tomato farming systems: Effects of organic inputs and straw mulching // *Soil Biol. Biochem.* 2006. V. 38. P. 247–255.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.05.002>
 104. *Tyc O., Song C., Dickschat J.S., Vos M., Garbeva P.* The ecological role of volatile and soluble secondary metabolites produced by soil bacteria // *Trends in microbiology*. 2017. V. 25. № 4. P. 280–292.
 105. *Van Bruggen A.H.C., Finckh M.R.* Plant diseases and management approaches in organic farming systems // *Annu. Rev. Phytopathol.* 2016. V. 54. P. 25–54.
 106. *Van Bruggen A.H., He M., Zelenev V.V., Semenov V.M., Semenov A.M., Semenova E.V., Kuznetsova T.V., Khodzaeva A.K., Kuznetsov A.M., Semenov M.V.* Relationships between greenhouse gas emissions and cultivable bacterial populations in conventional, organic and long-term grass plots as affected by environmental variables and disturbances // *Soil Biol. Biochem.* 2017. V. 114. P. 145–159.
 107. *van Dusschoten D., Metzner R., Kochs J., Postma J.A., Pflugfelder D., Buehler J., Schurr U., Jahnke S.* Quantitative 3D analysis of plant roots growing in soil using magnetic resonance imaging // *Plant Physiology*. 2016. V. 170. № 3. P. 1176–1188.
 108. *Venter Z.S., Jacobs K., Hawkins H.J.* The impact of crop rotation on soil microbial diversity: A meta-analysis // *Pedobiologia*. 2016. V. 59. № 4. P. 215–223.
<https://doi.org/10.1016/j.pedobi.2016.04.001>
 109. *Wang J., Chadwick D.R., Cheng Y., Yan X.* Global analysis of agricultural soil denitrification in response to fertilizer nitrogen // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 616. P. 908–917.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.229>
 110. *Wang J., Zou J.* No-till increases soil denitrification via its positive effects on the activity and abundance of the denitrifying community // *Soil Biol. Biochem.* 2020. V. 142. P. 107706.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2020.107706>
 111. *Wei X., Ge T., Wu C., Wang S., Mason-Jones K., Li Y., Zhu Z., Hu Y., Liang C., Shen J., Wu J., Kuzyakov Y.* T4-like Phages Reveal the Potential Role of Viruses in Soil Organic Matter Mineralization // *Environ. Sci. Technol.* 2021.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06014>
 112. *Wolinska A., Kuzniar A., Zielenkiewicz U., Banach A., Izak D., Stepniewska Z., Blaszczyk M.* Metagenomic analysis of some potential nitrogen-fixing bacteria in arable soils at different formation processes // *Microbial Ecology*. 2017. V. 73. № 1. P. 162–176.
 113. *Xenia M.E., Refugio R.V.* Microorganisms metabolism during bioremediation of oil contaminated soils // *J. Bioremed. Biodeg.* 2016. V. 7. № 2. P. 1000340.
 114. *Youseif S.H., El-Megeed A., Fayrouz H., Saleh S.A.* Improvement of faba bean yield using *Rhizobium/Agrobacterium* inoculant in low-fertility sandy soil // *Agronomy*. 2017. V. 7. № 1. P. 2.
<https://doi.org/10.3390/agronomy7010002>
 115. *Zhou M., Zhu B., Wang S., Zhu X., Vereecken H., Brüggemann N.* Stimulation of N₂O emission by manure application to agricultural soils may largely offset carbon benefits: a global meta-analysis // *Glob. Chang. Biol.* 2017. V. 23. P. 4068–4083.
<https://doi.org/10.1111/gcb.13648>
 116. *Zhou Z., Wang C., Luo Y.* Meta-analysis of the impacts of global change factors on soil microbial diversity and functionality // *Nature Commun.* 2020. V. 11. P. 3072.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-16881-7>
 117. *Zuber S.M., Villamil M.B.* Meta-analysis approach to assess effect of tillage on microbial biomass and enzyme activities // *Soil Biol. Biochem.* 2016. V. 97. P. 176–187.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2016.03.011>
 118. <https://www.indigoag.com/biologicals/for-farmers>

Management of Soil Microbial Communities: Opportunities and Prospects (a Review)

T. I. Chernov¹, *, and M. V. Semenov¹

¹ Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia

*e-mail: chern-off@mail.ru

Microbial communities play a key role in maintaining many soil functions. Managing the composition and activity of soil microorganisms is one of the promising ways to increase soil fertility, stimulate plant growth, productivity and resistance to adverse factors, as well as to regulate the cycles of chemical elements and land bioremediation. Microbial communities can be managed by changing the conditions of their habitat in the soil through agrotechnological methods such as soil tillage, fertilizer application, and cultivation of certain plant species. These methods can be used to regulate the total biomass, diversity and activity of microorganisms, as well as the intensity of individual processes, such as nitrogen transformations. In addition to manipulations with soil conditions, it is possible to directly change the composition of soil microbial communities through the use of biopreparations. In this case, microorganisms performing certain functions, such as nitrogen fixation, mycorrhiza formation, phosphate dissolution, phytohormone and siderophore synthesis, pathogen population control or soil remediation from contamination are introduced into the soil. The question remains debatable, which approach is more promising: selection of the optimal technologies of native microbial community regulating, or highly effective strains of microorganisms addition? This review examines the impact of different agricultural practices on the soil microbiome based on meta-analyses. The complex, indiscriminate impact of agricultural practices on the entire microbial community, as well as the large variability of their impact depending on local soil and climatic conditions, remains a challenge. The effectiveness of microbial inoculants is limited by the survival rate of introduced microorganisms in the soil, by the heterogeneity of soil and climatic conditions and by the competition with the native soil microorganisms. More rigorous testing of the microbial preparations and biofertilizers efficiency, similar to that of medical preparations, is needed. Integration of agrobiotechnologies with modern concepts of microbial ecology based on molecular-biological methods of investigation of soil microbial communities is required to develop effective microbial preparations.

Keywords: microbial inoculants, biopreparations, organic fertilizers, mineral fertilizers, nitrogen cycle, soil fertility, growth stimulants, soil suppressiveness

**ВЛИЯНИЕ БИОУГЛЯ НА АГРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ
И ФЕРМЕНТАТИВНУЮ АКТИВНОСТЬ ПОЧВ
СРЕДНЕЙ ТАЙГИ КАРЕЛИИ**

© 2021 г. И. А. Дубровина*

Институт биологии, ФИЦ Карельский научный центр РАН, ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910 Россия

**e-mail: vorgo@mail.ru*

Поступила в редакцию 05.03.2021 г.

После доработки 22.04.2021 г.

Принята к публикации 02.06.2021 г.

Исследовали пролонгированное влияние внесения древесного биоугля в дозе 1.5 кг/м² на динамику изменений и тренды основных агрохимических показателей, а также ферментативную активность в почвах различного гранулометрического состава в среднетаежной подзоне Карелии. Участки двухлетнего мониторинга площадью 5 м² были заложены рандомизированно в четырехкратной повторности на пашне. Почвы участков – агрозем альфегумусовый иллювиально-железистый супесчаный (Umbric Podzol) и агрозем текстурно-дифференцированный типичный среднесуглинистый (Umbric Retisol). Анализировали следующие показатели: рН_{H₂O}, рН_{KCl}, К₂O, Р₂O₅, N–NO₃⁻, N–NH₄⁺, С_{орг}, N_{общ}, С/N – ежемесячно в течение вегетационных периодов, а также плотность, активность каталазы, инвертазы и уреазы ежегодно. Отмечен достоверный рост показателей рН_{KCl}, К₂O и минерального азота при внесении биоугля в агрозем альфегумусовый. Биоуголь оказывал заметное влияние на содержание Р₂O₅ в первый год наблюдений. В почве легкого гранулометрического состава для показателей рН_{KCl}, К₂O и С_{орг} отмечен расходящийся линейный тренд, демонстрирующий значительный эффект последствия внесения биоугля на второй год исследований. В агроземе текстурно-дифференцированном биоуголь оказывал достоверное влияние лишь на значение рН_{H₂O}. В почве тяжелого гранулометрического состава значительно уменьшалось содержание нитратного азота при незначительных колебаниях содержания аммонийного азота. Плотность почв менялась слабо. Для обеих почв характерен достоверный рост содержания С_{орг} и соотношения С/N при неизменных показателях N_{общ}, создающий условия для иммобилизации азота. Внесение биоугля не влияло на активность уреазы и каталазы. Наибольшей отзывчивостью отличалась инвертаза, диагностирующая изменение содержания углерода в почвах.

Ключевые слова: почвенная кислотность, доступный калий, доступный фосфор, общий азот, минеральный азот, органический углерод, каталаза, инвертаза, уреазы

DOI: 10.31857/S0032180X21120054

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время биоуголь используется в сельскохозяйственной практике разных стран мира в качестве органического мелиоранта для повышения плодородия почв. Применение биоугля одновременно решает задачи обеспечения продовольственной безопасности, утилизации неиспользованных органических отходов и регуляции климата путем длительного связывания углерода в почвах [20, 25].

Биоуголь получают путем пиролиза органических материалов различного происхождения, что способствует более экологичному использова-

нию отходов сельского хозяйства, а также лесной и пищевой промышленности. В глобальном масштабе использование биоугля рассматривается как инструмент секвестрации углерода атмосферы, где вклад земледелия в депонировании углерода может быть значительным [7]. Ароматический углерод в составе биоугля более устойчив к химическому и микробиологическому окислению по сравнению с другими органическими материалами, вносимыми в почву (торф, навоз). Поэтому стабильная часть биоугля (до 97%) способствует долгосрочному связыванию углерода в почвах [39]. Другим аспектом регуляции климата

Таблица 1. Характеристика почв

Показатель	Агрозем альфегумусовый иллювиально-железистый	Агрозем текстурно-дифференцированный типичный
Горизонт Р, см	46	30
Плотность, г/см ³	1.1	1.2
Физическая глина, %	12	31
pH _{KCl}	6.1	5.1
C _{орг} , %	3.0	1.8
N _{общ} , %	0.23	0.14
C/N	15.2	15.0
P ₂ O ₅ , мг/кг	510	310
K ₂ O, мг/кг	120	150

с помощью биоугля является снижение эмиссии парниковых газов из почв с его добавлением [10, 15].

В сельском хозяйстве биоуголь используют в качестве мелиоранта, что наиболее перспективно на почвах с низким плодородием [21]. Внесение биоугля улучшает физико-химические свойства почв и биодоступность элементов питания, увеличивает урожайность сельскохозяйственных культур [24, 29, 37, 43]. Высокая емкость катионного обмена биоугля снижает кислотность почв и вымывание питательных веществ за пределы профиля. Благодаря высокой ЕКО, биоуголь может использоваться для иммобилизации токсичных элементов в загрязненных почвах [16].

Воздействие биоугля на почву и экосистему в целом зависит от местных условий — типа почвы, климатических особенностей и сельскохозяйственной практики. Несмотря на обширные исследования биоугля применительно к земледелию, долгосрочные механизмы его прямого и косвенного влияния на почвенные свойства, процессы и микробиоту, остаются недостаточно изученными. Поскольку применение биоугля оказывает значительное влияние на содержание почвенного углерода, большой интерес вызывают биогеохимические особенности и динамика биогенных элементов в почвах [19, 23]. Углерод почвы играет важную роль в круговороте веществ и энергии, почвообразовании и продуктивности экосистем. Органическое вещество почв является источником энергии для почвенных микроорганизмов, которые, взаимодействуя с минеральной частью, влияют на циклы биогенных элементов. Индикатором изменения микробиологической составляющей является ферментативная активность почв, тесно связанная с циклами углерода и азота. Дан-

ные вопросы особенно слабо исследованы в умеренной зоне и высоких широтах, где необходимо установить критерии и подходы к использованию биоугля для определенных типов почв [8, 35, 38]. Для понимания отсроченных эффектов использования биоугля в земледелии целесообразно проводить долгосрочные полевые эксперименты и опыты.

Цель работы — изучение пролонгированного влияния внесения биоугля на динамику изменений и тренды основных агрохимических показателей, а также ферментативную активность бо-реальных почв различного гранулометрического состава.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Площадки мониторинга заложены в 2018 и 2019 гг. на участках пашни с различными по гранулометрическому составу почвами в среднетаежной подзоне Карелии. Климат региона умеренно-холодный, переходный от морского к континентальному. В южной части Карелии среднегодовая температура воздуха составляет 2°С при 650 мм осадков в год [1]. Первый участок расположен на поле Карельской государственной сельскохозяйственной опытной станции в п. Виданы Пряжинского района Карелии (61°52'22.8" N, 34°0'3.6" E). Поле находится на плоском пологом участке. Почва участка — агрозем альфегумусовый иллювиально-железистый супесчаный на озерных песках (АА). Второй участок расположен на поле Агробиологической станции КарНЦ РАН в г. Петрозаводск (61°45'3.6" N, 34°21'12.4" E). Поле находится в верхней части пологого склона. Почва участка — агрозем текстурно-дифференцированный типичный среднесуглинистый на морене суглинистой (АТ). Характеристика почв представлена в табл. 1. Площадки с биоуглем и контрольные участки площадью 5 м² были заложены рандомизированно в четырехкратной повторности. В исследовании использовали уголь древесный (ГОСТ 7657-84), марка А в дозе 1.5 кг/м² (15 т/га), размер фракции ≤1 см. Биоуголь имеет следующие характеристики: содержание (% от массы сухого вещества) С — 81; N — 0.35; K — 0.24; P — 0.026; Ca — 0.83; Mg — 0.20; зола — 2.8; pH_{H₂O} — 9.3; pH_{KCl} — 7.9; плотность — 0.37 г/см³. Уголь вносили и перекапывали вручную. В первый год исследования на участках выращивали картофель, во второй год — сидераты. В ходе мониторинга дополнительные удобрения в почву не вносились.

В годы проведения исследования метеорологические условия характеризовались как неравномерные (табл. 2). Вегетационный период 2018 г. отличался повышенным температурным фоном, при низком количестве осадков в начале сезона, и избытке в августе. В 2019 г. отмечался повышен-

Таблица 2. Метеорологические условия в течение вегетационных периодов наблюдений

Показатель	Год	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь
Температура воздуха, °С	2018	12.4	13.6	18.5	16.9	11.4
	2019	9.1	16.5	13.5	13.4	9.6
	2020	7.4	16.1	16.2	14.6	11.3
	Средняя многолетняя	8.7	13.7	16.9	14.5	9.5
Осадки, мм	2018	17	37	58	106	50
	2019	54	31	133	49	42
	2020	23	43	58	57	68
	Норма	48	65	83	82	60
ГТК	2018	0.44	0.91	1.01	2.02	1.46
	2019	1.91	0.63	3.18	1.18	1.46
	2020	1.00	0.89	1.16	1.26	2.01

ный температурный фон начала вегетации, с понижением среднемесячной температуры в июле и августе. Превышение среднего многолетнего уровня осадков было зафиксировано в мае и июле, в остальные месяцы отмечен их дефицит.

В 2020 г. температурный фон в период вегетации соответствовал климатической норме, с некоторым превышением средних значений в июне и сентябре. Осадки в течение сезона выпадали неравномерно, в июне–августе отмечался дефицит, а в сентябре избыток осадков [6]. Гидротермический коэффициент увлажнения Селянинова (ГТК) при средней многолетней норме 1.5 за период вегетации [1] составил в 2018–2020 гг. 1.17, 1.67 и 1.26 соответственно. В некоторые месяцы ГТК превышал норму в 1.5–2 раза, а при показателях <1 отмечена засуха.

Отбор почвенных проб проводили ежемесячно в течение вегетационных периодов 2018–2020 гг. С каждого участка отбирали почву с глубины пахотного горизонта 5–20 см методом “конверта” и анализировали смешанный образец. В образцах анализировали pH_{H_2O} , pH_{KCl} , содержание аммонийного азота ($N-NH_4^+$) в свежем образце и содержание нитратного азота ($N-NO_3^-$) – потенциометрически с использованием ион-селективных электродов на иономере Анион 4100 Инфраспак-Аналит; содержание подвижного фосфора (P_2O_5) и калия (K_2O) по Кирсанову (0.2 М HCl) со спектрофотометрическим окончанием на спектрофотометре UV-1800 Shimadzu (фосфор) и атомно-эмиссионным окончанием на атомно-абсорбционном спектрофотометре AA-7000 Shimadzu (калий); содержание общего органического углерода ($C_{орг}$) методом высокотемпературного каталитического сжигания на анализаторе TOC-L CPN Shimadzu; содержание общего азота ($N_{общ}$) по Кьельдалю на анализаторе азота Vuchi; рассчитывали соотношение C/N; в конце первого и вто-

рого года наблюдений определяли плотность почв весовым методом [9, 13]. Ферментативную активность измеряли через месяц и через год после внесения биоугля. Исследовали каталазную активность методом Джонсона и Темпле с титриметрическим окончанием, уреазную активность методом Щербаковой со спектрофотометрическим окончанием и инвертазную активность методом Хазиева с соавт. со спектрофотометрическим окончанием на спектрофотометре СФ-2000 “ОКБ Спектр” [14].

Для статистической обработки данных применяли *t*-тест Стьюдента для анализа различий средних значений в контрольных участках и участках с биоуглем при уровне значимости $p \leq 0.05$. Для анализа зависимости содержания минерального азота в опыте от климатических факторов (температура воздуха и количество осадков) использовали корреляционный анализ Пирсона. В работе использовали пакеты анализа PAST Statistics и Microsoft Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Внесение биоугля в АА оказывает значительное влияние на исследуемые параметры (рис. 1). Растет уровень водного и солевого pH на 0.2–0.3 ед. после внесения биоугля несмотря на то, что почва изначально имеет нейтральную реакцию, различия достоверны для всех дат наблюдений. Повышенный уровень pH сохраняется в вариантах с биоуглем в течение двух лет наблюдений. Несмотря на высокий уровень обеспеченности почвы фосфором, биоуголь увеличивает содержание этого элемента в среднем на 15%. Изменения достоверны не для всех дат наблюдений. Наивысший уровень P_2O_5 отмечен в конце сезона в первый год наблюдений, где рост составил 24% от контроля. Внесение биоугля значительно увеличивает содержание подвижного калия, в первый год наблюдений в среднем на 30%, а во второй – на 60% от

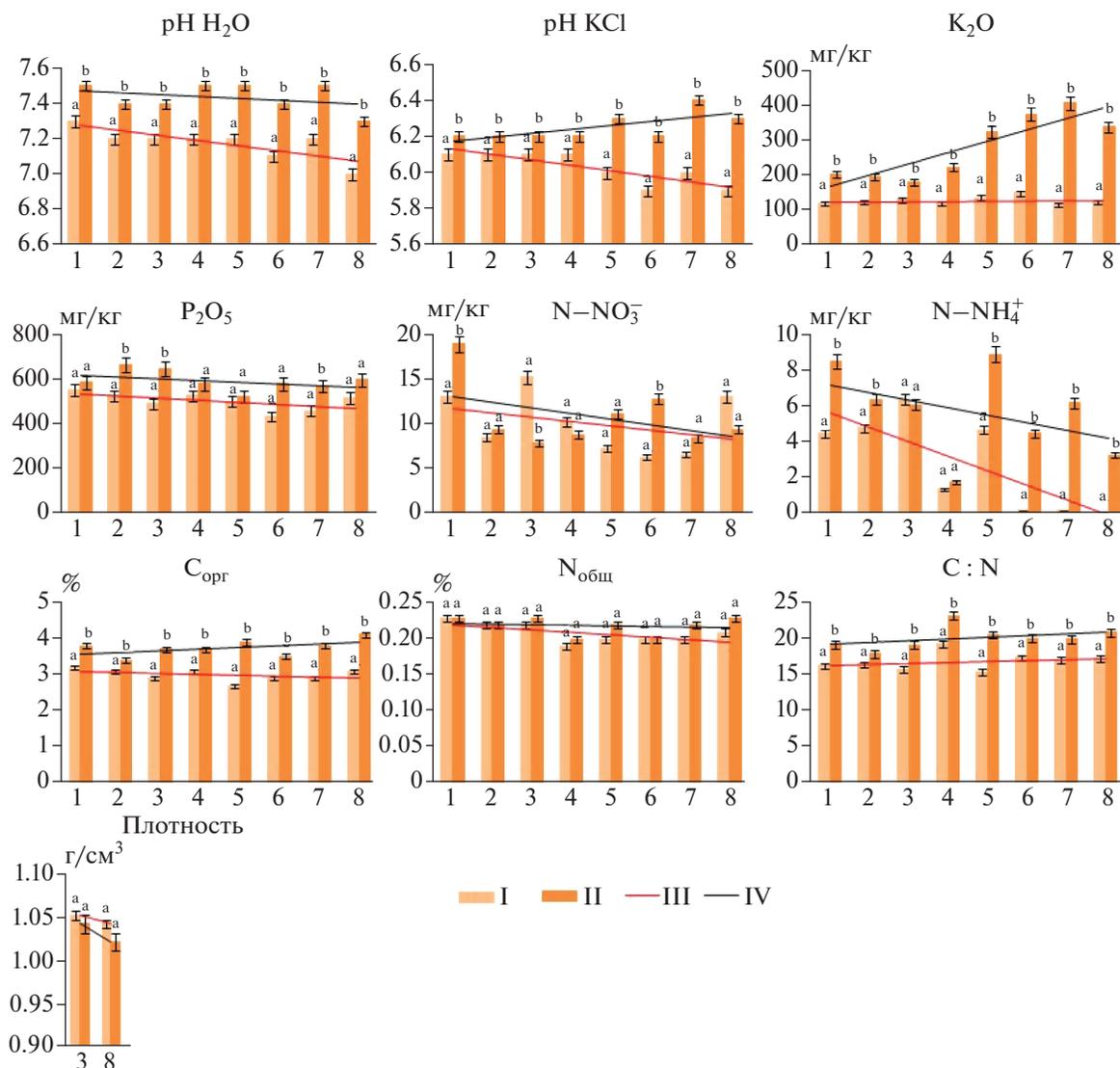


Рис. 1. Динамика почвенных свойств агрозема альфегумусового иллювиально-железистого. Представлены данные среднего арифметического ($n = 4$). Разными буквами обозначены статистически значимые отличия между контролем и вариантом с биоуглем. Здесь и на рис. 2: даты отбора образцов: 1 – 15.07.2018; 2 – 15.08.2018; 3 – 19.09.2018; 4 – 14.05.2019; 5 – 19.06.2019; 6 – 16.07.2019; 7 – 19.08.2019; 8 – 17.09.2019. I – контроль; II – биоуголь; III – линейный тренд для контрольных вариантов; IV – линейный тренд для вариантов с биоуглем.

контроля, различия достоверны для всех дат. На второй год наблюдений содержание калия в вариантах с биоуглем увеличивается в 2 раза, для него характерен расходящийся линейный тренд. Внесение биоугля способствует некоторому уменьшению плотности почвы.

Плотность почвы в конце первого и второго годов наблюдений меньше в вариантах с биоуглем, она несколько уменьшается к концу второго года, но различия между вариантами недостоверны.

Содержание общего органического углерода в вариантах с биоуглем увеличивается в среднем на 19%, различия достоверны для всех дат. К концу

второго года исследований наблюдается расходящийся линейный тренд, содержание углерода в вариантах с биоуглем достоверно больше, чем в контрольных. Содержание общего азота практически не меняется, в вариантах с биоуглем отмечен тренд роста содержания N_{общ} по сравнению с контролем при колебаниях в пределах статистической погрешности. Поскольку при добавлении биоугля в почву содержание углерода увеличивается, а показатели общего азота остаются практически неизменными, наблюдается достоверный рост соотношения C/N на 15–20% от контроля. Соотношение C/N увеличивается от 16–17 до 18–20.

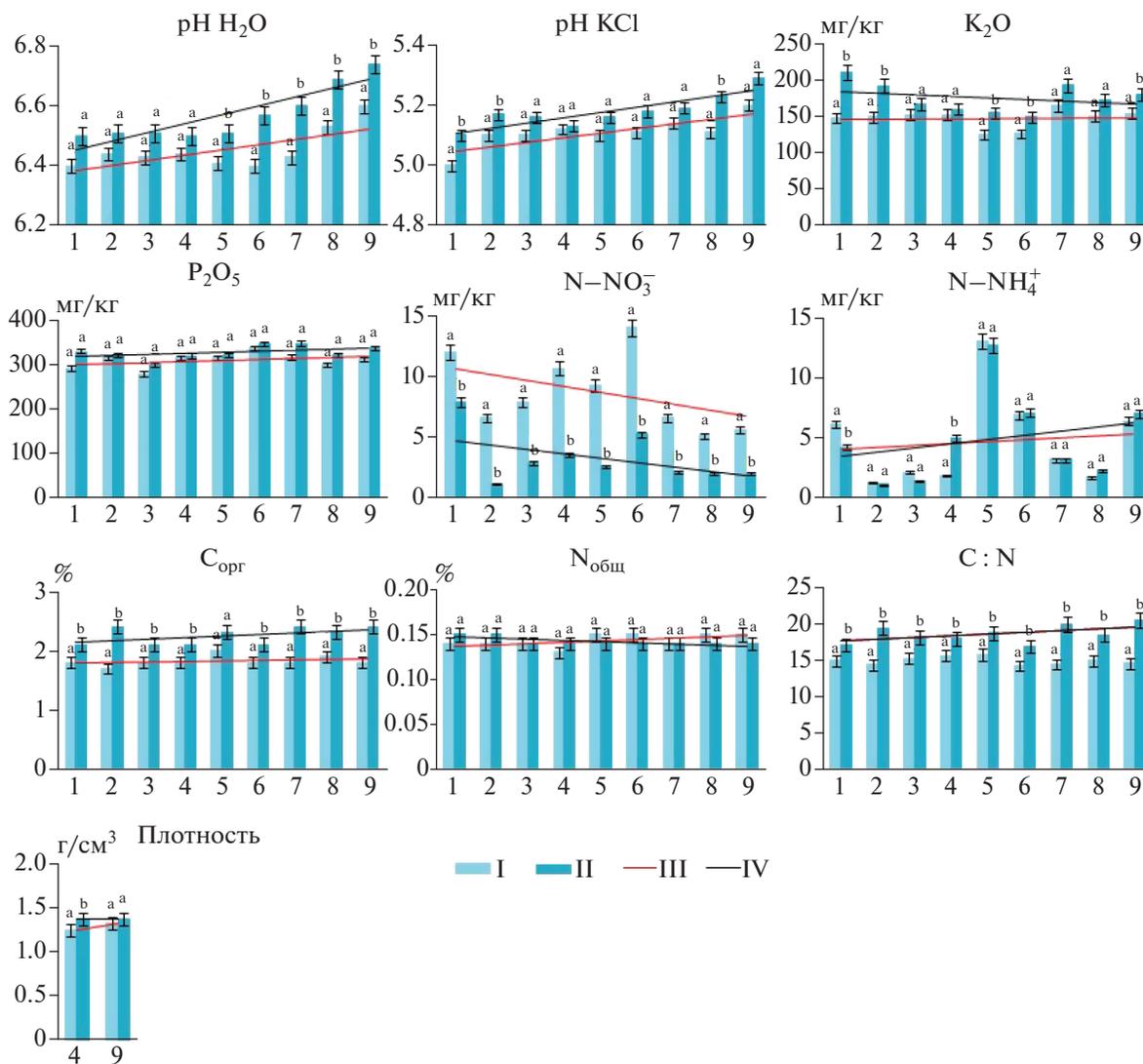


Рис. 2. Динамика почвенных свойств агрозема текстурно-дифференцированного типичного. Представлены данные среднего арифметического ($n = 4$). Разными буквами обозначены статистически значимые отличия между контролем и вариантом с биоуглем.

Содержание минерального азота при внесении биоугля в АА напротив претерпевает значительные изменения. В данной почве содержание минерального азота небольшое, до 10 мг/кг для N-NH_4^+ и до 20 мг/кг для N-NO_3^- . В течение двух лет наблюдений при внесении биоугля содержание в почве N-NO_3^- возрастает от 10 до 50% от контроля в весенне-летний период, особенно сильно в июне–июле, и снижается в сентябре. Для контрольных вариантов, напротив, характерны наибольшие значения содержания N-NO_3^- в мае и сентябре, а в летние месяцы значения меньше, чем в вариантах с биоуглем. Содержание N-NH_4^+ при применении биоугля в первый год наблюде-

ний возрастает практически во все даты наблюдений от 25 до 45% от контроля. Особенно заметны различия в содержании аммонийного азота во второй год наблюдений, когда количество N-NH_4^+ в контрольных вариантах уменьшается практически до нулевых значений, а в вариантах с биоуглем остается на прежнем уровне. Из-за высокой вариабельности значений различия достоверны не для всех дат.

При внесении биоугля в АТ уровень водного и солевого pH увеличивается на 0.1–0.2 ед. (рис. 2). Данная тенденция более выражена для $\text{pH H}_2\text{O}$, особенно во второй год наблюдений. Для pH KCl различия выражены слабее, между вариантами почти нет достоверных различий. Содержание

Таблица 3. Коэффициенты корреляции между количеством минерального азота в вариантах опыта и климатическими факторами

Показатель	Температура, °С		Осадки, мм	
	контроль	биоуголь	контроль	биоуголь
Агроем альфегумусовый иллювиально-железистый ($n = 32$)				
N–NO ₃ ⁻	-0.26	0.72	-0.50	0.20
N–NH ₄ ⁺	0.39	0.87	-0.65	-0.23
Агроем текстурно-дифференцированный типичный ($n = 36$)				
N–NO ₃ ⁻	-0.19	-0.10	-0.62	-0.60
N–NH ₄ ⁺	-0.12	-0.38	-0.64	-0.57

Примечание. Жирным шрифтом выделены значения, достоверные при $p \leq 0.05$.

подвижного фосфора в вариантах с биоуглем растет незначительно, в среднем на 7% от контроля. Данное увеличение статистически недостоверно для всех дат наблюдений. Содержание подвижного калия при внесении биоугля увеличивается в среднем на 16% от контроля. Наибольшее увеличение содержания калия наблюдалось в первый месяц после внесения биоугля (на 30%), затем в первый год наблюдений его количество несколько уменьшилось. Во второй год наблюдений, несмотря на большее содержание калия в вариантах с биоуглем, различия были достоверны не для всех дат наблюдений.

Плотность почвы при внесении биоугля в первый год наблюдений увеличивается и становится достоверно больше, чем в контрольных вариантах. Во второй год наблюдений плотность почвы в вариантах с биоуглем не меняется, а в контрольных вариантах несколько возрастает, поэтому в конце второго года наблюдений различия между значениями плотности в исследуемых вариантах недостоверны.

Содержание общего органического углерода в вариантах с биоуглем возрастает в среднем на 20%, различия достоверны практически для всех дат. Показатели общего азота не меняются, для них характерны колебания в пределах статистической погрешности, при этом наблюдается тренд на снижение общего азота в вариантах с биоуглем. Соотношение C/N почвы в вариантах с биоуглем растет достоверно в среднем на 20% и увеличивается с 14–15 до 17–20.

Значительные изменения наблюдаются в показателях минерального азота при применении биоугля. Для АТ также отмечены низкие фоновые значения минерального азота, максимум 13–14 мг/кг почвы. Наибольшее содержание нитратного азота отмечено в начале лета (июнь). В течение двух лет наблюдений при применении биоугля содержание в почве N–NO₃⁻ уменьшается в среднем до

60% от контроля. В некоторых месяцах – до 80%. Изменения достоверны для всех дат наблюдений. Для показателей аммонийного азота характерна высокая сезонная изменчивость. Большее содержание N–NH₄⁺ в течение двух лет наблюдений отмечено в начале вегетации и в сентябре. Для середины лета характерно пониженное содержание N–NH₄⁺. При внесении биоугля уровень N–NH₄⁺ меняется незначительно по сравнению с контролем и остается в пределах статистической погрешности практически для всех дат наблюдений.

В табл. 3 представлены коэффициенты корреляции (r) содержания минерального азота в опыте от температуры воздуха в день отбора образцов и количества осадков за двухнедельный период до отбора. В АА для контрольных вариантов отмечена обратная зависимость средней силы от количества осадков, когда их повышенное количество ведет к уменьшению содержания азота. В вариантах с биоуглем отмечена тесная зависимость содержания минерального азота от температуры воздуха. В АТ для показателей минерального азота, как в контрольных, так и вариантах с биоуглем не наблюдается значимой корреляционной связи с величиной температуры воздуха в день отбора образцов. Для нитратного и аммонийного азота отмечена обратная корреляционная зависимость средней силы от количества осадков. Данная закономерность характерна как для контрольных вариантов, так и для вариантов с биоуглем.

Через месяц после внесения биоугля в АА инвертазная активность в вариантах с биоуглем достоверно увеличилась на 13%, через год в данных вариантах инвертазная активность была несколько ниже, но недостоверно. На второй год наблюдений в вариантах с биоуглем возросла каталазная активность на 25%. Уреазная активность в данной почве не претерпела значительных изменений (рис. 3). Для АТ характерно значительное снижение инвертазной активности в вариан-

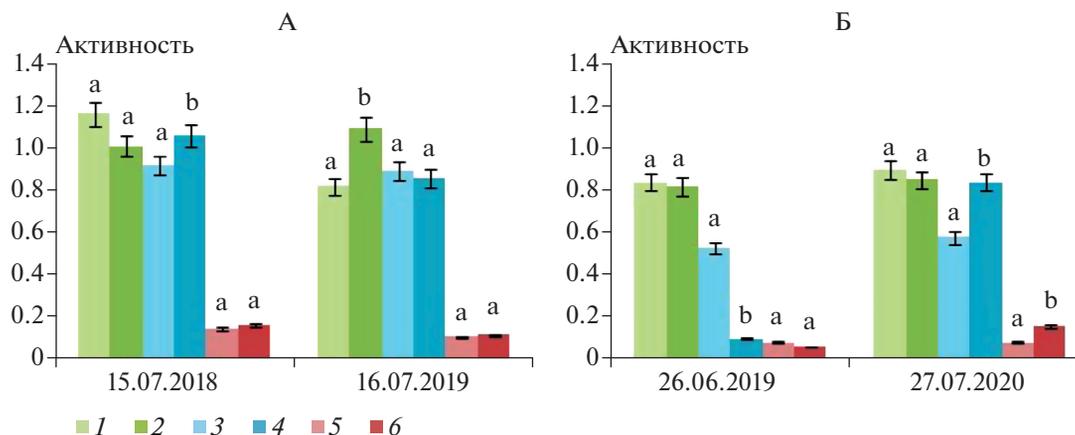


Рис. 3. Ферментативная активность агрогема альфегумусового иллювиально-железистого (А) и агрогема текстурно-дифференцированного типичного (Б). Представлены данные среднего арифметического ($n = 4$). Разными буквами обозначены статистически значимые отличия между контролем и вариантом с биоуглем. Условные обозначения: каталаза (мл $\text{KMnO}_4/\text{г}$ почвы) 1 – контроль; 2 – биоуголь; инвертаза (мг глюкозы/(г почвы за 4 ч) 3 – контроль; 4 – биоуголь; уреазы (мг $\text{N-NH}_4/(\text{г}$ почвы за 4 ч) 5 – контроль; 6 – биоуголь.

тах с биоуглем через месяц после внесения. Через год инвертазная активность в данных вариантах возросла по сравнению с контролем. При этом каталазная активность достоверно не меняется, а уреазная активность несколько возрастает во второй год наблюдений.

ОБСУЖДЕНИЕ

Применение биоугля оказывает существенное влияние на физико-химические свойства почв [28, 43]. Изменение почвенной кислотности является важным критерием, поскольку рН почвы влияет на доступность элементов питания и микробную активность. В нашем опыте зафиксировано, что в АА достоверно растет уровень рН, особенно солевого. В АТ несмотря на более низкие показатели рН, наблюдается лишь достоверное увеличение показателей $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, pH_{KCl} растет незначительно. Увеличение рН почв происходит обычно при применении биоуглей с высокой щелочностью. Эффект известкования обусловлен наличием в биоугле зольных элементов, таких как Са, Mg, К и Na [21, 26]. Считается, что биоуголь не только изменяет рН среды за счет щелочной природы, но также сокращает содержание активного алюминия в почве [29, 30]. Как показали предыдущие исследования, в нашем случае уменьшение кислотности почвы при применении древесного биоугля происходит в основном за счет кальция [3].

Известно, что в кислых почвах при увеличении рН среды возрастает доступность фосфора. Максимальное содержание P_2O_5 в АА с биоуглем отмечено в конце сезона в первый год наблюдений, при этом в АТ показатели доступного фос-

фора колеблются в пределах статистической погрешности. Данный эффект отмечен в опытах со щелочным биоуглем на почвах с низким рН [18, 40], что может быть обусловлено непрямым механизмом стимуляции микроорганизмов, солибилизирующих почвенные фосфаты [33]. Из-за того, что в исследуемом биоугле небольшое содержание валового фосфора, эффект его прямого внесения маловероятен [4]. Увеличение содержания доступного калия в почвах при внесении биоугля, напротив, зачастую обусловлено прямым внесением, а не только косвенным влиянием [33, 41]. Некоторые исследователи отмечают изменение состава глинистых минералов и рост числа бактерий, высвобождающих калий [42]. В АА содержание калия в вариантах с биоуглем увеличивается в течение двух лет в 2 раза. В АТ значительное увеличение показателей доступного калия происходит лишь в первый месяц после добавления биоугля. Поскольку древесный биоуголь содержит значительное количество калия, увеличение его содержания в нашем исследовании может быть обусловлено прямым внесением [4].

Несмотря на то, что обе исследуемые почвы характеризуются сходным уровнем основных агрохимических показателей плодородия, влияние биоугля на их свойства оказывается различным. В АА для показателей pH_{KCl} и K_2O характерен расходящийся линейный тренд, демонстрирующий значительный эффект последствия внесения биоугля на второй год исследований. В АТ не наблюдается значительных расходящихся линейных трендов изучаемых показателей. Данные различия могут быть объяснены механизмом влияния биоугля на физико-химические свойства почв, обусловленным его высокой емкостью катионного обмена.

Функциональные группы –COOH или –OH и силы электростатического притяжения на поверхности биоугля обеспечивают обмен катионами с почвенно-поглощающим комплексом. Помимо катионов, на поверхности биоугля могут адсорбироваться илестые частицы и лабильное органическое вещество [31]. В почвах с относительно высоким содержанием илестых частиц они заполняют поры биоугля и снижают его реакционную способность и ионообменный потенциал. Данное исследование подтвердило, что наибольший положительный эффект от применения биоугля получают почвы легкого гранулометрического состава [17, 38].

Многочисленные исследования показывают, что внесение биоугля оказывает противоречивое и разнонаправленное воздействие на почвенный цикл азота. Взаимодействие между биоуглем и почвой изменяет динамику минерального азота в зависимости от условий окружающей среды, типа почвы и температуры пиролиза биоугля [32]. В АА для показателей нитратного и аммонийного азота отмечена большая сезонная и межвариантная изменчивость. Для контрольных вариантов характерна обратная зависимость от количества осадков, когда их повышение ведет к снижению содержания азота, особенно аммонийного. Коэффициенты корреляции между содержанием минерального азота в контрольных вариантах и количеством осадков составляют $r = -0.50$ для $N-NO_3^-$ и -0.65 для $N-NH_4^+$. Данную закономерность можно объяснить стабилизирующей ролью биоугля для минерального азота. Известно, что добавки биоугля в почву способствуют снижению выщелачивания минерального азота посредством химической сорбции и физической адсорбции в микропорах биоугля [33, 45]. В целом для вариантов с биоуглем характерны большие уровни минерального азота, особенно при повышенной температуре воздуха. Коэффициенты корреляции между количеством минерального азота в вариантах с биоуглем и температурой воздуха составляют $r = 0.72$ для $N-NO_3^-$ и 0.87 для $N-NH_4^+$. Поскольку внесение биоугля ведет к уменьшению кислотности и улучшению водно-воздушного режима почвы, то в сочетании с оптимальными температурами это стимулирует микробиологическую активность, нитрифицирующую и аммонифицирующую способность почвы [36, 44].

В АТ сезонная изменчивость отмечена как для нитратного, так и для аммонийного азота. При внесении биоугля не выявлено значительных изменений уровня аммонийного азота по сравнению с контролем, либо направления этих изменений. Межвариантная изменчивость характерна лишь для показателей $N-NO_3^-$, его содержание при применении биоугля уменьшается значительно и достоверно. Как показано ранее [2, 4, 27],

биоуголь выступает ингибитором нитрификации при применении его на почвах тяжелого гранулометрического состава. По-видимому, пониженная активность нитрификаторов в вариантах с биоуглем нивелирует влияние температурного фактора на показатели минерального азота. При этом для показателей нитратного и аммонийного азота сохраняется средняя обратная корреляционная зависимость от количества осадков, как в контрольных вариантах, так и в вариантах с биоуглем. Данный факт подтверждает более низкую ионообменную способность биоугля в почвах тяжелого гранулометрического состава, где применение биоугля не оказывает стабилизирующего влияния на показатели минерального азота [22].

Показатели общего органического углерода при внесении биоугля растут достоверно в обеих почвах. Многие исследователи отмечают рост содержания в почве углерода при применении биоугля [23, 26, 33]. Углерод биоугля более стабилен и устойчив в почве, чем углерод из других органических материалов, таких как компост и навоз, которые имеют относительно высокую скорость разложения. Исследования показали, что входящий в состав биоугля углерод имеет два пула: лабильный, состоящий из алифатических соединений, и стабильный пул, состоящий из ароматических. После относительно быстрой минерализации лабильных компонентов, оставшаяся стабильная часть биоугля очень медленно разлагается микроорганизмами [23]. Наличие ароматических соединений зависит от исходного сырья и температуры пиролиза. Древесный биоуголь, по сравнению с другими, более устойчив к разложению, что обусловлено высоким содержанием лигнина в древесине [39].

Содержание общего азота в опыте при внесении биоугля практически не меняется, наблюдаются колебания в пределах статистической погрешности. Для АА в вариантах с биоуглем отмечено более высокое содержание $N_{общ}$ по сравнению с контролем, для АТ наблюдается некоторый тренд на его снижение в вариантах с биоуглем. Поскольку соотношение C/N почвы в вариантах с биоуглем достигает 20 и больше, лимитирующим фактором для роста микробной биомассы становится азот, что может вести к его иммобилизации [12]. Известно, что биоугли с широким соотношением C/N ($>20-32$) стимулируют иммобилизацию почвенного азота [32].

Внесение биоугля оказывает разнонаправленное воздействие на показатели активности ферментов циклов углерода и азота. АА характеризуются большей ферментативной активностью середины вегетационного периода, по сравнению с АТ. Вариабельность, наблюдаемая в исследованиях относительно влияния биоугля на ферментативную активность почв, может быть результатом

воздействия различных факторов, меняющихся в течение года, таких как температура, влажность и интенсивность поступления органических материалов [34]. На активность уреазы и каталазы внесение биоугля без дополнительных источников азота значительно не влияет [11]. Наибольшей отзывчивостью на внесение биоугля в опыте отличается инвертаза, что может быть ответом на изменение содержания углерода в почвах [46], поскольку инвертаза разрушает высокомолекулярные органические соединения, которые служат энергетическим материалом для многих почвенных гетеротрофов [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе двухлетнего полевого мониторинга установлено, что внесение биоугля в количестве 1.5 кг/м^2 в агрозем альфегумусовый иллювиально-железистый и агрозем текстурно-дифференцированный типичный оказывает различное влияние на их свойства. В АА при применении биоугля увеличиваются значения $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ и pH_{KCl} , содержание подвижных фосфора и калия, а также аммонийного и нитратного азота, особенно при повышенной температуре воздуха. Для контрольных вариантов характерна обратная зависимость содержания минерального азота от количества осадков. В АТ биоуголь оказывает меньшее влияние на вышеперечисленные параметры и их динамику. Рост показателей $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ и K_2O достоверен не для всех дат наблюдений. Изменения параметров P_2O_5 и pH_{KCl} недостоверны. Значительно уменьшается содержание нитратного азота, при незначительных межвариантных колебаниях аммонийного азота. Величина плотности обеих почв меняется незначительно и недостоверно. Для обеих почв характерен достоверный рост содержания общего органического углерода и соотношения C/N при неизменных показателях общего азота, что создает условия для его иммобилизации. На активность уреазы и каталазы внесение биоугля без дополнительных источников азота значительно не влияет, а наибольшей отзывчивостью на внесение биоугля в опыте отличается инвертаза, что может быть ответом на изменение содержания углерода в почвах.

Изменение исследованных показателей и их динамика демонстрируют благоприятное влияние применения биоугля в почвах легкого гранулометрического состава. Здесь для показателей pH_{KCl} , калия и углерода характерен расходящийся линейный тренд, отмечающий значительный эффект последствия внесения биоугля на второй год исследований. Зафиксирована стабилизирующая роль биоугля для минерального азота, а также его стимулирующее влияние на микробиологическую активность, нитрифицирующую и

аммонифицирующую способность почвы. Применение биоугля в почвах тяжелого гранулометрического состава малоэффективно вследствие меньшей ионообменной способности биоугля под влиянием высокого содержания илестых частиц, а также ингибирующего влияния на нитрифицирующую способность почв.

Полученные результаты являются важным этапом изучения влияния биоугля на свойства почв различного гранулометрического состава и могут быть использованы в разработке рекомендаций для оптимального применения биоугля в почвах бореальной зоны.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает благодарность Т.В. Богдановой, Г.И. Деминой, А.Г. Каштановой, А.А. Курбатову и Л.И. Скороходовой за помощь в проведении полевых и аналитических работ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены в рамках госзадания КарНЦ РАН (0218-2019-0079) на научном оборудовании Центра коллективного пользования ФИЦ «Карельский научный центр РАН».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атлас Карельской АССР / Под ред. А.Г. Дурова. М.: ГУГК СССР, 1989. 40 с.
2. Бучкина Н.П., Балашов Е.В., Шимански В., Игаз Д., Хорак Я. Изменение биологических и физических параметров почв разного гранулометрического состава после внесения биоугля // Сельскохозяйственная биология. 2017. Т. 52. № 3. С. 471–477. <https://doi.org/10.15389/agrobiology.2017.3.471rus>
3. Дубровина И.А. Динамика физико-химических свойств дерново-подзолистых почв при внесении биоугля // Проблемы агрохимии и экологии. 2019. № 2. С. 19–23. <https://doi.org/10.26178/AE.2019.51.56.004>
4. Дубровина И.А., Юркевич М.Г., Сидорова В.А. Влияние биоугля и удобрений на развитие растений ячменя и агрохимические показатели дерново-подзолистых почв в вегетационном опыте // Тр. КарНЦ РАН. 2020. № 3. С. 31–44. <https://doi.org/10.17076/eb1087>
5. Звягинцев Д.Г., Бабьева И.Л., Зенова Г.М. Биология почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 445 с.
6. Информационно-аналитический обзор гидрометеорологических условий на территории Республики Карелия. Карельский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. <https://www.kareliameteo.ru/press-center.html>
7. Курганова И.Н., Лопес де Гереню В.О., Мостовая А.С., Овсяня Л.А., Телеснина В.М., Личко В.И., Баева Ю.И. Влияние процессов естественного лесовосстановле-

- ния на микробиологическую активность пост-агрогенных почв Европейской части России // Лесоведение. 2018. № 1. С. 3–23.
<https://doi.org/10.7868/S0024114818010011>
8. Литвинович А.В., Хаммам А.А.М., Лаврищев А.В., Павлова О.Ю. Мелиоративные свойства и удобрительная ценность различных по размеру фракций биоугля (по данным лабораторных экспериментов) // Агрохимия. 2016. № 9. С. 39–46.
 9. Практикум по агрохимии / Под ред. В.Г. Минеева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 689 с.
 10. Рижия Е.Я., Бучкина Н.П., Мухина И.М., Белинец А.С., Балашов Е.В. Влияние биоугля на свойства образцов дерново-подзолистой супесчаной почвы с разной степенью окультуренности (лабораторный эксперимент) // Почвоведение. 2015. № 2. С. 211–220.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X14120089>
 11. Рижия Е.Я., Мухина И.М., Вертебный В.Е., Хорак Я., Конончук П.Ю., Хомяков Ю.В. Ферментативная активность и эмиссия закиси азота из дерново-подзолистой супесчаной почвы с биоуглем // Сельскохозяйственная биология. 2017. Т. 52. № 3. С. 464–470.
<https://doi.org/10.15389/agrobiology.2017.3.464rus>
 12. Семенов В.М. Современные проблемы и перспективы агрохимии азота // Проблемы агрохимии и экологии. 2008. № 1. С. 55–63.
 13. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Л.А. Воробьевой. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
 14. Хазиев Ф.Х. Методы почвенной энзимологии. М.: Наука, 2005. 254 с.
 15. Ameloot N., De Neve S., Jegajeevagan K., Yildiz G., Buchan D., Funkuin Y.N., Prins W., Bouckaert L., Sleutel S. Short-term CO₂ and N₂O emissions and microbial properties of biochar amended sandy loam soils // Soil Biol. Biochem. 2013. V. 57. P. 401–410.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.10.025>
 16. Beiyuan J., Awad Y.M., Beckers F., Tsang D.C.W., Ok Y.S., Rinklebe J. Mobility and phytoavailability of As and Pb in a contaminated soil using pine sawdust biochar under systematic change of redox conditions // Chemosphere. 2017. V. 178. P. 110–118.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.022>
 17. Burrell L.D., Zehetner F., Rampazzo N., Wimmer B., Soja G. Long-term effects of biochar on soil physical properties // Geoderma. 2016. V. 282. P. 96–102.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.07.019>
 18. Chintala R., Schumacher T.E., McDonald L.M., Clay D.E., Malo D.D., Papiernik S.K., Clay S., Julson J.L. Phosphorus sorption and availability from biochars and soil/biochar mixtures // Clean: Soil, Air, Water. 2014. V. 42(5). P. 626–634.
<https://doi.org/10.1002/clen.201300089>
 19. Dong X., Singh B.P., Li G., Lin Q., Zhao X. Biochar application constrained native soil organic carbon accumulation from wheat residue inputs in a long-term wheat-maize cropping system // Agriculture, Ecosystems Environment. 2018. V. 252. P. 200–207.
<https://doi.org/10.1016/j.agee.2017.08.026>
 20. El-Naggar A., Awad Y.M., Tang X.Y., Liu C., Niazi N.K., Jien S.H., Tsang D.C., Song H., Ok Y.S., Lee S.S. Biochar influences soil carbon pools and facilitates interactions with soil: a field investigation // Land Degrad. Develop. 2018. V. 29(7). P. 2162–2171.
<https://doi.org/10.1002/ldr.2896>
 21. El-Naggar A., Lee S.S., Rinklebe J., Farooq M., Song H., Sarmah A.K., Andrew R. Zimmerman A.R., Ahmad M., Shaheen S.M., Ok Y.S. Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects // Geoderma. 2019. V. 337. P. 536–554.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.09.034>
 22. Haider G., Steffens D., Moser G., Müller C., Kammann C.I. Biochar reduced nitrate leaching and improved soil moisture content without yield improvements in a four-year field study // Agriculture, Ecosystems and Environment. 2017. V. 237. P. 80–94.
<https://doi.org/10.1016/j.agee.2016.12.019>
 23. Han L., Sun K., Yang Y., Xia X., Li F., Yang Z., Xing B. Biochar's stability and effect on the content, composition and turnover of soil organic carbon // Geoderma. 2020. V. 364. P. 114184.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114184>
 24. Jiang J., Yuan M., Xu R., Bish D.L. Mobilization of phosphate in variable-charge soils amended with biochars derived from crop straws // Soil Till. Res. 2015. V. 146. P. 139–147.
<https://doi.org/10.1016/j.still.2014.10.009>
 25. Kookana R., Sarmah A., Van Zwieten L., Krull E., Singh B. Biochar application to soil: agronomic and environmental benefits and unintended consequences // Adv. Agronomy. 2011. V. 112. P. 103–143.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385538-1.00003-2>
 26. Laird D.A., Novak J.M., Collins, H.P., Ippolito J.A., Karlen D.L., Lentz R.D., Sistani K.R., Spokas K., Van Pelt R.S. Multi-year and multi-location soil quality and crop biomass yield responses to hardwood fast pyrolysis biochar // Geoderma. 2017. V. 289. P. 46–53.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.11.025>
 27. Li S., Zhang Y., Yan W., Shangguan Z. Effect of biochar application method on nitrogen leaching and hydraulic conductivity in a silty clay soil // Soil Till. Res. 2018. V. 183. P. 100–108.
<https://doi.org/10.1016/j.still.2018.06.006>
 28. Liang B., Lehmann J., Solomon D., Kinyangi J., Grossman J., O'Neill B., Skjemstad J.O., Thies J., Luizao F.J., Petersen J., Neves E.G. Black carbon increases cation exchange capacity // Soil Sci. Soc. Am. J. 2006. V. 70. P. 1719–1730.
<https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0383>
 29. Li-li H., Zhe-ke Z., Hui-min Y. Effects on soil quality of biochar and straw amendment in conjunction with chemical fertilizers // J. Integr. Agr. 2017. V. 16(3). P. 704–712.
[https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(16\)61420-X](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(16)61420-X)
 30. Lin Q.Y., Zhang L., Riaz M., Zhang M.Y., Xia H., Lv B., Jiang C.C. Assessing the potential of biochar and aged biochar to alleviate aluminum toxicity in an acid soil for achieving cabbage productivity // Ecotoxicol. Environ.

- Safety. 2018. V. 161. P. 290–295.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.06.010>
31. Lin Y., Munroe P., Joseph S., Kimber S., Van Zwieten L. Nanoscale organo-mineral reactions of biochars in ferrosol: An investigation using microscopy // *Plant Soil*. 2012. V. 357. P. 369–380.
<https://doi.org/10.1007/s11104-012-1169-8>
 32. Nguyen T.T.N., Xu C.-Y., Tahmasbian I., Che R., Xu Z., Zhou X., Wallace H.M., Bai S.H. Effects of biochar on soil available inorganic nitrogen: A review and meta-analysis // *Geoderma*. 2017. V. 288. P. 79–96.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.11.004>
 33. Oladele S.O., Adeyemo A.J., Awodun M.A. Influence of rice husk biochar and inorganic fertilizer on soil nutrients availability and rain-fed rice yield in two contrasting soils // *Geoderma*. 2019. V. 336. P. 1–11.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.08.025>
 34. Oleszczuk P., Joško I., Futa B., Pasiieczna-Patkowska S., Patys E., Kraska P. Effect of pesticides on microorganisms, enzymatic activity and plant in biochar-amended soil // *Geoderma*. 2014. V. 214–215. P. 10–18.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.10.0>
 35. Palviainen M., Aaltonen H., Laurén A., Köster K., Berninger F., Ojala A., Pumpanen J. Biochar amendment increases tree growth in nutrient-poor, young Scots pine stands in Finland // *Forest Ecol. Managem.* 2020. V. 474. P. 118362.
<https://doi.org/10.1016/j.foreco.2020.118362>
 36. Prommer J., Wanek W., Hofhans, F., Trojan D., Offre P., Ulrich T., Schleper C., Sassmann S., Kitzler B., Soja G., Nowotny R.C.H. Biochar decelerates soil organic nitrogen cycling but stimulates soil nitrification in a temperate arable field trial // *PLoS One*. 2014. V. 9(1). P. 1–16.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0086388>
 37. Reed E.Y., Chadwick D.R., Hill P.W., Jones D.L. Critical comparison of the impact of biochar and wood ash on soil organic matter cycling and grassland productivity // *Soil Biol. Biochem.* 2017. V. 110. P. 134–142.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2017.03.012>
 38. Soinne H., Keskinen R., Heikkinen J., Hyväluoma J., Uusitalo R., Peltoniemi K., Velmala S., Pennanen T., Fritze H., Kaseva J., Hannula M., Rasa K. Are there environmental or agricultural benefits in using forest residue biochar in boreal agricultural clay soil? // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 731(20). P. 138955.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138955>
 39. Wang J., Xiong Z., Kuzyakov Y. Biochar stability in soil: meta-analysis of decomposition and priming effects // *Glob. Change Biol. Bioenergy*. 2016. V. 8. P. 512–523.
<https://doi.org/10.1111/gcbb.12266>
 40. Xu G., Sun J., Shao H., Chang S.X. Biochar had effects on phosphorus sorption and desorption in three soils with differing acidity // *Ecological Engineering*. 2014. V. 62. P. 54–60.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.10.027>
 41. Xu G., Wei L.L., Sun J.N., Shao H.B., Chang S.X. What is more important for enhancing nutrient bioavailability with biochar application into a sandy soil: Direct or indirect mechanism? // *Ecological Engineering*. 2013. V. 52. P. 119–124.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.12.091>
 42. Zhang M., Riaz M., Liu B., Xia H., El-Desouki Z., Jiang C. Two-year study of biochar: Achieving excellent capability of potassium supply via alter clay mineral composition and potassium-dissolving bacteria activity // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 717. P. 137286.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137286>
 43. Zhao R., Coles N., Kong Z., Wu J. Effects of aged and fresh biochars on soil acidity under different incubation conditions // *Soil Till. Res.* 2015. V. 146. P. 133–138.
<https://doi.org/10.1016/j.still.2014.10.014>
 44. Zhao X., Wang S., Xing G. Nitrification, acidification, and nitrogen leaching from subtropical cropland soils as affected by rice straw-based biochar, laboratory incubation and column leaching studies // *J. Soils Sedim.* 2014. V. 14. P. 471–482.
<https://doi.org/10.1007/s11368-013-0803-2>
 45. Zheng H., Wang Z., Deng X., Herbert S., Xing B. Impacts of adding biochar on nitrogen retention and bioavailability in agricultural soil // *Geoderma*. 2013. V. 206. P. 32–39.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.04.018>
 46. Zhu L.-x., Xiao Q., Cheng H.-y., Shi B.-j., Shen Y.-f., Li S.-q. Seasonal dynamics of soil microbial activity after biochar addition in a dryland maize field in North-Western China // *Ecological Engineering*. 2017. V. 104. P. 141–149.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.04.026>

Dynamics of Agrochemical Indicators and Enzymatic Activity of Boreal Soils when Using Biochar

I. A. Dubrovina*

Institute of Biology, Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, 185910 Russia

**e-mail: vorgo@mail.ru*

The prolonged impact of wood biochar application at a dose of 1.5 kg/m² on the dynamics of changes and trends of main agrochemical parameters and enzymatic activity in soils of various textures in the middle taiga zone of Karelia was investigated. On plots of arable land the sites of 2-year monitoring with an area of 5 m² were laid randomly in 4-fold replication. The soils of the plots are Umbric Podzol and Umbric Retisol. The following parameters were analyzed: pH_{H₂O}, pH_{KCl}, K₂O, P₂O₅, N–NO₃⁻, N–NH₄⁺, C_{org}, N_{tot}, C/N –

monthly during the growing seasons, as well as bulk density, activity of catalase, invertase and urease annually. As a result of the study were noted significant increase in pH_{KCl} , K_2O and mineral nitrogen when biochar was added to Umbric Podzol. Biochar had a noticeable effect on P_2O_5 content in the first year of observation. For indicators of pH_{KCl} , K_2O и C_{org} a divergent linear trend was noted in the coarse texture soil demonstrating a significant aftereffect of the application of biochar in the second year of studies. Biochar exerted a significant influence only on the $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ and weakly pronounced effect or it absence on other agrochemical parameters in Umbric Retisol. The nitrate nitrogen content significantly decreased with insignificant intervariant fluctuations of ammonium nitrogen in the fine texture soil. The bulk density of soils changed slightly and insignificantly. A significant increase in C_{org} content and C/N ratio with constant N_{tot} values which creates conditions for nitrogen immobilization are characterized for both soils. The use of biochar did not significantly effect on activity of urease and catalase. The invertase was most responsive which diagnosed changes in carbon content in the soils.

Keywords: soil acidity, available potassium and phosphorus, total and mineral nitrogen, organic carbon, catalase, invertase, urease

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.4:504.5(1-21)

ОЦЕНКА СТОИМОСТИ ЭКОСИСТЕМНЫХ УСЛУГ ГОРОДСКИХ ЛАНДШАФТОВ (НА ПРИМЕРЕ г. МОСКВЫ)

© 2021 г. О. В. Семенюк^а, *, Г. В. Стома^а, К. С. Бодров^а

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

*e-mail: olgatour@rambler.ru

Поступила в редакцию 16.03.2021 г.

После доработки 06.07.2021 г.

Принята к публикации 07.07.2021 г.

На примере г. Москвы с учетом функционального использования территории, взаимосвязи экосистемных сервисов с экологическими функциями и свойствами отдельных компонентов ландшафта впервые определена стоимость парково-рекреационных, селитебных и селитебно-транспортных городских ландшафтов. На основе ранее предложенной авторами методики оценен широкий спектр экосистемных услуг ландшафтов, в основном ассоциированных с почвами и их экологическим состоянием. На урбанизированной территории стоимость экосистемных сервисов, осуществляемых почвой, в 20–30 раз больше по сравнению с зелеными насаждениями, а некоторые почвенные услуги можно считать бесценными в связи со сложностью возобновления данного природного ресурса. Стоимость экосистемных услуг ненарушенных почв парково-рекреационных ландшафтов в 1.5–2 раза превышает таковую антропогенно-преобразованных почв селитебных и селитебно-транспортных. Основной вклад вносят сервисы: “депонирование углерода”, “сохранение генетического материала биоты”, “фильтрации и аккумуляции химических элементов в экосистеме”, которые можно рассматривать как перспективные при монетизации экосистемных услуг городских ландшафтов. Снижение стоимости экосистемных услуг от парково-рекреационных ландшафтов к селитебным и селитебно-транспортным в значительной мере определяется ухудшением экологического состояния почв. Выгоды, предоставляемые природным блоком ландшафтов, сопоставимы или имеют большую ценность по сравнению с культурными. По отношению к общероссийской оценке особенностью городской территории является значительное долевое участие в стоимости экосистемных услуг блока культурных (в среднем 25%) и снижение регулирующих (на 30%). Результаты экономической оценки экосистемных услуг городских ландшафтов свидетельствуют о недооценке природных составляющих, весомом вкладе почвы в природный блок, необходимости поиска упрощенных интегральных показателей ее состояния, наличии проблем стоимостного расчета. Методические подходы и полученные оценочные результаты могут быть использованы в практической градостроительной деятельности, способствовать сохранению почвенного покрова и оптимизации функционирования городских ландшафтов.

Ключевые слова: экосистемные сервисы, функции городских ландшафтов, экологическое состояние почв, Albic Retisols, Albic Luvisols, Urbic Technosols

DOI: 10.31857/S0032180X21120108

ВВЕДЕНИЕ

Реализация идеи устойчивого развития общества и биосферы предполагает регулирование деятельности человека с помощью экономических механизмов, одним из которых является стоимостная оценка природных ресурсов и экосистемных услуг [23, 34, 43, 45]. Анализ оценки стоимости той или иной экосистемы представляет собой не только важную прикладную задачу, но и позволяет решить многие фундаментальные научные проблемы.

Экосистемные услуги (сервисы) (ЭУ) – это экономические выгоды для потребителей, базирующиеся на обеспечении природой различного ро-

да функций. Концепция ЭУ была сформулирована в конце 1990-х гг. с целью придать экономическое звучание традиционным проблемам охраны природы, экологической безопасности, экологическим функциям природных и природно-техногенных экосистем и базируется на концепции природного потенциала [4, 39–41, 47].

В настоящее время существует несколько классификаций ЭУ. Принципиально они схожи, но построены на некотором компромиссе двух основных подходов: первый исходит из тех благ, которые получает от природы человек, а второй базируется на характеристиках природных систем и их функций [40]. ЭУ разделяются на 3 группы: обеспечи-

вающие, регулирующие, культурные. Иногда выделяется поддерживающая группа, включающая такие услуги, как почвообразование, биологический круговорот элементов, фотосинтез. Эта категория непосредственно не оценивается, а рассматривается как необходимое условие производства всех остальных услуг. Особое внимание в ней уделяется биоразнообразию, как характеристике экосистем, которая влияет практически на все ЭУ [39–41, 47].

Отсутствие в настоящее время единой, устоявшейся методологии и подхода к оценке ЭУ приводит к результатам, отличающимся по некоторым услугам в десятки раз. При определении экосистемных сервисов территорий одинакового хозяйственного назначения могут учитываться разные параметры экосистем [4]. В ряде работ внимание акцентируется на оценке биоразнообразия, однако механизм расчета стоимости не предлагается. Показано, что корреляции между индикаторами видового богатства и экосистемных услуг не отражают причинно-следственные связи между ними [40, 42, 45].

Согласно концепции “grain-focus-extent”, исследования проводятся с учетом анализа экосистемных сервисов в трех масштабах: глобальном, региональном и локальном. Различные подходы к оценке экосистемных услуг на федеральном и региональном уровнях представлены в прототипе национального доклада об экосистемных услугах России (для наземных экосистем) [40]. Полученные оценки являются иллюстрациями возможных подходов, показывают важность начала формирования в России системы оценки экосистемных сервисов и интеграции их ценности в экономику и процесс принятия решений [39, 40]. Однако выгоды, полученные по этим масштабам, часто не совпадают [3].

Доминирующим объектом исследования на региональном уровне являются природные парки, особо охраняемые природные территории; в большинстве случаев определение ценности сводится к оценке растительного сообщества, другие компоненты ландшафта остаются без достаточного внимания [13, 26, 41, 42, 50]. Иногда учитывается депонирующая углерод роль лесов и болот, а в ряде случаев культурные услуги (туризм) [35, 36].

При оценке ЭУ сельскохозяйственных угодий используются “устойчивость к эрозии”, “аккумуляция химических соединений” [5, 36]

Подходы к оценке экосистемных услуг почв заслуживают отдельного внимания. Участие почвоведов в этих исследованиях скромное, а представление по этому вопросу несколько отличается от работ эколога-экономической направленности. Попытки увязать представления о различных функциях почв с их экономической оценкой на основе отработанных принципов единичны. Пред-

полагается, что “...почвоведы, с присущим им системным видением природы, могут внести свой вклад в экономическую оценку ресурсного потенциала и в ряде случаев скорректировать имеющиеся беспочвенные оценки” [15, с. 29].

Основы подхода к оценке почвенных услуг разработаны Dominati et al. в 2010 г. (цит. по [15]). Их учет представлен лишь в единичных отечественных работах [5, 27, 36]. Связано это с тем, что в ряде классификаций почвообразование и круговорот элементов рассматриваются как поддерживающие услуги и непосредственно не оцениваются. Вместе с тем интерес именно к почвенным услугам значителен, поскольку изменение качества экосистемных услуг часто связано с непосредственным воздействием человека на почвы [15].

В связи с активным ростом городов особое значение приобретает оценка стоимости услуг экосистем на урбанизированных территориях, которая находится в начальной стадии исследований и осуществляется на регионально-локальном уровне. В городских условиях антропогенная деятельность формирует элементарные городские ландшафты (ГЛ), которые выделяются по критериям принадлежности к функциональной зоне, уровню техногенного воздействия и трансформации биологического круговорота веществ: парково-рекреационный, селитебный, селитебно-транспортный, промышленный, агротехногенный [38].

Для ГЛ проводится идентификация услуг, выполняемых зелеными насаждениями, разработка подходов к их оценке и механизмов платежей [2, 3, 20, 24]. Обычно оцениваются лишь услуги по очистке воздуха от загрязнений и рекреация [40].

Несмотря на накопленный значительный объем сведений по городским почвам [8, 16–18, 25, 28, 37, 38, 46, 49, 51, 52], оценке экосистемных сервисов почвенной составляющей не уделяется достаточного внимания. Преобразования почв сказываются на их функционировании и выполнении ими экологических функций, что должно проявляться в осуществлении ЭУ городскими ландшафтами.

В отечественном почвоведении с конца XX в. активно развивается учение об экологических функциях почвы в экосистемах и глобальных функциях почвенного покрова в биосфере [11, 22, 32]. Предложенный теоретический подход позволяет под новым углом оценить роль почвы в биосфере. Его можно обозначить триадой: факторы–почвы–экологические функции. Под почвенными экосистемными функциями понимается участие почвы в жизни элементарных единиц биосферы — биогеоценозов (БГЦ). Экосистемные функции почв делятся на две основные категории: 1) экосистемные (биогеоценозические) и 2) глобальные (биосферные и этносферные). Дальнейшее уточне-

ние их классификации определило наличие четырех категорий экологических функций: биогеоценоотические, литосферные, гидросферные и атмосферные, общебиосферные и этносферные, которые определяются тремя группами свойств почв: физическими, химическими и биологическими [22, 32].

Расширение представлений об экосистемных услугах, экологических функциях почв и ухудшение экологической обстановки в мегаполисах поставило проблему разработки действенного механизма землепользования. Важным является выбор ЭУ и соответствующих им функций экосистем (включая почвы), наиболее чувствительных к воздействию человека, и изменения которых сказываются на качестве среды обитания. Разработаны и апробированы методики, оценивающие экологическое состояние почв города [19, 28–31, 37]. Под экологическим состоянием почв понимают комплекс почвенных свойств, определяющий степень их соответствия природно-климатическим условиям почвообразования и пригодности для устойчивого функционирования естественных и антропогенных экосистем [19]. Экологическое состояние почв, безусловно, влияет на качество экосистемных услуг ГЛ.

Несмотря на еще недостаточную разработку научного направления по выделению, учету и оценке ЭУ, экологические вопросы на урбанизированной территории частично возможно решить. Необходимо отметить некоторые недостатки предлагаемых подходов: при квантификации (численный подсчет) не учитывается зависимость стоимости ЭУ от функционального назначения территории (типа ГЛ), экологического состояния ландшафтов и их отдельных компонентов. Этот недостаток проявляется в отсутствии оценки вклада почв, отвечающих за реализацию широкого набора экосистемных сервисов и в отличие от растительности, являющихся длительно восстанавливаемым ресурсом.

Формирование искусственной среды и потеря естественных ландшафтов на урбанизированных территориях в результате градостроительного развития определяет актуальность работ по количественной оценке утраты способности выполнения экосистемных функций и экосистемных сервисов городскими ландшафтами.

Цель исследования — оценка экосистемных услуг городских ландшафтов с учетом экологических функций почв.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования послужили парково-рекреационные (ПРЛ), селитебно-транспортные (СТЛ) и селитебные (СЕЛ) ландшафты ЮЗАО округа г. Москвы. Парково-рекреационные — это условно ненарушенные или слабонарушенные тер-

ритории природно-исторического парка “Битцевский лес”, селитебные включают пространство у жилых домов с учетом микрорайонов (палисадники, детские, спортивные площадки, автостоянки и др.), селитебно-транспортные — участки, расположенные в пределах 5 м от транспортных магистралей. В “Битцевском лесу” древесные насаждения представлены широколиственными породами с доминированием липы и дуба, с хорошо выраженным подростом и подростом, травяной ярус характеризуется большим числом видов лесной эколого-ценоотической группы [16]. В селитебных и селитебно-транспортных ГЛ, площадь, занятая зелеными насаждениями, которых соответственно составляет 35 и 45%, преобладают насаждения липы, березы и рябины в групповых и линейных посадках, подрост практически отсутствует. В СЕЛ значительно участие кустарников (бузина, сирень, чубушник, спирея). Травяной покров состоит из луговых и сорно-рудеральных видов.

На урбанизированной территории диагностировали широкий спектр почв. В лесопарке доминируют естественные дерново-подзолистые почвы (Albic Retisols) [16–18], встречаются светло-серые лесные (Luvisols) и некоторые переходные варианты, в СЕЛ и СТЛ — урбаноземы, урбостратоземы и урбоквиземы (Urbic Technosols) [8, 14, 25, 53].

Алгоритм оценки экосистемных услуг. Для оценки экосистемных услуг использовали методический подход, основанный на выявлении особенностей функционального назначения ГЛ, соотношении экофункций, экосистемных услуг и показателей состояния некоторых компонентов ландшафта, а также подборе экономических методов оценки. Предложенная ранее авторами методика экономической оценки ЭУ, разработанная на основе исследований, проведенных в “Битцевском лесу” [27], была модифицирована в целях применения для других ГЛ. Основное внимание в данном исследовании уделено таким компонентам ландшафта, как растительность и почвы.

Анализ экосистемных функций ГЛ. Для выявления экологических функций городских ландшафтов использована классификация функций почв по Добровольскому и Никитину [22, 32]. Поскольку разные иерархические ранги функций почвы, как интегрального компонента ландшафта, хорошо отражают функции последнего, для решения задач настоящего исследования использовали наиболее подходящие таксономические единицы.

Выбор экосистемных услуг проведен с использованием классификации CICES [4], так как в ней присутствует значительный кластер ЭУ, связанный с почвой.

Методы исследования ландшафтных компонентов. В исследуемых ландшафтах в идентичных гео-

морфологических условиях закладывали пробные площадки: в ПРЛ – 5, СЕЛ – 9, СТЛ – 5. В лесопарке для оценки профильных особенностей природных почв проводили бурение скважин глубиной до 1 м, в СЕЛ и СТЛ закладывали прикопки. Для проведения аналитических работ отбирали образцы почв по слоям 0–10 и 10–20 см из прикопок в 10-кратной повторности.

Определение почвенных свойств ($pH_{\text{вод}}$ и электропроводности (в вытяжке с соотношением почва : вода 1 : 2 на приборе Cond-315i) $C_{\text{орг}}$, плотности сложения) проводили по общепринятым методикам [6, 7]. Биологическую активность почв (базальное дыхание) оценивали на газовом хроматографе (ЛХМ80 модификация “Хром 4”) [21]. Учет численности, биомассы и группового состава почвенных беспозвоночных осуществляли в 3-кратной повторности методом ручной разборки монолитов площадью 1.16 м² послойно: 0–10, 10–20 см [9, 12], их разнообразие оценивали индексом Шеннона [10]. Обработку результатов проводили в программе Statistica 10 при уровне доверительной вероятности 0.95.

Для характеристики растительных ресурсов определяли запасы надземной фитомассы древесных насаждений [1]. Противозерозионную устойчивость территории оценивали на основе натуральных наблюдений по площади, занятой древесными насаждениями [40]. Количество пыли, поглощаемое древесными насаждениями, рассчитывали на основании данных по удержанию пыли одним деревом в городских условиях (в среднем 25 кг) [38] и числа деревьев на 1 га (400 в ПРЛ, 180 – в СТЛ и 140 – в СЕЛ). Депонирование углерода CO_2 оценивали с использованием калькулятора Ex-Act [44] и учетом площади ландшафта, занятой зелеными насаждениями.

Экологическое состояние почв определяли по методике Строгановой с соавт. [31]. Из предлагаемых показателей выбраны сокращение мощности прогумусированной толщи и запасов углерода, плотность, гранулометрический состав, величины $pH_{\text{вод}}$ и электропроводности, уменьшение биологической активности и разнообразия мезофауны. В зависимости от уровня изменения соответствующего свойства относительно оптимальных его градаций или природных аналогов проводили оценку по пятибальной шкале (оптимальная – 5, критическая – 1) и умножали на весовой коэффициент значимости свойства (0.5–2.5). Полученные частные коэффициенты $B_i K_i$ могут служить показателем трансформации/отличия отдельного свойства и использоваться при экономической оценке отдельных ЭУ.

Методы стоимостной оценки экосистемных услуг. Для монетизации ЭУ, ассоциируемых с экологическими функциями, использовали следующие методы: рыночных цен, затратный и определения

стоимости предотвращения ущерба. Блок культурных услуг оценивали путем опроса населения (более 100 респондентов) [4, 50]. При расчетах использовали стоимость дождевых червей, леса на корню, почвенного грунта с аналогичным содержанием углерода и аналогичным объемом. Услуги, связанные с выбросом или депонированием углерода или CO_2 , оценивали на основе европейских оценок квотирования выбросов CO_2 . В методе затрат для устранения накопленного вреда с учетом технологических возможностей рассчитывали стоимость очистки почвы от поллютантов электрокинетическим методом. Стоимость очистки от пыли определяли с использованием цены на удельные текущие затраты на охрану атмосферного воздуха от загрязняющих веществ [36].

Экономическую оценку экосистемных услуг давали с использованием комплексного подхода, предложенного Пирсом [48], согласно которому величина общей экономической ценности ЭУ является суммой стоимости их использования и неиспользования.

Удельную ценность ГЛ определяли как сумму предоставляемых ЭУ на единицу площади. Расчет обеспечивающих и регулирующих ЭУ проводили по формуле:

$$УЦЭУ = \sum (X_{i,1} \times B_i K_{i,1} / B_i K_{i,max}),$$

где УЦЭУ – удельная ценность экосистемных услуг ГЛ; $X_{i,1}$ – удельная (на 1 га) экономическая ценность отдельной i -ой услуги; $B_i K_{i,1}$ – экологическая оценка параметра ландшафтного компонента; $B_i K_{i,max}$ – экологическая оценка оптимального состояния параметра ландшафтного компонента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Алгоритм оценки экосистемных услуг ГЛ включает в себя следующие этапы: 1) определение экологических функций ландшафтов в связи с их функциональным назначением; 2) сопоставление экологических функций и ЭУ с показателями состояния компонентов ландшафта; 3) оценку экологического состояния отдельных природных компонентов с учетом различной степени трансформации ландшафтных компонентов; 4) экономическую оценку экосистемных услуг. Аналогичная последовательность исследований представлена в исследовании [39].

Выбор экологических функций. На первом этапе алгоритма оценки экосистемных сервисов выделены экологические функции, которые реализуются через функции компонентов ландшафтов, в том числе почв, и представлены двумя группами: этносферными и экосистемными. Этносферные функции отражают социальные аспекты жизни городского населения: размещение жилой за-

Таблица 1. Приоритетные этносферные и экосистемные функции исследуемых городских ландшафтов

Функции ландшафтов	Городской ландшафт		
	парково-рекреационный	селитебный	селитебно-транспортный
Этносферные функции			
Размещение жилой застройки	–	+	–
Обеспечение транзита населения и автотранспорта	–	+	+
Рекреационные	+	+	–
Экологическое образование и просвещение	+	–	–
Эстетические	+	+	+
Научные экологические исследования	+	+	+
Экосистемные функции			
Сохранение биологического разнообразия (краснокнижные виды и природные фитоценозы и почвы)	+	–	–
Наличие и формирование благоприятной среды обитания биоты	+	–	–
Регуляция состава, структуры и динамики БГЦ	+	–	+
Аккумуляция и трансформация вещества и энергии БГЦ	+	+	+
Санитарная функция (буферный и защитный экран БГЦ)	+	+	+
Регулирование влагооборота, газового режима и состава атмосферы	+	+	+

стройки, транспорта, рекреационных зон и др. Экосистемные – определяют функционирование природных компонентов и обеспечивают комфортные условия городской среды.

С учетом расширения функционального назначения городских территорий линейка этносферных функций дополнена эстетической, экологического образования и просвещения. Последнее свидетельствует о возрастании интереса общества к актуальным экологическим проблемам и является связующим звеном между этносферными и экосистемными функциями. Перечень экологических функций был расширен, что связано с активным продвижением задачи сохранения природного биологического разнообразия и устойчивого развития городов.

Являясь природно-антропогенными объектами, исследуемые типы городских ландшафтов выполняют весь спектр экосистемных функций. В соответствии со спецификой ГЛ и их функциональным назначением выбраны приоритетные функции (табл. 1).

Среди этносферных функций в СТЛ доминирует “обеспечение транзита населения и различных видов транспорта”. Эти территории рассматриваются как объекты прикладных исследований по оценке влияния транспорта на экологическое состояние городской среды. Последнее характерно и для СЕЛ, однако основное их назначение – размещение жилой застройки и зон активной рекреации. Эти ландшафты выполняют и эстетиче-

ские функции, определяющие эмоциональное восприятие их внешнего облика, что учитывается в проектных решениях по организации пространства городской среды. Эстетические функции, как и рекреационные, в полной мере реализуются и в парково-рекреационных ландшафтах. ПРЛ уникальны: здесь сохраняются ненарушенные или слабопреобразованные экосистемы, что в значительной мере определяет научный интерес к ним и активное проведение научных исследований. Ландшафты данного типа являются базой для организации экологического образования и просвещения.

В отличие от этносферных функций экосистемные выполняются всеми типами ландшафтов. ГЛ включают все природные компоненты (растительность, почвы, водные объекты и др.), обеспечивающие осуществление основных экологических функций: “аккумуляцию и трансформацию вещества и энергии БГЦ”, “регулирование влагооборота”, “газового режима и состава атмосферы”, “буферного и защитного экрана БГЦ”. Функция “формирования благоприятной среды обитания биоты” характерна для всех ГЛ, однако в каждом имеется своя специфика проявления.

Ландшафтные компоненты СЕЛ и СТЛ сформированы искусственно и отличаются от условно-природного “Битцевского леса”. В антропогенно-преобразованных ландшафтах функция “регуляции состава, структуры и динамики БГЦ” также реализуется. Однако искусственное формирование зеленых насаждений и регулярное примене-

ние системы ухода за ними (упрощение вертикальной структуры фитоценозов, кошение травостоя, сбор подстилки, замена газонных покрытий и почво-грунтов и др.) в значительной мере нивелирует результаты естественных процессов динамики БГЦ [33].

В рамках рассмотрения экологических функций среди ГЛ особое место занимают парково-рекреационные. С учетом наличия ненарушенного экосистем функция “сохранения биологического разнообразия” (краснокнижные виды биоты, природные фитоценозы и почвы) реализуется только на данных территориях, что определяет их особую экологическую ценность.

Выбор экосистемных услуг, оказываемых ГЛ, проведен с учетом выполнения экологических функций такими основными компонентами ландшафта, как почва и растительность. Он основывался на возможности их сопоставления с экофункциями ландшафтных компонентов, в частности, функциями и свойствами почв, ответственными за их реализацию. Экосистемные функции ассоциируются с обеспечивающими и регулируемыми услугами, а этносферные – с культурными.

Из 23-х включенных в классификацию CICES ЭУ выбрано 10 (табл. 2), что значительно больше, чем представлено в других исследованиях [5, 36, 39, 40]. Перечень услуг составлен с учетом их иерархического положения до уровня типа, в соответствии с тремя основными секциями: обеспечивающие, регулирующие и культурные [41]. В используемой классификации наибольшее число ЭУ включено в секцию регулирующих, что нашло отражение в списке ЭУ ГЛ, где половина – регулирующие.

Среди обеспечивающих услуг “генетический материал биоты” соотносится с функцией почв, определяющей условия среды обитания и, в частности, разнообразие и численность почвенной мезофауны (табл. 3). Функция “регуляции газового режима и состава атмосферы” в значительной мере определяется запасами растительных ресурсов и отчасти – биологической активностью почв.

Регулирующие услуги связаны с такими функциями почв, как “буферный и защитный барьер”, “защита от эрозии”, “аккумуляция и трансформация вещества и энергии”, “почвенное плодородие”. В выполнении важнейшей ЭУ по регулированию состава атмосферы и климата ведущая роль принадлежит растительности.

Культурные услуги включают рекреацию и развлечения (прогулки, отдых на площадках и пр.), чувственное восприятие природы, эстетическое наслаждение, ценность существования (осознание удовлетворения от наличия парка вне зависимости от того, есть ли возможность его посетить) и физическое (прямое) использование ландшафта для других назначений.

Монетизацию услуги по “сохранению и предоставлению генетического материала биоты”, “основных растительных ресурсов” (запасы древесины), “устойчивого заповедного существования” и “регуляции климата” (на основе международных оценок квот парниковых газов) проводили методом рыночных цен, используемым при оценке экосистемных услуг, которые имеют аналоги товаров или услуг на действующем рынке. В тех случаях, когда ЭУ не имеет аналога на действующем рынке товаров и услуг и необходимы косвенные оценки их стоимости, применяли два метода (затратный и определения стоимости предотвращения ущерба). Затратный метод (стоимость замещения) используется при оценке затрат, которые необходимо понести в случае, если экосистема перестанет выполнять данную услугу. Например, почва не сможет аккумулировать и фильтровать загрязняющие вещества и потребуются замена почвенного слоя для достижения приемлемых концентраций этих соединений. Данным методом оцениваются услуги “почвообразования”, “фильтрации и аккумуляции химических элементов”.

ЭУ контроля почвенной эрозии можно оценить по стоимости работ, необходимых для ликвидации нарушений территории при активации эрозионных процессов, которые ранее сдерживались, например, растительностью. Метод определения стоимости предотвращения ущерба используется для оценки работ, направленных на предотвращение негативных последствий, которые могут возникнуть при деградации экосистемы и соответствующей услуги.

Метод субъективной оценки применяется для оценки спроса на культурные экосистемные услуги (прямое использование ландшафта для разных назначений, развлечения и отдых (рекреация), эстетическое наслаждение, ценность существования) и определения величины средств, которые потребители готовы за них платить.

Ландшафтные компоненты и экосистемные услуги. С растительностью связано выполнение обеспечивающих и регулирующих ЭУ. Обеспечивающая услуга, оцениваемая в данном исследовании, ассоциирована с “величиной запасов биомассы растительных ресурсов”. Для оценки обеспечивающих ЭУ (“регуляция климата по удалению парниковых газов”, “поглощение пыли древесными насаждениями”, “устойчивость масс вещества и контроль уровня эрозии”) ландшафта анализировали характеристики растительности, которые используются при аналогичных исследованиях в качестве актива [40].

С учетом доли территории ландшафтов, занятых зелеными насаждениями, максимальные запасы наземной фитомассы установлены в лесопарке “Битцевский лес” (350 т/га), наименьшие (125.5 т/га) – на дворовых территориях, а вдоль

Таблица 2. Экосистемные функции, экосистемные услуги исследуемых ГЛ и методы их экономической оценки

Экосистемные функции ландшафта и его компонентов	Иерархические уровни экосистемных услуг		Метод экономической оценки ЭУ
	группа	класс/ <i>тип</i>	
Секция: Обеспечивающие услуги, дивизион – материалы			
Среда обитания, регуляция состава, структуры БГЦ	Биомасса	Генетический материал всей биоты/ <i>генетический материал древесных растений, кустарников, травянистого яруса, животных, птиц и микроорганизмов, отдельно выделяются краснокнижные виды</i>	Метод рыночных цен
Секция: Обеспечивающие услуги, дивизион – энергия			
Регуляция газового режима и состава атмосферы	Энергия на основе биомассы	Основные растительные ресурсы/ <i>общие запасы древесины</i>	Метод рыночных цен
Секция: Регулирующие услуги и устойчивость, дивизион – потоки			
Защита от эрозии	Потоки вещества	Устойчивость масс вещества и контроль уровня эрозии/ <i>сохранение устойчивости почвенного покрова растительностью на участках с наибольшей опасностью эрозии</i>	Метод определения стоимости предотвращения ущерба
Санитарная функция		Испарение и очистка воздуха/ <i>очистка воздуха от атмосферной пыли</i>	Затраты на охрану атмосферного воздуха от загрязняющих веществ
Секция: Регулирующие услуги и устойчивость, дивизион – поддержание физических, химических, биологических условий			
Буферный и защитный барьер	Почвообразование	Фильтрация и аккумуляция химических элементов/ <i>аккумуляция тяжелых металлов, нефтепродуктов и др.</i>	Затратный метод (стоимость замещения)
Аккумуляция и трансформация вещества и энергии, почвенное плодородие		Процессы выветривания, процессы почвообразования/ <i>активность почвенной биоты, химический и физический педогенез</i>	
Секция: Культурные услуги, дивизион – физическое и интеллектуальное взаимодействие с компонентами			
Этносферная (рекреационная)	Физические и экспериментальные взаимодействия	Физическое (прямое) использование ландшафта для разных назначений/ <i>рекреация (прогулки, активный отдых, наличие троп и полей)</i>	Метод субъективной оценки
Этносферная (рекреационная)	Интеллектуальное взаимодействие	Развлечения и отдых (рекреация)/ <i>праздники природы, спортивные городские эстафеты и др.</i>	
Этносферная		Эстетическое наслаждение/ <i>чувство близости природы, источник вдохновения</i>	
Секция: Культурные услуги, дивизион Духовное и символическое взаимодействие			
Этносферная	Другие культурные результаты	Ценность существования/ <i>наличие ЭС самой по себе</i>	Метод субъективной оценки

Таблица 3. Экосистемные услуги и показатели экологического состояния почв исследуемых ГЛ

Класс экосистемных услуг	Параметр почвы	Значение параметра в разных ГЛ			Бальная оценка, В1			$B_i K_i$		
		городской ландшафт								
		ПРЛ	СЕЛ	СТЛ	ПРЛ	СЕЛ	СТЛ	ПРЛ	СЕЛ	СТЛ
Обеспечивающие услуги										
Генетический материал биоты	Численность почвенной мезофауны в слое 0–20 см, экз./м ²	470	192	172	5	3	2	5	1.5	1
	Разнообразие почвенной мезофауны (индекс Шеннона), ед.	3.47	1.90	2.42	5	3	3	5	1.5	1.5
Регулирующие услуги и устойчивость										
Фильтрация и аккумуляция химических элементов в экосистеме	Плотность сложения в слое 0–10 см, г/см ³	1.05	1.22	1.19	5	4	5	5	4	5
	Электропроводность почвенного раствора, дСм/м	0.11	0.14	0.12	5	5	5	6	5	5
	Величина рН _{вод} 0–20 см	6.2	6.8	6.8	4	5	5	4	5	5
	Гранулометрический состав, % физической глины	23	35	30	5	4	4	5	6	6
	Уменьшение запасов углерода в слое 0–20 см, т/га	Нет	25	10	5	3	5	7.5	3	5
	Содержание тяжелых металлов (по СПК, ед.)*	6.6	12	22	5	5	4	5	12.5	10
Устойчивость масс вещества и контроль уровня эрозии*	Площадь под древесными насаждениями на склонах, %	95	5	Нет	5	5	5	5	5	5
	Процессы выветривания и почвообразования	Уменьшение мощности органо-генной толщи, %	Нет	56	30	5	3	4	7.5	4.5
Устойчивое заповедное существование	Биологическая активность (БД, мкг С–СО ₂ /ч)	3.5	1.3	2.5	5	3	4	5	1.5	2
	Сохранения профиля природных почв	Да	Нет	Нет	5	1	1	7.5	2.5	2.5

Примечание. B_i – оценка отдельных i -ых диагностических показателей свойств почв в баллах (5 – оптимальная ситуация, 1 – практически необратимое нарушение свойства); K_i – весовой коэффициент значимости отдельных i -ых диагностических показателей свойств почв (в зависимости от ГЛ и свойства почв варьирует от 0.5 до 2.5); $B_i K_i$ – показатель уровня трансформации/отличия отдельного почвенного свойства: * СПК – суммарный показатель концентрации тяжелых металлов [31], 9,12* – показатель, предложенный авторами.

автотранспортных магистралей – промежуточные (157.5 т/га). Разные типы ГЛ по количеству атмосферной пыли, поглощаемой древесными насаждениями и депонируемую ими углерода ранжируются аналогично: 10, 3.5 и 4.5 т/(га год), и 240, 84 и 108 т СО₂ экв./(га год) соответственно. Услугу “устойчивость масс вещества и контроль уровня эрозии” оценивали по доли площади зеленых насаждений на склонах, которая по натурным наблюдениям составила в ПРЛ 13%, в СЕЛ – 3%, а в СТЛ такие участки отсутствуют.

Экологическая оценка почвенных свойств. Почва выполняет в экосистемах множество экотипов, а отдельные почвенные свойства или их комплекс участвуют в осуществлении тех или иных предоставляемых экосистемных услуг. Преобразование под влиянием различных факторов почвенных показателей может привести к изменению качества ЭУ. Оценка экологического состояния свойств почв с учетом степени их трансформации (или отличия) относительно природного потенциала или оптимальных значений

представлена в табл. 3. В развитии методики [27] спектр почвенных свойств был расширен: добавлены показатели биологической активности (базальное дыхание) и сохранность профиля природных ненарушенных почв. Из выбранных почвенных показателей обеспечивающие ЭУ определяются численностью и разнообразием почвенной биоты. Регулирующая экоуслуга “фильтрация и аккумуляция химических элементов в экосистеме” соотносится с широким набором почвенных свойств (плотность, ЕС, рН, гранулометрический состав, уменьшение запасов органического углерода, загрязнение тяжелыми металлами), “процессы выветривания и почвообразования” только с двумя свойствами (уменьшение мощности органогенной толщи, биологическая активность). Очень важную для городских территорий (где доминируют антропогенно-преобразованные ландшафты) услугу “устойчивое заповедное существование” ассоциировали с дополненным показателем “сохранение профиля природных почв”. В рамках концепции устойчивого развития биосферы и, в частности, городов, сохранение природного биологического разнообразия является необходимым элементом. Наличие сохраненных природных и слабопреобразованных систем, в том числе почв, в ПРЛ определяет их чрезвычайно высокую экологическую ценность, что принципиально отличает их от других ландшафтов города.

Почвенные показатели зависят от типа ГЛ. В ПРЛ все свойства почв характеризуются как оптимальные, с максимальной балльной оценкой (B_i) “5”. На территориях СТЛ и СЕЛ отличия показателей почвенных свойств относительно оптимума (B_i меньше 5 баллов) проявляется в 58–66% случаев (соответственно, 7 и 8 из 12). В почвах дворовых территорий существенное снижение балла (с 5 до 1–3) отмечается для численности почвенной биоты, уменьшения запасов $C_{орг}$ и мощности прогумусированной толщи, биологической активности и накопления тяжелых металлов, а вдоль магистралей – только для почвенной биоты. Причины таких изменений многочисленны: нарушение почвенного профиля, уплотнение почв в результате рекреации, прямое вытаптывание почвенной мезофауны, нарушение путей ее миграции, внесение при рекультивации и обновлении верхних горизонтов торфокомпостных смесей и песка, загрязнение углеродсодержащими, кальций содержащими и другими соединениями [8, 16–18, 25, 28–30, 37, 38].

Далее рассчитывали частные показатели уровня преобразования (отличия от оптимума) (B_iK_i) конкретных почвенных свойств с учетом весового коэффициента значимости и типа ГЛ. На условно-природных территориях “Битцевского леса” (“ядро” лесопарка без существенной рекреации и других видов антропогенной деятельности) при вы-

соких значениях частных показателей B_iK_i (5–7.5) экологическое состояние почв оценивается как благоприятное. В СЕЛ и СТЛ антропогенное воздействие в наибольшей мере влияет на численность, разнообразие почвенной биоты, биологическую активность почв, сохранность почвенного профиля (B_iK_i уменьшаются от 7–7.5 до 1–2.5 баллов). Отмечается ухудшение таких диагностических почвенных параметров, как запасы органического углерода, мощность органогенной толщи (на 2.5–4.5 балла). Преобразование остальных свойств (за исключением содержания тяжелых металлов) оценивается в один балл уменьшения. В максимальной степени трансформация почвенных свойств отмечается на дворовых территориях.

Экономическая оценка экосистемных услуг. Результаты монетизации ЭУ разных городских ландшафтов свидетельствуют, что по удельной стоимости ПРЛ и СЕЛ сопоставимы (12.5 и 14.7 млн руб.), а СТЛ обладают ценностью в 2 раза меньше (6 млн руб.) (табл. 4).

В суммарной стоимости наиболее значимыми оказались регулирующие ЭУ (среднее 62% при колебаниях 41–83%), минимальная доля принадлежит обеспечивающим (13% при варьировании 5–19%), а культурным – в среднем 25% (диапазон 1–54%) (табл. 4). Полученное соотношение слабо коррелирует с оценкой долевого участия экосистемных услуг всей территории России [40], где оно выстраивается следующим образом: обеспечивающие, регулирующие, культурные – 5.7, 94 и 0.3%. В первую очередь отличия за счет увеличения значимости культурных услуг логично отражают особенности городского пространства. Как отмечается в литературе, выгоды, полученные по разным масштабам исследования, часто не совпадают [3].

Как и следовало ожидать, максимальная стоимость обеспечивающих и регулирующих услуг, ассоциируемых с природными компонентами ландшафтов, характерна для “Битцевского леса” и на 30–40% выше по сравнению с дворовыми и примагистральными территориями соответственно. Анализ участия растительности и почвы в предоставлении экосистемных услуг показывает, что именно почва вносит существенный вклад в их стоимость. Выгоды, формируемые растительностью, варьируют от 200 до 517 тыс. руб./га, а почвой – от 5766.4 до 9573, то есть в 18–33 раза больше.

Для упрощения расчета стоимости почвенных ЭУ, как предлагалось ранее [27], можно использовать коэффициент, отражающий отношение их цены к цене ЭУ растительного покрова.

Отмеченные различия в первую очередь определяются высокой стоимостью ЭУ, обеспечиваемых функциями почв: “генетический материал почвенной биоты” и “фильтрация и аккумуляция химических элементов”. Оценка величины “запасов углерода” весьма существенна. Сервисы

Таблица 4. Удельная стоимость экосистемных услуг в разных городских ландшафтах

Услуга	Оцениваемые параметры	Удельная ценность территории ГЛ (тыс. руб./га)		
		городские ландшафты		
		ПРЛ	СЕЛ	СТЛ
Обеспечивающие				
Генетический материал всей биоты	Численность почвенной биоты	2160	566	864
	Разнообразие почвенной биоты	Не существует достоверных методов экономической оценки		
Основные растительные ресурсы	Величина запасов биомассы	189	87.9	110.3
Сумма обеспечивающих услуг		2349	654	974
Регулирующие				
Испарение и очистка воздуха	Поглощение пыли древесными насаждениями	134.8	47.2	60.7
Устойчивость масс вещества и контроль уровня эрозии	Наличие древесных и травянистых насаждений на склонах	26	3	0
Фильтрация и аккумуляция химических элементов в экосистеме	Содержание тяжелых металлов	6000	4800	3600
	Величина запасов органического углерода	1400	1100	1300
Процессы выветривания и почвообразования	Мощность гумусированной толщи	Не существует достоверных методов экономической оценки		
Процессы разложения и фиксации	Биологическая активность почв	13	3	2
Регуляция климата по удалению парниковых газов	Депонирование CO ₂ древесными растениями	168	58.8	75.6
Устойчивое заповедное существование	Сохранение профиля природных почв	Не существует достоверных методов экономической оценки		
Сумма регулирующих услуг		7742	6012	5039
ЭУ растительности		517.8	196.9	246.6
ЭУ почвы		9573	6469	5766
Соотношение стоимости ЭУ почвы и растительности		18	33	23
Культурные				
Физическое (прямое) использование ландшафта для разных назначений	Рекреация (прогулки, активный отдых, наличие троп и полей)	1925	3557	20.5
Развлечения	Отдых и развлечения на территории парка, праздники природы, спортивные эстафеты	15	4000	0
Эстетическое наслаждение	Чувство близости природы, источник вдохновения	350	250	0
Ценность существования	Наличие природного парка самого по себе	91	200	20.5
Сумма культурных услуг		2381	8007	42
Сумма общая		12472	14673	6055
Соотношение (доля) обеспечивающих, регулирующих и культурных ЭУ (% от общей стоимости)		19 : 62 : 19	5 : 41 : 54	16 : 83 : 1

почв отличаются особенно высокой стоимостью, поскольку интеллектуальные и технические затраты человека на компенсацию их природных функций также очень значительны. Стоимость ЭУ “процессов разложения и фиксации” на 2 порядка меньше и составляет 2–13 тыс. руб./га год). Однако если провести сравнение с депонированием углерода древесными насаждениями 40-летнего возраста, то в результате пересчета на этот период получим около 500 тыс. руб., что 2.5 раза превышает стоимость данной ЭУ зеленых насаждений.

По-видимому, для оценки ЭУ, связанных с функционированием почвы в городских ландшафтах, более перспективным является выбор таких почвенных показателей, как запасы углерода, способность аккумулировать поллютанты, биологическая активность почв, состояние почвенной биоты. Гранулометрический состав, плотность, реакцию среды и др. сложно монетизировать, они влияют на перечисленные выше свойства. Данный подход позволит в значительной мере избежать двойной оценки почвенных ЭУ [40].

Услуга “величина запасов биомассы основных растительных ресурсов” в разных городских ландшафтах не отличается высокой стоимостью: в ПРЛ это 189 тыс. руб./га, а в СЕЛ и СТЛ на 50 и 30% меньше. Стоимость сервиса древесных растений по депонированию углерода (59–168 тыс. руб./га) и поглощению пыли (47–134 тыс. руб./га) сопоставимы и значительно меньше стоимости ЭУ почв, что определяется, прежде всего, возможностью восстановления данного ресурса в относительно небольшие сроки. Почва как сложная система, характеризующаяся длительным периодом формирования, является длительно восстанавливаемым ресурсом, поэтому ЭУ по “сохранению разнообразия почвенной биоты”, “сохранению профиля природных почв” являются, по сути, “бесценными”.

Необходимо отметить наличие проблемы корректной экономической оценки некоторых регулирующих услуг. Стоимость услуг по “фильтрации и аккумуляции химических элементов” по сравнению с услугами по “поддержанию процессов разложения и фиксации”, “регуляции климата по удалению парниковых газов” значительно отличается и превосходит их на порядки. Связано это с тем, что услуги, которые возможно заменить, применяя человеческие и технические возможности, стоят дороже, чем те, которые не имеют аналогов на рынке. При этом высокая стоимость услуги “по фильтрации и аккумуляции химических элементов” обусловлена высокой ценой и сложностью процесса очистки почвенного материала от поллютантов, а рыночное предложение по увеличению биологической активности или депонированию углерода непосредственно на месте оценки отсутствует. Поэтому невысокую стоимость некоторых регулирующих услуг следует воспринимать

как их недооцененность, поскольку утрата такой услуги невозможна искусственным способом.

Неожиданно стоимость культурных услуг “Битцевского леса” респондентами оценивается достаточно низко (2381 тыс. руб./га). Видимо, это в значительной мере определяется слабым развитием рекреационных объектов на этой территории. Очевидно, культурная значимость ПРЛ, который находится в черте города, недооценена. При незначительных вложениях в инфраструктуру отдыха в парке прирост стоимости культурных услуг окажется существенным. Невысокая стоимость этого блока услуг свидетельствует, что в обществе еще не сформировалось представление об экологической ценности парковых территорий.

Культурные сервисы дворовых территорий имеют наибольшую стоимость, в 3 раза превышающую таковую в ПРЛ. Для СЕЛ функция рекреации имеет особое значение (табл. 1) и ценность (3557 тыс. руб./га), что отражается в стоимостной оценке этих услуг (8007 тыс. руб./га), составляющих 54% от суммарной стоимости всех услуг. Аналогичное соотношение стоимости услуг отмечено для историко-культурной территории “Ясная Поляна” [36]. Высокая ценность культурных услуг селитебного ландшафта связана с его расположением в месте потребления данных услуг, то есть в непосредственной близости от населения жилых домов, торговых, развлекательных центров и др. Близость к центру потребления всегда ведет к увеличению востребованности и стоимости услуг, в том числе экосистемных. Минимальная стоимость культурных сервисов для населения отмечена в СТЛ: лишь 42 тыс. руб./га. Они явно недооцениваются, так как эстетическое восприятие данных территорий является частью эстетики городской среды.

Оценка культурных услуг основывается на опросном методе респондентов, учитывая субъективное мнение и личный опыт каждого выгодополучателя в данный момент времени. Поэтому ее результаты ограничены во времени и показывают востребованность сервисов ландшафта в текущий момент, то есть в краткосрочной перспективе. Оценка регулирующих и обеспечивающих услуг базируется на других методах экономической оценки и использует конкретные биологические, физические и химические параметры окружающей среды. Флуктуация оцениваемых параметров неживой природы меньше, чем настроения людей, как потребителей определенных услуг. Поэтому результаты оценки регулирующих и обеспечивающих услуг показывают более стабильную величину и ценность ландшафта в среднесрочной и долгосрочной перспективе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволили ранжировать исследованные городские ландшафты по уменьшению выгод выполнения ими экосистемных услуг следующим образом: СЕЛ – ПРЛ – СТЛ. Максимальная ценность дворовых территорий связана с их активным участием в реализации культурных услуг и успешным выполнением экологических. Стоимость ЭУ лесопарка несколько меньше (при высокой цене природного блока и невысокой – культурного), а селитебно-транспортного существенно меньше (в 2 раза) в основном за счет культурных услуг. При оценке экосистемных сервисов, выполняемых городскими ландшафтами, установлены две главные особенности: значительное участие культурных ЭУ (до 50%), недооценка экологических функций, услуг и, соответственно, экологического значения ландшафтов.

Несомненно, стоимостная оценка ЭУ ГЛ имеет важное прикладное значение в рамках градостроительства и должна быть использована в качестве инструмента организации городской среды, регулирующего строительные работы и экологическое состояние урбанизированных территорий. Наиболее ценным по обеспечивающим и регулирующим услугам является лесопарк “Битцевский лес”, сохранность которого должна быть приоритетной задачей при организации городского пространства. Для селитебных ландшафтов, характеризующихся минимальной стоимостью ЭУ экологического блока, необходимо разработать подходы и мероприятия по оптимизации, прежде всего, почвенных свойств и условий функционирования почвенного покрова, что должно найти отражение в нормативах по формированию почв и мероприятиях по благоустройству города. Цена восстановления ЭУ, осуществляемых почвой, очень высока и определяет необходимость максимального сохранения почвенного покрова при проектировании и организации ГЛ в условиях градостроительства и соответственно регулирования площади запечатанных территорий на законодательной основе. Для оценки стоимости ГЛ необходимо, в первую очередь, учитывать стоимость ЭУ, реализуемых почвой, поскольку их цена сопоставима или на порядок больше цены ЭУ зеленых насаждений, а некоторые почвенные ЭУ являются бесценными в связи со сложностью возобновления данного природного ресурса и невозможностью полностью компенсировать их экологические функции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 121040800321-4 (“Индикаторы трансформации биогеохимических циклов биогенных элементов в природных и антропогенных экосистемах”) и Программы развития Междисциплинарной научно-

образовательной школы Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамова Л.И., Березина Н.А.* Летняя практика по ботанике. М.: Изд-во Моск ун-та, 1988. 85 с.
2. *Баранова О.Ю., Семенюк О.В., Бодров К.С., Стома Г.В.* Экосистемные услуги и нормативно-методический подход как инструменты эколого-экономической оценки природного участка в условиях градостроительства // Академический вестник УРАЛ-НИИпроект РААСН. 2020. Т. 45. № 2. С. 21–27.
3. *Бобылев С.Н.* Подходы к оценке экосистемных услуг на уровне города и механизмы платежей // Бюл. “На пути к устойчивому развитию России”. 2014. № 70. С. 3–12.
4. *Бобылев С.Н., Захаров В.М.* Экосистемные услуги и экономика. М.: Центр экологической политики России, 2009. 72 с.
5. *Бондаренко Е.В.* Опыт учета экосистемных сервисов почв при оценке деградации земель (на примере УО ПЭЦ МГУ). Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 2016. 25 с.
6. *Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А.* Методы исследования физических свойств почв. М.: Агропроиздат, 1986. 416 с.
7. *Воробьева Л.А.* Теория и практика химического анализа почв. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
8. *Герасимова М.И., Строганова М.Н., Можарова Н.В., Прокофьева Т.В.* Антропогенные почвы: генезис, география, рекультивация. Смоленск: Ойкумена, 2003. 268 с.
9. Методы почвенно-зоологических исследований / Под ред. М.С. Гилярова. М.: Наука, 1975. 280 с.
10. География и мониторинг разнообразия / Под ред. Н.С. Касимова и др. М.: Изд-во Научного и учебно-методического центра, 2002. 432 с.
11. *Добровольский Г.В., Никитин Е.Д.* Экологические функции почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. 136 с.
12. *Догель В.А.* Зоология беспозвоночных. М.: Высшая школа, 1981. 606 с.
13. *Желтухин А.С., Сандлерский Р.Б., Пузаченко Ю.Г.* Место биосферных заповедников в оценке потенциала экосистемных услуг в регионе // Известия Самарского научного центра РАН. 2011. Т. 1. № 1(6). С. 1508–1516.
14. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
15. *Конюшков Д.Е.* Формирование и развитие концепции экосистемных услуг: обзор зарубежных публикаций // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2015. Вып. 80. С. 26–49.

16. Кузнецов В.А. Почвы и растительность парково-рекреационных ландшафтов Москвы. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 2015. 26 с.
17. Кузнецов В.А., Рыжова И.М., Стома Г.В. Изменение свойств почв лесопарков Москвы при высоком уровне рекреационной нагрузки // Почвоведение. 2017. № 10. С. 1270–1281.
18. Кузнецов В.А., Стома Г.В., Бодров К.С. Состояние сообщества мезопедобионтов в московских лесопарках как индикатор рекреационной нагрузки и формирования импактных зон вдоль тропинок // Вест. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2014. № 1. С. 44–52.
19. Макаров О.А. Почему нужно оценивать почву? (состояние/качество почвы: оценка, нормирование, управление, сертификация). М.: Изд-во Моск. ун-та, 2003. 259 с.
20. Медведева О.Е. Алгоритм стоимостной оценки экосистемных услуг природных территорий города Москвы // Бюл. “На пути к устойчивому развитию России”. 2014. № 70. С. 13–32.
21. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Отв. ред. Д.Г. Звягинцев. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1991. 303 с.
22. Никитин Е.Д. Основа жизни на Земле: почва—Россия—цивилизация. М.: МАКС Пресс, 2010. 220 с.
23. Перелет Р.А. О некоторых актуальных аспектах оценки экосистемных товаров и услуг в России // ТЕЕВ процессы и экосистемные оценки в Германии, России и в некоторых других странах Северной Европы. Бонн: Федеральное ведомство по охране природы, 2014. С. 83–93.
24. Потапова Е.В. Экосистемные услуги озелененных территорий поселений // Бюл. науки и практики. 2016. № 9(10). С. 36–41.
25. Почва, город, экология / Отв. ред. Г.В. Добровольский. М.: Фонд “За экономическую грамотность”, 1997. 320 с.
26. Пузаченко Ю.Г., Сандлерский Р.Б., Санковский А.Г., и др. Оценка потенциала обеспечивающих, поддерживающих и регулирующих экосистемных услуг с использованием мультиспектральной дистанционной информации (глобальный и региональный уровни) // Учет и оценка экосистемных услуг (ЭУ) — опыт, особенности Германии и России. Бонн: Федеральное ведомство по охране природы, 2014. С. 118–133.
27. Семенюк О.В., Бодров К.С., Стома Г.В., Яковлев А.С. Оценка стоимости экосистемных услуг природного парка “Битцевский лес” // Вест. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2019. № 3. С. 23–30.
28. Стома Г.В. Экологическое состояние почв и древесных насаждений селитебных ландшафтов г. Москвы // Вест. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2016. № 1. С. 41–48.
29. Стома Г.В., Ахадова Е.В. Характеристика и экологическое состояние почв территории МГУ имени М.В. Ломоносова // Вест. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2015. № 1. С. 35–41.
30. Стома Г.В., Романова Л.В. Экологическое состояние почв и древесной растительности в городских парково-рекреационных ландшафтах (на примере Екатеринбургского парка г. Москвы) // Вест. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2019. № 4. С. 11–18.
31. Строганова М.Н., Прокофьева Т.В., Прохоров А.Н., Лысак Л.В., Сизов А.П., Яковлев А.С. Экологическое состояние городских почв и стоимостная оценка земель // Почвоведение. 2003. № 7. С. 867–875.
32. Структурно-функциональная роль почвы в биофере / Отв. ред. Г.В. Добровольский. М.: ГЕОС, 1999. 278 с.
33. Телеснина В.М., Семенюк О.В., Богатырев Л.Г., Бенедиктова А.И. Особенности напочвенного покрова и лесных подстилок в искусственных липовых насаждениях в зависимости от характера ухода // Вест. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2018. № 2. С. 3–11.
34. Тишков А.А. Экосистемные услуги ландшафтов как один из главных стратегических ресурсов России. Стратегические ресурсы и условия устойчивого развития Российской Федерации и ее регионов // Краткие итоги реализации Программы фундаментальных исследований Отделения наук о Земле РАН №13 в 2012–2014 гг. М.: Ин-т географии РАН, 2014. С. 70–88.
35. Тихонова Т.В. Экосистемные услуги: роль в региональной политике и подходы к оценке. Известия Коми научного центра УрО РАН. № 3(27). Сыктывкар, 2016. С. 134–142.
36. Цветнов Е.В., Макаров О.А., Григорян К.Л., Крайильникова В.С. Оценка экосистемных услуг земель историко-культурного назначения (на примере музея-усадьбы Л.Н. Толстого “Ясная Поляна”) // Вест. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2018. № 4. С. 47–53.
37. Экологические функции городских почв / Отв. ред. А.С. Курбатова, В.Н. Башкин М.—Смоленск: Маджента, 2004. 232 с.
38. Экология города / Под ред. А.С. Курбатовой и др. М.: Научный мир, 2004. 624 с.
39. Экосистемные услуги России: Прототип национального доклада. Услуги наземных экосистем / Под ред. Е.Н. Букваревой, Д.Г. Замолдчикова. М.: Изд-во Центра охраны дикой природы, 2016. Т. 1. 148 с.
40. Экосистемные услуги России: Прототип национального доклада. Биоразнообразие и экосистемные услуги: принципы учета в России / Под ред. Е.Н. Букваревой, Т.В. Свиридовой. М.: Изд-во Центра охраны дикой природы, 2020. Т. 2. 252 с.
41. Common International Classification of Ecosystem Services (CICES). 2013. <https://cices.eu> (дата обращения: 19.10.2018).
42. Costanza R., d’Arge R., de Groot R. et al. The value of the world’s ecosystem services and natural capital // Nature. 1997. V. 387. P. 253–260.
43. Elsasser P. Umweltökonomische Bewertung der Ökosystemleistungen von Wäldern // Methodik und Anwendungsperspektiven. BfN-Skripten. Bonn, 2014. P. 278–293.
44. FAO. 2017. Ex-Ante Carbon-balance Tool (EX-ACT). QUICK GUIDANCE. By Uwe Grewer, Louis Bockel, Laure-Sophie Schiettecatte and Martial Bernoux Food

- and Agriculture Organization of the United Nations Rome, 2017. 31 p.
45. *Grunewald K., Bastian O.* Bewertung von ÖSD in Naturschutzgebieten (Natura 2000) und Agrarlandschaften – Methodik und Fallbeispiele // Erfassung und Bewertung von Ökosystemdienstleistungen (ÖSD). Bonn, 2014. P. 238–263.
 46. *Madrid L., Díaz-Barrientos E., Reinoso R., Madrid F.* Metals in urban soils of Sevilla: seasonal changes and relations with other soil components and plant contents // *Eur. Soil Sci.* 2004. V. 55. № 2. P. 209–217.
 47. Millennium Ecosystem Assessment. Ecosystems and Human Well-being // Synthesis Report. Island Press, Washington DC, 2005. 160 p.
 48. *Muller F., Burkhard B.* An ecosystem-based framework to link landscape structures, functions and services // Multifunctional Land Use. Meeting Future Demands for Landscape Goods and. Berlin: Heidelberg, 2007. P. 37–64.
 49. *Park S.-J., Cheng Z., Yang H., Morris E.E., Sutherland M. et al.* Differences in soil chemical properties with distance to roads and age of development in urban areas // *Urban Ecosystems*. 2010. V. 13. № 4. P. 483–497.
 50. Payments for ecosystem services getting started: a primer. Forest Trends. The Katoomba Group. UNEP, 2008. <http://www.unep.org> (дата обращения: 23.10.2018).
 51. *Pouyat R.V., Yesilonis I.D., Russell-Anelli J., Neerchal N.K.* Soil Chemical and Physical Properties That Differentiate Urban Land-Use and Cover Types // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2007. V. 71. № 3. P. 1010–1019.
 52. *Scharenbroch B.C., John E., Lloyd J.E., Johnson-Maynard J.L.* Distinguishing urban soils with physical, chemical, and biological properties // *Pedobiol.* 2005. V. 49. № 4. P. 283–296.
 53. World reference base for soil resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Report. № 106. FAO. Rome, 2015. 203 p.

Evaluation of the Cost of Ecosystem Services of Urban Landscapes (Using the Example of Moscow)

O. V. Semenyuk¹, *, G. V. Stoma¹, and K. S. Bodrov¹

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

*e-mail: olgotour@rambler.ru

Illustrated by the example of Moscow, taking into account the functional use of the territory, the relationship of ecosystem services with the ecological functions and properties of individual components of the landscape, the cost of park-recreational, residential and residential-transport elementary urban landscapes was determined for the first time. On the basis of the methodology previously proposed by the authors, a wide range of ecosystem services of landscapes, mainly associated with soils and their ecological state, was assessed. In an urbanized area, the cost of ecosystem services provided by the soil is 20-30 times higher than that of green spaces, and some soil services can be considered invaluable due to the difficulty of renewing this natural resource. The cost of ecosystem services of undisturbed soils of park and recreational landscapes is 1.5-2 times higher than that of anthropogenically transformed soils of residential and residential transport. The main contribution is made by services: “carbon sequestration”, “preservation of the genetic material of biota”, “filtration and accumulation of chemical elements in the ecosystem,” which can be considered as promising in the monetization of ecosystem services in urban landscapes. The decline in the cost of ecosystem services from park and recreational landscapes to residential and residential and transport landscapes is largely determined by the deterioration of the ecological state of soils. The benefits provided by the natural block of landscapes are comparable or are of greater value than the cultural ones. In relation to the all-Russian assessment, a feature of the urban area is a significant share in the cost of ecosystem services of the cultural block (on average 25%) and a decrease in regulatory (by 30%). The results of the economic assessment of ecosystem services of urban landscapes indicate an underestimation of natural components, a significant contribution of soil to the natural block, the need to search for simplified integral indicators of its state, and the presence of cost calculation problems. The methodological approaches and the estimated results obtained can be used in practical urban planning activities, can help to preserve the soil cover and to optimize the functioning of urban landscapes.

Keywords: ecosystem services, functions of urban landscapes, ecological state of soils, Albic Retisols, Urbic Technosols, Albic Luvisols

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.438.2

РАДИОГЕОХИМИЯ ПОЧВ И ПЕСКОВ ТЕРРИТОРИИ МОНАЦИТОВОЙ РОССЫПИ В ЮЖНОЙ ЯКУТИИ

© 2021 г. П. И. Собакин^а, *, А. П. Чевычелов^а, А. Н. Горохов^а

^аИнститут биологических проблем криолитозоны СО РАН, пр-т Ленина, 41, Якутск, 677980 Россия

*e-mail: radioecolog@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.04.2021 г.

После доработки 28.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

Обсуждены результаты полевой радиометрической съемки, проведенной на территории добычи монацита из россыпи Васильевка в южной части Якутии. Показано, что естественная фоновая радиоактивность почв обследованной территории зависит от особенностей ее геологического строения и ландшафтно-геокриологических условий. На исследованном участке месторождения величина мощности эквивалентной дозы γ -излучения на поверхности почв в зависимости от изменений в них концентраций ^{40}K , ^{238}U и ^{232}Th варьирует в широком диапазоне от 0.04 до 0.50 мкЗв/ч и более. Радиогеохимические особенности почв изученной площади хорошо отображаются на радиометрических картах, представленных в виде изолиний мощности дозы и содержаний радионуклидов. Минимальные концентрации ^{40}K , ^{238}U и ^{232}Th отмечены в торфяно-болотной почве и торфянике верховом, развитых на водораздельных участках, сложенных кристаллическими сланцами и гнейсами, а максимальные – в подбурах и аллювиальных почвах, сформированных соответственно на продуктах выветривания гранитизированных пород и монацитоносных аллювиальных отложениях долины р. Васильевка. Изученные почвы характеризуются невысокими средними содержаниями ^{40}K и ^{238}U , соответствующими их фоновым значениям в почвах Якутии. Для ^{232}Th в исследованных почвах свойственна повышенная по сравнению с геохимическим фоном средняя концентрация. Помимо состава почвообразующих пород на содержание и распределение радионуклидов в почвах существенно влияют почвообразовательные процессы, химические свойства элементов и техногенное воздействие. По эффективной удельной активности радионуклидов материал почв соответствует первому, второму и третьему классам строительных материалов. На отдельных участках техногенных ландшафтов почвогрунты и обогащенные пески по удельной активности тория относятся низкорadioактивным производственным отходам, для которых требуется утилизация. Выявленные участки естественной концентрации тория в аллювиальных отложениях, имеют строгие ограничения в использовании в качестве строительных материалов.

Ключевые слова: Алданское нагорье, изотопы калия, урана, тория, аллювиальная темногумусовая почва, Harlic Fluvisols, подбур типичный, Entic Podzols

DOI: 10.31857/S0032180X2112011X

ВВЕДЕНИЕ

В конце 40-х годов XX в. Таежной геологоразведочной экспедицией была выявлена и разведана монацитовая россыпь Васильевка на Алданском нагорье на территории Южной Якутии. В связи с необходимостью радиоактивного сырья для атомной промышленности страны в экстренном порядке в 1949–1952 гг. россыпь была разработана силами шестого специального отдела МВД СССР [21]. Радиогеохимические исследования на месте добычи монацита из россыпи впервые проводили в 90-х годах прошлого века и после некоторого перерыва возобновили только в последние годы. В результате этих научно-исследовательских работ были составлены карты радиометриче-

ских съемок местности, определены концентрации важнейших естественных радионуклидов (^{40}K , ^{238}U и ^{232}Th) в рыхлых природных и техногенных образованиях горных пород с оценкой их радиационно-гигиенической принадлежности, а также выявлены некоторые особенности миграции тория в почвенно-растительном покрове в условиях техногенного загрязнения [15, 29]. Несмотря на уникальность радиоэкологической, геокриологической и геохимической обстановки территории монацитовой россыпи Васильевка, радиоактивность почв, формирующих почвенный покров данного района остается слабо изученной.

Изучение миграции естественных радионуклидов в почвах природных и техногенных ланд-

шафтов немерзлотных регионов России проводилось ранее [2, 7, 11, 14, 22], однако исследования в мерзлотной области за последнее время выполнены впервые [29, 34].

Цель исследования — оценка специфики площадного распределения естественных радионуклидов (ЕРН) в почвах экспресс-полевыми радиометрическими методами на территории россыпи и определение особенностей вертикального распределения ЕРН по профилю разных типов почв с учетом их генезиса и географического распространения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследуемая территория расположена в долине среднего течения р. Васильевка на плоскогорье с абсолютными отметками 1123–1221 м над ур. моря. В геологическом строении изучаемого района участвуют кристаллические породы (сланцы, гнейсы и гранитоиды) архей-протерозойского возраста, составляющие фундамент Сибирской платформы [32]. В настоящее время место разработки монацитового россыпи Васильевка представляет собой полигон для открытой добычи сырья, законсервированных шахт, разрушенных бараксов и уцелевших остатков здания обогатительной фабрики месторождения (рис. 1).

В начале полевых работ проведены маршрутные и площадные радиометрические съемки с помощью радиометра СРП-68-01 (НТП “Промприбор”, Россия) и переносного γ -спектрометра МКС-АТ6101Д (УП “Атомтех”, Беларусь) [10, 17]. Методика и техника полевых радиометрических съемок детально описаны ранее [29]. Согласно методике выполнения измерений радиометрическими приборами на обследованной территории, мощность эквивалентной дозы γ -излучения (МЭД) и концентрацию калия, урана (по радию) и тория измеряли на уровне поверхности земли по прямоугольной (250×100 м) и произвольной сети в 411 точках. Как известно, в скальных горных породах в зависимости от их плотности полевым γ -спектрометрическим методом можно определить калий, уран и торий, сосредоточенные в полусфере с радиусом 10–20 см [13]. В рыхлых образованиях (почвы, почвогрунты, продукты разрушения горных пород) радиус активного сферического слоя изменяется от 15–20 до 30–50 см [5]. Поводом для γ -спектрометрического определения концентраций урана в почвах по равновесному радию послужило следующее обстоятельство. Известно, что во многих радиогеохимических ситуациях радиоактивное равновесие между ураном и радием в почвах хорошо сохраняется. Это подтверждается работами многих авторов, выполненными в разных природно-климатических зонах [30, 31]. Опыт показывает, что в условиях Алданского нагорья радиоактивное равновесие между ураном и радием

обычно нарушается в гидроморфных почвах, находящихся в зоне воздействия больших массивов горных пород с повышенным содержанием урана или отвалов урановых руд [28]. В районе расположения монацитового месторождения Васильевка, метаморфические и магматические породы участвующие в геологическом строении территории содержат невысокие концентрации урана.

На основе опережающих данных маршрутных радиометрических измерений и геоморфологических наблюдений местности выбраны наиболее характерные участки поймы и водораздельного склона р. Васильевка для изучения полнопрофильных почв. Почвенные разрезы в ходе полевых работ были заложены в начале сентября 2014 и 2018 гг. в период максимальной мощности сезонно-талого слоя. При этом из девяти изученных разрезов только в профиле верхового торфяника обнаружена многолетняя мерзлота на глубине 65 см. Отбор образцов из почвенных разрезов проводили с учетом мощности их генетических горизонтов до глубины 65 см. В отобранных пробах почв после предварительной пробоподготовки осуществляли γ -спектрометрический анализ на содержание ЕРН с использованием спектрометра ПрогрессГ (НПП “Доза”, Россия) со сцинтилляционным детектором NaI (TI) при среднеквадратичной ошибке не более 30% [16].

При изучении состава почвенного покрова и свойств почв исследуемого региона применяли общепринятые почвенные методы исследований, такие как сравнительно-географический, сравнительно-аналитический [23] и профильно-генетический [24], а при изучении их физико-химических свойств и гранулометрического состава — известные методы лабораторных работ [1, 4, 12]. При этом обозначение генетических горизонтов почв выполняли в соответствии с принципами [8], а диагностику и классификацию почв — согласно [9]. В районе исследования на основании изучения почвенных разрезов, прикопок, рельефа местности, растительности и техногенных элементов ландшафта с использованием аэрокосмического снимка и компьютерной программы Google Earth Pro выделяли почвенные контуры, то есть площади распространения отдельных типов почв или почвенных сочетаний. Выделенные почвенные контуры на территории площади радиометрической съемки затем представлены в виде почвенной карты (рис. 2).

Долина р. Васильевка в геоморфологическом отношении представляет слабоврезанное в рельеф Алданского нагорья корытообразное понижение с пологими прилегающими бортами. В пойме р. Васильевка, вдоль ее русла, формируются аллювиальные слоистые почвы, развитые, главным образом, по бичевникам или песчаным косам, ежегодно заливаемые полыми водами. По более высоким

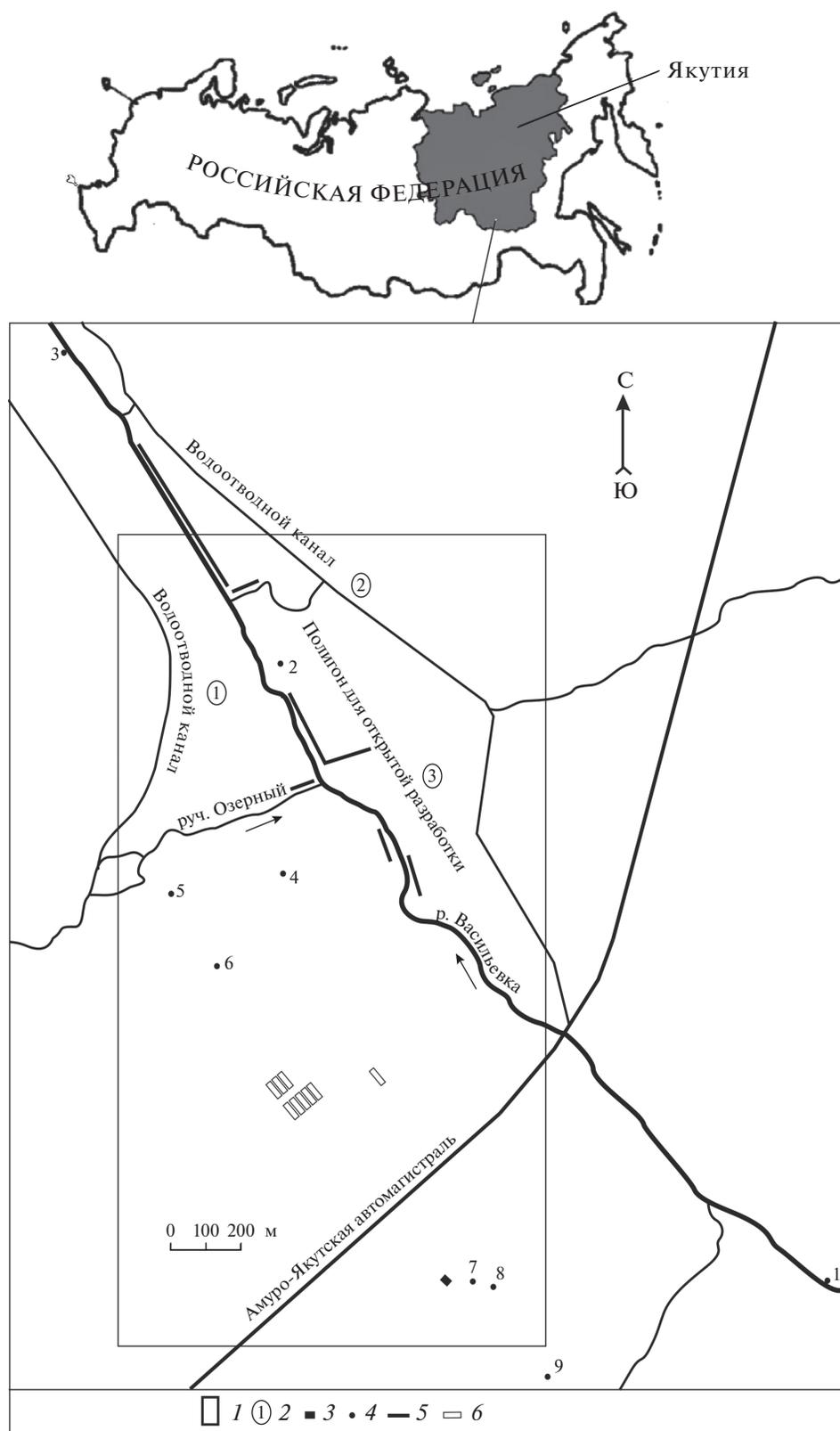


Рис. 1. Карта-схема района исследования: 1 – площадь радиометрической съемки, 2 – шахты, 3 – фабрика, 4 – номер разреза, 5 – отвалы вскрышных пород, 6 – бараки.

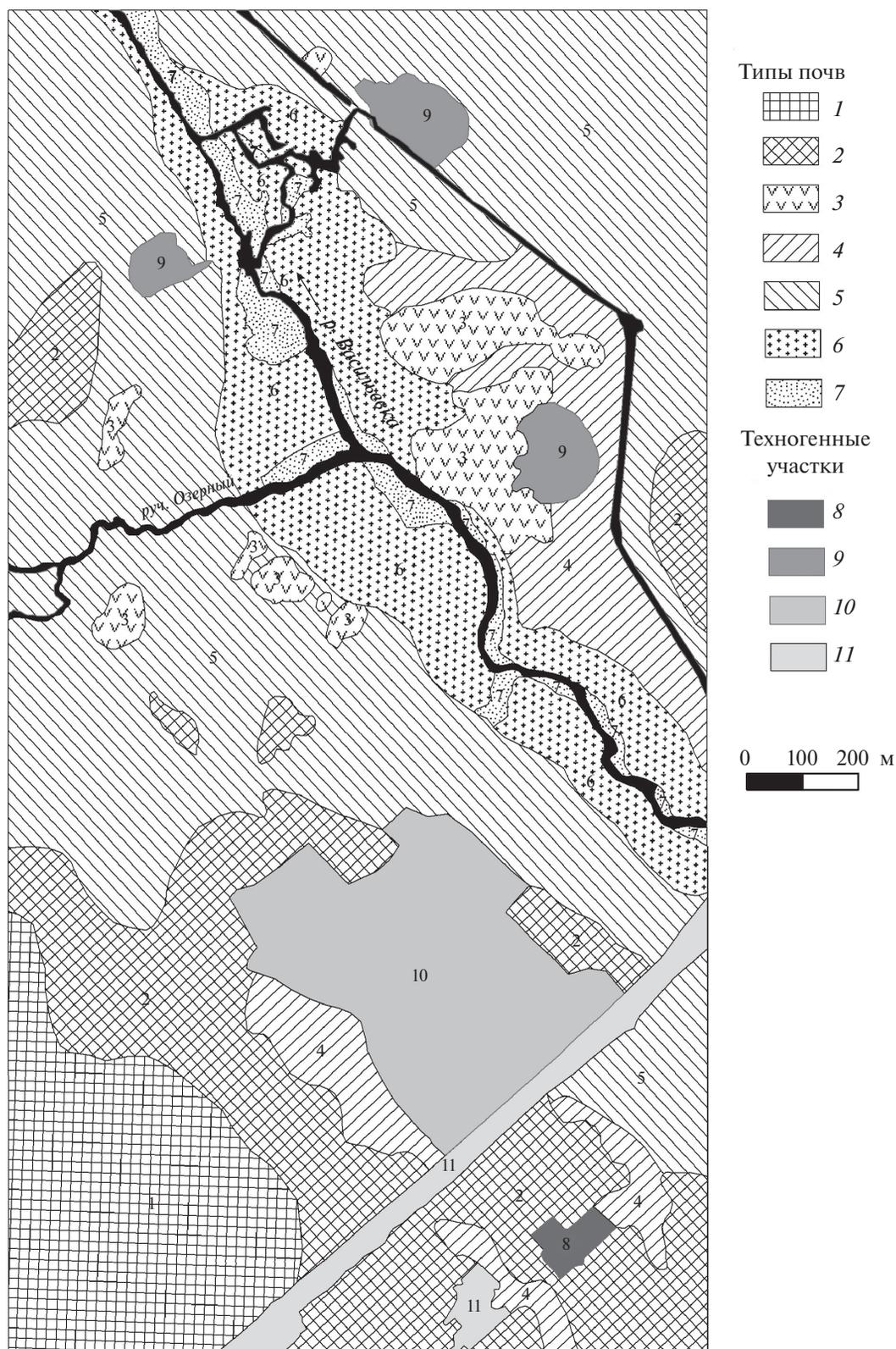


Рис. 2. Почвенная карта района исследования. Типы почв: 1 – подбуры маломощные с курумами, 2 – подбуры, торфяники верховые, 3 – бугры с торфяниками верховыми, 4 – торфянисто- и торфяно-болотные, 5 – торфянисто-болотные и подбуры сухоторфянистые, 6 – аллювиальные темногумусовые и торфянисто-болотные, 7 – аллювиальные слоистые с песками, галечниками и валунниками, техногенные участки: 8 – промплощадка обогатительной фабрики с отвалов монацитных песков, 9 – промплощадки шахт с отвалами намытых песков, 10 – поселок, 11 – дорога и дорожный карьер.

Таблица 1. Географические и морфологические характеристики исследуемых почв

Почва, № разреза (название по WRB)	Географические координаты	Местоположение	Строение профиля
Аллювиальная темногумусовая, 1 (Haplic Fluvisols)	57°50'14.3" N, 125°22'50.5" E, <i>h</i> = 1142	Высокая пойма	Av(0–9)–AB(9–19)–B(19–40)– [AB](40–60 см)
Аллювиальная темногумусовая, 2 (Haplic Fluvisols)	57°50'28.7" N, 125°22'34.9" E, <i>h</i> = 1130	Высокая пойма	Av(0–5)–AB(5–20)–B(20–35)– BC(35–56 см)
Аллювиальная темногумусовая, 3 (Haplic Fluvisols)	57°51'0.9" N, 125°21'55.0" E, <i>h</i> = 1124	Высокая пойма	Av(0–7)–A(7–14)–B(14–40)– C(40–60 см)
Торфяно-болотная, 4 (Dystric Histic Gleysols)	57°50'11.1" N, 125°22'31.7" E, <i>h</i> = 1131	Подножье склона	O(0–5)–O1(5–20)–O2(20–35)– BCg(35–58 см)
Торфяник верховой, 5 (Dystric Fibric Histosols)	57°50'6.5" N, 125°22'15.1" E, <i>h</i> = 1148	Средняя часть склона	O(0–5)–O1(5–20)–O2(20–65 см)
Подбур типичный, 6 (Entic Podzols)	57°49'59.3" N, 125°22'23.4" E, <i>h</i> = 1147	Средняя часть склона	O(0–4)–A1(4–7)–B(7–11)– BC(11–28 см)
Подбур оподзоленный, 8 (Entic Podzols)	57°49'29.9" N, 125°23'11.9" E, <i>h</i> = 1152	Верхняя часть склона	O(0–3)–A0A2(3–12)–B(12–17)– BC(17–34 см)

участкам поймы формируются аллювиальные темногумусовые почвы в комплексе с торфянисто-болотными, развитыми под нормальными и заболоченными осоковыми лугами. На нижних склонах бортов долины формируются торфянисто- и торфяно-болотные почвы в комплексе с подбурами сухоторфянистыми, а по повышению рельефа, на буграх – верховые торфяники. В почвенном покрове средней части долины данной реки абсолютно преобладают подбуры, а в верхней – маломощные подбуры или литоземы, сочетающиеся по микроповышениям рельефа с каменными россыпями (табл. 1).

Физико-химические свойства почв изучаемого района соответствуют их географо-генетическим особенностям, которые определяются влиянием холодного гумидного климата и горно-таежной растительности. Аллювиальные темногумусовые почвы (разр. 1–3) характеризуются, согласно шкале [18], сильнокислой и кислой реакцией среды, большим количеством почвенного органического вещества, содержание $C_{орг}$ изменяется от 3.6 до 21.9%, повышенные его количества отмечаются в верхней, средней и нижней частях профилей (табл. 2). Также данные почвы отличаются низким содержанием обменных оснований Ca^{2+} и Mg^{2+} и легким супесчаным гранулометрическим составом. В то время как гранулометрический состав минерального гор. BCg, торфяно-болотной

почвы разр. 3, согласно градациям Н.А. Качинского (1958), оценивается как легкосуглинистый, а автоморфного подбура типичного разр. 6 – как легко- и среднесуглинистый. Необходимо подчеркнуть, что все изучаемые почвы и минеральные (разр. 1–3, 6 и 8), и органогенные (разр. 4, 5) отличаются сильнокислой и кислой реакцией среды, а также низким содержанием обменных оснований в составе их почвенно-поглощающего комплекса. Особенно примечателен в этом отношении верховой торфяник разр. 5, где значения pH_{H_2O} опускаются до 2.4–2.6. Данный торфяник также отличается низкой зольностью, составляющей 2.4–20.5% и в основном менее 15%. В торфяных горизонтах торфяно-болотной почвы разр. 4 по сравнению с торфяником зольность значительно возрастает, достигая значений 41.8–66.2%. Также в данной почве отмечаются наиболее высокие значения суммы обменных оснований Ca^{2+} и Mg^{2+} , максимально составляющие 30.0–30.7 смоль(экв)/кг почвы (табл. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Радиогеохимические особенности изученной территории четко отражаются на картах МЭД и содержания ЕРН (рис. 3). Площади распространения метаморфических пород (кристаллические сланцы, гнейсы) на картах концентраций ^{238}U и

Таблица 2. Физико-химические свойства почв

Горизонт	Глубина, см	pH _{H₂O}	C _{орг} , %	Обменные катионы, смоль(экв)/кг почвы				Фракции, %; размер, мм	
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	сумма	<0.001	<0.01
Аллювиальная темногумусовая почва, разрез 1									
Av	0–9	4.6	27.8*	9.4	2.7	5.1	17.2	6.6	10.6
AB	9–19	4.4	10.1	7.8	1.7	2.1	11.6	5.4	7.7
B	19–28	5.3	8.9	5.8	1.9	1.3	9.0	4.4	8.5
B	28–40	4.9	8.2	5.6	2.4	2.1	10.1	4.3	8.2
[AB]	40–60	4.6	21.9	3.5	1.6	3.6	8.7	5.2	11.6
Аллювиальная темногумусовая почва, разрез 2									
Av	0–5	4.5	28.8*	21.3	3.7	–	25.0	5.5	12.3
AB	5–10	3.8	6.2	4.5	1.4	–	5.9	7.3	15.7
AB	10–15	3.5	12.1	5.9	1.2	–	7.1	8.0	15.9
AB	15–20	3.9	13.2	6.1	1.5	–	7.6	9.5	19.7
B	20–25	4.0	6.8	4.7	1.1	–	5.8	7.5	15.4
B	25–35	4.2	6.4	5.2	2.1	–	7.3	7.3	15.9
BC	35–56	4.3	3.6	6.1	1.9	–	8.0	7.0	16.1
Аллювиальная темногумусовая почва, разрез 3									
Av	0–7	4.1	18.7	7.4	2.5	4.3	14.2	6.0	13.2
A	7–14	3.7	14.3	5.3	1.5	3.1	9.9	4.7	8.4
B	14–28	4.0	9.2	5.0	2.1	1.4	8.5	3.5	6.3
B	28–40	3.8	5.2	5.5	1.8	3.9	11.2	7.3	14.0
C	40–60	4.2	1.9	1.5	0.7	1.7	3.9	5.1	8.7
Торфяно-болотная почва, разрез 4									
O	0–5	4.5	89.1*	–	–	–	–	–	–
O1	5–10	3.8	58.2*	24.8	5.2	–	30.0	–	–
O1	10–15	3.5	58.2*	25.1	5.6	–	30.7	–	–
O1	15–20	3.9	50.9*	20.0	4.8	–	24.8	–	–
O2	20–25	4.0	23.6*	8.3	1.7	–	10.0	–	–
O2	25–35	4.2	33.8*	9.4	2.6	–	12.0	–	–
BCg	35–58	4.3	2.7	3.9	1.9	–	5.8	11.9	24.3
Торфяник верховой, разрез 5									
O	0–5	2.8	89.7*	–	–	–	–	–	–
O1	5–10	2.5	85.3*	7.5	1.9	–	9.4	–	–
O1	10–15	2.4	88.7*	5.8	2.3	–	8.1	–	–
O1	15–20	2.4	88.9*	6.3	3.8	–	10.1	–	–
O2	20–40	2.6	93.4*	6.7	2.2	–	8.9	–	–
O2	40–55	3.1	97.6*	16.6	2.1	–	18.7	–	–
O2	55–65	3.3	79.5*	15.9	3.0	–	18.9	–	–
Подбур типичный, разрез 6									
O	0–4	3.4	92.7	12.7	3.2	–	15.9	–	–
A1	4–7	3.4	18.9	6.8	2.0	–	8.8	11.9	22.0
B	7–11	3.4	5.8	2.7	1.2	–	3.9	16.0	31.3
BC	11–28	3.8	1.5	1.7	1.3	–	3.0	13.9	32.8
Подбур оподзоленный, разрез 8									
O	0–3	2.6	85.2*	25.0	7.9	24.7	57.6	–	–
A0A2	3–12	2.3	57.0*	17.4	4.7	45.9	68.0	5.2	12.2
B	12–17	2.9	9.2	6.3	1.6	13.5	21.4	18.3	31.2
BC	17–34	3.3	13.5	7.8	2.3	13.7	22.8	17.3	32.0

* Приведено значение потери при прокаливании, прочерк – не определено.

^{232}Th отмечаются относительно невысокими их значениями и соответственно пониженными величинами МЭД ($<0.10\text{--}0.20$ мкЗв/ч). На карте МЭД аномальные участки, разобщенные изолиниями $0.20\text{--}0.60$ мкЗв/ч и приуроченные к руслу р. Васильевка и руч. Озерный, представляют слабозадернованную наиболее обнаженную часть монацитовой россыпи. На этих участках форма изолиний МЭД хорошо совпадает с формой изолиний ^{232}Th , что указывает на ториевую природу аномалий. В районе исследования гранитоиды являются основными источниками монацитовой россыпи и незначительно охвачены радиометрической съемкой только на юго-западной части площади обследования. Данные породы на карте γ -поля выделяются изолиниями более $0.20\text{--}0.40$ мкЗв/ч. При этом на картах в местах распространения гранитоидов, конфигурация изолиний МЭД очень сопоставима с таковой, характерной для ^{232}Th . Техногенная радиоактивная аномалия, обнаруженная в районе расположения обогатительной фабрики, по площади немного расширена из-за прямоугольной сети наблюдения. Здесь на поверхности почвогрунтов зафиксирован самый высокий показатель МЭД γ -излучения — 16.0 мкЗв/ч, превышающий региональный фон (0.23 мкЗв/ч) в 69 раз, который тесно связан с загрязнением промплощадки фабрики шлихами, обогащенные торием. В структуре γ -поля исследованной площади локальные радиоактивные аномалии не находят отображения, а на карте нанесены в виде отдельных точек. Данные радиоактивные аномалии обнаружены в ходе проведения маршрутных радиометрических измерений на промплощадках шахт и в долино-пойменной части водотоков. Более интенсивные аномалии техногенного происхождения с МЭД 1.7 , 5.8 , 7.2 и 7.4 мкЗв/ч зафиксированы возле шахт, в пределах небольших участков с площадью около $160\text{--}1100$ м². Здесь загрязнения почвогрунтов торием, а также частично и ураном, связаны с первичным обогащением песков. В поймах и на надпойменных террасах р. Васильевка и руч. Озерный участки с МЭД 1.3 , 2.1 и 4.2 мкЗв/ч, представляющие аномалии естественного происхождения, приурочены к местам концентрирования монацита в аллювиях [28].

Известно, что среди множества ЕРН, входящих в состав горных пород и почв, по вкладу внешнего фонового облучения доминируют три группы γ -излучателей: ^{40}K , члены уранового и ториевого рядов. В условиях радиоактивного равновесия всех дочерних продуктов в этих рядах их вклады составляют 35 , 25 и 40% от общего излучения соответственно [26]. Однако это соотношение может существенно изменяться в зависимости от конкретной почвенно-геохимической обстановки территории. Расчеты, выполненные с

использованием дозовых эквивалентов ^{40}K , ^{238}U и ^{232}Th , приведенные в работе [35], и концентраций данных элементов в почвах показывают, что на изученной площади величину МЭД в основном формируют γ -излучения тория, в среднем — 72% . На долю γ -излучений калия и урана приходится 20 и 8% соответственно от величины общей мощности дозы излучения. При этом величины коэффициентов корреляции между концентрациями ^{232}Th , ^{40}K , ^{238}U в почвах и МЭД γ -излучения составляют 0.96 , 0.63 , 0.26 соответственно при уровне значимости 0.01 ($n = 156$). На обследованной площади между ЕРН получены следующие значения коэффициентов корреляции (r): Th : K 0.51 , U : K 0.28 и Th : U 0.17 . Все эти коэффициенты статистически достоверны при уровне значимости 0.05 и 0.01 ($n = 156$). Сложившаяся на исследованной территории радиохимическая обстановка хорошо отображается на картах радиометрической съемки. Форма изолиний МЭД γ -излучения на карте γ -поля очень близка к форме изолиний концентраций тория. В то же время конфигурация изолиний концентраций калия и урана на картах, менее схожа с таковой МЭД.

В техногенных аномалиях, приуроченных к территориям промплощадок шахт и фабрики, концентрация тория в почвогрунтах составляет $604\text{--}6300$ мг/кг. Такое содержание тория в почвогрунтах при пересчете в единицах активности соответствуют $2334\text{--}25389$ Бк/кг, что существенно больше, чем его минимально значимая активность (1000 Бк/кг). На этом основании данные загрязненные почвогрунты по активности тория относятся к радиоактивным отходам. Согласно ОСПОРБ 99/2010 [20], к радиоактивным отходам относятся не предназначенные для дальнейшего использования вещества в любом агрегатном состоянии, в которых сумма отношений удельных активностей радионуклидов к их минимально значимой удельной активности превышает 1 . Как известно для природного тория (^{232}Th) в условиях радиоактивного равновесия со всеми продуктами распада его минимально значимой удельной активности равна 1000 Бк/кг, то есть 248 мг/кг или 248 г/т [19].

На площади радиометрической съемки по данным γ -спектрометрических измерений и с привязкой к ранее составленной почвенной карте представлены значения МЭД и концентрации ЕРН для разных типов почв.

На площади съемки по данным радиометрических измерений и с привязкой к ранее составленной почвенной карте представлены значения МЭД и концентрации ЕРН для разных типов почв. При мощности дозы γ -излучения на поверхности почв $0.04\text{--}0.60$ мкЗв/ч, содержание ^{40}K в них изменяется от 0.2 до 5.8 , ^{238}U от 0.4 до 6.1 , а ^{232}Th от 0.6 до 208 мг/кг. В целом в изученных

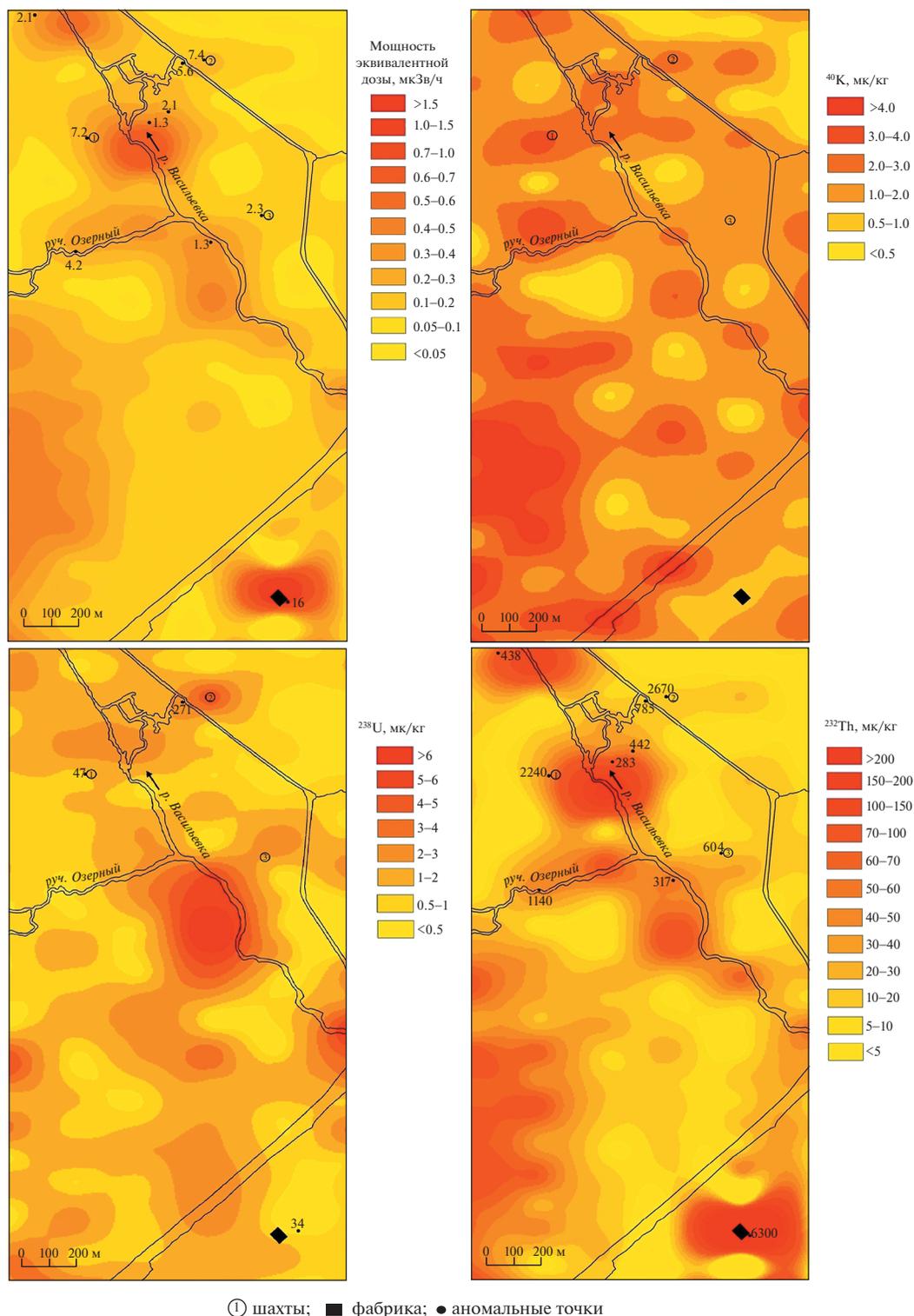


Рис. 3. Карта γ -поля и содержаний ЕРН в районе разработки монацитов россыпи.

почвах концентрации ЕРН варьируют в пределах одного—двух порядков величин. Такой широкий диапазон изменения содержаний ЕРН в почвах связан в основном с радиогеохимическими особенностями состава почвообразующих пород и с

генезисом почв и ландшафтно-геокриологическими условиями территории. Поэтому не случайно органогенным почвам, развивающимся на заболоченных участках (торфяно-болотная) и на буграх мерзлотного пучения (торфяник верхо-

Таблица 3. Содержание ЕРН в почвах (0–50 см), над чертой – среднее и его ошибка, под чертой – пределы колебания содержаний

Почвы	n*	Мощность дозы, мкЗв/ч	⁴⁰ К	²³⁸ U	²³² Th	A _{эф} , Бк/кг
			мг/кг			
Подбуры маломощные с курумами	19	0.47 ± 0.12 0.18–0.60	3.6 ± 1.2	1.6 ± 1.2	64 ± 18	435 ± 116
			1.3–5.8	0.5–3.9	27–95	205–606
Подбуры	54	0.18 ± 0.8 0.10–0.46	2.0 ± 1.0	1.4 ± 0.8	19 ± 13	160 ± 73
			0.6–4.4	0.5–3.7	5–72	67–448
Торфяники верховые	7	0.11 ± 0.3 0.07–0.16	0.6 ± 0.5	0.8 ± 0.3	6 ± 5	56 ± 37
			0.1–1.6	0.4–1.3	2–16	20–125
Торфянисто- и торфяно-болотные	7	0.11 ± 0.03 0.06–0.12	1.2 ± 0.7	1.1 ± 0.7	8 ± 6	82 ± 46
			0.2–2.2	0.6–2.3	1–19	26–151
Торфянисто-болотные и подбуры сухоторфянистые	37	0.10 ± 0.05 0.04–0.24	1.1 ± 0.9	0.8 ± 0.5	8 ± 9	78 ± 65
			0.1–2.8	0.4–3.1	0.6–39	13–195
Аллювиальные темногумусовые и торфянисто-болотные	16	0.37 ± 0.17 0.15–0.80	1.9 ± 0.9	4.0 ± 2.2	50 ± 35	353 ± 210
			0.5–3.4	0.6–6.1	6–138	86–797
Аллювиальные слоистые с песками, галечниками и валунниками	8	0.48 ± 0.21 0.25–0.90	2.3 ± 0.7	2.3 ± 2.1	83 ± 58	516 ± 280
			0.9–3.2	0.5–5.8	32–206	254–1106

* n – число измерений.

вой), свойственна наименьшая радиоактивность, а для минеральных каменистых почв (аллювиальные, подбуры) поймы, надпойменной террасы и водораздела – наибольшая. Нужно подчеркнуть, что при избыточной влажности почв вода выступает как неактивный наполнитель почвенной среды, что в результате приводит к уменьшению величины МЭД их поверхности. На исследованной части территории монацитовой россыпи Васильевка среднее содержание ⁴⁰К в почвах составляет 1.9, ²³⁸U – 1.6, а ²³²Th – 28.0 мг/кг. Отметим, что по данным в 2013 г. в мерзлотных почвах Якутии, формирующихся на суглинистых и песчаных отложениях разного происхождения, нормальные природные концентрации ⁴⁰К в среднем составляли 1.8, ²³⁸U – 1.7 и ²³²Th – 7.0 мг/кг [27]. Из этих данных следует, что в почвах на обследованном участке россыпи среднее содержание калия и урана сопоставимо с их фоновыми содержаниями в почвах Якутии. В то же время средняя концентрация тория в почвах в 4 раза превышает его средний нормальный фоновый уровень, что однозначно подтверждает ториевую почвенно-геохимическую специализацию исследуемой территории.

Величину эффективной удельной активности радионуклидов (A_{эф}) находили расчетным путем по формуле [19]:

$$A_{эф} = A_{Ra} + 1.3A_{Th} + 0.09A_K,$$

где A_{Ra} и A_{Th} – удельные активности ²²⁶Ra и ²³²Th, находящихся в равновесии с остальными членами уранового и ториевого рядов, A_K – удельная активность ⁴⁰К (Бк/кг). В изученных почвах величина A_{эф} варьирует в пределах 20–1106 Бк/кг (табл. 3). Наибольшее значения A_{эф} характерны для минеральных почв. На обследованной территории органогенные почвы и некоторая часть слаборадиоактивных минеральных почв попадают в первую категорию (<370 Бк/кг) строительных материалов, для которых нет ограничений при использовании в строительных работах. В большинстве минеральных почв по величине A_{эф} попадают во второй и третий классы строительных материалов (371–1500 Бк/кг), которые можно использовать в строительном производстве. В аномальных точках, приуроченных к поймам р. Васильевка и руч. Озерный, величина A_{эф} в аллювиальных песках составляет 1660–5972 Бк/кг. Как известно материалы с эффективной удельной активностью выше 4000 Бк/кг не должны использоваться в строительстве. Для сравнения отметим, что в аллювиальных песках аномально высокие концентрации тория в единицах активности составляют 1277–4594 Бк/кг и в среднем на два порядка превышают его средние показатели в донных отложениях рек (6.9–409.0 Бк/кг) в некоторых странах мира (Испания, Португалия, Малайзия и др.) [30]. Это указывает на высокую потенциальную радиационную опасность обогащенных торием аллювиальных песков для населения в случае использования их в строительстве. В работе [29] показано,

что в районе расположения данной россыпи концентрации ЕРН, особенно тория в рыхлых горных породах (пески, валуны и др.) и почвах, варьируют в широком диапазоне. Отметим, что на Алданском нагорье, кроме монацитов россыпи Васильевка, известны и другие месторождения (Керакское, Николкинское, Михайловское, Малолеглиерское, Малонимнырское и др.) [6, 21]. Все они расположены по долинам водотоков (реки, ручьи) вблизи массивов гранитоидных пород кристаллического фундамента Сибирской платформы и в радиоэкологическом плане не исследованы. Из-за отсутствия данных о радиоактивности монацитовых месторождений Алданского нагорья, высокорadioактивные аллювиальные пески россыпей при их бесконтрольном использовании могут применяться при проведении строительных работ в населенных пунктах. Так случилось в г. Алдане в Алданском районе Республики Саха (Якутия), когда песок, добытый из местного карьера, был использован при внутреннем оштукатуривании жилых домов, что привело к увеличению радиационного фона помещений, и соответственно способствовало дополнительному облучению людей [25].

Характер вертикального распределения ЕРН по профилю почв сложный. В аллювиальных почвах высокой поймы реки на фоне равномерного распределения ЕРН по глубине, хорошо проявляется техногенная гидрогенная аккумуляция тория, частично и урана в верхних горизонтах почв (табл. 4, разр. 2 и 3). В начале разработки месторождения, после перекрытия русел реки и ручья, вода была спущена по искусственно созданным водоотводным каналам. После такого технического мероприятия на надпойменной террасе бульдозерами велись вскрышные работы по снятию верхнего почвенно-растительного слоя вместе с материнскими породами и складированием их в отвалы вдоль береговой зоны. После остановки добычи монацита из россыпи в результате естественного восстановления русел водотоков начался смыв мелкозема отвалов с весенними и летне-осенними паводковыми водами. В настоящее время в береговой зоне отвалы в большинстве сохранились, но некоторую часть из них почти полностью смыло. В породах отвалов содержание ^{232}Th и ^{238}U изменяется в широком диапазоне 42–189 и 0.5–30 мг/кг соответственно. При этом обнаруженные уровни концентрации радионуклидов в отвалах, превышают средние местные фоновые значения в почвах в 18 раз. Отложения на поверхности почв песчано-илистого материала с повышенной концентрацией тория и урана происходило во время затопления высокой поймы паводковыми водами. Это привело к увеличению средних концентраций ^{232}Th и ^{238}U в почвах. В аллювиальных почвах (разр. 2 и 3), приуроченных к полигону открытой разработки, среднее содержание ^{232}Th и

^{238}U в 1.5–2.7 раза больше, чем в аллювиальной почве разр. 1 высокой поймы, расположенной выше от места разработки месторождения. В торфяно-болотной почве, сформировавшейся на песчано-щебнистых склоновых отложениях продуктов выветривания горных пород, на фоне неравномерного вертикального распределения ЕРН по профилю отмечается тенденция увеличения их концентрации с глубиной. При этом обнаруженное в почвообразующей породе наибольшее содержание ЕРН на глубине 35–58 см по уровню близко к таковому гранитоидных пород, залегающих в верхней части водораздела. Данная торфяно-болотная почва находится у подножья водораздельного склона и периодически затопляется склоновыми водами после длительных дождей и во время весеннего снеготаяния. Особенности вертикального распределения ЕРН в профиле торфяно-болотной почвы можно объяснить следующими обстоятельствами: во-первых, при фильтрации склоновых вод через почву их механические примеси, содержащие ЕРН задерживаются торфяным горизонтом; во-вторых, в процессе эволюции почвы из-за слабого накопления растениями торфообразователями (осоки, злаки и пушицы) ЕРН, верхняя часть почвы разбавляется слаборadioактивными органическими веществами. В торфянике, формирующемся на вершине бугра мерзлотного пучения, в верхних горизонтах ЕРН не обнаружены, то есть их концентрации оказались меньше существующего предела обнаружения лабораторного γ -спектрометрического метода (разр. 5). Относительно невысокие по уровню содержания ЕРН зафиксированы в торфяных горизонтах в интервале глубин 20–65 см. Изученный торфяной бугор пучения высотой примерно 3 м и диаметром у основания 50–60 м расположен на водораздельном склоне. Здесь на вершине бугра торфяник имеет исключительно атмосферный тип водного питания, а поступления ЕРН с поверхностным стоком не происходит. На территории Южной Якутии торфяные бугры проходят длительный эволюционный путь: активный рост, устойчивое функционирование и деградацию. Возраст таких бугров мерзлотного пучения по данным радиоуглеродного метода может составлять 2170–10 750 лет [3]. В процессе развития верхового торфяника подстилаемая каменная почвообразующая порода со временем оказывается глубоко от поверхности в связи с нарастанием над ней мощного торфяного горизонта. При этом некоторая часть торфа и почвообразующей породы переходит в многолетнемерзлое состояние. Видимо, это происходило когда-то с изученным верховым торфяником, который в настоящее время в торфяном горизонте на глубине 65 см содержит многолетнюю мерзлоту. Из-за такой криогенной обстановки на бугре мерзлотного пучения полнопрофильный разрез заложить не удалось. По данным буровых работ геокриологов из-

Таблица 4. Содержание и распределение ЕРН в почвах

Горизонт	Глубина, см	⁴⁰ K	²³⁸ U	²³² Th
		мг/кг		
Аллювиальная темногумусовая почва, разрез 1				
Av	0–9	4.0	3.1	37.2
AB	9–19	4.0	2.6	27.6
B	19–28	4.1	3.0	27.6
B	28–40	3.9	2.4	30.1
[AB]	40–60	4.2	2.7	30.3
Среднее*		4.0 ± 0.1	2.8 ± 0.3	30.6 ± 3.9
Аллювиальная темногумусовая почва, разрез 2				
Av	0–5	2.9	2.9	52.4
AB	5–10	3.3	4.8	103.7
AB	10–15	3.1	4.1	60.6
B	15–20	3.2	3.8	69.0
B	20–25	3.4	4.3	67.0
B	25–35	3.0	3.8	62.7
BC	35–56	3.5	4.4	83.4
Среднее		3.2 ± 0.2	4.0 ± 0.6	71.3 ± 17.1
Аллювиальная темногумусовая почва, разрез 3				
Av	0–7	3.3	8.1	168.7
A	7–14	3.6	4.0	81.6
B	14–28	4.0	3.2	55.3
B	28–40	4.0	2.8	50.9
C	40–60	4.4	2.5	55.1
Среднее		3.9 ± 0.4	4.1 ± 2.3	82.3 ± 49.2
Торфяно-болотная почва, разрез 4				
O	0–5	0.6	Не опр.	2.2
O1	5–10	1.3	3.3	10.0
O1	10–15	1.1	3.7	12.2
O1	15–20	2.0	2.8	14.8
O2	20–25	3.4	2.7	14.4
O2	25–35	2.3	4.0	17.5
BCg	35–58	3.8	5.3	94.5
Среднее		2.1 ± 1.2	3.6 ± 0.9	23.7 ± 31.6
Торфяник верховой, разрез 5				
O	0–5		Не опр.	
O1	5–10		»	
O1	10–15		»	
O1	15–20		»	
O2	20–40	0.5	0.5	1.5
O2	40–55	0.5	1.0	1.6
O2	55–65	0.6	0.5	1.6
Среднее		0.5 ± 0.1	0.7 ± 0.3	1.6 ± 0.1
Подбур типичный, разрез 6				
O	0–4	1.0	Не опр.	2.3
A1	4–7	2.0	1.2	17.7
B	7–11	2.9	2.0	23.7
BC	11–28	3.0	2.5	27.8
Среднее		2.2 ± 0.9	1.9 ± 1.1	17.9 ± 11.2

* Среднее содержание в почве.

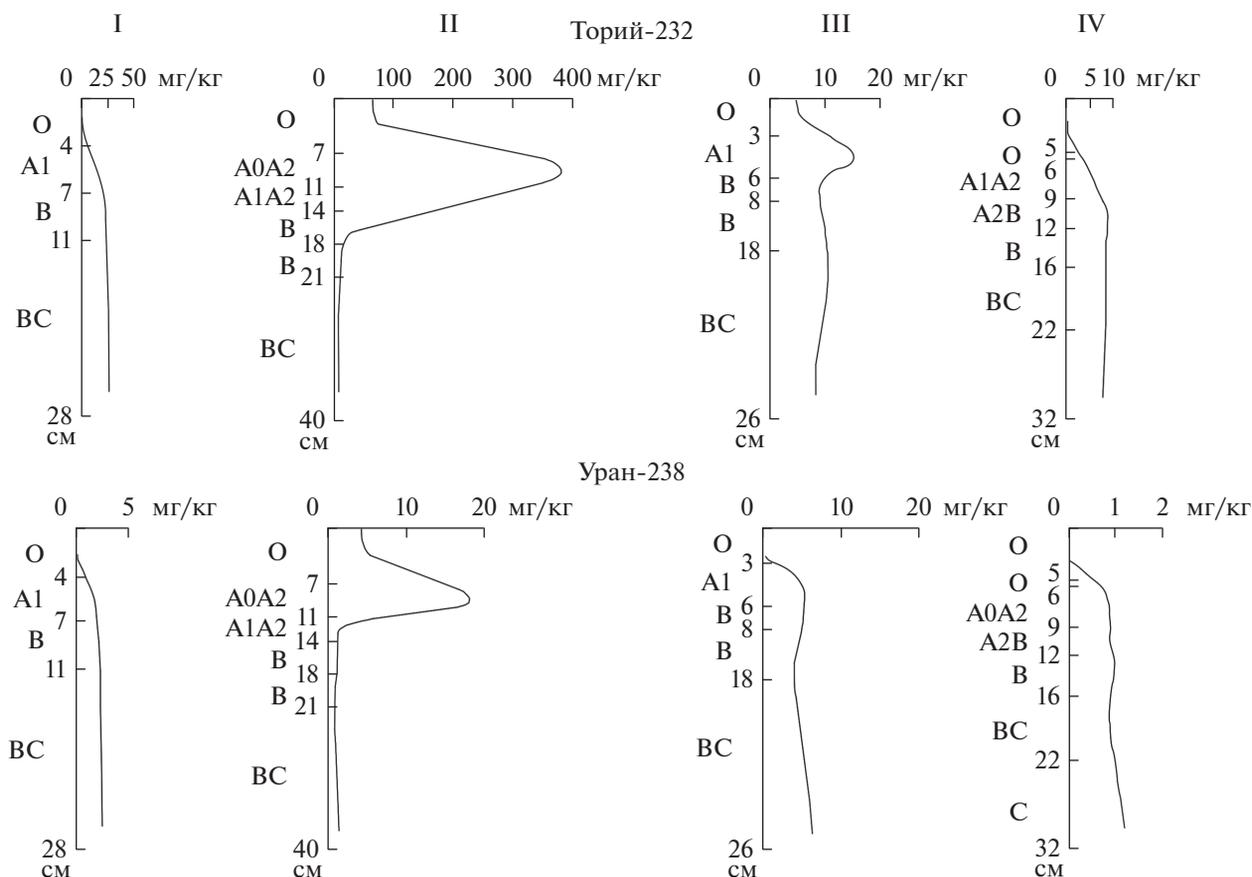


Рис. 4. Вертикальное распределение ^{232}Th и ^{238}U в почвенном профиле подбуров: с наветренной стороны от отвала — 1130 м (I — разрез 6); с подветренной стороны от отвала — 25 м (II — разрез 7), 80 м (III — разрез 8) и 365 м (IV — разрез 9).

вестно, что мощность торфа на буграх мерзлотного пучения в Южной Якутии может достигать до 1–3 м [3]. Бугры пучения, расположенные на одной той же территории, могут находиться на разной стадии развития и соответственно могут иметь различную мощность торфа. На наиболее зрелых и недеградированных буграх пучения наличие слаборадиоактивного мощного торфяного горизонта над почвообразующей породой приводит к уменьшению радиационного фона на их поверхности. Так, в верховом торфянике величина мощности эквивалентной дозы γ -излучения на поверхности составляла всего 0.07 мкЗв/ч. В то же время в торфяных буграх пучения с близким залеганием к поверхности каменистых почвообразующих пород мощность дозы достигала 0.14 мкЗв/ч.

В профиле подбура типичного, сформированного на водораздельном склоне, содержание ^{40}K , ^{238}U и ^{232}Th с глубиной постепенно увеличивается. При этом наблюдается резкое уменьшение концентраций ЕРН в подстилке, состоящей преимущественно из лишайников, указывающее на слабое биогенное накопление. Здесь важную роль в распределении ЕРН по профилю почвы, видимо,

играют гетерогенный состав почвообразующих пород и промывной водный режим, способствующий выщелачиванию из верхних горизонтов в нижние мелкодисперсные частицы, содержащих радионуклиды.

В зоне аэротехногенного загрязнения повышенная концентрация ^{232}Th в почвенном профиле подбура обнаруживается в верхнем гумусово-аккумулятивном и органо-минеральном горизонтах почвы (рис. 4, разр. 7, 8, 9) на расстоянии 365 м от отвала радиоактивных песков по розе ветров. При увеличении расстояния от источника загрязнения в верхнем слое 0–18 см почв содержание тория уменьшается по сравнению с фоновым значением в 1.2–24 раза. Отвал песков возле обогатительной фабрики появился в 1949–1952 гг. во время разработки месторождения, после их первичного обогащения на промплощадках шахт. В настоящее время незаросшая часть отвала по длине составляет около 70 м и ширине 10–20 м. В отвале содержание урана изменяется в пределах 2.3–34.0, а тория 228–1200 мг/кг. При этом концентрация тория в песках в среднем в 61 раз больше, чем урана, поэтому в составе аэротехногенных

выпадениям вокруг отвала явно преобладает торий. Вследствие этого аэральное загрязнение почв ураном по направлению ветра от источника фиксируется только на расстоянии в пределах 100 м.

Проведен корреляционный анализ для оценки связи между почвенными параметрами (pH_{H_2O} , $C_{орг}$, сумма поглощенных оснований, содержание физической глины и ила) и содержанием ^{40}K , ^{238}U и ^{232}Th в почвах, корреляционные связи оказались неустойчивыми. Вероятно, на взаимные корреляции ^{40}K , ^{238}U и ^{232}Th в изученных типах почв кроме состава почвообразующих пород существенно влияют химические свойства элементов, почвообразовательные процессы, водородное и аэротехногенное воздействия. Так, на водораздельном склоне на наветренной стороне от отвала радиоактивных песков в подбуре типичном (разр. 6) существует тесная связь между концентрацией ^{40}K , ^{238}U и ^{232}Th . В этом же типе почвы (разр. 8), находящейся на подветренной стороне от отвала, взаимная связь проявляется только между ^{40}K и ^{238}U . В аллювиальных почвах (разр. 2 и 3), приуроченных к территории полигона открытой разработки месторождения, корреляционные связи между ^{40}K , ^{238}U и ^{232}Th обнаруживаются, а вне зоны полигона не выявляются (разр. 1). Прямая статистически достоверная зависимость между концентрацией ЕРН и некоторыми почвенными параметрами (сумма поглощенных оснований, содержание физической глины) выявлена только в профиле торфяно-болотной почвы (разр. 4) и подбура типичного (разр. 6). В других случаях обнаруженные корреляционные зависимости оказались статистически не достоверными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В районе расположения монацитовая россыпи Васильевка на территории Южной Якутии естественный радиационный фон на поверхности почв изменяется в широком диапазоне от 0.04 до 0.50 мкЗв/ч и более. На обследованной территории из-за слабой развитости почв и их значительной каменистости основную величину МЭД γ -излучения на поверхности создают камни (глыбы, щебень и др.) с песчано-суглинистым заполнителем. Поэтому радиоактивность почв четко зависит от особенностей геологического строения территории, которая хорошо отображается на картах мощности дозы и концентраций ЕРН. Наибольшая радиоактивность свойственна минеральным почвам (аллювиальным, подбурам), сформировавшимся в рыхлых продуктах выветривания гранитизированных пород водораздела и монацитоносных аллювиальных отложениях долины р. Васильевка. При этом повышенную радиоактивность почв, как правило, создает торий. Поэтому конфигурация изолиний МЭД γ -излучений

на радиометрической карте максимально схожа с изолиниями концентраций тория. Для водораздельных участков, сложенных кристаллическими сланцами и гнейсами, характерна относительно низкая радиоактивность почв (торфяно-болотная, торфяник верховой). Наличие на таких участках островной многолетней мерзлоты способствует заболачиванию местности и накоплению верхового торфа на буграх мерзлотного пучения. Все это приводит к снижению величины МЭД γ -излучения на поверхности почв. В изученных почвах на территории монацитовая россыпи средние концентрации ^{40}K и ^{238}U соответствуют их фоновым значениям, характерным для почв Якутии, а среднее содержание ^{232}Th превышает его фоновый уровень в 4 раза. На содержание и распределение ЕРН в почвах существенно влияют неоднородности состава почвообразующих пород, унаследованные от исходных коренных материнских горных пород, почвообразовательные процессы, аэротехногенное и водородное воздействия. Радионуклиды ^{40}K , ^{238}U и ^{232}Th в зависимости от совместного влияния этих факторов в почвах распределяются по аккумулятивно-элювиальному, аккумулятивно-элювиально-иллювиальному, элювиально-иллювиальному, равномерному и неравномерному типам. По величине $A_{эф}$ изученные почвы района можно отнести к первому, второму и третьему классам строительных материалов. Высокие значения $A_{эф}$ в песчаных аллювиальных отложениях р. Васильевка и руч. Озерный ограничивают их применение в строительных работах. На отдельных участках промплощадок шахт и фабрики в почвогрунтах и монацитоносном песчаном отвале величины удельной активности ^{232}Th соответствуют радиоактивным отходам. При этом максимальное значение МЭД γ -излучения на поверхности почвогрунтов 16.0 мкЗв/ч, превышающее в 69 раз фоновый уровень, отмечается там, где были рассыпаны высокордиоактивные шлихи. В целом полевая радиометрическая съемка дает вполне адекватное представление о площадном распределении общей радиоактивности и содержания ЕРН в почвенном покрове монацитовая россыпи, который вскрывает связи между радиоактивностью почв и радиогеохимическими и ландшафтно-геокриологическими особенностями территории.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по проекту № 0297-2021-0027, ЕГИСУ НИОКТР №АААА-А21-121012190033-5.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. 487 с.
2. *Асварова Т.А., Абдулаева А.С., Магомедов М.А.* Естественные радионуклиды в породах и почвах высокогорных районов Большого Кавказа // Почвоведение. 2012. № 6. С. 695–707.
3. *Васильчук Ю.К., Васильчук А.К., Буданцева Н.А., Ошикава К., Чижова Ю.Н., Станюковская Ю.В.* Миграционные бугры пучения в южной части криолитозоны Средней Сибири // Инженерная геология. 2013. № 3. С. 14–34.
4. *Воробьева Л.А.* Химический анализ почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. 272 с.
5. *Высокоостровская Е.Б., Данилов В.С., Краснов А.И., Смыслов А.А.* Использование аэрогамма-спектрометрических данных в радиационной экологии // Российский геофизический журн. 1997. № 7–8. С. 5–17.
6. *Горошко М.В., Малышев Ю.Ф., Кириллов В.Е.* Металлогения урана Дальнего Востока России. М.: Наука, 2006. 272 с.
7. *Егорова И.А., Кислицина Ю.В., Пузанов А.В.* Радионуклиды в почвах Северо-Западного Алтая // География и природные ресурсы. 2012. № 3. С. 31–35.
8. Единый государственный реестр почвенных ресурсов России. Версия 1.0. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2014. 768 с.
9. *Еловская Л.Г.* Классификация и диагностика мерзлотных почв Якутии. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1987. 172 с.
10. Инструкция по работе со сцинтилляционными радиометрами при геологических съемках и поисках / Отв. ред. А.Г. Ветров. Л.: Рудгеофизика, 1986. 44 с.
11. *Кайзер М.И., Ларина Г.В., Кузнецова О.В.* Металлы и радионуклиды в почвах и торфах Алтайской горной области. Горно-Алтайск: РИО ГАГУ, 2016. 140 с.
12. *Качинский Н.А.* Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 192 с.
13. *Коган Р.М., Назаров И.М., Фридман Ш.Д.* Основы γ -спектрометрии природных сред. М.: Атомиздат, 1969. 468 с.
14. *Крячюнас В.В., Шахова Е.В.* Основные закономерности миграции ^{232}Th и ^{226}Ra в почвах города Архангельска // Экология человека. 2013. № 8. С. 23–27.
15. *Ложников Б.Н.* Обследование урансодержащих отвалов горных пород на территории Якутии. Радиационная безопасность Республики Саха (Якутия). Якутск: ЯФ ГУ “Изд-во СО РАН”, 2004. С. 284–292.
16. Методика измерения активности радионуклидов с использованием сцинтилляционного γ -спектрометра с программным обеспечением “Прогресс”. Центр метрологии, 2003. 16 с.
17. Методика выполнения измерений эффективной удельной активности природных радионуклидов и поверхностной активности цезия-137 с применением спектрометра МКС-АТ6101Д. СПб., 2007. 13 с.
18. *Мякина Н.Б., Аринушкина Е.В.* Методическое пособие для чтения результатов химических анализов почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 63 с.
19. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009). Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. М.: Центр нормативно-технической информации “Медиа Сервис”, 2019. 118 с.
20. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ 99/2010). М.: Центр нормативно-технической информации “Медиа Сервис”, 2019. 84 с.
21. *Пятов Е.А.* Стране был нужен уран. История геологоразведочных работ на уран в СССР. М.: ВИМС, 2005. 246 с.
22. *Рачкова Н.Г., Шуктумова И.И., Таскаев А.И.* Состояние в почвах естественных радионуклидов урана, радия и тория (обзор) // Почвоведение. 2010. № 6. С. 698–705.
23. *Роде А.А.* Система методов исследования в почвоведении. Новосибирск: Наука, 1971. 92 с.
24. *Розанов Б.Г.* Морфология почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. 320 с.
25. *Семенова Г.Е., Лопухова Т.П.* Краткий анализ радиационно-лабораторного контроля за период 1970–1992 гг. и проблемы радиационной безопасности населения Якутии на настоящий период // Радиационное загрязнение территории Республики Саха (Якутия). Проблемы радиационной безопасности: Сб. докл. I респ. науч.-прак. конф. Якутск, 1993. С. 110–119.
26. *Сивинцев Ю.В.* Естественный радиационный фон // Атомная энергия. 1988. Т. 64. Вып. 1. С. 46–56.
27. *Собакин П.И., Перк А.А.* Радиоактивные элементы в почвах Якутии // Вестник Дальневосточного отделения РАН. 2013. № 5. С. 77–86.
28. *Собакин П.И., Чевычелов А.П., Герасимов Я.Р.* Миграция естественных радионуклидов в поверхностных водах горно-таежных ландшафтов Эльконского урановорудного района (Южная Якутия) // Геохимия. 2015. № 11. С. 1032–1042.
29. *Собакин П.И., Герасимов Я.Р., Перк А.А.* Радиоэкологическая обстановка в районе монацитового россыпи в Южной Якутии // Геохимия. 2019. Т. 64. № 4. С. 440–448.
30. *Титаева Н.А., Таскаев А.И.* Миграция тяжелых естественных радионуклидов в условиях гумидной зоны. Л.: Наука, 1983. 232 с.
31. *Титаева Н.А.* Геохимия природных радиоактивных рядов распада. М.: ГЕОС, 2005. 226 с.
32. Тектоника, геодинамика и металлогения территории Республики Саха (Якутия). М.: МАИК “Интерпериодика”, 2001. 571 с.

33. Фесенко С.В., Емлютина Е.С. Концентрация тория в природных средах: обзор мировых данных // Радиационная биология. Радиоэкология. 2020. Т. 60. № 6. С. 635–648.
34. Чевычелов А.А., Собакин П.И. Содержание и распределение естественных радионуклидов ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K в мерзлотных почвах Центральной Якутии // Журн. Сиб. федер. ун-та. Биология. 2020. Т. 13(1). С. 109–123.
35. Sources and effects of ionizing radiation. UN Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. UNSCEAR 1977 Report to the General Assembly with Scientific Annex “Effects of Radiation on the Environment”, United Nations. N.Y., 1977. 114 p.

Radiogeochemistry of Soils and Sands of the Monazite Placer in South Yakutia

P. I. Sobakin^{1, *}, A. P. Chevychelov¹, and A. N. Gorokhov¹

¹ Institute of Biological Problems of the Cryolithozone SB RAS, Yakutsk, 677980 Russia

*e-mail: radioecolog@yandex.ru

The results of a field radiometric survey conducted on the territory of monazite mining from the Vasilyevka placer in the southern part of Yakutia are presented. It is shown that the natural background radioactivity of the soils of the surveyed territory mainly depends on its features of the geological structure and, to some extent, on the landscape-geocryological conditions. In the studied area of the field, the value of the exposure dose of gamma radiation on the soil surface, depending on changes in their concentrations of ^{40}K , ^{238}U and ^{232}Th , varies in a wide range from 0.04 to 0.50 $\mu\text{Sv/h}$ or more. Radiogeochemical features of the soils of the studied area are well displayed on radiometric maps, presented in the form of dose rate isolines and radionuclide contents. The minimum concentrations of ^{40}K , ^{238}U and ^{232}Th were observed in peat-bog soil and verkhovoye peat bog developed in watershed areas composed of crystalline schists and gneisses, and the maximum concentrations were observed in subburs and alluvial soils formed, respectively, on the products of weathering of granitized rocks and monazite-bearing alluvial deposits of the Vasilevka River Valley. The studied soils are characterized by low average concentrations of ^{40}K and ^{238}U , corresponding to their background values in the soils of Yakutia. ^{232}Th in the studied soils is characterized by an increased average concentration compared to the geochemical background. In addition to the composition of soil-forming rocks, the content and distribution of radionuclides in soils are significantly affected by soil-forming processes, chemical properties of elements and technogenic effects. According to the effective specific activity of radionuclides, the studied soils correspond to the first, second and third classes of building materials. In some areas of technogenic landscapes, soils and enriched sands are considered low-radioactive industrial waste, which requires disposal, according to the specific activity of thorium. The identified areas of natural thorium concentration in the alluvial sediments of watercourses have strict restrictions on their use as building materials.

Keywords: Aldan upland, isotopes of potassium, uranium, thorium, Alluvial dark humus, Haplic Fluvisols, Podbur is typical, Entic Podzols

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.618:631.453:574.23

ФИТОРЕМЕДИАЦИЯ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВЫБРОСАМИ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА В ЧИЛИ: РЕЗУЛЬТАТЫ ДЕСЯТИЛЕТНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

© 2021 г. А. Неаман^а, *, К. Янъез^б

^аИнститут аграрной инженерии и почв, Факультет сельскохозяйственных и пищевых наук, Южный университет Чили, Вальдивия, Чили

^бИнститут биологии, Папский католический университет Вальпараисо, Вальпараисо, Чили

*e-mail: alexander.neaman@gmail.com

Поступила в редакцию 12.05.2021 г.

После доработки 05.07.2021 г.

Принята к публикации 06.07.2021 г.

Обобщены авторские исследования по фиторемедиации почв на техногенно загрязненной территории вблизи медеплавильного предприятия в области Вальпараисо центрального района Чили за десятилетний период. Проанализирован риск воздействия загрязненной почвы на здоровье населения. Рассмотрены фитостабилизация и фитоэкстракция как основные методы фиторемедиации почв. Установлено, что устранение лимитирующих факторов роста растений путем внесения в почву мелиорантов привело к самопроизвольному восстановлению растительности на исследованной техногенно загрязненной территории вокруг медеплавильного предприятия. Показано, что однократное внесение мелиорантов (известки или смеси известки и компоста) позволило создать самодостаточную систему, стабильную, по крайней мере, в течение 6 лет. Отмечено, что недостатком метода фитоэкстракции является длительное время, необходимое для извлечения металлов из почвы. Практическая реализация метода фитоэкстракции невозможна из-за отсутствия растений-гипераккумуляторов меди в Чили.

Ключевые слова: иммобилизация металлов *in situ*, фитостабилизация, фитоэкстракция, медь, Dystric Arenosols (Toxic)

DOI: 10.31857/S0032180X2112008X

ВВЕДЕНИЕ

Экологические проблемы, связанные с работой предприятий цветной металлургии, широко распространены в мире. Основное негативное воздействие таких предприятий заключается в их атмосферных выбросах, содержащих подкисляющие компоненты и тяжелые металлы [1, 2, 7, 8]. Хотя термин “тяжелые металлы” очень широко используется в литературе, он не рекомендован Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC) [16], поэтому далее будет использоваться термин “металлы”. В кислой среде металлы более растворимы, что обуславливает их высокую фитотоксичность в почве [18]. В результате в импактных зонах предприятий цветной металлургии образуются техногенные пустоши с крайне низким проективным покрытием растительности.

Образование одной из таких техногенных пустошей обусловлено деятельностью медеплавильного предприятия (32°45'54" S, 71°28'57" W) в области Вальпараисо центрального района Чили,

расположенного на побережье Тихого океана в 40 км к северу от г. Вальпараисо. Экосистема вблизи медеплавильного предприятия с 1964 по 1992 г. подвергалась воздействию атмосферных выбросов соединений серы (>60000 т SO₂/год) и частиц, богатых металлами. В исследованиях показано, что валовое содержание меди в верхних горизонтах почв в импактной зоне комбината достигло 2000 мг/кг, в то время как фоновое содержание меди 100–134 мг/кг [42]. Валовое содержание других элементов в импактной зоне комбината также значительно повышено (табл. 1). При этом почвы были подкисленными (pH 4.4–5.9 при фоновых значениях pH 6.8–8.3) и сильно эродированными [42].

В результате модернизации производства, начиная с 1992 г., атмосферные выбросы значительно снизились (<14650 т/год SO₂ и <48 т/год As), что соответствует требованиям современного законодательства [30]. Однако восстановление растительности затруднено из-за токсичного уровня содержания металлов в загрязненной почве [18].

Таблица 1. Концентрации As, Pb, Cu и Cd в почве и пыли в импактной, буферной и фоновой зонах на разных расстояниях от медеплавильного завода (1–2, 5–6 и 8–17 км соответственно). Показаны медианные значения, диапазоны (в скобках) и объем выборок (*n*)

Элемент	Концентрация элемента, мг/кг		
	фоновая зона	буферная зона	импактная зона
As в почве	13 (5.7–34) <i>n</i> = 16	13 (8.2–28) <i>n</i> = 44	22* (6.4–137) <i>n</i> = 34
As в пыли	47 (0.3–196) <i>n</i> = 18	43 (1.5–162) <i>n</i> = 36	76 (8.7–761) <i>n</i> = 29
Pb в почве	33 (13–75) <i>n</i> = 19	46** (14–198) <i>n</i> = 44	48** (18–362) <i>n</i> = 33
Pb в пыли	76 (25–175) <i>n</i> = 18	82 (31–260) <i>n</i> = 36	160*** (22–1884) <i>n</i> = 29
Cu в почве	105 (29–301) <i>n</i> = 19	259*** (22–1570) <i>n</i> = 44	474*** (29–4341) <i>n</i> = 34
Cu в пыли	530 (246–2296) <i>n</i> = 18	1214*** (188–3556) <i>n</i> = 36	3096*** (443–8358) <i>n</i> = 29
Cd в почве	1.9 (0.60–2.6) <i>n</i> = 19	2.1* (1.2–5.0) <i>n</i> = 44	2.2** (1.4–7.7) <i>n</i> = 34
Cd в пыли	1.2 (0.25–9.7) <i>n</i> = 18	1.2 (0.08–50) <i>n</i> = 36	3.9** (0.1–404) <i>n</i> = 28

Примечание. Статистически значимая разница между импактной/буферной зоной и фоновой зоной по критерию Манна-Уитни (* $p \leq 0.05$; ** $p \leq 0.01$; *** $p \leq 0.001$).

Кроме того, обширная эрозия почв привела к уменьшению содержания органического вещества в верхних горизонтах и снижению плодородия почв, что в сочетании с полусухим климатом определило сложные условия произрастания растений.

Фиторемедиация – один из методов ремедиации загрязненных металлами почв, который применяется *in situ* и не требует проведения земляных работ или транспортировки почвы. Затраты на фиторемедиацию на несколько порядков меньше по сравнению с другими методами (например, отвердеванием, промывкой почвы и термической обработкой) [17]. По этой причине фиторемедиация считается экономически эффективным методом ремедиации загрязненных металлами почв [3, 4].

В настоящей работе обобщены результаты авторских исследований за десятилетний период по фиторемедиации почв на техногенно загрязненной территории вблизи медеплавильного пред-

приятия в области Вальпараисо центрального района Чили. Проанализирован риск загрязнения почв для здоровья населения и рассмотрены фитостабилизация и фитоэкстракция как основные методы фиторемедиации почв [3, 4].

ЗАГРЯЗНЕННАЯ ПОЧВА И ЗДОРОВЬЕ НАСЕЛЕНИЯ

В последнее время уделяется заметное внимание вторичным источникам загрязнения, например, техногенно загрязненным территориям вокруг металлургических предприятий, способных стать источником неконтролируемого загрязнения атмосферы и гидросферы. Однако разработка программ восстановления окружающей среды во всем мире затруднена из-за экономических ограничений. Учитывая, что неопределенность должна быть максимально сокращена, программа ремедиации почв должна основываться на доказанном риске загрязненной почвы для здоровья населения.

Таблица 2. Коэффициенты корреляции Спирмена (r) между концентрацией определенного элемента в волосах/ногтях на ногах и хроническим ежедневным потреблением этого элемента. В качестве пути воздействия рассматривалось случайное проглатывание почвы или пыли

Элемент	r (волосы)	r (ногти на ногах)
As в почве	0.43	0.57
As в пыли	0.46	0.46
Pb в почве	н.з.*	0.39
Pb в пыли	0.27	0.41
Cu в почве	н.з.	0.39
Cu в пыли	н.з.	0.51
Cd в почве	н.з.	0.59
Cd в пыли	н.з.	н.з.

* н.з. — корреляция не является статистически значимой ($p > 0.05$).

Биомаркерами воздействия металлов на здоровье населения могут служить биологические образцы человека (кровь, моча, волосы и ногти). Рядом авторов обнаружена статистически значимая корреляция между концентрацией определенного металла в биологических образцах человека и его концентрацией в почве [38]. Во многих исследованиях для биомониторинга длительного воздействия металлов использовались волосы и ногти [39].

Основываясь на этих аргументах, в исследовании [10] была изучена взаимосвязь концентрации металлов в волосах/ногтях и ежедневным потреблением металлов населением техногенно загрязненной территории вблизи медеплавильного предприятия в области Вальпараисо. В исследовании приняли участие 205 человек (134 взрослых и 71 детей). Расчет хронического ежедневного потребления металлов населением проводили в соответствии с рекомендациями Агентства по охране окружающей среды США [46].

На основе пространственного распределения металлов в исследуемой зоне [42] были выбраны населенные пункты, расположенные на разном расстоянии от завода. В целом, в импактной зоне наблюдалось статистически значимое увеличение концентрации элементов в почве по сравнению с фоновой зоной (табл. 1). В некоторых случаях концентрация элементов в буферной зоне также была значительно больше, чем в фоновой зоне.

Общеизвестно, что дети могут проглатывать почву, например, облизывая грязные руки. Около 10% детей проглатывают примерно 200 мг почвы в день, в то время как только очень немногие дети

съедают значительное количество почвы [13]. Однако в исследовании авторов [10] были использованы рекомендации Агентства по охране окружающей среды США [47], согласно которым количество проглоченной почвы — 50 мг/день для детей и 20 мг/день для взрослых. Также был учтен показатель проглатываемой пыли (60 мг/день для детей и 30 мг/день для взрослых) [47].

Была обнаружена статистически значимая связь между концентрацией элементов в волосах/ногтях на ногах и предполагаемым хроническим ежедневным потреблением элементов (табл. 2). Согласно нашим результатам, ногти на ногах предпочтительнее волос в качестве биомаркеров воздействия элементов. В свою очередь, содержание мышьяка в волосах/ногтях показало лучшую корреляцию по сравнению с другими элементами. В исследовании [39] также заключили, что для диагностики мышьяка наиболее подходящим биомаркером являются волосы, а для диагностики меди, кадмия и свинца они подходят меньше. Несмотря на то, что корреляции были слабыми, они подтверждают, что загрязненная почва и пыль могут негативно воздействовать на здоровье населения на исследованной территории.

Таким образом, необходимы широкомасштабные программы восстановления растительного покрова на техногенно загрязненных и деградированных почвах исследуемых территорий. Кроме того, восстановление растительности уменьшает эрозию почвы [11], улучшает качество воздуха [43], уменьшает миграцию металлов [44], уменьшает воздействие пыли, богатой металлами, на здоровье населения [12], а также улучшает эстетическую ценность территорий, лишенных растительного покрова до фиторемедиации [23].

ФИТОСТАБИЛИЗАЦИЯ

Фитостабилизация предполагает использование растений, устойчивых к высоким концентрациям металлов и способных к их накоплению в подземных органах [3, 4]. Растения способствуют иммобилизации металлов *in situ* путем их абсорбции корневыми системами и выделения органических веществ, хелатирующих ионы металлов в ризосфере [28].

При фитостабилизации в почву можно добавлять различные органические и/или неорганические материалы, которые далее будем называть “мелиорантами”. Использование мелиорантов (и протекающие при этом реакции адсорбции и/или осаждения) уменьшает содержание биодоступных металлов в почве. Таким образом, металлы не удаляются из почвы, а переходят в менее растворимую форму. Снижение растворимости, в свою очередь, уменьшает доступность металлов для растений и почвенных организмов.

Кроме того, мелиоранты улучшают другие почвенные условия, лимитирующие рост растений, такие как дефицит элементов питания, недостаточная активность микробного сообщества, неблагоприятные физические характеристики и др. [40, 41].

МИНИМАЛЬНОЕ ВМЕШАТЕЛЬСТВО

После внесения мелиорантов в почву используют два подхода восстановления растительного покрова на деградированных почвах. Первый – активная рекультивация с посевом и/или посадкой растений [40, 41]. Второй предполагает самопроизвольное развитие растений из естественного банка семян почвы, и/или семян, распространяющихся воздушным путем, и/или при регенерации оставшихся в почве растений. Такое развитие растений, происходящее после внесения мелиорантов в почву, можно назвать спонтанной реколонизацией растительности или триггерным естественным восстановлением.

По результатам полевых исследований [15], растительный покров и наземная биомасса были одинаковыми при активной рекультивации и самопроизвольном восстановлении растительности. При этом важно отметить, что опытные участки в начале исследования были вспаханы. То есть, растительный покров отсутствовал как на участках, предназначенных для активной рекультивации, так и на участках для самопроизвольного восстановления растительности. Растительный покров и наземная биомасса были определены в конце вегетационного периода (спустя 9 месяцев после начала эксперимента). На исследуемых участках, предназначенных для самопроизвольного восстановления растительности, преобладали два вида растений: калифорнийский мак (*Eschscholzia californica* Cham., Papaveraceae), многолетнее растение в фазе цветения, и райграс пастбищный (*Lolium perenne* L., Poaceae), многолетнее растение в фазе колошения.

Таким образом, активное культивирование растений не является необходимым для исследованной территории. Другое полевое исследование, проведенное на той же территории [45], подтвердило, что устранение почвенных лимитирующих факторов для роста растений путем внесения мелиорантов в почву привело к самопроизвольному восстановлению растительного покрова. Такой подход минимального вмешательства является предпочтительным, потому что он способствует естественной сукцессии растительности [25] и уменьшает затраты, присущие методом активного культивирования растений, что немало важно в случае применения фиторемедиации на обширной территории.

ИЗВЕСТЬ И КОМПОСТ – ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕЛИОРАНТЫ

В данном разделе обобщены результаты полевых экспериментов по использованию извести (6.7 т/га) и компоста (133 т/га) для спонтанной реколонизации почв растениями на изученной техногенно загрязненной территории вблизи металлургического предприятия [15, 45]. Мелиоранты были заделаны в верхний слой почвы (0–5 см). Валовое содержание меди в данном слое почвы составило 109–920 мг/кг [15] и 133–428 мг/кг [45]. Почва содержала 82% песка, 10% пыли и 8% глины. Данная почва классифицирована как Dystric Agenesols (Toxic) [22].

В работе [45] применение извести и/или компоста уменьшало активность ионов Cu^{2+} в почвенном растворе и концентрацию обменной меди в почве в результате эффективной иммобилизации меди в верхнем почвенном слое (табл. 3). Кроме того, добавление компоста к деградировавшей почве значительно увеличивало содержание органического вещества, влагоудерживающую способность почвы и концентрацию питательных веществ, доступных для растений.

Несмотря на благоприятное влияние извести на свойства почв, ее применение не повлияло на рост растений по сравнению с контролем (табл. 4). Напротив, применение компоста либо смеси извести и компоста (далее известь + компост) значительно увеличило проективное покрытие и наземную биомассу растений. Ответные реакции растений положительно коррелировали с содержанием питательных веществ и влагоудерживающей способностью почвы [15, 45]. При этом другие химические характеристики почвы (валовое содержание меди, цинка, свинца и мышьяка, содержание органического вещества, pCu^{2+} , содержание обменной меди и pH) не влияли на рост растений. Эти данные согласуются с исследованием [18], в котором показано, что низкая доступность азота в почве была основным фактором, лимитирующим рост растений, тогда как pH почвы и высокое содержание меди – вторым и третьим факторами соответственно.

МОНИТОРИНГ УСТОЙЧИВОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ФИТОСТАБИЛИЗАЦИИ

Даже если доказана эффективность того или иного мелиоранта для уменьшения доступности металлов в почвах, неясно, может ли это состояние быть устойчивым, особенно в тех случаях, когда происходит изменение свойств почвы (например, изменение pH, содержания органического вещества и др.). В зависимости от задействованных механизмов изменения свойств почвы, мелиоранты могут оказывать различное влияние на устойчивость результатов фитостабилизации [33]. По этим

Таблица 3. Влияние мелиорантов на химические характеристики верхнего слоя почвы (0–5 см, $n = 3$) на экспериментальных участках (при валовом содержании меди в данном слое почвы 133–428 мг/кг)

Показатель	Вариант			
	контроль	известь	компост	известь + компост
pH	4.5 ± 0.1 a	8.1 ± 0.0 b	7.3 ± 0.1 b	8.0 ± 0.1 b
pCu ²⁺	4.4 ± 0.2 a	9.1 ± 0.7 b	9.4 ± 0.8 b	9.8 ± 0.7 b
Обменная Cu, мг/кг	33 ± 16 a	0.3 ± 0.2 b	1.4 ± 0.6 b	1.5 ± 0.5 b
Орг. вещество, %	1.0 ± 0.3 a	0.8 ± 0.3 a	2.8 ± 1.0 b	3.0 ± 0.5 b
Доступный N, мг/кг	15 ± 1.0 a	13 ± 2.4 a	42 ± 12 b	42 ± 5.4 b
Доступный P, мг/кг	30 ± 3.6 a	29 ± 6.6 a	114 ± 33 b	117 ± 17 b
Доступный K, мг/кг	0.4 ± 0.0 a	0.3 ± 0.0 a	1.9 ± 0.2 b	1.6 ± 0.2 b
ППВ, % массовый	33 ± 0.6 a	33 ± 0.6 a	39 ± 2.4 b	39 ± 0.6 b

Примечание. ППВ – предельная полевая влагоемкость. Здесь и далее приведены средние значения и стандартные отклонения. Различные буквы в одной строке указывают на значимые различия между вариантами ($p < 0.05$). Концентрацию обменной меди определяли с использованием раствора 0.1 М KNO₃ в качестве экстрагента. Активность Cu²⁺ в этом экстракте определяли с помощью ионоселективного электрода [35]. $pCu^{2+} = -\lg[Cu^{2+}]$, где $[Cu^{2+}]$ – активность ионов Cu²⁺ в почвенном растворе; более высокое значение pCu²⁺ означает более низкую активность ионов Cu²⁺.

Таблица 4. Влияние мелиорантов на проективное покрытие растительного покрова ($n = 3$), сухую биомассу надземных органов растений ($n = 3$) и репродукцию навозного червя *Eisenia fetida* ($n = 12$) в первый год проведения эксперимента (2009)

Вариант	Покрытие, %	Биомасса, кг/га	Кокконы	Ювенильные особи
Контроль	36 ± 22 a	337 ± 247 a	3.1 ± 3.6 a	5.0 ± 5.3 a
Известь	56 ± 16 a	582 ± 28 a	3.0 ± 2.8 a	5.1 ± 3.8 a
Компост	95 ± 8.1 b	2516 ± 377 b	11 ± 6.7 b	17 ± 13 b
Известь + компост	99 ± 2.3 b	2630 ± 767 b	4.8 ± 4.5 a	15 ± 11 b

Примечание. Различные буквы в колонке означают значимые различия между вариантами ($p < 0.05$).

причинам многие результаты исследований по иммобилизации металлов в почвах свидетельствуют о важности долгосрочных полевых экспериментов для оценки эффективности используемых мелиорантов.

В полевом исследовании, проведенном авторами в 2015 г. [33], сделана оценка устойчивости результатов, полученных в 2009 г. [15], после внесения мелиорантов в почву. В условиях полусасушливого климата центрального района Чили значение pH почвы оставалось нейтральным (pH 7.1–7.4) через 6 лет после однократного применения мелиорантов. Напротив, содержание органического вещества в почве уменьшилось с 5.2 до 2.4% через 6 лет после внесения компоста, однако оно все же было больше, чем в контроле (1.4%).

В 2009 г. внесение смеси известь+компост являлось оптимальным вариантом обработки для роста растений (табл. 5). Несмотря на значительное уменьшение содержания органического вещества в 2015 г. по сравнению с 2009 г., растительный покров оставался наилучшим в этом варианте и в 2015 г. Это говорит о том, что добавление

органического вещества было важным в начале процесса восстановления растительного покрова и позволило создать самодостаточную систему, стабильную, по крайней мере, в течение 6 лет. Таким образом, нет необходимости дополнительно внесения мелиорантов.

В то же время различие в биомассе надземных органов между 2009 и 2015 гг. объясняемо годовой вариабельностью дождей [33]. В другом исследовании межгодовые колебания биомассы на техногенно-загрязненной территории являлись результатом различий в количестве осадков в условиях полусасушливого климата в Испании [34]. Аналогичным образом, количество осадков определяет реакцию экосистем в условиях полусасушливого климата [14, 32].

Долгосрочные результаты показывают, что однократное внесение мелиорантов (извести или извести + компоста) является достаточным для устойчивого восстановления растительного покрова на изученной техногенно загрязненной территории. В условиях полусасушливого климата центрального района Чили нет необходимости повторного внесения мелиорантов. Одна-

Таблица 5. Влияние мелиорантов и продолжительности эксперимента на проективное покрытие растительного покрова ($n = 12$) и сухую биомассу надземных органов растений ($n = 36$ в 2009 г. и $n = 6$ в 2015 г.)

Вариант	Проективное покрытие, %		Сухая биомасса, кг/га	
	2009	2015	2009	2015
Контроль	53 ± 22 а А	51 ± 19 а А	683 ± 702 а А	170 ± 242 а А
Известь	58 ± 22 а А	61 ± 18 а В	891 ± 754 а А	342 ± 242 а А
Известь + компост	82 ± 14 а В	82 ± 13 а С	4457 ± 4338 а В	625 ± 368 а А

Примечание. Различные строчные буквы в строке означают значимые различия между годами для определенного варианта ($p < 0.05$), в то время как различные заглавные буквы в колонке означают значимые различия между вариантами для определенного года ($p < 0.05$). Детальное описание методологии эксперимента приведено в работах [15, 33].

ко исследования на Кольском полуострове показывают, что однократного внесения извести недостаточно для устойчивого восстановления растительного покрова на техногенно загрязненных территориях вблизи медно-никелевых металлургических комбинатов [5, 6]. Таким образом, устойчивость эффекта однократного внесения извести зависит от климатических условий. При промывном водном режиме могут быть необходимы периодические внесения извести для поддержания эффекта фитостабилизации.

КОМПОСТНЫЙ ЧЕРВЬ – БИОИНДИКАТОР ИММОБИЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

Иммобилизация металлов – необходимое условие эффективности технологии фитостабилизации. В свою очередь, основной критерий успешности иммобилизации металлов *in situ* – уменьшение их токсического действия на живые организмы [26, 27]. Хотя восстановление функционирования почвенных организмов – одно из преимуществ иммобилизации металлов *in situ* [29], в предыдущих исследованиях почвенным организмам уделялось лишь незначительное внимание.

В одном из полевых исследований [31] был использован компостный червь *Eisenia fetida* [21] в качестве биоиндикатора эффективности внесения извести и компоста для иммобилизации металлов в исследованных почвах. Применение извести не повлияло на размножение дождевого червя по сравнению с контролем, тогда как применение компоста увеличило содержание коконов и ювенильных особей в почве. Таким образом, обработка почвы компостом увеличила размножение дождевого червя, то есть была эффективной для улучшения качества загрязненной почвы.

ФИТОЭКСТРАКЦИЯ МЕДИ ИЗ ПОЧВЫ

Фитоэкстракция – метод ремедиации почвы, в котором для извлечения металлов из загрязненных почв используются растения [3, 4]. Для этого необходимы растения, устойчивые к высоким

концентрациям металлов и способные к повышенной их аккумуляции в надземных органах. Однако важно отметить, что практическая реализация метода фитоэкстракции лимитирована проблемами, связанными с размещением, хранением и переработкой загрязненной биомассы. Данная проблема до сих пор остается нерешенной [3, 4].

В работе [19] проведен поиск таких растений-гипераккумуляторов из местных видов в импактной зоне медеплавильного предприятия в области Вальпараисо. В случае меди растения с концентрацией меди >1000 мг/кг в сухой биомассе надземных органов – гипераккумуляторы [9]. Однако растения-гипераккумуляторы, список которых представлен в работе [36], не были обнаружены на исследуемой территории в Чили. Видом с наибольшим накоплением меди (614 мг/кг) оказался ослинник (*Oenothera picensis* Phil. ssp. *picensis*, Onagraceae), который был выбран в качестве потенциального вида для фиторемедиации в Чили, поскольку является легко размножающимся многолетним травянистым растением с высокой продуктивностью.

Успех процесса фитоэкстракции основан на способности отдельных видов растений извлекать интересующий металл из почвы и перемещать его в надземную биомассу. Биодоступность металлов в почве также является важным фактором, так как зачастую в почве концентрация биодоступной фракции является низкой, несмотря на высокие валовые содержания металлов. В таких условиях растения не способны к поглощению больших количеств металла, несмотря на способность к его повышенной аккумуляции. В подобных случаях, для увеличения биодоступности металлов в почве могут быть использованы биоразлагаемые хелаты. В исследовании [20] продемонстрировано, что использование биоразлагаемых хелатов – эффективный и экологически безопасный способ улучшения экстракции меди из почв с помощью *Oenothera picensis*. При обработке хелатами скорость экстракция меди из почвы этим видов достигала в среднем 212 г/(га год).

Длительное время, необходимое для фитоэкстракции металлов из почвы, является недостатком

данного метода, что может быть оценено с помощью простого расчета. Предположим следующие реалистические значения: плотность почвы — 1200 кг/м³, валовое содержание меди в почве — 1000 мг/кг, глубина накопления металла — 5 см [45]. В этом случае содержание меди в почве будет 600000 г/га. Если гипотетически предположить даже очень высокую скорость экстракции меди из почвы растениями — 1000 г/(га год) [24] — то потребуется 300 лет, чтобы сократить валовое содержание меди в почве наполовину. Хотя применение биоразлагаемых хелатов может улучшить экстракцию металла из почвы, необходимое время все же достаточно велико, что делает практическую реализацию метода фитоэкстракции невозможной из-за отсутствия растений-гипераккумуляторов меди в Чили. Таким образом, применение метода фитоэкстракции лимитировано длительным периодом, необходимым для извлечения металлов из почвы даже при использовании растений-гипераккумуляторов [37, 48].

ВЫВОДЫ

1. Устранение почвенных лимитирующих факторов для роста растений путем внесения мелиорантов в почву привело к самопроизвольному восстановлению растительности на исследованной техногенно загрязненной территории вокруг медеплавильного предприятия в области Вальпараисо центрального района Чили. Такой подход минимального вмешательства уменьшает затраты, присущие методам активного культивирования растений, что немаловажно в случае применения фиторемедиации на обширной территории.

2. Однократное внесение мелиорантов (известии или смеси известии и компоста) позволило создать самодостаточную систему, стабильную, по крайней мере, в течение шести лет. В условиях полусухого климата центрального района Чили нет необходимости повторного внесения мелиорантов.

3. Обработка почвы компостом способствовала размножению компостного червя *Eisenia fetida*. Таким образом, восстановление функционирования почвенных организмов — одно из преимуществ иммобилизации металлов *in situ* с помощью исследованных мелиорантов.

4. Недостатком метода фитоэкстракции является длительное время, необходимое для фитоэкстракции металлов из почвы. Практическая реализация метода фитоэкстракции невозможна из-за отсутствия растений-гипераккумуляторов меди в Чили.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность М.В. Слуквской, Г.Н. Копчик и двум анонимным рецензентам за

ценные замечания. Также авторы благодарят А.Л. Саврову за правку русского текста.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробейчик Е.Л., Кайгородова С.Ю. Многолетняя динамика содержания тяжелых металлов в верхних горизонтах почв в районе воздействия медеплавильного завода в период сокращения объемов его выбросов // Почвоведение. 2017. № 8. С. 1009–1024. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17080135>
2. Кашулина Г.М. Экстремальное загрязнение почв выбросами медно-никелевого предприятия на Кольском полуострове // Почвоведение. 2017. № 7. С. 860–873. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17070036>
3. Копчик Г.Н. Проблемы и перспективы фиторемедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение. 2014. № 9. С. 1113–1130. <https://doi.org/10.7868/S0032180X14070077>
4. Копчик Г.Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение. 2014. № 7. С. 851–868. <https://doi.org/10.1134/S1064229314090075>
5. Копчик Г.Н., Копчик С.В., Смирнова И.Е. Эффективность ремедиации техногенных пустошей вблизи комбината “Печенганикель” в Кольской субарктике // Почвоведение. 2013. № 10. С. 1263–1273. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13100055>
6. Копчик Г.Н., Копчик С.В., Смирнова И.Е. Альтернативные технологии ремедиации техногенных пустошей в Кольской Субарктике // Почвоведение. 2016. № 11. С. 1375–1391. <https://doi.org/10.7868/S0032180X16090082>
7. Лягузова И.В. Динамические тренды содержания тяжелых металлов в растениях и почвах при разном режиме аэротехногенной нагрузки // Экология. 2017. № 4. С. 250–260.
8. Яковлев А.С., Плеханова И.О., Кудряшов С.В., Аймалетдинов Р.А. Оценка и нормирование экологического состояния почв в зоне деятельности предприятий металлургической компании “Норильский никель” // Почвоведение. 2008. № 6. С. 737–750.
9. Baker A., Brooks R. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. a review of their distribution, ecology and phytochemistry // Biorecovery. 1989. V. 1. P. 81–126.
10. Berasaluce M., Mondaca P., Schuhmacher M., Bravo M., Sauvé S., Navarro-Villarroel C., Dovletyarova E.A., Neaman A. Soil and indoor dust as environmental media of human exposure to As, Cd, Cu, and Pb near a copper smelter in central Chile // J. Trace Elements in Medicine and Biology. 2019. V. 54. P. 156–162.

11. *Bienes R., Marques M.J., Sastre B., García-Díaz A., Ruiz-Colmenero M.* Eleven years after shrub revegetation in semiarid eroded soils. Influence in soil properties // *Geoderma*. 2016. V. 273. P. 106–114.
12. *Bierkens J., Van Holderbeke M., Cornelis C., Torfs R.* Exposure Through Soil and Dust Ingestion // *Dealing with Contaminated Sites*. Dordrecht: Springer, 2011. P. 261–286.
https://doi.org/10.1007/978-90-481-9757-6_6
13. *Calabrese E.J., Barnes R., Stanek E.J., Pastides H., Gilbert C.E., Veneman P., Wang X., Lasztyy A., KostECKI P.T.* How much soil do young children ingest: An epidemiologic study // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 1989. V. 10. P. 123–137.
14. *Chang J., Ciais P., Viovy N., Soussana J.-F., Klumpp K., Sultan B.* Future productivity and phenology changes in European grasslands for different warming levels: implications for grassland management and carbon balance // *Carbon Balance and Management*. 2017. V. 12. P. 11.
15. *Córdova S., Neaman A., González I., Ginocchio R., Fine P.* The effect of lime and compost amendments on the potential for the revegetation of metal-polluted, acidic soils // *Geoderma*. 2011. V. 166. P. 135–144.
16. *Duffus J.H.* “Heavy metals” a meaningless term? (IUPAC Technical Report) // *Pure and Appl. Chem*. 2002. V. 74. P. 793–807.
17. *Emenike C.U., Jayanthi B., Agamuthu P., Fauziah S.H.* Biotransformation and removal of heavy metals: a review of phytoremediation and microbial remediation assessment on contaminated soil // *Environ. Rev*. 2018. V. 26. P. 156–168.
18. *Ginocchio R.* Effects of a copper smelter on a grassland community in the Puchuncaví Valley, Chile // *Chemosphere*. 2000. V. 41. P. 15–23.
19. *González I., Muena V., Cisternas M., Neaman A.* Copper accumulation in a plant community affected by mining contamination in Puchuncavi valley, central Chile // *Revista Chilena de Historia Natural*. 2008. V. 81. P. 279–291.
20. *González I., Neaman A., Cortés A., Rubio P.* Effect of compost and biodegradable chelate addition on phytoextraction of copper by *Oenothera picensis* grown in Cu-contaminated acid soils // *Chemosphere*. 2014. V. 95. P. 111–115.
21. ISO 11268-2. Soil quality – Effects of pollutants on earthworms – Part 2: Determination of effects on reproduction of *Eisenia fetida*/*Eisenia andrei* Genève, Switzerland: International Organization for Standardization, 2012. P. 21.
22. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106 Rome: Food and Agricultural Organization, 2015. 192 p.
23. *Ivanova L., Slukovskaya M., Kremenetskaya I., Alekseeva S., Neaman A.* Ornamental plant cultivation using vermiculite-lizardite mining waste in the industrial zone of the Subarctic // *Green Technologies and Infrastructure to Enhance Urban Ecosystem Services*. SSC 2018. Springer, 2020. P. 199–204.
24. *Jiang L.Y., Yang X.E., He Z.L.* Growth response and phytoextraction of copper at different levels in soils by *Elsholtzia splendens* // *Chemosphere*. 2004. V. 55. P. 1179–1187.
25. *Kozlov M.V., Zvereva E.L.* Industrial barrens: extreme habitats created by non-ferrous metallurgy // *Life in Extreme Environments*. Dordrecht: Springer, 2007. P. 69–97.
26. *Lwin C.S., Seo B.H., Kim H.U., Owens G., Kim K.R.* Application of soil amendments to contaminated soils for heavy metal immobilization and improved soil quality—a critical review // *Soil Science and Plant Nutrition*. 2018. V. 64. P. 156–167.
27. *Mahar A., Wang P., Ali A., Awasthi M.K., Lahori A.H., Wang Q., Li R.H., Zhang Z.Q.* Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2016. V. 126. P. 111–121.
28. *Meier S., Alvear M., Borie F., Aguilera P., Ginocchio R., Cornejo P.* Influence of copper on root exudate patterns in some metallophytes and agricultural plants // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2012. V. 75. P. 8–15.
29. *Mench M., Vangronsveld J., Beckx C., Ruttens A.* Progress in assisted natural remediation of an arsenic contaminated agricultural soil // *Environ. Poll*. 2006. V. 144. P. 51–61.
30. Ministerio del Medio Ambiente. Establece norma de emisión para fundiciones de cobre y fuentes emisoras de arsénico. Decreto 28. Santiago, <https://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=1057059>: Biblioteca del Congreso Nacional de Chile, 2013. P. 11.
31. *Neaman A., Huerta S., Sauvé S.* Effects of lime and compost on earthworm (*Eisenia fetida*) reproduction in copper and arsenic contaminated soils from the Puchuncaví Valley, Chile // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2012. V. 80. P. 386–392.
32. *Padilla F.M., Miranda J.d.D., Armas C., Pugnaire F.I.* Effects of changes in rainfall amount and pattern on root dynamics in an arid shrubland // *J. Arid Environ*. 2015. V. 114. P. 49–53.
33. *Pardo J., Mondaca P., Celis-Diez J.L., Ginocchio R., Navarro-Villaruel C., Neaman A.* Assessment of revegetation of an acidic metal(loid)-polluted soils six years after the incorporation of lime with and without compost // *Geoderma*. 2018. V. 331. P. 81–86.
34. *Pérez de Mora A., Madejón P., Burgos P., Cabrera F., Lepp N.W., Madejón E.* Phytostabilization of semiarid soils residually contaminated with trace elements using by-products: Sustainability and risks // *Environ. Poll*. 2011. V. 159. P. 3018–3027.
35. *Rachou J., Gagnon C., Sauvé S.* Use of an ion-selective electrode for free copper measurements in low salinity and low ionic strength matrices // *Environ. Chem*. 2007. V. 4. P. 90–97.
36. *Reeves R.D., Baker A.J.M., Jaffre T., Erskine P.D., Echevarria G., van der Ent A.* A global database for plants that hyperaccumulate metal and metalloid trace elements // *New Phytologist*. 2018. V. 218. P. 407–411.
37. *Robinson B.H., Anderson C.W.N., Dickinson N.M.* Phytoextraction: Where’s the action? // *J. Geochemical Exploration*. 2015. V. 151. P. 34–40.

38. *Semenova I.N., Rafikova Y.S., Khasanova R.F., Suyundukov Y.T.* Analysis of metal content in soils near abandoned mines of Bashkir Trans-Urals and in the hair of children living in this territory // *J. Trace Elements in Medicine and Biology*. 2018. V. 50. P. 664–670.
39. *Skröder H., Kippler M., Nermell B., Tofail F., Levi M., Rahman S.M., Raqib R., Vahter M.* Major Limitations in Using Element Concentrations in Hair as Biomarkers of Exposure to Toxic and Essential Trace Elements in Children // *Environ. Health Perspect.* 2017. V. 125. P. 067021.
40. *Slukovskaya M., Kremenetskaya I., Drogobuzhskaya S., Ivanova L., Mosendz I., Novikov A.* Serpentine mining wastes-materials for soil rehabilitation in Cu-Ni polluted wastelands // *Soil Science*. 2018. V. 183. P. 141–149.
41. *Slukovskaya M.V., Vasenev V.I., Ivashchenko K.V., Mor-ev D.V., Drogobuzhskaya S.V., Ivanova L.A., Kremenetskaya I.P.* Technosols on mining wastes in the subarctic: Efficiency of remediation under Cu–Ni atmospheric pollution // *Int. Soil Water Conserv. Res.* 2019. V. 7. P. 297–307.
42. *Tapia-Gatica J., González-Miranda I., Salgado E., Bravo M.A., Tessini C., Dovletyarova E.A., Paltseva A.A., Neaman A.* Advanced determination of the spatial gradient of human health risk and ecological risk from exposure to As, Cu, Pb, and Zn in soils near the Ventanas Industrial Complex (Puchuncaví, Chile) // *Environ. Poll.* 2020. V. 258. P. 113488.
43. *Terzaghi E., Morselli M., Semplice M., Cerabolini B.E.L., Jones K.C., Freppaz M., Di Guardo A.* SoilPlusVeg: An integrated air-plant-litter-soil model to predict organic chemical fate and recycling in forests // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 595. P. 169–177.
44. *Tordoff G.M., Baker A.J.M., Willis A.J.* Current approaches to the revegetation and reclamation of metal-liferous mine wastes // *Chemosphere*. 2000. V. 41. P. 219–228.
45. *Ulriksen C., Ginocchio R., Mench M., Neaman A.* Lime and compost promote plant re-colonization of metal-polluted, acidic soils // *Int. J. Phytoremediation*. 2012. V. 14. P. 820–833.
46. *US EPA.* Risk Assessment Guidance for Superfund. V. I: Human Health Evaluation Manual (Part A). Ch. 8: Risk Characterization Office of Emergency and Remedial Response, U.S. Environmental Protection Agency, 1989. P. 31.
47. *US EPA.* Exposure Factors Handbook. 2011 edition; Washington, DC, 2011.
48. *Van Nevel L., Mertens J., Oorts K., Verheyen K.* Phytoextraction of metals from soils: How far from practice? // *Environ. Poll.* 2007. V. 150. P. 34–40.

Phytoremediation of Copper Smelter Polluted Soils in Chile: Results of a Decade of Research

A. Neaman^{1, *} and C. Yáñez²

¹ *Instituto de Ingeniería Agraria y Suelos, Facultad de Ciencias Agrarias y Alimentarias, Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile*

² *Instituto de Biología, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, Chile*

*e-mail: alexander.neaman@gmail.com

This article summarizes the authors' ten years of research on soil phytoremediation in the industrially polluted area near a copper smelter in the Valparaíso Region, in central Chile. The risk posed by polluted soils to public health was analyzed. Phytostabilization and phytoextraction were examined as the main methods of soil phytoremediation. By adding amendments into the soil, factors limiting plant growth were significantly reduced, leading to spontaneous restoration of vegetation on the polluted area surrounding the copper smelter. Specifically, a single application of amendments (lime or/and compost) allowed to achieve a self-sufficient ecosystem that was stable during the study period of 6 years. However, metal phytoextraction is a long-term process. Practical field implementation of the phytoextraction method in Chile is impossible due to the lack of copper hyperaccumulator plants.

Keywords: *in situ* metal immobilization, phytostabilization, phytoextraction, copper, Dystric Arenosols (Toxic)