

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 6, 2021

ГЕНЕЗИС И ГЕОГРАФИЯ ПОЧВ

Дистанционная диагностика содержания карбонатов в орошаемых почвах сухостепной зоны Волгоградской области

Н. Б. Хитров, И. Н. Горохова, Е. И. Панкова

657

ХИМИЯ ПОЧВ

Мобилизация почвенного органического вещества ультрапресными водами: его моделирование и оценка влияния на подвижность тяжелых металлов

*Н. Ю. Гречищева, Н. В. Ярославцева, А. Д. Котельникова, О. С. Остах,
В. А. Холодов, В. Л. Заворотный, В. И. Балаба*

675

Изотопный состав углерода и химическая структура органического вещества типичного чернозема в условиях контрастного землепользования

*З. С. Артемьева, Н. Н. Данченко, Э. П. Зазовская, Ю. Г. Колягин,
Н. П. Кириллова, Б. М. Когут*

686

Полициклические ароматические углеводороды в почвах отвалов антрацитовых месторождений Сибири

Д. А. Соколов, С. В. Морозов, Е. В. Абакумов, В. А. Андроханов

701

ФИЗИКА ПОЧВ

Функциональное представление водоудерживающей способности и относительной гидравлической проводимости почвы с учетом гистерезиса

В. В. Терлеев, Р. С. Гиневский, В. А. Лазарев, А. Г. Топаж, Е. А. Дунаева

715

БИОЛОГИЯ ПОЧВ

Качественные и количественные характеристики почвенного микробиома в зоне воздействия выбросов Кандалакшского алюминиевого завода

М. В. Корнейкова, Д. А. Никитин

725

Изотопный состав азота микробной биомассы почв альпийских и тундровых экосистем

М. И. Макаров, М. С. Кадулин, Т. И. Малышева

735

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

Агрогенные и постагрогенные изменения запасов углерода и физических свойств подбелов темногумусовых

М. Л. Бурдуковский, В. И. Голов, П. А. Перепелкина, И. В. Киселева, Я. О. Тимофеева

747

Фитотоксичность тяжелых металлов в дерново-подзолистых почвах разной степени окультуренности

*В. А. Терехова, Е. В. Прудникова, А. П. Кирюшина, М. М. Карпухин,
И. О. Плеханова, О. С. Якименко*

757

Contents

No. 6, 2021

Genesis and Geography of Soils

Diagnostics of Distribution Patterns of Carbonates in Irrigated Soils of the Dry Steppe Zone (Volgograd Oblast) on Satellite Images

N. B. Khitrov, I. N. Gorokhova, and E. I. Pankova

657

Soil Chemistry

Mobilization of Soil Organic Matter by Freshwater: Modeling and Assessment of the Impact on the Mobility of Heavy Metals

N. Yu. Grechishcheva, N. V. Yaroslavtsev, A. D. Kotelnikova, O. S. Ostakh, V. A. Kholodov, V. L. Zavorotny, and V. I. Balaba

675

Natural ¹³C Abundance and Chemical Structure of Organic Matter of Haplic Chernozem under the Contrast Land Use

Z. S. Artemyeva, N. N. Danchenko, E. P. Zazovskaya, Yu. G. Kolyagin, N. P. Kirillova, and B. M. Kogut

686

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Dumps of Anthracite Mines in Siberia: Distribution and Dynamics

D. A. Sokolov, S. V. Morozov, E. V. Abakumov, and V. A. Androkhonov

701

Soil Physics

Functional Description of Water-Retention Capacity and Relative Hydraulic Conductivity of the Soil Taking into Account Hysteresis

V. V. Terleev, R. S. Ginevsky, V. A. Lazarev, A. G. Topaj, and E. A. Dunaieva

715

Soil Biology

Qualitative and Quantitative Characteristics of the Soil Microbiome in the Impact Zone of the Kandalaksha Aluminum Smelter

M. V. Korneykova and D. A. Nikitin

725

¹⁵N Natural Abundance of Soil Microbial Biomass in Alpine and Tundra Ecosystems

M. I. Makarov, M. S. Kadulin, and T. I. Malysheva

735

Degradation, Rehabilitation, and Conservation of Soils

Agrogenic and Postagrogenic Changes in Physical Properties and Carbon Stocks in Dark-Humus Podbels

M. L. Burdukovskii, V. I. Golov, P. A. Perepelkina, I. V. Kiseleva, and Ya. O. Timofeeva

747

Phytotoxicity of Heavy Metals in Contaminated Spodosols of Different Fertility Levels

V. A. Terekhova, E. V. Prudnikova, A. P. Kiryushina, M. M. Karpukhin, I. O. Plekhanova, and O. S. Yakimenko

757

ГЕНЕЗИС
И ГЕОГРАФИЯ ПОЧВ

УДК 631.48

ДИСТАНЦИОННАЯ ДИАГНОСТИКА СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНАТОВ
В ОРОШАЕМЫХ ПОЧВАХ СУХОСТЕПНОЙ ЗОНЫ
ВОЛГОГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ¹

© 2021 г. Н. Б. Хитров^а, *, И. Н. Горохова^а, Е. И. Панкова^а

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

*e-mail: khitrovnb@gmail.com

Поступила в редакцию 23.07.2020 г.

После доработки 13.10.2020 г.

Принята к публикации 27.10.2020 г.

Представлено пространственное распределение карбонатов кальция (CaCO_3) в поверхностном слое и их профильное распределение в орошаемых почвах двух ключевых участков Светлоярской оросительной системы Волгоградской области. Ключевые участки находятся в разных природных районах сухостепной зоны: на возвышенности Ергени и Прикаспийской низменности. Поля на обоих участках имеют пятнистый рисунок на космических снимках как открытой поверхности почвы, так и растительного покрова. Одной из главных причин пятнистого изображения является разное содержание карбонатов в поверхностном слое почвы. Установлено два механизма появления карбонатов возле поверхности орошаемых почв. Первый – срезка почв выпуклых участков микро- и мезорельефа при планировке полей во время строительства оросительной системы с обнажением карбонатных горизонтов средней части почвенного профиля и перемещением срезанного материала, включающего карбонаты, на соседние ареалы. Второй – восходящее подтягивание почвенных растворов в поверхностный слой с осаждением карбонатов при длительном периоде орошения в сухом жарком климате. Совместное использование данных дистанционного зондирования и наземного полевого обследования почв вдоль трансект, пересекающих ареалы с разной пятнистостью и спектральной яркостью на снимках, позволяет выявлять почвы с разным содержанием карбонатов в пахотном горизонте почв.

Ключевые слова: пятнистость орошаемых полей, космические снимки, содержание карбонатов кальция

DOI: 10.31857/S0032180X21060071

ВВЕДЕНИЕ

Одной из особенностей почвообразования в аридных и семиаридных условиях является аккумуляция карбонатов кальция (CaCO_3). В руководствах по описанию почв ФАО (1979–2015 гг.) выделяется группа слабокарбонатных почв, содержащих от следовых количеств до 2% карбонатов; карбонатные – при аккумуляции CaCO_3 до 15%, далее выделяются почвы средне- (15–25%) и сильнокарбонатные (>25%). Отмечается, что карбонатные почвы создают проблемы для сельскохозяйственного использования. Кальцисоли (Calcisols) (почвы с содержанием карбонатов >15%) отличаются низким содержанием органического вещества и доступного азота. Высокие значения pH создают условия, ограничивающие подвижность и доступность для растений соединений фосфора из-за образования нерастворимо-

го фосфата кальция. Чем мельче кристаллы карбонатов, тем активнее они влияют на свойства почвы. Наиболее активная фракция карбонатов размером ≤ 0.02 мм. При содержании CaCO_3 до 10–15% считается, что они положительно влияют на свойства почв: способствуют образованию стабильных крупнопористых агрегатов, улучшают водно-физические свойства. При увеличении содержания CaCO_3 до 25% карбонаты могут оседать в порах, снижая водопроницаемость почв. При содержании карбонатов >25% в почвах увеличивается плотность (до 1.6 г/см³ и больше); при высыхании орошаемых карбонатных почв образуется плотная корка. Карбонатные горизонты, даже оставаясь проницаемыми для воды, могут препятствовать росту корней [36].

Донер, Линн [27] выделили основные источники и механизмы поступления карбонатов в почвы: 1) наследование от материнской породы; 2) осаждение из растворов, образованных в резуль-

¹ К статье имеются дополнительные материалы.

тате выветривания содержащих кальций минералов; 3) осаждение карбонатов, вызванное увеличением концентрации Ca^{2+} при дегазации за счет эмиссии CO_2 ; 4) отложение карбонатной пыли на поверхность почвы с последующим перемещением карбонатов вглубь профиля в составе растворов; 5) осаждение в результате объединения Ca^{2+} , поступающего с атмосферными осадками, с HCO_3^- , находящимся в составе почвенных растворов; 6) принос с грунтовыми водами.

Наиболее широко распространено явление, когда аккумуляция CaCO_3 обусловлена привносом их с грунтовыми водами [10, 14, 22]. По мнению Ковды [15], обилие и разнообразие карбонатных новообразований зависит от характера почвообразующих пород и карбонатов больше в почвах, сформированных на лёссовидных отложениях, чем на глинистых, за исключением почв гильгайного комплекса. Кроме того, карбонатные новообразования (нодулы) могут отличаться разновременностью формирования в почвах единого почвенного комплекса.

В зарубежной литературе одни ученые объясняют присутствие карбонатов переотложением их в качестве материала, сформированного вне данного почвенного профиля [35]. Другие считают, что источниками карбоната и гипса в аридных почвах являются атмосферные выпадения в виде пыли или карбоната, растворенного в дождевой воде [29, 31]. Есть работы, где отмечается, что в формировании горизонтов *calcic* и *gypsic* участвуют биологические процессы, когда за счет минерализации мертвого растительного материала в почву вносится значительное количество карбонатов и гипса [30]. Амит, Харрисон [24] показали, что кальциевые горизонты почв Израиля часто связаны с волокнистой структурой некоторых грибов, привносящих кальций в почву при отмирании.

Карбонатные почвы с содержанием $\text{CaCO}_3 > 15\%$ (*calcareous soils*) встречаются во многих странах с засушливым климатом [25].

Каври [33] подчеркивает, что основными проблемами землепользования в Ближневосточном регионе являются: образование поверхностной корки, цементация горизонтов, низкая доступность фосфора, нарушение калиевого и магниевого питания растений, низкая доступность микроэлементов. В статье Диксона [28] дается характеристика почв аридных условий и отмечается, что увеличению концентрации карбонатов и гипса сопутствует уплотнение почв и формирование горизонтов *petrocalcic* и *petrogypsic*.

Впервые подробно процесс ирригационного окарбонативания почв в сухостепной зоне России описан Барановской и Азовцевым [1, 2]. По результатам их исследований, практически за 40-летний период орошения произошло накопле-

ние массы карбонатов более чем в 3 раза в верхнем 0.5 м слое. Причем происходило это независимо от глубины залегания грунтовых вод и при промыве легкорастворимых солей на значительную глубину. По мнению авторов, своеобразный ритм миграции CaCO_3 в профиле обеспечивает ему устойчивость к выщелачиванию. При этом они не исключают частичный привнос CaCO_3 с поливными водами (из р. Волги), хотя они являются пресными гидрокарбонатно-кальциевого состава.

Ву с соавт. [37] также считают возможным поступление карбонатов в почвы вместе с поливной водой в орошаемых районах Калифорнии. де Сало с соавт. [26] исследовали распределение карбонатов по гранулометрическим фракциям в пахотном слое (0–20 см) орошаемых сельскохозяйственных угодий Наварры (Испания). В результате эксперимента выяснили, что в песчаной фракции почв количество карбонатов систематически уменьшается, и стабилизировать их количество удается только за счет внесения удобрений и глубокой вспашки.

Процесс подтягивания карбонатов в пахотных почвах сухостепной зоны России отмечался многими исследователями [1, 6, 17, 18]. Считается, что значительное поступление карбонатного материала в почвы происходит в результате распашки и орошения земель, которые помимо положительного влияния создают многочисленные проблемы при сельскохозяйственном использовании земель. Так, большое содержание карбонатов в корнеобитаемом слое каштановых почв, карбонатных черноземах и особенно в почвах, сформированных на продуктах выветривания известняков и мергелей, вызывает нарушение минерального питания виноградников, что выражается в заболевании их хлорозом [20]. Ларби с соавт. [34] напротив, отмечают положительное влияние карбонатов в почвах на произрастание оливковых растений в прибрежных средиземноморских засоленных землях.

Таким образом, причины появления и механизмы распределения карбонатов в почвах зависят от их наличия в почвообразующих породах, зонального и регионального характера почвообразовательных процессов, антропогенного воздействия на почвы, типа использования земель и возделываемых культур, поэтому изучение карбонатных почв должно проводиться с учетом особенностей каждой территории.

Волгоградская область – важный район орошаемого земледелия в России. Орошение на территории области началось еще в конце XIX в., пик ирригационного освоения отмечался во второй половине XX в. В 1989 г. в орошение было вовлечено 345.2 тыс. га [19], к началу 2018 г. – 180.7 тыс. га [4].

Одним из этапов создания оросительных систем под использование поверхностных способов полива являлась планировка территории. Это ан-

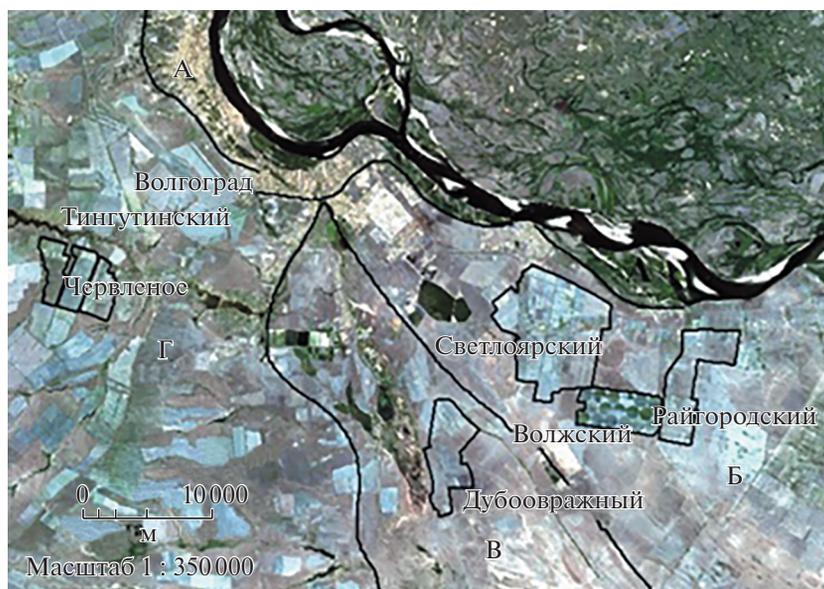


Рис. 1. Природные районы и участки орошения Светлоярской оросительной системы на фоне RGB-снимка Landsat 8 OLI (19.06.2015): А – долина Волги, Б – северная Сарпинская низменная равнина, В – Сарпинская ложбина, Г – северная часть Ергенинской возвышенности (районирование по [9]).

тропический фактор воздействия на почвы при орошении, который чаще всего отсутствует при богарном использовании земель. Повышения микро- и мезорельефа срезают, а понижения заполняют материалом срезанных почв. Неоднородность почвенного покрова резко возрастает после строительных планировок. По данным [16] насыпные слои новых почв могут представлять собой смесь материалов 2–16 генетических горизонтов исходных почв в самых произвольных соотношениях. Новые почвы коренным образом отличаются по строению и свойствам от исходных и представляют собой почвы с особенно сложными профилями.

Поскольку на Светлоярской оросительной системе (ОС) в 1950–1960 гг. проектировалось использовать поверхностные способы полива, при строительстве была выполнена планировка всех участков. Значительная часть выпуклых элементов мезорельефа была срезана, в результате карбонатный горизонт почвенного профиля оказался расположенным ближе к поверхности. О таком явлении упоминалось в работах Зимовца [11] по Кисловской ОС, а позже было отмечено, что поверхностно-карбонатные почвы выделяются на дистанционных материалах Светлоярской ОС [5, 6].

Цель исследования – определить количество и распределение карбонатов (CaCO_3) в почвенном профиле орошаемых почв сухостепной зоны Волгоградской области на примере двух орошаемых участков Светлоярской ОС, находящихся в разных природных районах, и увязать распростране-

ние поверхностно-окарбончатых почв с изображением на космических снимках.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом изучения стали два участка орошения Светлоярской ОС в Волгоградской области, расположенные в разных природных районах. Орошаемый участок (ОУ) Червленое расположен на севере возвышенности Ергени, а Светлоярский ОУ – на Северной Сарпинской низменной равнине (рис. 1).

Представим природные особенности районов исследования и состояние участков орошения в настоящее время.

Ергенинская возвышенность, служащая водоразделом Черного и Каспийского морей, в Волгоградскую область заходит северной частью. Возвышенность Ергени с поверхности покрыта толщей скифских красноцветных пород и лёссовидных суглинков мощностью до 40–60 м, но выходы красноцветных (морских) пород встречаются лишь в самых глубоких балках. Отметки поверхности здесь не превышают 150–180 м, преобладают волнистые водоразделы и плавные склоны речных долин и балок. Грунтовые воды залегают на глубине 30–40 м, но в балках глубина их уменьшается до 1 м.

Для территории Ергенинской возвышенности характерны ландшафты сухостепной зоны. Светло-каштановые почвы сформировались в основном на лёссовидных суглинках и глинах. Среди светло-каштановых почв доминируют солонцеватые разновидности, площадь их распространения

значительно превышает площадь других почв. Несолонцеватые светло-каштановые почвы встречаются редко. Солонцы составляют до 50% площади и более, пестроту почвенного покрова дополняют лугово-, луговато-каштановые почвы потяжин и блюдцеобразных западин [8].

ОУ Червленое находится на северном склоне возвышенности Ергени, недалеко от Волго-Донского канала. До орошения на светло-каштановых почвах глубина вскипания от НС1 колебалась от 29 до 46 см, в среднем составляла 38 см, выделения карбонатов наблюдались на глубине 39–60 см, в среднем 49 см [8]. В настоящее время вскипание почв часто отмечается с поверхности.

Участок орошался и орошается водами из Волго-Донского канала. Первоначально орошение проводилось поверхностным способом, начиная с 2000-х годов применяется полив дождеванием. В настоящее время орошается группа полей, остальная часть массива используется под богарное земледелие.

Уровень грунтовых вод (**УГВ**) в начале 90-х годов прошлого столетия на ОУ Червленое доходил до критических значений 3–2.5 м, а на отдельных участках достигал 1.5–2 м. Это привело к вторичному засолению почв на значительной площади массива. Динамика вторичного засоления почв и осолонцевание почв на ОУ Червленое рассмотрено ранее [7]. С середины 1990-х годов массив не орошался, а в 2000-х годах началось постепенное использование отдельных полей. В настоящее время УГВ залегает на глубине более 5 м.

Светлоярский ОУ расположен на Северной Сарпинской низменной равнине Прикаспийской низменности. Северная Сарпинская низменная равнина – это морская равнина раннехвалынской трансгрессии, которая заключена в треугольнике между Волгой и Сарпинской ложбиной. Абсолютная высота колеблется от 50–40 м на севере до 30–15 м в центральной части района. В целом район слабо дренирован. Общий тип ландшафта – суглинистая комплексная равнина, на фоне которой выделяются полосы лиманных и пединных лугов по ложбинам. Увлажнение поверхностными водами скудное и крайне неравномерное. Оно лишь изредка осуществляется за счет ливневых осадков, а основной источник – талые снеговые воды. Почвы – светло-каштановые солонцеватые, в комплексе с солонцами (25–50 и >50%). В депрессиях почвы лугово-степные и луговые, в разной степени опресненные [9].

Почвообразующие породы Сарпинской низменной равнины – это осадки Хвалынского моря, представленные глинами, суглинками с повышенной концентрацией легкорастворимых солей, подстилаемые сильнозасоленными шоколадными глинами. При более близком залегании шоколадных глин они являются почвообразующими породами.

Выровненный рельеф, в сочетании с плохой водопроницаемостью шоколадных глин, определяют относительно высокий естественный УГВ: 7–10 м, иногда 5–7 м, в понижениях 1–3 м, с минерализацией от 1–3 до 5–10 и 10–15 г/л. Воды хлоридно-натриевые и хлоридно-сульфатно-натриево-магниевые [8].

Светлоярский ОУ в период строительства оросительной системы прошел жесткую планировку. В бывших светло-каштановых почвах глубина вскипания от НС1 варьировала от 18 до 30 см. В настоящее время такие почвы вскипают с поверхности, за счет наличия дисперсных карбонатов по всему профилю.

Участок орошается водами р. Волги гидрокарбонатно-кальциевого состава. Орошение проводится капельным способом и дождеванием, но на отдельных полях сохранился поверхностный полив. УГВ на данном участке не поднимался выше 3 м на протяжении всего периода эксплуатации массива. В настоящее время УГВ около 10 лет составляет более 5 м.

Методы исследований: использование космической информации и современных приемов ее обработки, включая статистические; полевые исследования почв, лабораторные методы определения CaCO_3 в профиле почв.

Полевые исследования проводили в августе 2017 и 2019 гг. на ОУ Червленое и в июне–июле 2015–2016 гг. на Светлоярском ОУ. На ОУ Червленое сделано 38 (2017 г.) и 19 (2019 г.) почвенных прикопок глубиной 50–60 см, углубленных бурением до 100 см, отобрано более 300 образцов. На Светлоярском ОУ сделано 28 аналогичных точек опробования на глубину 0–100 и 0–200 см и отобрано 168 образцов. Дополнительно было взято по трансектам (1Т, 3Т) 77 образцов на глубину 0–25 см (рис. 2).

Название почв давали по трем классификациям: СССР [13] (далее К-1977), России [12, 21] (далее РК-2004(8)) и международной WRB [32] (далее WRB-2014). Содержание карбонатов определяли ацидометрически по Козловскому с пересчетом CO_2 карбонатов в CaCO_3 [23].

Построение интерполяционных карт и двумерных профилей распределения карбонатов в почве выполняли в пакете программ Surfer-13 методом интерполяции kriging, учитывая координаты на местности и анизотропию расположения точек по вертикали и горизонтали. Классификацию космического изображения проводили в программе ENVI 5.1 классификатором ISODATA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей статье рассматривается пятнистость полей, вызванная окарбоначиванием орошаемых почв. Такая пятнистость не зависит от

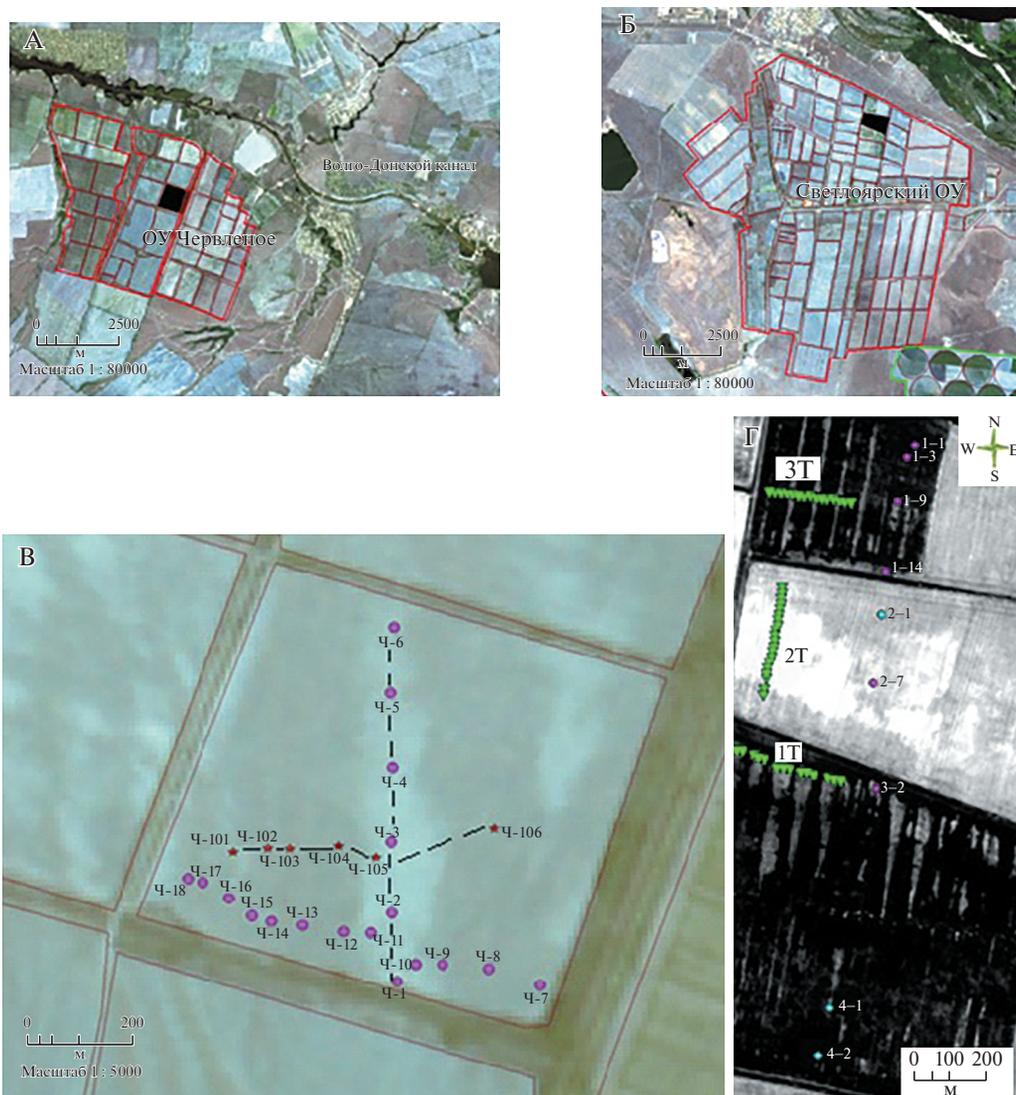


Рис. 2. Орошаемые участки Червленое (А, В) и Светлойрский (Б, Г), ключевые участки полевых исследований (черные четырехугольники); В, Г – трансекты и точки отбора почвенных образцов на ключевых участках в 2015–2019 гг. на фоне (В) космических снимков высокого разрешения RGB Канопус-В (август, 2015) и (Г) панхром Pleiades (20.05.2015).

УГВ. Пятна хорошо проявляются на космических снимках с открытой поверхностью почвы, а также на полях под пологом озимых зерновых культур. Они достигают размеров 10–20 тыс. м².

На полях с люцерной на поверхностно-окarbonаченных почвах из-за недостатка влаги возникают выпадения культуры площадью до 2–3 тыс. м². Аккумуляция дисперсных карбонатов возле поверхности способствует образованию корки на отдельных участках. При поверхностном способе полива вода обтекает такие участки за счет большей плотности пахотного слоя и чуть приподнятой поверхности. В результате покров люцерны становится сильно изреженным.

Мелиоративные мероприятия, выполненные при строительстве Светлойрской ОС, такие как срезка повышенный микро- и мезорельефа на глу-

бину 30–70 см и насыпка в понижения срезанного материала мощностью 20–30 см, гипсование солонцов, плантажная вспашка (40–45 см), последующая ежегодная вспашка (25–30 см) и орошение в течение 60 лет существенно изменили почвенный покров, в том числе перераспределение карбонатов в почвах.

Встречается два варианта формирования карбонатного профиля. В первом из них вторичное окarbonачивание поверхностных горизонтов происходит за счет восходящего подтягивания почвенных растворов к поверхности в корнеобитаемый слой. Второй вариант окarbonачивания почв – срезка гумусового горизонта с последующей насыпкой смеси разных горизонтов во время производства планировки полей. Насыпанный материал обычно становится карбонатным. В некоторых случа-

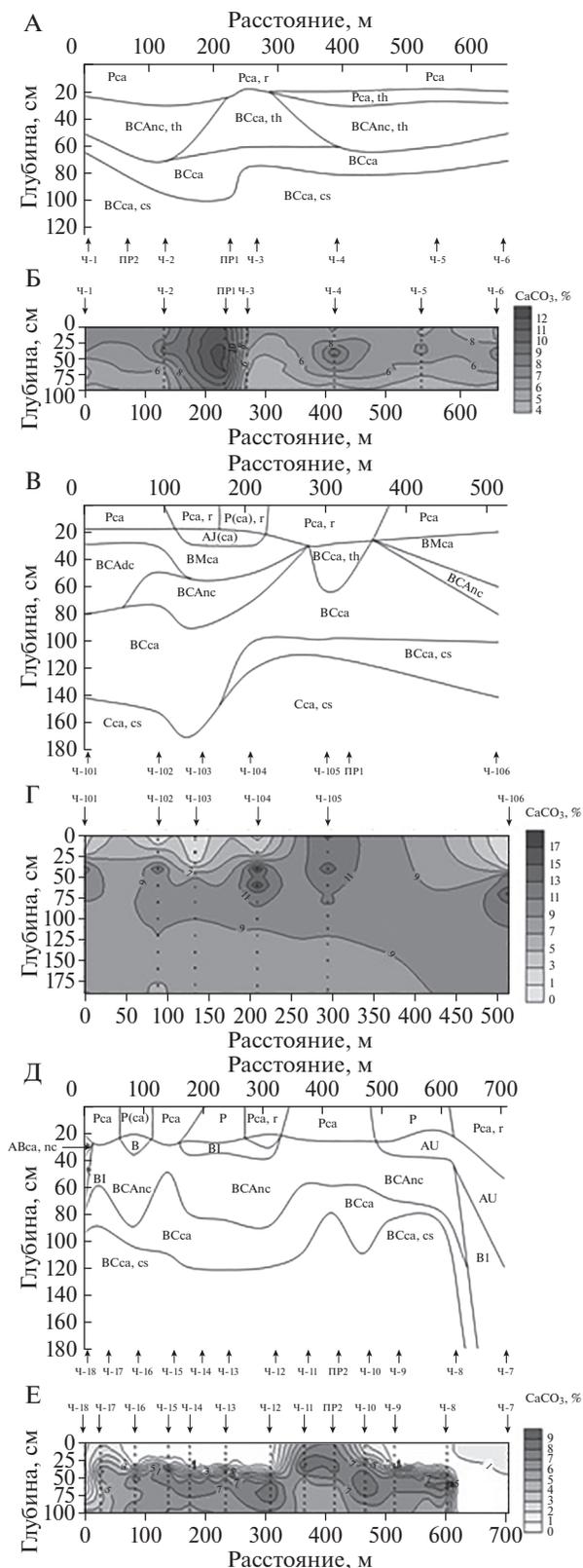


Рис. 3. Строение почвенных комбинаций (А, В, Д) и двумерное распределение количества CaCO_3 в почвах (Б, Г, Е) вдоль трех трансект ключевого участка Червлёное с точками Ч-1...Ч-6 (А, Б), Ч-101...Ч-106 (В, Г), Ч-7...Ч-18 (Д, Е); индексация горизонтов по РК-2004(8)). ПР1 и ПР2 – точки пересечения трансект.

ях при планировке была срезана большая часть почвенного профиля почв, включая горизонт с белоглазкой (BCAnc).

Срезка повышенных участков почв, помимо выравнивания поверхности, была направлена на удаление солонцовых горизонтов у корковых и мелких солонцов, которые занимали, как правило, повышенные формы микро- и мезорельефа. В результате солонцы на орошаемых полях практически не встречаются, иногда встречаются фрагменты солонцовых горизонтов.

Ключевой участок на ОУ Червлёное Светлярской ОС имеет пятнисто-полосчатый рисунок на космическом снимке (рис. 2). Рассмотрим строение почвенного покрова и современное распределение карбонатов в нем по трем трансектам: одной вдоль светлого сильно вытянутого пятна и двум поперечным к нему (рис. 3).

Наземные исследования ключевого участка Червлёное. По результатам обследования 24 разрезов, расположенных тремя трансектами, на поле ОУ Червлёное не обнаружены солонцы. Согласно классификации К-1977, на участке вскрыты светло-каштановые пахотные карбонатные солонцеватые и несолонцеватые солончаковатые и глубоколончаковатые среднесуглинистые почвы на лёссовидных суглинках, луговато-каштановые и лугово-каштановые почвы пахотные не вскипающие с поверхности и с насыпанным карбонатным пахотным горизонтом. По субстантивным классификациям те же почвы представляются более разнообразными (рис. 3, табл. 1).

В семи из девяти точек опробования (разр. Ч-1, Ч-2, Ч-4, Ч-5, Ч-6, Ч-10, Ч-11), расположенных в пределах вытянутого широкого светлого пятна на космическом снимке, строение почвенного профиля однотипное: Pca–BCAnc,th–BCca–BCca,cs. Почва – агрозем аккумулятивно-карбонатный сегрегационный солонцеватый солончаковатый гипсодержащий среднесуглинистый на лёссовидных суглинках, или по WRB-2014 Luvic Gypsic Kastanozem (Loamic, Aric, Densic, Endoprotosalic, Sodic). Пахотный горизонт Pca с дисперсными карбонатами, пропитывающими его целиком, имеет мощность от 23 до 31 см (в среднем 27 см) и обычно разделен на две части: верхнюю P1ca мощностью 12–20 см (в среднем 18 см) и нижнюю P2ca мощностью 6–11 см (в среднем 9.5 см). Под ним непосредственно начинается аккумулятивно-карбонатный горизонт BCAnc,th с белоглазкой и бурыми и серовато-бурыми гумусово-глинистыми кутанами на вертикальных гранях призматических отдельных высшейей порядка, сбранных из ореховато-призматических агрегатов. Нижняя его граница залегает на глубине 50–70 см (в среднем 58 см). Глубже горизонта BCAnc,th расположен переходный к породе горизонт BCca с дисперсными карбонатами, не содер-

жащий карбонатных новообразований, а в нижней его части с глубины 63–110 см (в среднем 86 см) наблюдаются прожилки и скопления мелкокристаллического гипса (ВСса,с).

Наличие хорошо выраженных кутан (признак th) свидетельствует об активном иллювиировании илистого вещества в щелочных условиях, что позволяет утверждать о развитии солонцового процесса, по крайней мере, в период орошения почв. Следует отметить, что гумусово-глинистые кутаны наблюдались и в нижней части пахотного горизонта P2ca,th в разр. Ч-4, Ч-5 и Ч-6, расположенных в северной половине вытянутого светлого пятна. Это означает, что солонцовый процесс сохраняется в современных условиях. Здесь (в P2ca) в разр. Ч-5 и Ч-6 встречались сохранившиеся редкие мелкие (до 1–2 см) фрагменты солонцового горизонта.

Сочетание морфологических признаков строения профиля, включающее резкую границу между Pca и ВСAnc,th, наличие редких фрагментов солонцового горизонта в нижней части пахотного слоя, расположение нижней границы горизонта ВСAnc на 20–30 см выше по сравнению с таковой в профилях солонцов, позволяет утверждать, что светлая полоса на космическом снимке соответствует ареалу срезанных почв во время строительной планировки поля перед началом орошения.

В пользу этого утверждения свидетельствуют и два других разреза (Ч-3 и Ч-105), расположенных в центре рассматриваемого светлого пятна. В них профиль почвы еще проще: Pca–ВСса,th–ВСса,с. Мощность пахотного горизонта на краю пятна (разр. Ч-105) равна 30 см, в центре полосы (разр. Ч-3) – всего 18 см. Аккумулятивно-карбонатный горизонт ВСА отсутствует полностью. Непосредственно под горизонтом Pca залегает преобразованная часть переходного горизонта к породе ВСса,th, в которой на боковых гранях призматических отдельностей обнаружены хорошо выраженные гумусово-глинистые кутаны. Следовательно, почвенный профиль был срезан до горизонта ВС. Название почв по РК-2004(8) – агрозем солонцоватый карбонатный глубокосолончаковый гипсосодержащий среднесуглинистый на лёссовидных суглинках, или по WRB-2014 – Calcaric Protosodic Cambisol (Loamic, Aric, Ochric).

До планировки на месте светлого вытянутого пятна на космическом снимке был комплекс солонцов каштановых и светло-каштановых солонцеватых почв.

На поперечной трансекте по центральной диагонали поля (разр. Ч-101–Ч-106) в терминах РК-2004(8) в каждой точке опробования отмечались особенности строения почвенного профиля.

Основные различия между почвами наблюдаются в верхней части почвенного профиля. В первых, агрогумусовый (пахотный) горизонт Р в

пяти из шести разрезов имел сплошное бурное вскипание от HCl (индекс са), а в одном – локальное (индекс са в круглых скобках).

Во-вторых, этот же горизонт Р в трех разрезах (Ч-103...Ч-105) имел признаки частично или полностью насыпанного материала (индекс г – стратифицированный), подвергавшегося ежегодному перемешиванию вспашкой в течение почти 60 лет. Это следует из соотношения свойств горизонта Р с нижележащими горизонтами АJ(са) или ВСса.

В-третьих, почвенный профиль разр. Ч-105 срезан при строительной планировке – сразу под горизонтом Pca,г обнаружен переходный к почвообразующей породе горизонт ВСса.

В-четвертых, два разреза (Ч-103 и Ч-104) вскрыли бывшую луговато-каштановую почву ложбины, засыпанную сверху при строительной планировке поверхности поля. Под горизонтом Pca,г или P(са),г найден светлогумусовый горизонт АJ(са), имеющий не сплошное, а локальное вскипание от HCl, ниже которого расположены структурно-метаморфический горизонт ВМса с пропиткой дисперсными карбонатами и аккумулятивно-карбонатный горизонт ВСAnc с белоглазкой (индекс пс – сегрегационные карбонаты).

В-пятых, в разр. Ч-101, Ч-102 и Ч-106 в средней части почвенного профиля наблюдались вариации карбонатных новообразований. В разр. Ч-106 под структурно-метаморфическим горизонтом ВМса сразу начинался аккумулятивно-карбонатный горизонт ВСAnc с белоглазкой. В разр. Ч-102 между ними вклинился аккумулятивно-карбонатный горизонт ВСAdc с диффузными пятнами карбонатов при отсутствии более компактно сегрегированных форм. А в разр. Ч-101 совсем не обнаружена сегрегация карбонатов в виде белоглазки, но ближе к поверхности в горизонте ВМса наблюдались несколько прерывистых горизонтальных вытянутых на 10–15 см и узких (0.5–1.5 см) неровных светлых полосок карбонатов. Очевидно, это результат гидрогенного накопления карбонатов при высоком УГВ.

Нижняя часть профиля постепенного перехода к почвообразующей породе (лёссовидным суглинкам) всех точек опробования имеет общие черты: горизонты ВСса и Сса,с. Наблюдалась лишь вариация глубины проявления признаков и обилия скоплений мелкокристаллического гипса. В частности, глубина верхней границы появления гипсовых скоплений изменялась от 100 до 168 см, что в названии почв отмечено, как “глубокогипсосодержащие”. Карбонатные новообразования в этих горизонтах не зафиксированы.

Другая поперечная трансекта (рис. 3, Д), расположенная в северной, самой возвышенной части поля, расположенном на пологом склоне, вскрыла более контрастные изменения почв. На четы-

Таблица 1. Названия почв ключевого участка по трем классификациям. Все почвы среднесуглинистые на лёссовидных суглинках

Разрез	К-1977	Формула профиля	PK-2004(8)	WRB-2014
Ч-1, Ч-2	Светло-каштановая пахотная карбонатная солонцеватая солончаковатая высокозагипсованная	Pca–BCAnc,th–BCsa–Csa,cs	Агрозем аккумулятивно-карбонатный сегрегационный солонцеватый солончаковатый гипссодержащий	Luvic Gypsic Kastanozem (Loamic, Aric, Densic, Endoprotosalic, Sodic)
Ч-3	Светло-каштановая карбонатная солонцеватая пахотная высокозагипсованная	Pca,r–BCsa,th–BCsa–Csa,cs	Агрозем солонцеватый гипссодержащий	Calcaric Protosodic Cambisol (Loamic, Aric, Ochric, Bathyprotosalic)
Ч-4, Ч-5, Ч-6	Светло-каштановая пахотная карбонатная солонцеватая солончаковатая высокозагипсованная	P1ca–P2ca,th–BCAnc,th–BCsa–Csa,cs	Агрозем аккумулятивно-карбонатный сегрегационный солонцеватый солончаковатый гипссодержащий	Luvic Gypsic Kastanozem (Loamic, Aric, Densic, Endoprotosalic, Sodic)
Ч-7	Лугово-каштановая с насыпанным карбонатным слоем	Pca,r–AU–BI	Агростратозем светлогумусовый на погребенной темногумусовой глинисто-иллювиальной почве	Calcaric Luvic Phaeozem (Loamic, Aric, Densic, Novic)
Ч-8	Лугово-каштановая пахотная глубокосолончаковатая	P–AU–BCAnc	Агро-темно-каштановая сегрегационная гипссодержащая глубококвизиглееватая	Gypsic Kastanozem (Loamic, Aric, Protosodic, Bathyprotosalic)
Ч-9	Лугово-каштановая пахотная солончаковатая	P–AU–BCAnc	Агро-темно-каштановая сегрегационная гипссодержащая глубококвизиглееватая	Gypsic Kastanozem (Loamic, Aric, Endoprotosalic, Protosodic)
Ч-10, Ч-11	Светло-каштановая карбонатная солонцеватая пахотная солончаковатая	Pca–BCAnc,th–BCsa–Csa,cs	Агрозем аккумулятивно-карбонатный сегрегационный солонцеватый глубоко ипссодержащий	Luvic Kastanozem (Loamic, Aric, Densic, Endoprotosalic, Sodic, Bathygyptic)
Ч-12	Луговато-каштановая слабовыщелоченная с насыпанным пахотным карбонатным слоем глубокосолончаковатая	Pca,r–AJ–BI–BCAnc–BCsa–BCsa,cs	Агросветло-гумусовая глинисто-иллювиальная карбонатно-стратифицированная глубокосолончаковатая	Luvic Kastanozem (Loamic, Aric, Novic, Protosodic, Bathyprotosalic)
Ч-13	Луговато-каштановая пахотная глубокосолончаковатая	P–BI–BCAnc –BCsa–BCsa,cs	Агрозем глинисто-иллювиальный сегрегационно-карбонатный глубокосолончаковатый	Luvic Kastanozem (Loamic, Aric, Protosodic, Bathyprotosalic)
Ч-14	Луговато-каштановая пахотная с насыпанным карбонатным горизонтом глубокосолончаковатая	P1ca–P2–BI–BCAnc–BCsa–BCsa,cs	Агрозем глинисто-иллювиальный карбонатно-стратифицированный сегрегационно-карбонатный глубокосолончаковатый	Luvic Kastanozem (Loamic, Aric, Novic, Protosodic, Bathyprotosalic)
Ч-15	Светло-каштановая пахотная глубокосолончаковатая	Pca–BCAnc–BCsa–BCsa,cs	Агрозем аккумулятивно-карбонатный уплотненный глубокосолончаковатый	Haplic Kastanozem (Loamic, Aric, Densic, Bathyprotosalic)

Таблица 1. Окончание

Разрез	К-1977	Формула профиля	РК-2004(8)	WRB-2014
Ч-16	Луговато-каштановая вторично окарбоначенная глубокосолончаковатая пахотная	$P(ca)-VI-BCAnc - BCsa-BCsa,cs$	Агрозем глинисто-иллювиальный сегрегационно-карбонатный глубокосолончаковатый	Luvic Kastanozem (Loamic, Aric, Bathyprotosalic)
Ч-17	Светло-каштановая карбонатная пахотная солончаковатая	$Pca-BCAnc-BCsa-BCsa,cs$	Агрозем аккумулятивно-карбонатный сегрегационный солончаковатый гипсодержащий	Gypsic Kastanozem (Loamic, Aric, Endoprotosalic, Protosodic)
Ч-18	Луговато-каштановая вторично окарбоначенная пахотная солончаковатая	$Pca-ABsa,nc-VI-BCAnc - BCsa-BCsa,cs$	Агрозем карбонатный глинисто-иллювиальный солончаковатый	Luvic Gypsic Kastanozem (Loamic, Aric, Novic, Endoprotosalic)
Ч-101	Светло-каштановая пахотная карбонатная солончаковатая	$Pca-VMsa-BCAdc-BCsa-Csa,cs$	Агрозем аккумулятивно-карбонатный дисперсно-карбонатный солончаковатый глубокогипсодержащий	Haplic Kastanozem (Loamic, Aric, Protosalic, Sodic)
Ч-102	Светло-каштановая пахотная карбонатная солончаковатая	$Pca-VMsa-BCAdc-BCAnc-BCsa-Csa,cs$	Агрозем аккумулятивно-карбонатный сегрегационный солончаковатый глубокогипсодержащий	Haplic Kastanozem (Loamic, Aric, Protosalic, Sodic)
Ч-103	Светло-каштановая пахотная с насыпанным слоем глубокосолончаковатая	$Pca,r-AJ(ca)-VMsa-BCAnc-BCsa-Csa,cs$	Агросветлогумусовая аккумулятивно-карбонатная сегрегационная стратифицированная глубокосолончаковатая глубокогипсодержащая почва	Haplic Kastanozem (Loamic, Aric, Protosalic, Protosodic)
Ч-104	Светло-каштановая пахотная с насыпанным слоем солончаковатая	$P(ca),r-AJ(ca)-VMsa-BCAnc-BCsa-Csa,cs$	Агросветлогумусовая аккумулятивно-карбонатная сегрегационная стратифицированная солончаковатая глубокогипсодержащая почва	Calcic Kastanozem (Loamic, Aric, Protosalic, Sodic)
Ч-105	Светло-каштановая карбонатная солонцеватая пахотная высокозагипсованная среднесуглинистая на лёссовидных суглинках	$Pca,r-BCsa,th-BCsa-Csa,cs$	Агрозем карбонатный солонцеватый глубокосолончаковатый глубокогипсодержащий	Calcaric Protosodic Cambisol (Loamic, Aric, Ochric, Bathyprotosalic)
Ч-106	Светло-каштановая пахотная карбонатная солончаковатая	$Pca-VMsa-BCAnc-BCsa-Csa,cs$	Агрозем аккумулятивно-карбонатный сегрегационный солончаковатый глубокогипсодержащий	Calcic Kastanozem (Loamic, Aric, Protosalic, Sodic)

рех отрезках обнаружены луговато- и лугово-каштановые почвы с выщелоченным от карбонатов срединным горизонтом, который по РК-2004(8) соответствует глинисто-иллювиальному горизонту VI. В пределах этих ареалов пахотные гори-

зонты качественно отличаются по вскипанию от HCl. В разр. Ч-13 вскипание отсутствует в горизонте P. В разр. Ч-14 верхняя часть пахотного горизонт P1ca содержит дисперсные карбонаты, а нижняя P2 не имеет вскипания от HCl. В разр. Ч-16 по

всему пахотному горизонту P(ca) наблюдается только локальное вскипание. В разр. Ч-18, наоборот, пахотный горизонт полностью имеет бурное вскипание от HCl. Эти почвы чередуются с ареалами агроземов аккумулятивно-карбонатных, имеющих сплошное вскипание от HCl по всему профилю.

Согласно международной классификации WRB-2014 (update 2015), большинство почв участка относятся к реферативной почвенной группе Kastanozems, два разреза — к Cambisols, один — к Rhaeozems. Группа Kastanozems диагностирована по сочетанию горизонта mollic и карбонатного горизонта с белоглазкой (protocalcic properties). Горизонт mollic соответствуют пахотные горизонты, содержащие 1.4–1.6% гумуса ($C_{орг}$ 0.8–0.9%).

Наличие пахотного горизонта P во всех почвах является критерием использования классификатора Agic, а наличие хорошо выраженных гумусово-глинистых кутан на боковых гранях агрегатов — классификатора Luvic. Все почвы средне- и тяжелосуглинистые, что соответствует классификатору Loamic. Наличие насыпанного материала в разрезах позволяет применить классификатор Novic. Содержание обменного натрия более 15% от емкости катионного обмена в засоленных горизонтах в пределах первого метра является основанием для использования классификатора Sodic. В нескольких разрезах, в которых доля обменного натрия составляет 5–14%, используется классификатор Protosodic. Солончаковатые почвы с засоленными горизонтами на глубине 30–100 см имеют признаки, удовлетворяющие классификатору Endoprotosalic, глубокосолончаковатые с засоленными горизонтами на глубине 100–150 см — Bathyprotosalic. Наличие белоглазки в аккумулятивно-карбонатном горизонте BCAnс соответствует классификатору Protocalcic. Содержание $CaCO_3$ более 15% в горизонтах BMca и BCAnс в разр. Ч-104 и Ч-106 на глубине от 30 до 80 см является признаком горизонта calcic. Полностью карбонатный почвенный профиль при отсутствии свойств protocalcic или горизонта calcic позволяет применить классификатор Calcaric. Присутствие гипсовых новообразований только глубже 100 см соответствует классификатору Bathygypsic, а в разрезах с появлением гипса в пределах 64–90 см — классификатору Gypsic.

В общей выборке (82 образца) переходных к почвообразующей породе (лёссовидным суглинкам) горизонтах (BCsa и BCsa,cs) содержание $CaCO_3$ в 88% случаев изменяется в диапазоне от 4 до 9% с медианой 6.6, минимумом 3.4 и максимумом 14.3%. Сегрегаций карбонатов не наблюдается. Только в сильновыщелоченной лугово-каштановой почве (разр. Ч-7) не удалось достигнуть горизонта BCsa, до глубины 200 см вскипание от HCl отсутствовало.

Аккумулятивно-карбонатные горизонты (BCAnс) рассматриваемых почв отличаются наличием карбонатных сегрегаций в виде мягкой округлой или иногда вертикально вытянутой белоглазки. Статистическое распределение карбонатов в BCAnс смещено в область больших значений по сравнению с таковым для горизонта BC. В 89% случаев (объем выборки — 62 образца) содержание $CaCO_3$ варьирует от 5 до 11% с медианой 7.8, минимумом 4.2 и максимумом 16.4%. В большинстве разрезов максимум карбонатов в почвенном профиле отмечался именно в горизонте BCAnс.

Пахотные горизонты отличаются наибольшим варьированием содержания карбонатов. Статистическое распределение этого показателя (объем выборки 57 образцов) имеет два максимума: один в области малых значений (56% случаев с содержанием $CaCO_3 < 3%$, в том числе 33% случаев с $CaCO_3 < 1%$), второй в области больших значений (28% случаев с $CaCO_3$ 6–13%). Диапазон промежуточных значений содержания карбонатов (3–6%) отмечался только в 16% случаев.

Полученные результаты свидетельствуют, что наибольшее содержание $CaCO_3$ (7–13%) в поверхностном горизонте приурочено к светлым полосам (разр. Ч-105, Ч-1, Ч-2, Ч-3). Сильное осветление поверхности отчетливо проявлялось в полевых условиях при визуальном наблюдении. Почвы более темных участков поля (и на снимке) характеризовались содержанием $CaCO_3$ в пределах от 0 до 3–4%. Контраст по содержанию карбонатов между темными и светлой полосами представлен 5–10-кратным увеличением показателя в пахотном слое светлой полосы.

Дистанционные исследования ключевого участка Червленое. Содержание карбонатов в верхних горизонтах почвы (0–25 см) может оказывать существенное влияние на всхожесть сельскохозяйственных культур из-за образования плотной корки, поэтому желательно знать их количество в пахотном слое. Обнаружив, что изображение орошаемых полей на космических снимках имеет пятнистый рисунок в виде чередования светлых и темных пятен, встала задача определить в какой мере пятнистость связана с количеством $CaCO_3$ в верхних горизонтах почвы, увязав ее с полевыми исследованиями. Для этого была проведена классификация изображения ключевого участка Червленое на спектрально-космическом снимке высокого разрешения Канопус-В (август, 2015).

Предварительно, для исследования возможностей распознавания и картографирования по спутниковым изображениям почв с разным количеством карбонатов, а также для подбора нужного алгоритма классификации космического снимка, рассматривалась информативность спектральных каналов мультиспектрального изображения. Были составлены диаграммы рассеяния яркости

Таблица 2. Группировка почв по содержанию карбонатов в слое 0–25 см

Класс	Группа почв	Количество CaCO ₃ , %	Число точек	Номер точки (номинальное значение CaCO ₃ , %)	Доля не совпадающих по классам значений CaCO ₃ , %
1	Лугово- и луговато-каштановые некарбонатные и слабокарбонатные почвы	0–1	5	Ч-8 (0), Ч-12 (0.5), Ч-13 (0.13), Ч-14 (0.1), Ч-16 (0)	0
2	Луговато- и светло-каштановые слабокарбонатные и карбонатные почвы	1–4	10	Ч-7 (1.55), Ч-9 (0.5), Ч-15 (1.0), Ч-17 (2.5), Ч-18 (0.27), Ч-101 (1.1), Ч-102 (1.6), Ч-103 (0.35), Ч-104 (2.4), Ч-106 (1.0)	30
3	Светло-каштановые солонцеватые карбонатные почвы	4–6	4	Ч-4(6.0), Ч-5 (5.9), Ч-6 (4.8), Ч-10 (2.8)	25
4	Светло-каштановые солонцеватые карбонатные почвы	>6	5	Ч-1(7.1), Ч-2 (7.8), Ч-3 (7.1), Ч-11(7.1), Ч-105 (12.0)	0

пикселей (0–255) поверхности почв в четырех каналах: Blue (B1), Green (B2), Red (B3), NIR (B4).

На рис. S1 представлены диаграммы рассеяния, по которым видно, как распределились точки почв с разным количеством карбонатов по значениям яркости пикселей и относительно друг друга. По диаграммам можно выделить следующее: во всех каналах с увеличением яркости отмечается увеличение содержания карбонатов в почвах; почвы с одинаковым количеством карбонатов группируются, и такие группы имеют свои диапазоны яркостей, а значит могут быть классифицированы, но вместе с тем они пересекаются друг с другом. Поскольку группы почв пересекаются, необходимо использовать метод минимального расстояния. Так как выявленные тенденции характерны для всех каналов, для классификации может быть выбран любой из них. В итоге для классификации изображения был выбран канал Blue (B1) и определен оптимальный для обработки данного снимка алгоритм ISODATA, основанный на кластерном анализе. Данный алгоритм отвечает следующим существующим условиям: 1) объекты (кластеры, группы, классы) классифицируются на основе их различий без какой-либо точной предварительной информации о количестве и составе классов; 2) области значений яркости пикселей объектов пересекаются.

ISODATA (Iterative Self-Organizing Data Analysis Technique – итерационная самоорганизующаяся методика анализа данных) – алгоритм, основанный на статистическом кластерном анализе k-means (k-среднее). Задача кластерного анализа – выделение “сгущений” точек и разбиение совокупности на однородные подмножества объектов (кластеров, классов). К одному классу относятся пиксели, значения яркости которых наиболее близки в пространстве спектральных признаков.

Производится расчет статистических параметров распределения яркостей выделенного фрагмента снимка (в нашем случае ключевого участка) в одной из спектральных зон. При этом каждый пиксел относится к тому классу, к центру (центроиду) которого он ближе всего. В качестве меры близости используется Евклидово расстояние. Классификатор ISODATA осуществляет разделение по классам, используя максимальное, среднее и минимальное значения яркости и стандартное отклонение в первой итерации, затем классификация проводится по средним значениям и минимальному евклидову расстоянию до получения оптимального разделения классов. Оценкой качества кластеризации выбран предел сходимости (convergence threshold) 95%, при котором процесс кластеризации заканчивается и количество пикселей, не поменявших свой класс между итерациями, достигает 95%. Всего при обработке изображения ключевого участка на снимке проведено 15 итераций с заданным количеством классов 3–10, максимальным стандартным отклонением от среднего 1 (в яркостных значениях, DN) и максимальной ошибкой расстояния 5 DN, что позволило провести статистически значимую кластеризацию и выделить 4 класса. Выявлено, что каждый выделенный класс соответствует определенной группе почв, с определенным количеством карбонатов в слое 0–25 см (табл. 2).

Для первой группы почв характерно отсутствие карбонатов в пахотном горизонте (P) или присутствие небольшого количества карбонатов (Pca) за счет насыпного горизонта на профиль с темногомусовым (AU) или глинисто-иллювиальным (BI) горизонтами без карбонатов.

Для второй группы почв характерно присутствие карбонатов в пахотном горизонте (Pca) у светло-каштановых почв или небольшого коли-

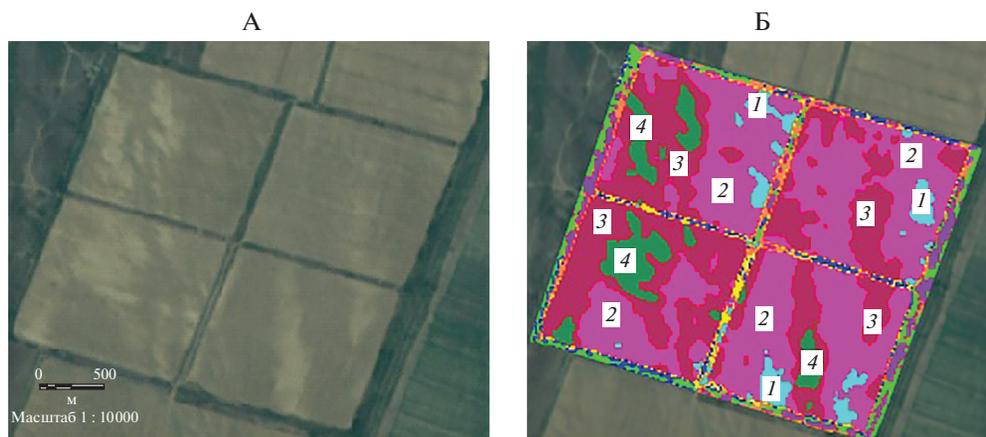


Рис. 4. Поэтапная обработка космического снимка высокого разрешения Канопус-В (август, 2015) в программе ENVI 5.1 классификатором ISODATA и выделение поверхностно окarbonатных почв по содержанию карбонатов на ключевом участке Червленое: А – космический снимок; Б – классификация изображения на 4 класса в канале Blue (B1) по открытой поверхности почв с выделением пятнистости почв по количеству CaCO_3 в слое 0–25 см: 1 – некарбонатные и слабокарбонатные (0–1%); 2 – слабокарбонатные и карбонатные (1–4%); 3 – карбонатные с количеством CaCO_3 4–6%; 4 – карбонатные с количеством $\text{CaCO}_3 > 6\%$.

чества карбонатов (P_{Ca}) за счет насыпного горизонта на глинисто-иллювиальный (В1) профиль луговато-каштановых почв.

Для третьей группы почв характерно присутствие карбонатов в пахотном горизонте (P_{Ca}) и наличие признаков солонцеватости в виде гумусово-глинистых кутан на боковых гранях агрегатов (th) в горизонтах Р и ВСА.

Для четвертой группы почв характерно наличие в горизонте ВСА признаков солонцеватости (th) или полное отсутствие горизонта ВСА.

Определенное несоответствие (25–30%) названия почвы (разр. Ч-7) и количества карбонатов в почвах (разр. Ч-9, Ч-103) с выделенными на снимке классами (2, 3) связано преимущественно с луговато-каштановыми почвами, которые не всегда классифицируются самостоятельно из-за малых размеров, и у почв, находящихся на границе классов, или близко к краю поля (разр. Ч-10, Ч-7).

В целом неоднородное изображение почв на космическом снимке в виде чередующихся более темных и более светлых пятен и полос на исследуемом участке и обусловленное разным содержанием карбонатов кальция в пахотном горизонте (0–25 см), может быть классифицировано с выделением следующих групп почв: некарбонатные и слабокарбонатные (0–1%); слабокарбонатные и карбонатные (1–4%); карбонатные с CaCO_3 4–6%; карбонатные с $\text{CaCO}_3 > 6\%$.

На рис. 4 представлена поэтапная обработка космического снимка в программе ENVI 5.1 классификатором ISODATA.

На Светлоярском ОУ до строительства ОС почвенный покров был представлен светло-каштановыми солонцовыми комплексами, включавшими

преимущественно светло-каштановые солонцеватые и несолонцеватые, солонцы солончаковатые, луговато- и лугово-каштановые почвы.

Наземные исследования ключевого участка Светлоярский. Солонцы занимали повышенные участки мезорельефа, солонцовые горизонты которых были практически полностью срезаны во время строительной планировки. В результате в настоящее время почвы имеют пахотный карбонатный горизонт, лежащий на оставшейся после срезки части профиля, начиная с аккумулятивно-карбонатного горизонта (формула профиля $P_{\text{r,Ca}}-BCA-BCAc_s$). По К-1977 – почва бывший солонец глубокий, со срезанным солонцовым и гумусовым горизонтом (до ВСА), с насыпным пахотным карбонатным горизонтом, орошаемый, среднесуглинистый на среднехвалынских отложениях. По РК-2004(8) – агрозем стратифицированный карбонатный аккумулятивно-карбонатный гипсодержащий среднесуглинистый на морских отложениях. По WRB-2014: Eutric Cambisol (Loamic, Aric, Novic, Protocalcic, Bathygypsic) (разр. 2Т-50).

Современный почвенный профиль бывших светло-каштановых почв в большинстве случаев имеет вид: $P_{\text{Ca}}-BCA-BCAnc-BC_{\text{Ca,nc}}$ (разр. 2Т16, 2Т20). Отличается от разр. 2Т-50 отсутствием гипсовых новообразований. По РК-2004(8) название почвы – агрозем аккумулятивно-карбонатный сегрегационный, по WRB-2014 – Eutric Cambisol (Siltic, Aric, Protocalcic). Иногда на светло-каштановых почвах с насыпанным в ходе планировки карбонатным материалом профиль почв становится следующим: $P_{\text{r,Ca}}-AJ_{\text{Ca}}-BCA-BCAnc-BC_{\text{Ca,nc}}$. Название почвы по РК-2004(8) – агросветлогумусовая аккумулятивно-карбонатная стратифи-

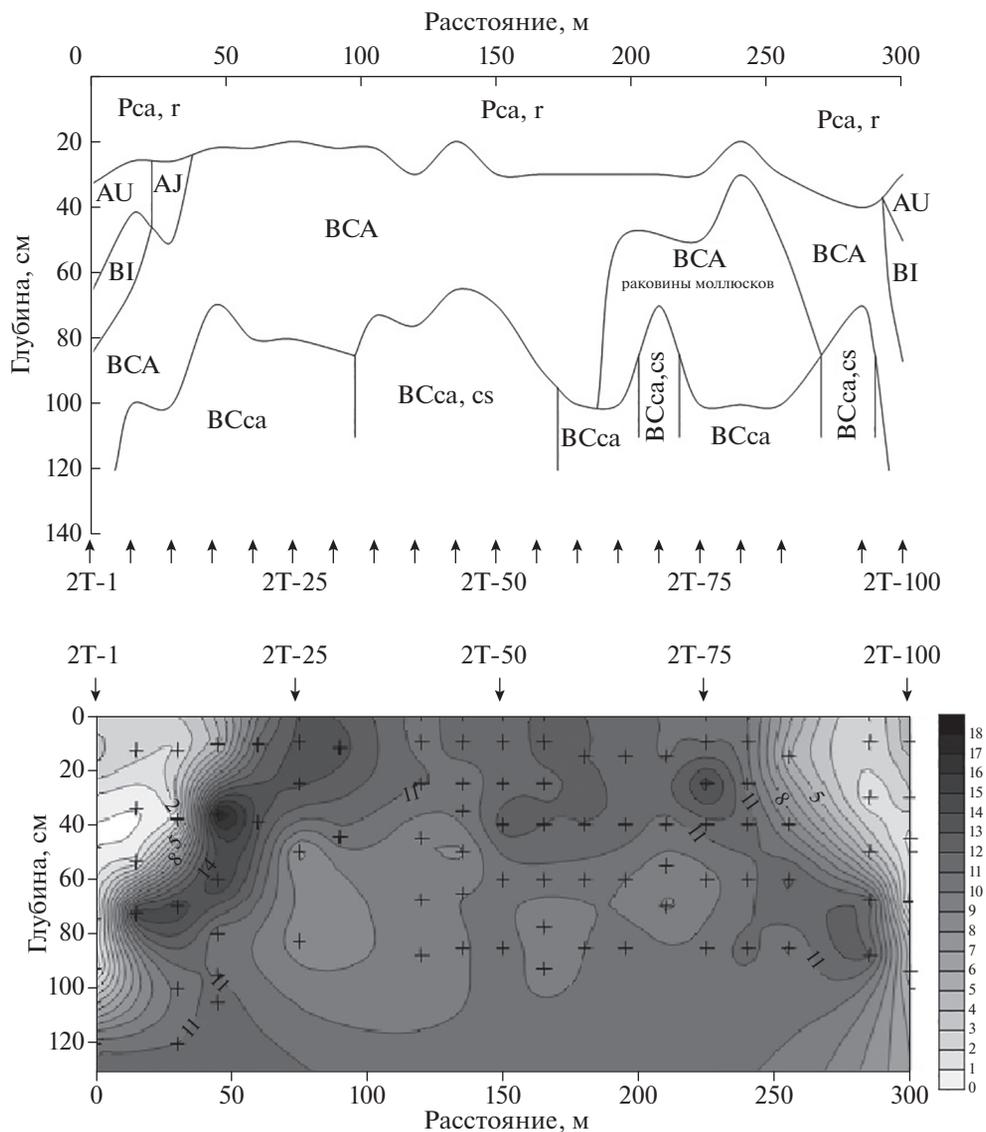


Рис. 5. Двумерный профиль распределения содержания карбонатов в орошаемых почвах, поперек срезки мезорельефа на Светлоярском ОУ (трансекта 2Т). Расстояние 300 м, глубина 130 см, почвенные скважины закладывали через каждые 15 м.

цированная сегрегационная среднесуглинистая на средневальнских суглинках, по WRB-2014 – добавляется квалификатор Novic: Eutric Cambisol (Siltic, Aric, Novic, Protocalcic) (разр. 2Т-11).

Наименьшие изменения претерпели бывшие лугово-каштановые почвы, которые не подвергались срезке, но после планировки были засыпаны карбонатным материалом смеси срезанных горизонтов разных почв. В результате сейчас имеются ареалы почв с профилем Rg,ca (насыпанный карбонатный пахотный горизонт)–AUq–BIq–BCA–BCanc–BCca,nc – агрозем карбонатный стратифицированный на погребенной темногумусовой глинисто-иллювиальной квазиглееватой почве

по РК-2004(8) или Luvic Kastanozem (Siltic, Aric, Novic) (разр. 2Т-1, 2Т-100).

Рассмотрим распределение содержания CaCO_3 на Светлоярском ОУ в почвах трансекты 2Т, которая пересекала светлое пятно, соответствующее срезке мезорельефа (рис. 5). С поверхности (0–25 см) содержание карбонатов в центре профиля, в районе срезки почвы, составляет 4–18% (2Т20...2Т-80), а за пределами ареала срезки почв (по окраинам профиля) уменьшается до 1–4% (2Т1...2Т16, 2Т95...2Т100). Последнее связано с ареалами луговых почв с глинисто-иллювиальным (BI) горизонтом, выщелоченном от карбонатов. В целом по трансекте в пахотном горизонте

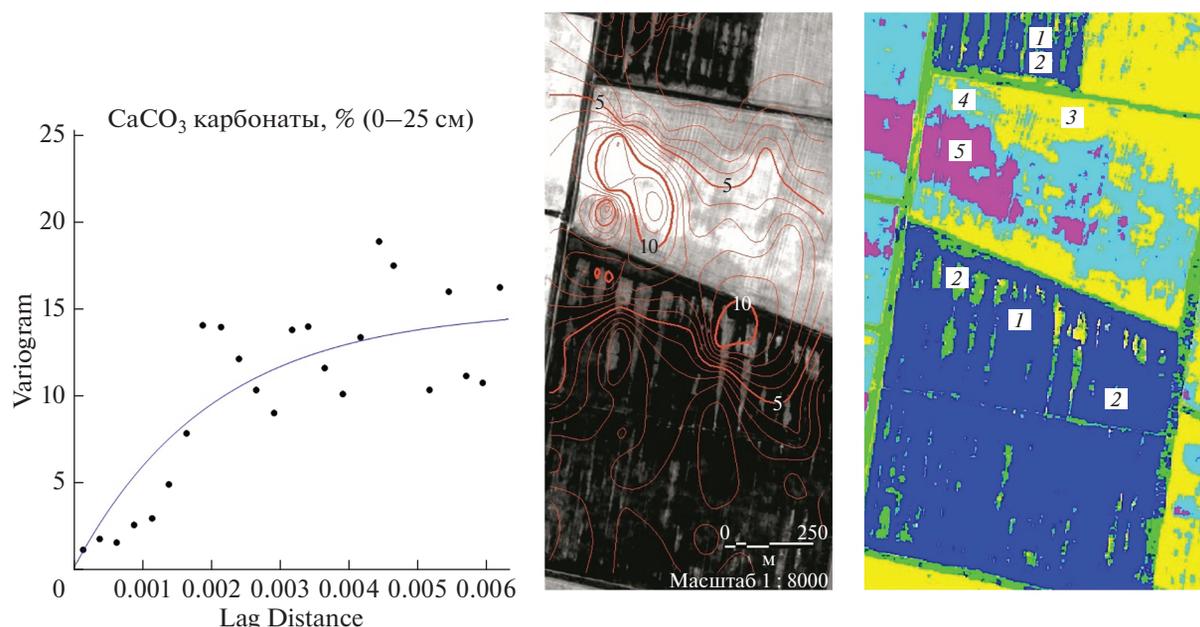


Рис. 6. Распределение карбонатов в поверхностном слое (0–25) см почв на территории Светлоярского орошаемого участка. А – вариограмма распределения; Б – карта распределения содержания карбонатов на фоне панхроматического снимка высокого разрешения Pleiades (20.05.2015), составленная методом kriging; В – классификация космического снимка Pleiades (20.05.2015) в канале Blue (B1) с выделением почв по количеству CaCO_3 на полях с люцерной и открытой поверхности почв. 1 – слабокарбонатные и карбонатные (0–4%) на полях с люцерной; 2 – карбонатные с количеством $\text{CaCO}_3 > 4\%$ на полях с люцерной; 3 – слабокарбонатные и карбонатные (1–2%) на открытой поверхности почв; 4 – карбонатные с количеством CaCO_3 2–4% на открытой поверхности почв; 5 – карбонатные с количеством $\text{CaCO}_3 > 4\%$ на открытой поверхности почв.

средняя величина составляет 9.1%, медиана 11.0%, минимум 1.2 и максимум 14.6% ($n = 24$).

Наибольшее содержание CaCO_3 (8–16%) отмечено на глубине 25–80 см в аккумулятивно-карбонатных горизонтах ВСапс, ВСапс,th (среднее 10.5%, медиана 10.4%, минимум 4.2%, максимум 18.2% при объеме выборки $n = 42$). Глубже, в горизонте ВСа, ВСа,cs, при переходе к почвообразующей породе, представленной преимущественно хвалынскими суглинками, содержание карбонатов варьирует от 4.4 до 15.0%, в среднем составляя 10.4% (медиана 10.4%) ($n = 12$).

Дистанционные исследования ключевого участка Светлоярский. Для создания карты распределения поверхностно-карбонатных почв на Светлоярский ОУ использовались два подхода – метод интерполяции kriging и классификация мультиспектрального космического снимка высокого разрешения Pleiades (20.05.2015) в канале Blue (B1) методом ISODATA.

На рис. 6 представлены вариограмма и карта (kriging), привязанная к космическому снимку, где отражено распределение содержания карбонатов (CaCO_3) в поверхностном слое (0–25 см) почв. Анализ карты показывает, что больше всего карбонатов (5–10 и $>10\%$) встречается в местах срезов мезорельефа, которые выделяются на снимке яркими светлыми пятнами на открытой

поверхности почв и светлыми пятнами выпадов люцерны на общем темном фоне возделываемых полей, а за пределами светлых пятен содержание карбонатов уменьшается до $<5\%$. Однако метод интерполяции kriging не позволяет четко выделить все пятна поверхностно-окарбонатных почв, что заметнее всего проявляется на полях с люцерной, где пятна плохо дифференцированы, несмотря на использование при картографировании большого количества наземных данных ($n = 105$).

На рис. S2 даны диаграммы рассеяния яркости пикселей (0–255) изображения поверхности почв, а на рис. 6, В представлен результат классификации космического снимка Pleiades, проведенный аналогично классификации ОУ Червленое, который описан выше. В отличие от ОУ Червленое на рис. 6, В отражено два вида поверхности почв – поля с люцерной и открытая поверхность почв, что привело к делению изображения по цвету отдельно для каждой поверхности. В процессе анализа наземных данных и яркостной классификации снимка были выделены следующие классы: 1 – слабокарбонатные и карбонатные (0–4%) почвы на участках с люцерной без пятен и характерные для лугово-, луговато- и светло-каштановых насыпных почв; 2 – карбонатные с количеством $\text{CaCO}_3 > 4\%$ на пятнах разреживания и выпадов культуры на полях с люцерной у светло-каштановых насыпных почв; 3 – слабокарбонат-

Таблица 3. Содержание карбонатов в орошаемых почвах участков Червленое и Светлоярский, %

Почва	Горизонты почв	Глубина, см	Червленое			Светлоярский		
			скважины, шт.	среднее	диапазон	скважины, шт.	среднее	диапазон
Лугово-каштановая	P, Pca, Pr(ca)	0–25(40)	3	0.7	0–1.6	5	2.5	1.4–3.9
	AU, AUq	25–50(70)	3	1.2	0–2.7	5	0.2	0–0.6
	BI, BIq, BIq,ca	30–70(85)	3	0	0	5	0.3	0–1.2
	BCAnc, BCAnc,dc	50–70(80)	2	7.2	7.0–7.3	5	7.9	4.2–14.8
	BCca, nc	70–100	2	5.9	5.4–6.4	3	10.9	7.8–12.6
Луговато-каштановая	P, Pca, Pr(ca)	0–25(40)	4	0.2	0–0.5	2	1.4	0.8–2.0
	AJ, AJau, AJca, au	10–30(50)	1	0.2	–	1	1.2	–
	BI	50–70	4	0.7	0–1.8	1	0	–
	BMca, BCAnc	30–70(80)	4	7.1	6.9–7.8	2	11.4	10.5–12.3
	BCca, nc	70–100	4	6.5	5.9–7.0	2	11.8	11.0–12.6
Светло-каштановая	P, Pca, Pr(ca)	0–25(30)	15	2.6	0.35–9.5	16	7.3	0–13.4
	AJ, AJca	30–40	4	2.9	0.35–4.6	1	0.5	0.5
	BMca, BCAnc, BCAnc,dc	30–70(80)	15	10.6	5.9–17.3	16	10.1	3.9–14.7
	BCnc, BCca, nc	70–100	15	7.8	3.5–10.4	10	8.2	0–11.4
	Pca, Pr(ca), Pca,th	0–25(30)	9	6.8	2.8–13.0	6	9.6	1.6–12.1
Светло-каштановая солонцеватая, солонцы	BCA, BCAnc,th	30–70(80)	8	8.0	7.0–9.2	6	9.8	9.5–11.5
	BCca, BCca,th	70–100	9	5.0	4.8–7.7	5	9.9	9.2–12.2

ные и карбонатные (1–2%) почвы на открытой поверхности, характерные для лугово-, луговато- и светло-каштановых насыпных почв; 4 – карбонатные с количеством CaCO_3 2–4% на открытой поверхности также у лугово-, луговато- и светло-каштановых насыпных почв; 5 – карбонатные с количеством CaCO_3 > 4% на светлых пятнах у светло-каштановых насыпных, светло-каштановых солонцеватых почв и солонцов срезаемых. Классификация снимка на открытой поверхности почв проходит более дифференцированно, чем на полях с люцерной, где почвы скрыты под пологом возделываемой культуры.

Доля (%) не совпадающих по классам значений CaCO_3 , выделенных на снимке и наземным данным, составила 4.5% для первого класса ($n = 44$), 2.4% для второго ($n = 41$), 0% – для третьего ($n = 1$), 25% для четвертого ($n = 4$) и 6.5% для пятого ($n = 15$) классов. Отсутствие ошибки в третьем и значительная ошибка в четвертом классах связаны с малым количеством имеющихся наземных данных.

Таким образом, при сравнении разных методов картографирования поверхностно-карбонатных (0–25 см) почв на территории Светлоярского ОУ, следует выделить, что метод интерполяции kriging, базирующийся только на наземных данных, является менее четким, чем оптимально подобранный метод классификации мультиспектрального космического снимка, основанный на спектральной яркости изображения почв и наземных данных о почвах.

Сравнение орошаемых ключевых участков. Несмотря на то, что орошаемые участки Червленое (31 разрез) и Светлоярский (28 разрезов) расположены в природных районах с разными литолого-геоморфологическими условиями, они имеют общие черты почвенного покрова, обусловленные принадлежностью к единой природной зоне и подходами к проектированию ОС: ареалы со срезкой почв наблюдаются как непосредственно в поле, так и на космических снимках, их площадь составляет от 10–20 м² и более; большая часть почв вскипает с поверхности; в почвенном покрове преобладают светло-каштановые (48 и 57%), затем светло-каштановые солонцеватые (29 и 21%), луговые (9.7 и 17.8%), луговато-каштановые (12.9 и 7.1%) почвы.

В пахотном горизонте (P, Pca, P(ca),r) наибольшие значения содержания CaCO_3 (преимущественно 6–9%, максимум 12–13%) характерны, в первую очередь, для светло-каштановых солонцеватых почв, расположенных на срезках микро- и мезорельефа. В пахотных горизонтах, насыпанных на лугово- и луговато-каштановые почвы, содержание CaCO_3 чаще всего составляет 0.5–2.5% (максимум 3.4%).

Для горизонтов BCAnc, BCAnc,dc, BCAnc,th всех исследованных почв характерно максимальное содержание карбонатов, которое может составлять 7–10%, достигая максимума 14–17%. В переходных к породе горизонтах BCca,nc, BCca,cs оно уменьшается до 6–9% с максимумом 10–13% (табл. 3).

Особенности литолого-геоморфологических условий двух участков проявились в тенденции большого содержания карбонатов на 0.7–4.9% в одинаковых почвенных горизонтах сопоставимых почв на ОУ Светлоярский по сравнению с ОУ Червленое.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены количество и пространственное распределение CaCO_3 в почвенном профиле орошаемых почв сухостепной зоны Волгоградской области, на примере двух орошаемых участков Светлоярской оросительной системы, находящихся в разных природных районах (возвышенность Ергени и Сарпинская низменная равнина).

Подтверждено, что для региона характерно два варианта формирования карбонатного профиля. В первом из них вторичное окарбонирование поверхностных горизонтов происходит за счет восходящего подтягивания почвенных растворов к поверхности почв, второй – это срезка гумусового горизонта с последующей насыпкой смеси разных горизонтов во время планировки полей. Срезка повышенных участков почв, помимо выравнивания поверхности, была направлена на удаление солонцовых горизонтов, в результате чего солонцы на орошаемых полях практически не встречаются, или встречаются отдельные фрагменты солонцовых горизонтов.

На ключевых участках Червленое и Светлоярский больше всего карбонатов 7–10% содержится в аккумулятивно-карбонатном горизонте BC_{Anc} , $\text{BC}_{\text{Anc,dc}}$, $\text{BC}_{\text{Anc,th}}$, достигая максимума 14–17%.

В пахотном горизонте (P, P_{ca} , $\text{P}_{\text{g,ca}}$) количество карбонатов сильно варьирует в зависимости от типа почв: меньше всего их в лугово-каштановых почвах (0.5–2.5%), а больше всего в светлокаштановых солонцеватых почвах (6–9%).

На основе результатов полевых исследований установлено, что неоднородное изображение почв на космических снимках в виде чередующихся более темных и более светлых пятен и полос обусловлено разным содержанием карбонатов кальция в пахотном горизонте (0–25 см). При почвенном картографировании по результатам классификации космического снимка Канопус-В (канал B1) на территории ОУ Червленое выделены четыре группы почв по содержанию карбонатов: 0–1, 1–4, 4–6, >6%. При создании карты распределения поверхностно-карбонатных почв на территории Светлоярского ОУ использовались два варианта картографирования: метод интерполяции kriging, который хорошо выделяет крупные ареалы, но не различает мелкие пятна, и классификация космического снимка Pleiades (канал B1), по которому выделено 5 групп почв для разных видов поверхностей с содержанием карбонатов: 0–4 и > 4%

для полей с люцерной и 1–2, 2–4 и >4% для открытой поверхности почв. При сравнении разных вариантов карт выявлено, что метод интерполяции kriging, базирующийся только на наземных данных, является менее точным, чем оптимально подобранный метод классификации мультиспектрального космического снимка, основанный на спектральной яркости изображения почв и наземных данных о почвах.

Установлено, что положение ареалов с пятнистостью, обусловленной присутствием карбонатов в поверхностном слое почв, не связано с глубиной УГВ. Пятна хорошо проявляются на космических снимках открытой поверхности почвы и полей, занятых озимыми зерновыми культурами. На полях с люцерной при поверхностном способе полива в ареалах поверхностно-окарбонированных почв возникают выпадения культуры за счет образования корки и, как результат, уменьшения впитывания воды и препятствие появлению всходов. Таким образом, используя спутниковую информацию, возможно дистанционно определять участки почв с повышенным содержанием карбонатов и количество карбонатов в пахотном горизонте почв, которые особо нуждаются в мелиоративных мероприятиях.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Диаграммы рассеяния яркости пикселей (0–255) изображения поверхности почв в каналах Blue (B1), Green (B2), Red (B3), NIR (B4) космического снимка высокого разрешения Канопус-В (август, 2015) и соответствующее содержание карбонатов (территория ключевого участка Червленое).

Рис. S2. Диаграммы рассеяния яркости пикселей (0–255) изображения поверхности почв в каналах Blue (B1), Green (B2), Red (B3), NIR (B4) космического снимка высокого разрешения Pleiades (20.05.2015) и соответствующее содержание карбонатов (территория Светлоярского ключевого участка).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Почвенного института им. В.В. Докучаева (тема 0591-2019-0023) в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барановская В.А., Азовцев В.И. Влияние орошения на миграцию карбонатов в почвах Поволжья // Почвоведение. 1981. № 10. С. 17–27.

2. Барановская В.А., Азовцев В.И. СаСО₃ и его миграция в орошаемых почвах Заволжья // Совершенствование методов оценки засоленных почв, прогнозирование и предупреждение вторичного засоления. Тез. всес. сов. (Харьков, 23–26 октября 1972 г.). М.: Минсельхоз, 1972. С. 75–76.
3. Глазовская М.А. Геохимические основы типологии и методики исследований природных ландшафтов. Смоленск: Ойкумена, 2002. 288 с.
4. Государственный (Национальный) доклад о состоянии и использовании земель в Российской Федерации в 2018 г. Министерство экономического развития РФ, Федеральная служба государственной регистрации и картографии. М., 2019. 196 с.
5. Горохова И.Н., Панкова Е.И. Природа пятнистости орошаемых почв сухостепной зоны (на примере Светлоярской оросительной системы) // Аридные экосистемы. 2017. Т. 23. № 3. С. 44–54.
6. Горохова И.Н., Хитров Н.Б., Прокопьева К.О., Харланов В.А. Почвенный покров Светлоярской оросительной системы через полвека мелиоративных воздействий // Почвоведение. 2018. № 8. С. 1033–1044. <https://doi.org/10.1134/S0032180X18080130>
7. Горохова И.Н., Хитров Н.Б., Кравченко Е.П. Изменение засоленности орошаемых почв участка Червленое за четверть века (Волгоградская область) // Почвоведение. 2020. № 4. С. 463–472. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20040061>
8. Дегтярева Е.Т., Жулидова А.Н. Почвы Волгоградской области. Волгоград: Нижне-Волжское книжное изд-во, 1970. 319 с.
9. Доскач А.Г. Природное районирование Прикаспийской полупустыни. М.: Наука, 1979. 142 с.
10. Зайдельман Ф.Р., Селищев А.А., Никифорова А.С. Карбонатные конкреции почв гумидных ландшафтов и их диагностическое значение // Почвоведение. 2000. № 4. С. 405–415.
11. Зимовец Б.А. Экология и мелиорация почв сухостепной зоны. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1991. 248 с.
12. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
13. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 223 с.
14. Ковда В.А. Основы учения о почвах. Общая теория почвообразовательного процесса. М.: Наука, 1973. Кн. 1. 447 с. Кн. 2. 468 с.
15. Ковда И.В. Карбонатные новообразования в почвах: старые и новые проблемы изучения // Почвы, биохимические циклы и биосфера. Развитие идей Виктора Абрамовича Ковды. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2004. С. 115–136.
16. Корнблом Э.А., Мясников В.В. Способ классификации оценки разнообразия солонцовых почв, нарушенных строительными планировками // Новые методы исследования почв солонцовых комплексов. Науч. тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. М., 1982. С. 136–146.
17. Любимова И.Н., Дегтярева Е.Т. Изменение карбонатного профиля почв солонцовых комплексов при агрогенном воздействии // Почвоведение. 2000. № 7. С. 855–860.
18. Любимова И.Н., Новикова А.Ф. Влияние различных антропогенных воздействий на изменение почв солонцовых комплексов сухостепной зоны // Почвоведение. 2016. № 5. С. 633–643.
19. Панкова Е.И., Новикова А.Ф. Мелиоративное состояние и вторичное засоление орошаемых земель Волгоградской области // Почвоведение. 2004. № 6. С. 731–744.
20. Петров Н.Н. Система закладки и возделывания виноградников на карбонатных почвах России. Автореф. дис. ... с.-х. н. Новочеркасск, 2000. 60 с.
21. Полевой определитель почв России. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2008. 182 с.
22. Розанов А.Б. Карбонатизация // Элементарные почвообразовательные процессы: опыт концептуального анализа, характеристика, систематика. М.: Наука, 1992. С. 23–25.
23. Руководство по лабораторным методам исследования ионно-солевого состава нейтральных и щелочных минеральных почв / Под ред. Н.Б. Хитрова, А.А. Понизовского. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1990. 236 с.
24. Amit R.J., Harrison B.J. Biogenic calcite horizon development under extremely arid conditions // Adv. Geoeol. 1995. V. 28. P. 65–88.
25. Calcareous soils. FAO Soils Bulletin 21. Rome, 1972. 253 p.
26. de Soto, I.S., Virto I., Barre P., Fernandez-Ugalde O., Anton R., Martinez I., Chaduteau C., Enrique A., Bescansa P. A model for field-based evidences of the impact of irrigation on carbonates in the tilled layer of semi-arid Mediterranean soils // Geoderma. 2017. V. 297. P. 48–60. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.03.005>
27. Doner H.E., Lynn W.C. Carbonate, halide, sulfate, and sulfide minerals // Minerals in Soil Environments. Madison, 1989. P. 279–330.
28. Dixon J.C. Aridic Soils, Patterned Ground, and Desert Pavements // Geomorphol. Desert Environ. Springer Science + Business Media B.V., 2009. P. 101–122. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5719-9>
29. Dohrenwend J.C., Bull W.B., Mc Fadden L.D., Smith G.I. Quaternary geology of the Basin and Range Province in California // Quaternary non-glacial geology: conterminous United States. 1991. P. 321–352.
30. Dregne H.E. Soils of arid regions. Amsterdam: Elsevier, 1976.
31. Gustavson T.C., Baumgardner R.W., Caran S.C., Holliday V.T. Quaternary geology of the Southern Great Plains and an adjacent segment of the Rolling Plains // Quaternary non-glacial geology: conterminous United States. 1991. P. 477–501.
32. 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. 2015. № 106. FAO, Rome. 192 p.
33. Kadry L.T. Distribution of calcareous soils in the Near East Region, their reclamation and land use measures and achievements. FAO/UNDP Regional Seminar on Reclamation and Management of Calcareous Soils. 1972.

34. *Larbi A., Kchaou H., Gaaliche B., Gargouri K., Boulal H., Morales F.* Supplementary potassium and calcium improves salt tolerance in olive plants // *Scientia Horticulturae*. 2020. V. 260.
<https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.108912>
35. *Manchanda M.L., Abuja R.L., Khanna S.S.* Genesis of calcium carbonate accumulation Saskatchewan soils, Canada // *Geoderma*. 1984. V. 117. P. 143–156.
36. Soil Survey investigations for irrigation. FAO Soils Bulletin 42. Rome, 1979. 188 p.
37. *Wu L.S., Wood Y., Jiang P.P., Li L., Pan G., Lu L.Q., Pan G.X., Lu J.H., Chang A.C., Enloe H.A.* Carbon sequestration and dynamics of two irrigated agricultural soils in California // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2008. V. 72. P. 808–814.
<https://doi.org/10.2136/sssaj2007.0074>

Diagnostics of Distribution Patterns of Carbonates in Irrigated Soils of the Dry Steppe Zone (Volgograd Oblast) on Satellite Images

N. B. Khitrov^{1,*}, I. N. Gorokhova¹, and E. I. Pankova¹

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

**e-mail: khitrovn@gmail.com*

Spatial distribution of carbonates (CaCO₃) in the surface layer and in the profiles of irrigated soils on two key sites of the Svetloyarsk irrigation system in Volgograd oblast are discussed. The key sites are found in different natural regions of the dry steppe zone: the Ergeni Upland and the Caspian Lowland. At both key sites, agricultural fields are characterized by spotty patterns on satellite images, both for bare soil surface and for soils under crops. One of the main reasons for this spottiness is the different contents of calcium carbonates in the surface soil layer. Two mechanisms of carbonate accumulation in the surface soil layer have been established. The first mechanism is related to topsoil cutting from convex positions of microtopography during surface leveling, so that carbonates from the middle-profile horizons outcrop to the surface; carbonate-bearing cutoff material is shifted towards surrounding area. The second mechanism is the upward migration of soil solutions to the surface horizon and precipitation of carbonates during long-term irrigation under dry hot climate. Combined use of remote sensing data and field soil surveys along transects crossing areas with different spectral brightness makes it possible to delineate soil areas with different carbonate contents in the plow layer.

Keywords: calcium carbonates in topsoil horizon, irrigated fields, spotty patterns on satellite images, carbonate content

УДК 631.417

МОБИЛИЗАЦИЯ ПОЧВЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА УЛЬТРАПРЕСНЫМИ ВОДАМИ: ЕГО МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НА ПОДВИЖНОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2021 г. Н. Ю. Гречищева^{а, *}, Н. В. Ярославцева^б, А. Д. Котельникова^б, О. С. Остах^а,
В. А. Холодов^б, В. Л. Заворотный^а, В. И. Балаба^а

^аРГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Ленинский пр-т, 65, Москва, 119991 Россия

^бФГБНУ ФИЦ “Почвенный институт им. В.В. Докучаева”, Пыжевский пер., 7, стр. 2, Москва, 119017 Россия

*e-mail: yanat2@mail.ru

Поступила в редакцию 22.06.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г.

Принята к публикации 28.11.2020 г.

Разработаны подходы и проведены эксперименты по мобилизации органического вещества почв в условиях промывки ультрапресными водами на фоне пульсации солевого режима. Эксперименты осуществляли с незагрязненными и искусственно загрязненными Cu(II) почвами: черноземом типичным тяжелосуглинистым (Haplic Chernozem) Центрально-Черноземного государственного биосферного заповедника им. В.В. Алехина Курской области и дерново-подзолистой легкосуглинистой почвой (Albic Glossic Retisol (Loamic, Cutanic, Ochric)) Московской области. Пробы отбирали из верхнего гумусово-аккумулятивного горизонта (A1) на глубине 5–15 см. Показано, что при резком изменении состава промывного раствора с ультрапресного на 0.1 М NaCl и вновь на ультрапресный происходит разрушение почвенных агрегатов под действием осмотического давления. При этом структура дерново-подзолистой почвы более устойчива к разрушению по сравнению с черноземом типичным. Вымывание Cu(II) из почв связано с потоком растворенного органического вещества в случае дерново-подзолистой почвы, а в случае чернозема типичного – с разрушением агрегатов и высвобождением внутриагрегатного органического вещества. Показано, что при построении миграционных моделей Cu(II) для дерново-подзолистой почвы необходимо учитывать количество растворенного органического вещества, в то время как для типичных черноземов – содержание ароматических фрагментов в его структуре. Предложена модель выноса Cu(II) из загрязненных дерново-подзолистых почв и типичных черноземов в условиях промывки ультрапресными водами при пульсации солевого режима на фоне разрушения структуры.

Ключевые слова: почвенные агрегаты, осмотическое давление, солевой режим, колоночные эксперименты, Haplic Chernozem, Albic Glossic Retisol

DOI: 10.31857/S0032180X21060058

ВВЕДЕНИЕ

В условиях возрастающего загрязнения окружающей среды всестороннее исследование поведения в почве тяжелых металлов (ТМ), в частности ионов меди, является первостепенной задачей современной экологии. Медь используется в разных областях промышленности, при производстве разнообразных продуктов является важным микроэлементом, действующим веществом в протравителях древесины, пестицидах [17]. Широкое использование меди обуславливает частое загрязнение природных сред этим тяжелым металлом, в том числе почв. Избыток ионов меди в почве может вызывать морфологические, анатомические и физиологические изменения у растений, оказывать токсическое воздействие на

человека [2]. Процессы сорбции–десорбции в значительной степени определяют поведение загрязняющих веществ в почве, в том числе ионов меди [1, 16]. Актуален в настоящее время вопрос иммобилизации меди в гумусовых горизонтах и ее поведения в почвах. Особая роль в этом принадлежит почвенному органическому веществу. Следует отметить, что поступающие в почву ТМ могут связываться как с органическим веществом почвы, так и с ее дисперсной минеральной составляющей [6, 9, 24]. При этом оценить отдельный вклад органической и минеральной частей, образующих единый гумусово-минеральный комплекс, сложно.

Есть работы, показывающие большее сродство минеральной части почвы к ионам меди [9, 15].

Однако для гумусовых горизонтов при содержании органического вещества >1% органические составляющие коллоидов эффективно блокируют минеральные, которые перестают выступать в качестве связывающих центров [8]. Кроме того, органическое вещество в почве не статично и при изменении внешних условий может мобилизоваться [5]. Основной причиной мобилизации органического вещества в почвенный раствор является промывка почвы большим количеством ультрапресных вод: в результате ливней, обильного снеготаяния или перераспределения стока. Усиливать разрушающее действие ультрапресных вод могут пульсационные выбросы в почвенный раствор легкорастворимых солей [4, 6, 9–12, 14]. При мобилизации органического вещества может наблюдаться как его растворение, так и переход части органического вещества в промывные воды в виде тонкодисперсных частиц. Последние способны переносить ионы меди с помощью механизма коллоидного транспорта. Растворенное органическое вещество, обладающее большим сродством к ТМ по сравнению с иммобилизованным органическим веществом, увеличивает подвижность ионов меди за счет образования с ними растворимых комплексов [13, 19].

Следует отметить, что в литературе очень скудно представлена информация по разработке моделей, количественно описывающих совместное протекание в почве вышеприведенных процессов. Видимо, это связано с трудностью использования реальных почв в насыщенных колонках, в которых постоянный поток элюента выше пороговых значений может вызывать разрушение водостойчивых агрегатов и растворение органических веществ. В основном изучаются модельные колонки с разной степенью приближения к полевым/реальным/природным условиям: наполненные стеклянными или силиконовыми шариками, песком или оксидами железа [20, 21, 23, 25, 28]. Также отсутствуют данные о распределении мигрирующих ТМ между двумя формами органического вещества почв. В связи с этим затруднена оценка поведения ионов меди, связанных в верхних гумусовых горизонтах.

Цель работы – исследование мобилизации органического вещества под действием экстремальных водно-солевых режимов в различных типах почв: типичного чернозема и дерново-подзолистой почве, а также оценка влияния этого процесса на поведение ионов меди при разрушении почвенной структуры. Расчет подвижности и количественного выноса меди проводилась в условиях мобилизации органического вещества, как в растворенном виде, так и в составе мобильных коллоидов. Такой подход позволит смоделировать поведение меди в условиях, максимально приближенных к природным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика почвенных образцов. В работе использовали образцы нативных почв: чернозема типичного тяжелосуглинистого и дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы [3] (согласно международной классификации ФАО – *Haplic Chernozem (Loamic, Pachic)* и *Albic Glossic Retisol (Loamic, Cutanic, Ochric)* [27]). Чернозем отбирали на участке, расположенном на территории заповедной Стрелецкой степи – вариант ежегоднокосимая степь (51°34.207 N, 36°05.444 E) Центрально-Черноземного государственного биосферного заповедника им. В.В. Алехина Курской области. Дерново-подзолистую почву – в Домодедовском районе Московской области в лесном массиве возрастом не менее 150 лет (55°17.683 N, 37°50.045 E). Индивидуальные пробы отбирали с участка площадью примерно 5 м² из верхнего гумусово-аккумулятивного горизонта (A1) на глубине 5–15 см. Для экспериментов использовали почвенные агрегаты размерной фракции 3–5 мм. Для получения агрегатов сухие образцы почв просеивали через сита соответствующих размеров.

Проведение колоночного эксперимента по промывке почв ультрапресными водами на фоне изменения солевого режима. Рабочей гипотезой разрушения агрегатов при изменении солевого режима было предположение, что в условиях высокого содержания солей, когда соленость раствора в межагрегатном пространстве равна солености внутри агрегатов, осмотические силы не действуют на структурные отдельности. Однако при быстром замещении межагрегатного раствора ультрапресными водами внутри агрегатов некоторое время остается засоленный раствор. В результате этого в агрегатах может возникать осмотическое давление, приводящее к их разрушению, высвобождению и последующему выносу из них внутриагрегатного органического вещества в растворенной и коллоидной формах. Следует отметить, что помимо осмотического эффекта разрушению агрегатов могут способствовать дополнительные механизмы: растворение гумусовых веществ, при замене обменного кальция на натрий, и пептизация глинистых частиц за счет увеличения электрокинетического потенциала в условиях насыщения обменным натрием на фоне резкого снижения общей концентрации солей в растворе. Для моделирования процесса разрушения агрегатов проводили колоночный эксперимент с агрегатами дерново-подзолистой почвы и типичного чернозема, демонстрирующий возможность реализации механизма “взрывания” агрегатов при изменении осмотического давления. При этом исключалось подробное описание химического состава и генезиса почвенных вод. Чернозем использовали как потенциальную мишень описанных деструктивных процессов, а дерново-подзо-

листую почву – как малогумусную почву, контрастную по содержанию органического веществ, для расширения вариантов условий. Для проведения эксперимента стеклянную колонку ($d = 1.5$ см, $h = 80$ см) заполняли почвенными агрегатами и насыщали дистиллированной водой. Колонка находилась в вертикальном положении. Почву засыпали медленно, аккуратно сверху. После окончания набивки колонки, для точной фиксации длины, колонку сверху закрывали плунжером (поршнем с капилляром для тока элюента). Высота колонки с почвой составляла 70 см, объемная плотность – 0.65 ± 0.05 г/см³. После заполнения колонку насыщали дистиллированной водой со скоростью 0.5 мл/мин. Элюент подавали снизу вверх для вытеснения из почвенных агрегатов воздуха. После насыщения колонки элюентом оставляли на 12 ч. Затем колонку переворачивали таким образом, чтобы вход элюирующей жидкости был наверху. Это делали с целью облегчения прохождения коллоидных частиц по гравитационному градиенту.

Для моделирования экстремального промывочного режима с солевой пульсацией возможного при наличии засоленных вод или пород, колонки с почвой первоначально промывали дистиллированной водой, затем 0.1 М раствором NaCl и снова дистиллированной водой. Скорость элюирования составляла 0.5 мл/мин. Режим моделирует промывку ультрапресными водами после снеготаяния, затем засоление почвенного раствора в сухой период из-за поднятия засоленных вод и последующую промывку дождями. В ходе элюирования контролировали оптическую плотность выходящего из колонки раствора УФ-детектором при длине волны 254 нм. Смену промывочного раствора проводили при выходе кривой элюирования на плато. Общий объем растворов, использованных для промывки дерново-подзолистой почвы, составлял 5500 мл, в случае чернозема типичного – 8500 мл. В ходе эксперимента в ключевых точках (при градиентном росте поглощения, на плато и при смене промывочного раствора) отбирали пробы выходящего раствора, в которых определяли содержание растворенного ($C_{\text{раств}}$) и коллоидного органического вещества ($C_{\text{колл}}$) по концентрации органического углерода.

Концентрацию органического углерода в растворенной и коллоидной форме определяли с помощью анализатора углерода Shimadzu TOC-4200. Содержание углерода в форме $C_{\text{раств}}$ исследовали после фильтрования пробы элюента через целлюлозный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. Содержание углерода в форме $C_{\text{колл}}$ определяли по разности между общим содержанием углерода в пробе и $C_{\text{раств}}$.

Для характеристики изменения строения органического вещества в процессе элюирования на основе полученных данных рассчитывали пара-

метр $SUVA_{254}$ как поглощение при длине волны 254 нм, нормированное на содержание органического углерода [26].

Следующий этап работы состоял в оценке мобилизации прочносвязанных ТМ из почв в результате деградации их структуры. Для этого проводили колоночные эксперименты по разрушению почвенных агрегатов и мониторингу выделения внутриагрегатного ОВ в условиях загрязнения ТМ. Эксперименты проводили аналогично вышеописанным, но с искусственно загрязненными ТМ почвами. В качестве тяжелого металла выбрали Cu(II) – классический тяжелый металл для лабораторных экспериментов [13].

Приготовление модельных почвенных систем, загрязненных Cu(II). Эксперимент вели в соответствии с [22] с целью моделирования загрязнения почвенного покрова Cu(II) с содержанием, превышающим ПДК, равной 3 мг/кг [7]. Образцы агрегатов 3–5 мм дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного массой 200 г помещали в стакан объемом 1000 мл и капиллярно насыщали раствором сернокислой меди с концентрацией 6 г/л, добавляя его по капле на стенки емкости с почвой. После того как почва пропитывалась влагой, доводили объем внесенного раствора сернокислой меди до 200 мл. Почву выдерживали в течение 30 сут, периодически перемешивая. На 10-й и 20-й дни инкубирования почву капиллярно увлажняли, добавляя дистиллированную воду по капле на стенки емкости с почвой, затем доливали водой до 1 л, сразу сливали воду и высушивали.

После инкубации загрязненные медью почвы повторно просеивали через сито $d = 3$ мм с целью исключения быстрого забивания колонки мелкими почвенными агрегатами. Полученными агрегатами заполняли колонку диаметром 1.5 см. Высота колонки с дерново-подзолистой почвой составила 65 см, масса почвы 85.6 г, в случае чернозема типичного – высота колонки соответствовала 67 см, масса – 69.5 г.

Определение валового содержания Cu(II) проводили в почвах до и после колоночного эксперимента, а также в исходном элюенте и отфильтрованном через целлюлозный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. Содержание ТМ в почве определяли после обработки соответствующих проб смесью HCl/HF (3 : 1) в системе микроволнового разложения Start D (Milestone, Италия). Содержание Cu(II) в исходных почвенных образцах после инкубации составило 3.47 и 5.68 мг Cu²⁺/кг для дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного соответственно. Для определения содержания Cu(II) в образцах почв до и после промывки на входе, в середине и на выходе из промывных колонок почву выдавливали из колонок сжатым воздухом. Внизу, вверху и в середине получившегося цилиндра отбирали средние образцы мето-

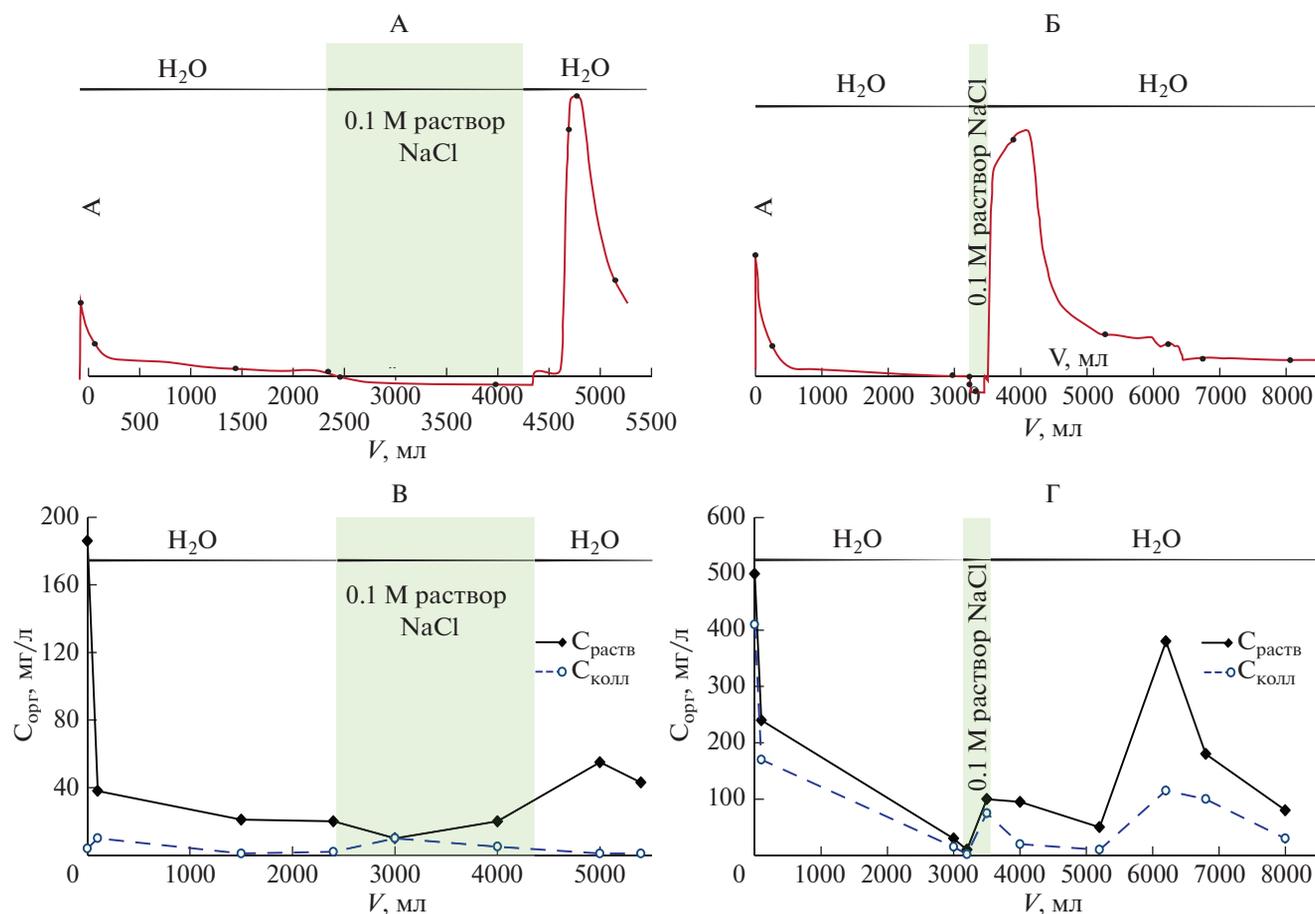


Рис. 1. Зависимость оптической плотности и концентрации органического углерода в растворенной ($C_{\text{раств}}$) и коллоидной ($C_{\text{колл}}$) форме от объема и состава элюента: промывки (элюента) и смены промывочного раствора: А, В – дерново-подзолистая почва; Б, Г – чернозем типичный.

дом квартования, в которых определяли содержание меди. Содержание ионов меди в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Agilent 200 Series AA (Agilent Technologies, США). На основе этих данных рассчитывали содержание Cu(II) , ассоциированной с почвенными коллоидами и растворенной (вероятно, в виде хелатов) формами углерода.

Определение содержания углерода и азота в агрегатах дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного проводили до и после элюирования. Пробы отбирали на входе, в середине и внизу колонок аналогично вышеописанной процедуре определения содержания Cu(II) . Анализ на содержание общего углерода и азота проводили методом сухого сжигания в токе кислорода на автоматическом анализаторе Vario Macro CN [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка влияния пульсации солевого режима на вынос органического вещества из почвенных колонок. Изменение оптической плотности промыв-

ного раствора, концентрации $C_{\text{раств}}$ и $C_{\text{колл}}$ (оценка по концентрации углерода) от объема и состава элюента, а также точки отбора проб приведены на рис. 1. В процессе проведения колонных экспериментов пробы отбирали в начале элюирования (25 мл), в районе 100 мл, при выходе оптической плотности на плато (1500 и 3000 мл для дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного соответственно) и непосредственно перед и сразу после введения (через 25 мл) в элюирующий раствор 0.1 М NaCl. Затем отбирали 1–2 пробы при выходе кривой элюирования на плато при элюировании в соляном растворе и 1–2 пробы сразу (через 25 мл) после смены солевого раствора на дистиллированную воду, затем при уменьшении оптической плотности и, если это было возможно (как в случае чернозема типичного), снова при выходе кривой на плато.

В начале элюирования дистиллированной водой оптическая плотность растворов резко возрастала, затем достаточно быстро падала и выходила на плато. В дерново-подзолистой почве наблюдаемый эффект обусловлен в основном выносом

$C_{\text{раств}}$, концентрация которого в максимуме соответствовала 190 мг/л, в то время как концентрация $C_{\text{колл}}$ увеличивалась незначительно и достигала максимума при 9 мг/л. В случае чернозема в начале промывки вклад углерода в растворенной и коллоидной форме был примерно одинаковым: максимальное значение для $C_{\text{раств}}$ составляло 506 мг/л и для $C_{\text{колл}}$ – 408 мг/л. Введение в систему 0.1 М NaCl приводило к уменьшению оптических плотностей растворов обоих образцов почв относительно плато при элюировании дистиллированной водой, что связано с уменьшением выноса органического вещества вследствие возрастания ионной силы раствора. При этом для дерново-подзолистой почвы снижение потока органического вещества обусловлено уменьшением концентрации $C_{\text{раств}}$ при постоянстве $C_{\text{колл}}$. Это объясняется незначительностью потока углерода в коллоидной форме. В случае типичного чернозема – одновременным сокращением выноса органического вещества как в растворенной, так и в коллоидной формах. После замены солевого раствора вновь на дистиллированную воду наблюдали резкий рост оптической плотности элюента как для дерново-подзолистой почвы, так и для чернозема типичного. Данный факт обусловлен увеличением выноса внутриагрегатного органического вещества в растворенной и коллоидной форме из почв, в связи с разрушением агрегатов под действием осмотического давления. При смене солевого раствора на дистиллированную воду в межагрегатном пространстве присутствует дистиллированная вода, а внутри самих агрегатов – еще 0.1 М раствор соли. Это приводит к градиенту давления, направленного из агрегата наружу, под действием которого он начинает разрушаться. Как было сказано выше, помимо осмотического эффекта, к разрушению агрегатов, вероятно, может приводить и растворение гумусовых веществ, обусловленное заменой обменного кальция на натрий, а также пептизация глинистых частиц за счет увеличения электрокинетического потенциала в условиях насыщения обменным натрием на фоне резкого снижения общей концентрации солей в растворе.

Для дерново-подзолистой почвы концентрация $C_{\text{колл}}$ после частичного разрушения агрегатов была почти в два раза выше, чем $C_{\text{колл}}$ в начале промывки и составила 7.5 и 4 мг/л соответственно. Вынос органического вещества в растворенной форме был ниже в три раза по сравнению с первым максимумом. В черноземе типичном разрушение агрегатов приводило к более существенному выносу растворенной формы органического вещества по сравнению с коллоидной формой. Таким образом, в наблюдаемых условиях эксперимента, наряду с почвенными частицами мобилизуется и растворенное внутриагрегатное органическое вещество. Следует отметить, что структура дерно-

Таблица 1. Содержание органического углерода и азота в исследуемых образцах дерново-подзолистой почвы (ПД) и чернозема типичного (ЧТ) до и после промывки на входе, в середине и на выходе из колонки

Образец	$C_{\text{орг}}$, %		N, %		C/N	
	ПД	ЧТ	ПД	ЧТ	ПД	ЧТ
До промывки	3.26	6.43	0.32	0.66	10.1	9.7
Верх колонки	2.04	4.75	0.21	0.47	10.4	10.1
Середина колонки	1.72	4.67	0.19	0.46	9.1	10.2
Низ колонки	2.09	4.60	0.22	0.45	9.7	10.1

во-подзолистой почвы до конца не разрушилась в условиях экстремального промывного режима. В случае чернозема типичного при объеме элюирования выше 8400 мл произошло практически полное разрушение почвенных агрегатов с последующим забиванием колонки и остановкой эксперимента. Вероятно, меньшее разрушение структуры дерново-подзолистой почвы по сравнению с черноземом типичным объясняется тем, что первая почва формируется в условиях промывного режима бо-реального пояса, что делает ее более устойчивой к промывке по сравнению с типичным черноземом – степной почвой.

Для оценки выноса органического вещества, в результате пульсации солевого режима, в промывочной колонке до и после эксперимента было определено содержание органического углерода и азота. Результаты приведены в табл. 1.

Среднее значение содержания углерода по колонке после промывки составило 1.95% для дерново-подзолистой почвы и 4.67% для чернозема. В случае азота соответствующие значения – 0.21 и 0.46%. Статистический анализ – *t*-тест по оценке достоверности различия между содержанием органического углерода и азота до промывки и после промывки колонки показал, что полученные значения ($C_{\text{орг}}$ для ПД 3.26 и 1.95, 6.43 и 4.97% для ЧТ; N для ПД 0.21 и 0.32, 0.46 и 0.66% для ЧТ) значительно отличаются друг от друга ($\alpha = 0.05$). Таким образом, в результате проведенного эксперимента потери почвенного углерода были весьма существенны: 1.3 и 1.8% для дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного соответственно. Для органического азота соответствующие потери были незначительны – 0.1 и 0.2%. Отношение C/N практически не менялось для дерново-подзолистой почвы, что свидетельствует о неизменности качественного состава органического вещества в выбранных условиях после промывки. Небольшое изменение показателя C/N для чернозема типичного может свидетельствовать о качественном различии в структуре выносимого из почвы органического углерода. В связи с этим для чернозема типичного была проведена оценка ка-

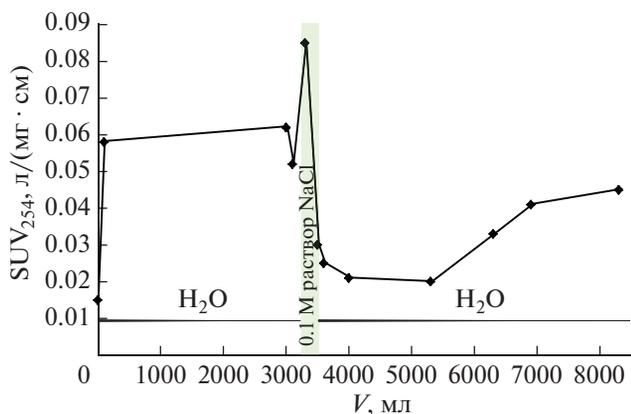


Рис. 2. Зависимость показателя $SUVA_{254}$ органического вещества чернозема типичного от объема промывки (элюента) и смены промывочного раствора (элюент: 0–3200 мл – дистиллированная вода, 3200–3500 мл – 0.1 М NaCl, далее – дистиллированная вода).

чественного состава выносимого органического вещества $C_{раств}$. Оценку проводили на основе зависимости показателя $SUVA_{254}$ от объема элюирования колонки (рис. 2).

Характер изменения показателя $SUVA_{254}$ от объема элюирования указывает на мобилизацию высокоароматичного органического вещества при промывке колонки дистиллированной водой, в то время как после разрушения агрегатов – на вынос органического вещества с пониженной ароматичностью. Повышенную ароматичность обычно связывают с более гумифицированным органическим веществом. Таким образом, уменьшение величины $SUVA_{254}$ после разрушения агрегатов ука-

зывает на менее трансформированный характер органического вещества внутри агрегатов

Элюирование почвенных колонок, загрязненных медью. Загрязнение исследуемых образцов почв Cu(II) не приводило к существенному изменению кривых элюирования при сопоставлении с незагрязненными образцами. В целом профиль выноса форм углерода для загрязненных Cu(II) исследуемых почв (рис. 3) в выбранных условиях близок к незагрязненным аналогам.

При элюировании дистиллированной водой на начальном этапе концентрация $C_{раств}$ в дерново-подзолистой почве изменялась от 380 до 11 мг/л при выходе на плато, в то время как концентрация $C_{колл}$ в начале эксперимента достигала 51 мг/л, затем уменьшалась практически до нуля. В случае с загрязненной Cu(II) дерново-подзолистой почвой происходил более интенсивный вынос органического вещества как растворенного, так и коллоидного по сравнению с незагрязненным образцом. Вероятно, Cu(II), сорбированная в почве, попадает в раствор и способствует мобилизации органического углерода.

После смены раствора с дистиллированной воды на 0.1 М NaCl концентрация $C_{раств}$ и $C_{колл}$ незначительно снижалась. Вероятно, это связано с несущественностью потока углерода в коллоидной и растворенной формах. Дальнейшая смена промывочного раствора на дистиллированную воду приводила к частичному разрушению агрегатов в дерново-подзолистой почве, что отражается в резком росте выноса углерода в коллоидной форме. Наблюдалось увеличение концентрации $C_{колл}$ в 12 раз по сравнению с величиной на начальном этапе элюирования. При этом концентрация $C_{раств}$ увеличивалась незначительно. Столь резко-

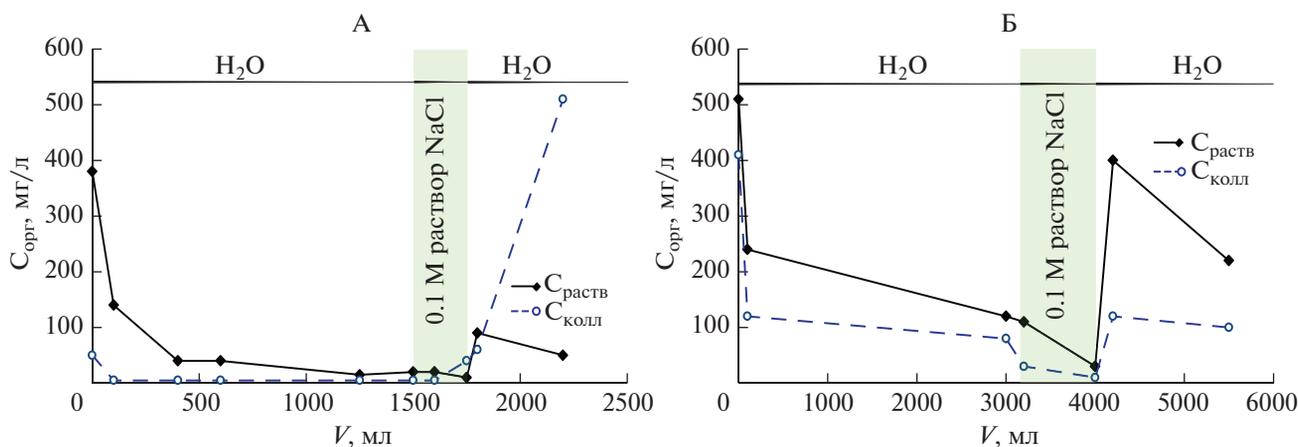


Рис. 3. Зависимость концентрации органического углерода в растворенной ($C_{раств}$) и коллоидной форме ($C_{колл}$) от объема промывки (элюента) и смены промывочного раствора: А – дерново-подзолистая почва (элюент – 0–1500 мл – дистиллированная вода, 1500–1800 мл – 0.1 М NaCl, далее – дистиллированная вода); Б – чернозем типичный (элюент – 0–3150 мл – дистиллированная вода, 3200–4000 мл – 0.1 М NaCl, далее – дистиллированная вода).

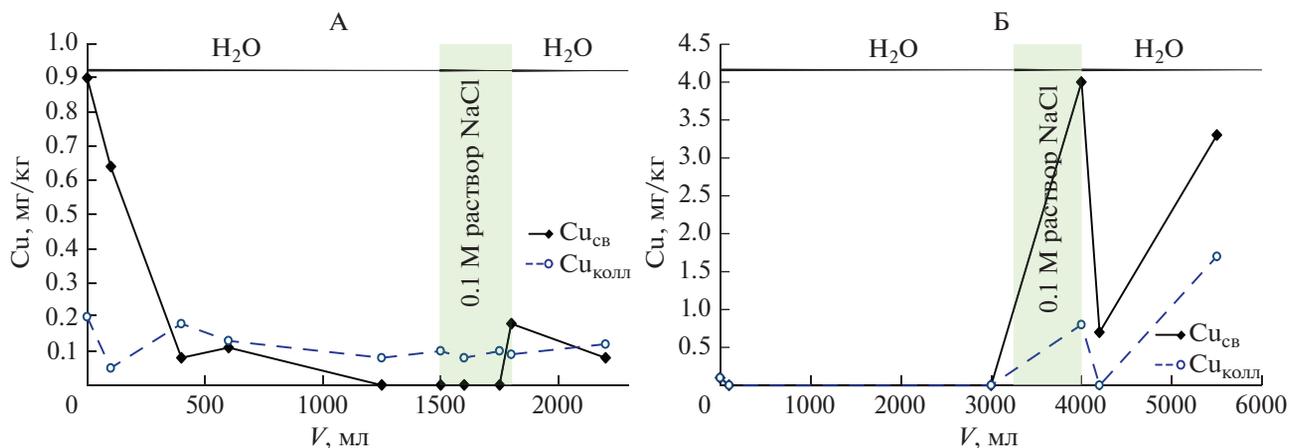


Рис. 4. Зависимость концентрации меди в свободной ($Cu_{св}$) и связанной с коллоидными частицами ($Cu_{колл}$) форме органического вещества от объема промывки (элюента) и смены промывочного раствора: А – дерново-подзолистая почва (элюент – 0–1500 мл – дистиллированная вода, 1500–1800 мл – 0.1 М NaCl, далее – дистиллированная вода); Б – чернозем типичный (элюент – 0–3150 мл – дистиллированная вода, 3200–4000 мл – 0.1 М NaCl, далее – дистиллированная вода).

го увеличения выноса углерода в коллоидной форме после замены соляного раствора на дистиллированную воду не наблюдали в незагрязненной дерново-подзолистой почве. В загрязненной $Cu(II)$ дерново-подзолистой почве при разрушении агрегатов интенсивнее происходит вынос коллоидного углерода, чем растворенного, что свидетельствует о меньшей устойчивости структуры загрязненных образцов почв в выбранных условиях. Таким образом, загрязнение дерново-подзолистой почвы ионами $Cu(II)$ уменьшает устойчивость ее структуры к разрушающему действию промывки ультрапресными водами на фоне изменения солевого режима.

Сравнение распределения потоков органического вещества незагрязненного (рис. 1, Г) и загрязненного $Cu(II)$ чернозема типичного (рис. 3, Б) показало, что зависимости отличаются незначительно. Следует отметить, что в случае загрязненного $Cu(II)$ чернозема типичного наблюдалось более стремительное разрушение его почвенной структуры, в то время как незагрязненная почва разрушалась значительно дольше.

Для выяснения формы выноса $Cu(II)$ из образцов почв при разрушении их структуры определяли две подвижные формы тяжелого металла: 1) связанную с коллоидным веществом почвы ($Cu_{колл}$) и мигрирующую ($Cu_{св}$) при переносе почвенных частиц, 2) свободно мигрирующую – передвигающуюся в растворенной форме в виде свободных ионов, либо связанную с органическим веществом. Кривые выноса меди в свободной форме и в составе коллоидных частиц для дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного приведены на рис. 4.

Как видно из представленных данных при промывке дерново-подзолистой почвы основная масса $Cu(II)$ выносится в начале эксперимента. В случае чернозема типичного максимум выноса $Cu(II)$ возникает после разрушения агрегатов под действием хлорида натрия. При этом концентрация выносимого тяжелого металла выше в случае чернозема. Для обеих почв большая часть $Cu(II)$ выносится в растворенной форме, видимо, в составе подвижных комплексов с органическим веществом, так как пики выноса согласуются с пиками выноса растворенного органического вещества (рис. 3). Однако при незначительном выносе $Cu(II)$ в дерново-подзолистой почве при объеме промывки от 500 до 1500 мл устанавливается квазиравновесие, и кривая элюирования выходит на плато. Несмотря на то, что в этой ситуации по углероду доминирует вынос растворенного органического вещества, $Cu(II)$ выносится преимущественно в составе коллоидных частиц. В черноземе типичном максимум выноса обеих форм $Cu(II)$ наблюдается после разрушения его структуры, причем до этого вынос форм $Cu(II)$ незначителен или отсутствует.

Наблюдаемые отличия и особенности выноса тяжелого металла из дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного (считая, что при внесении хлорида натрия происходит разрушение агрегатов вследствие осмотической деструкции и высвобождение внутриагрегатного органического вещества) можно объяснить, предложив концептуальную модель выноса $Cu(II)$ из загрязненных дерново-подзолистых почв и черноземов типичных.

1. При достаточно сильном загрязнении почв, когда достигается равновесие, в случае чернозема типичного $Cu(II)$ преимущественно связывается

Таблица 2. Коэффициенты корреляции между количеством выносимого органического вещества дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного, и различных форм меди

Показатель	Дерново-подзолистая почва				Чернозем типичный				
	$C_{\text{раств}}$	$C_{\text{колл}}$	$Cu_{\text{св}}$	$Cu_{\text{колл}}$	$C_{\text{раств}}$	$C_{\text{колл}}$	SUVA ₂₅₄	$Cu_{\text{св}}$	$Cu_{\text{колл}}$
$C_{\text{раств}}$	1	-0.02	0.94	0.63	1	0.88	-0.62	-0.38	-0.24
$C_{\text{колл}}$	—	1	-0.09	0.09	—	1	-0.58	-0.35	-0.18
$Cu_{\text{св}}$	—	—	1	0.52	—	—	—	1	0.85
SUVA ₂₅₄	—	—	—	—	—	—	1	-0.33	-0.14

Примечание. Значимые взаимосвязи выделены жирным шрифтом при $\alpha = 0.05$ ($n = 11$ для дерново-подзолистой почвы и $n = 7$ для чернозема типичного).

с внутриагрегатным органическим веществом. В дерново-подзолистой почве часть меди также связывается с внутриагрегатным органическим веществом, но большая часть — с легковымываемым (водорастворимым) органическим углеродом.

2. $Cu(II)$ практически не выносятся с раствором при промывке чернозема типичного ультрапресной водой. Напротив, в случае дерново-подзолистой почвы большая часть тяжелого металла вымывается ультрапресной водой, видимо, в составе хелатов с растворенным органическим веществом.

3. При длительной промывке из дерново-подзолистой почвы постоянно выносятся небольшой пул $Cu(II)$, связанной с коллоидной формой органического вещества; в черноземах типичных этого не происходит.

4. Доминирующая форма выноса тяжелого металла из почвы — растворенная $Cu(II)$, вероятно, связанная с подвижным органическим веществом.

5. Основной вынос $Cu(II)$ из чернозема типичного сопряжен с разрушением структуры почвы и высвобождением внутриагрегатного растворенного органического вещества.

6. Структура дерново-подзолистой почвы более устойчива к разрушению под действием вознивающего осмотического давления внутри агрегатов по сравнению с типичным черноземом.

Корреляционный анализ количества выносимого органического вещества в исследуемых образцах почв и различных форм $Cu(II)$ (табл. 2) показал тесную взаимосвязь между количеством вымываемой меди (в свободной и коллоидной формах) и содержанием растворенного органического вещества в элюенте для дерново-подзолистой почвы ($r = 0.94$ и 0.63 соответственно).

При этом взаимосвязи между коллоидным и растворенным органическим веществом в элюенте не отмечалось. Возможно, это связано с конкурентными взаимодействиями в момент выноса мобилизованной растворенным органическим веще-

ством $Cu(II)$ с совместно выносимыми коллоидными частицами.

В то же время для чернозема типичного подобных взаимосвязей не обнаружено. При этом отмечена тесная взаимосвязь ($r = 0.85$) между формами выноса меди $Cu_{\text{колл}}$ и $Cu_{\text{св}}$, что может быть обусловлено зависимостью вымывания тяжелого металла от разрушения структуры, когда обеспечивается вынос всех форм $Cu(II)$. Об этом может свидетельствовать выявленная корреляция ($r = 0.88$) между выносом органического вещества в растворенной форме и в составе коллоидов.

Обращает на себя внимание отсутствие взаимосвязи между SUVA₂₅₄ и поведением $Cu(II)$. Данный факт может быть связан с равновесным характером загрязнения: почвы обрабатывали раствором $Cu(II)$ с концентрацией, в три раза превышающей ПДК, затем инкубировали 30 сут, увлажняя до полевой влагоемкости раз в 7 дней. В таких условиях поведение $Cu(II)$, в первую очередь, будет определяться не строением органического вещества, а формой его существования — свободно растворенной или коллоидной, а также соответствующими константами связывания $Cu(II)$. Следует отметить, что константа связывания $Cu(II)$ растворенной формой органического вещества больше на два порядка по сравнению с коллоидной [13].

Оценка количества $Cu(II)$, вынесенного из почвенной колонки, показала, что среднее значение содержания тяжелого металла в колонке после промывки составило 3.25 мг/кг для дерново-подзолистой почвы и 3.23 мг/кг для чернозема типичного (табл. 3). До промывки колонки концентрация $Cu(II)$ в соответствующих почвах была 3.47 и 5.68 мг/кг. Статистический анализ — t -тест по оценке достоверности различия между содержанием $Cu(II)$ до промывки и после промывки колонок — показал, что полученные значения значительно отличаются друг от друга ($\alpha = 0.05$) как для дерново-подзолистой почвы, так и для чернозема типичного.

В результате проведенного эксперимента из дерново-подзолистой почвы вымылось только

Таблица 3. Содержание Cu(II) в образцах дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного до и после промывки на входе, в середине и на выходе из промывных колонок

Образец	Cu, мг/кг	
	ПД	ЧТ
До промывки	3.47	5.68
Верх колонки	3.06	2.67
Середина колонки	3.24	3.21
Низ колонки	3.45	3.81

6% от внесенного количества тяжелого металла, в то время как из чернозема типичного – 43%. Вероятно, такое большое количество Cu(II) вымылось из колонки с образцом чернозема типичного после интенсивного разрушения его структуры. В целом, распределение Cu(II) по высоте колонки как в случае дерново-подзолистой почвы, так и чернозема типичного указывает на низкую подвижность металла в данных почвах. Это, вероятно, связано с переотложением Cu(II) в нижних слоях образцов почв при движении по колонкам. Как видно из табл. 3 на выходе из колонок содержание Cu(II) было близко к ее концентрации в исходных образцах почв.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение состава почвенного раствора в режиме интенсивной промывки ультрапресными водами, с последующим насыщением раствора солями и переходом на ультрапресный режим, вызывает разрушение почвенных агрегатов дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного. Вероятно, это объясняется возникновением высокого осмотического давления внутри агрегатов, направленного из центра агрегата к межагрегатным порам (трещинам). Помимо осмотического эффекта, разрушению агрегатов может способствовать как растворение гумусовых веществ при замене обменного кальция на натрий, так и пептизация глинистых частиц за счет увеличения электрокинетического потенциала в условиях насыщения обменным натрием на фоне резкого уменьшения общей концентрации солей в растворе.

Агрегаты дерново-подзолистых почв более устойчивы к такому разрушению по сравнению со структурными отдельностями типичного чернозема. Вероятно, это связано с промывным режимом, в котором формируются дерново-подзолистые почвы, в результате которых идет отбор наиболее устойчивых к разрушающему действию воды структур.

В равновесных условиях Cu(II) связана в черноземе типичном преимущественно с внутриагрегат-

ным органическим веществом. Дерново-подзолистой почве это не свойственно.

Промывка ультрапресными водами загрязненной Cu(II) дерново-подзолистой почвы способствует активному выносу тяжелого металла. В случае чернозема типичного Cu(II) в этих условиях практически не вымывается.

Для типичных черноземов, загрязненных медью, вынос тяжелого металла связан с разрушением структуры и высвобождением внутриагрегатного органического вещества.

В случае дерново-подзолистых почв, загрязненных Cu(II), вынос тяжелого металла напрямую связан с потоком растворенного органического вещества. После выноса ультрапресными водами основной массы растворимого органического вещества из загрязненной дерново-подзолистой почвы под действием ультрапресных вод выносятся Cu(II) преимущественно в составе коллоидных частиц, из чернозема типичного в таких условиях Cu(II) не выносятся.

В дерново-подзолистых почвах идет конкурентное связывание иммобилизованного тяжелого металла растворенным органическим веществом. Данный факт подтверждается наличием тесной взаимосвязи между $C_{\text{раств}}$ и свободной формой меди $C_{\text{св}}$ ($r = 0.94$) и отсутствием взаимосвязи между потоком органического вещества в коллоидной форме и содержанием меди в составе мобильных коллоидных частиц. В случае чернозема типичного потоки свободной и связанной с мобильными частицами Cu(II) не зависят от количественных показателей потоков органического углерода в коллоидной и растворенной формах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с привлечением оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием “Функции и свойства почв и почвенного покрова” Почвенного института им. В.В. Докучаева.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работы по отбору и характеристике почвенных образцов выполнены при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-16-00053. В рамках перспективных, фундаментальных и поисковых проектов РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина проведены колоночные эксперименты.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дабахов М.В., Дабахова Е.В., Титова В.И.* Тяжелые металлы: Экотоксикология и проблемы нормирования Н. Новгород: ВВАГС, 2005. 165 с.
2. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 440 с.
3. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 224 с.
4. *Кравков С.П.* Биохимия и агрохимия почвенных процессов. Л.: Наука, 1978. 137 с.
5. *Кэлдербенк А.* Проблемы загрязнения окружающей среды и токсикологии / Пер. с англ. под ред. Н.Н. Мельникова. М.: Мир, 1993. 120 с.
6. *Петров В.Г., Шуилова М.А., Лопатина М.В., Александров В.А.* Исследование сорбции ионов меди (2+) в почвах // Вестник Удмуртского ун-та. 2012. Сер. Физика. Химия. Вып. 2. С. 74–77.
7. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. 15 с. (Гигиенические нормативы).
8. Проблемы загрязнения окружающей среды и токсикология / Под ред. Уэр Дж. М.: Мир, 1993. 191 с.
9. *Рогова О.Б., Водяницкий Ю.Н.* Сорбция цинка и меди в почвах зоны воздействия череповецкого металлургического комплекса // Бюл. почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2010. № 65. С. 65–74.
10. *Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И.* Химия почв. М.: Высшая школа, 2005. 561 с.
11. *Федотов Г.Н., Добровольский Г.В.* Возможные пути формирования наноструктуры в почвенных гелях // Почвоведение. 2012. № 8. С. 908–920.
12. *Хитров Н.Б.* Развитие переувлажнения черноземов в автоморфных степных агроландшафтах как результат хозяйственной деятельности человека. Оренбург, 2003. С. 551–554.
13. *Холодов В.А., Кирюшин А.В., Ярославцева Н.В., Фрид А.С.* Связывание меди(II) необратимо сорбированными на каолинит и свободными гуминовыми веществами // Почвоведение. 2014. № 7. С. 803–811.
14. *Шеин Е.В., Левин Б.А.* Современные проблемы изучения коллоидного транспорта в почве // Почвоведение. 2007. № 4. С. 438–449.
15. *Arias M., Barral M.T., Mejuto J.C.* Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids // Chemosphere. 2002. V. 48. P. 1081–1088. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00169-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00169-8)
16. *Brunetto G., Wellington B.G., Terzano R., Buono D.D., Astolfi S., Tomasi N., Pii Y., Mimmo T., Cesco S.* Copper accumulation in vineyard soils: Rhizosphere processes and agronomic practices to limit its toxicity // Chemosphere. 2016. V. 162. P. 293–307. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.104>
17. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Copper // Canadian environmental quality guidelines. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999. 7 p.
18. ISO 10694:1995 Soil quality – Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis).
19. *Jordao C.P., Reis C., Bellato C.R., Pereira J.L.* Adsorption of Cu²⁺ ions on humic acids // Rev. Esc. Minas. 2001. V. 54. № 2. P. 109–114. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672001000200006>
20. *Hanna K., Lassabatere L., Bechet B.* Zinc and lead transfer in a contaminated roadside soil: experimental study and modeling // J. Hazard Mater. 2009. V. 161. № 2–3. P. 499–505. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.124>
21. *Mitchell K., Moreno-Jimenez E., Jones R., Zheng L., Trakal L., Hough R., Beesley L.* Mobility of arsenic, chromium and copper arising from soil application of stabilized aggregates made from contaminated wood ash // J. Hazard. Mater. 2020. V. 393. P. 122479. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122479>
22. *Motuzova G.V., Minkina T.M., Karpova E.A., Barsova N.U., Mandzhieva S.S.* Soil contamination with heavy metals as a potential and real risk to the environment // J. Geochem. Explor. 2014. V. 144. P. 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.01.026>
23. *Pawluk K., Fronczyk J., Garbulewski K.* Experimental development of contaminants removal from multicomponent solutions using ZVI, zeolite and modified construction aggregate – batch and column tests // Desalination Water Treat. 2019. V. 144. P. 89–98. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23544>
24. *Qu C., Chen W., Hu X., Cai P., Chen C., Yu X.-Y., Huang Q.* Heavy metal behavior at mineral-organo interfaces: Mechanisms, modelling and influence factors // Environ Int. 2019. V. 131. P. 104995. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104995>
25. *Sun L., Xue Y., Peng C., Xu C., Shi J.* Influence of sulfur fertilization on CuO nanoparticles migration and transformation in soil pore water from the rice (*Oryza sativa* L.) rhizosphere // Environ. Pollut. 2020. V. 257. P. 113608. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113608>
26. *Weishaar J.L., Aiken G.R., Bergamaschi B.A., Fram M.S., Fujii R., Mopper K.* Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. № 20. P. 4702–4708. <https://doi.org/10.1021/es030360x>
27. World reference base for soil resources 2014. International soil classification system for naming and creating legends for soil maps. Update 2015. World Soil Resources Reports 106. Food and agriculture organization of the United Nations. IUSS Working Group WRB. Rome, 2015.
28. *Wu H., Hu L., Zhang G.* Effects of Electro-Osmosis on the Physical and Chemical Properties of Bentonite // J. Mater. Civil Eng. 2016. V. 28. № 8. P. 06016010. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001572](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001572)

Mobilization of Soil Organic Matter by Freshwater: Modeling and Assessment of the Impact on the Mobility of Heavy Metals

N. Yu. Grechishcheva^{1,*}, N. V. Yaroslavtsev², A. D. Kotelnikova², O. S. Ostakh¹,
V. A. Kholodov², V. L. Zavorotny¹, and V. I. Balaba¹

¹National University of Oil and Gas "Gubkin University", Moscow, 119991 Russia

²Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia

*e-mail: yanat2@mail.ru

Experiments on mobilization of soil organic matter under the conditions of soil washing by freshwater against the background of pulsating regime of soil salinity were designed and performed. Nonpolluted and artificially contaminated with copper soils—clay loamy typical chernozem (Haplic Chernozem) from the Alekhin Central Chernozemic State Biospheric Reserve in Kursk oblast (51°34.207 N, 36°05.444 E) and sandy loamy soddy-podzolic soil (Albic Glossic Retisol (Loamic, Cutanic, Ochric)) from Domodedovo district of Moscow oblast (55°17.683 N, 37°50.045 E)—were used in the experiments. Samples were taken from the upper humus-accumulative (A1) horizon (5–15 cm). The washing of the soils with freshwater, then with 0.1 M NaCl solution, and then with freshwater again led to the destruction of soil aggregates under the impact of osmotic pressure. Soddy-podzolic soil proved to be more resistant to the destruction of soil structure than chernozem. The leaching of copper (II) from the artificially contaminated samples was due to the flow of dissolved organic matter in the case of the soddy-podzolic soil and due to the destruction of aggregates and the release of intra-aggregate organic matter in the case of the chernozem. It was shown that, while modeling copper (II) migration, we should take into account the amount of dissolved organic matter for soddy-podzolic soils and the content of aromatic fragments in the organic matter for chernozems. A conceptual model of the removal of copper (II) from contaminated soddy-podzolic soils and typical chernozems under the conditions of soil washing with freshwater against the background of pulsating salt regime and the destruction of soil structure is proposed.

Keyword: soil aggregates, osmotic pressure, salt mode, column experiments, Haplic Chernozem

УДК 631.4

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА И ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ТИПИЧНОГО ЧЕРНОЗЕМА В УСЛОВИЯХ КОНТРАСТНОГО ЗЕМЛЕПОЛЬЗОВАНИЯ

© 2021 г. З. С. Артемьева^{a, *}, Н. Н. Данченко^a, Э. П. Зазовская^b,
Ю. Г. Колягин^c, Н. П. Кириллова^d, Б. М. Когут^a

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

^bИнститут географии РАН, Старомонетный пер., 29, Москва, 119017 Россия

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

^dФакультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: artemyevazs@mail.ru

Поступила в редакцию 11.09.2020 г.

После доработки 05.01.2021 г.

Принята к публикации 11.01.2021 г.

Представлены данные по изотопному составу углерода и химической структуре разных пулов органического вещества (ОВ) типичного чернозема в контрастных вариантах землепользования (степь и длительный чистый пар). Прослежена последовательность разложения ОВ в почвах. Выявлено, что в целинных черноземах под степью при продвижении от свободного к агрегированному ОВ фиксируются изменения химической структуры, характерные для начальных стадий разложения: увеличивается степень ароматичности и гидрофобности ОВ, а также степень его микробиологической переработки. Продукты микробного разложения агрегированного ОВ адсорбируются на глинистых частицах илистой фракции. Они имеют выраженную алифатическую природу со значительным вкладом длинноцепочечных алкилов. ОВ ила характеризуется наибольшей степенью разложенности и максимальным вкладом полипептидов, что согласуется с наибольшей концентрацией ¹³C среди всех исследованных пулов ОВ. Химическая структура фракции остатка аналогична таковой илистой фракции, обогащена короткоцепочечными алкилами. Практически полное отсутствие поступления свежего органического материала в почву в течение длительного функционирования в режиме чистого пара вызывает резкое увеличение степени микробной переработки имеющегося в почве органического материала во всех исследованных пулах ОВ, что подтверждается “утяжелением” их изотопного состава. Уменьшается количество наиболее легкодоступных и энергетически привлекательных для микробного сообщества фрагментов органического материала (O-Alk), увеличивается степень его разложенности и гидрофобности. Увеличение доли ароматических фрагментов и степени ароматичности ОВ свидетельствует о селективном накоплении химически наиболее устойчивых ароматических соединений.

Ключевые слова: грануло-денсиметрическое фракционирование, $\delta^{13}\text{C}$, ¹³C ЯМР-спектроскопия, средний диаметр илистых частиц

DOI: 10.31857/S0032180X21060034

ВВЕДЕНИЕ

Согласно современным представлениям, органическое вещество (ОВ) почвы представляет собой сложный гетерогенный континуум материалов и соединений, отличающихся по стабильности, скорости оборачиваемости и продолжительности существования [8]. Поступающее в почву ОВ локализуется в почвенной матрице в соответствии с преобладающим механизмом стабилизации, образуя разные пулы: свободное ОВ (ЛФ_{СВ}), локализуемое в межагрегатном поровом пространстве, агрегированное ОВ (ЛФ_{АГР}), локализу-

емое внутри агрегатов, и ОВ, прочно связанное с илистой фракцией и фракцией остатка [2, 13, 63]. Особенности количественного и качественного состава разных пулов ОВ отражают соотношение процессов образования и разложения ОВ и его взаимодействия с элементарными почвенными частицами и являются функцией всех факторов почвообразования [3].

В настоящее время при изучении ОВ почвы все более востребованы неразрушающие прямые аналитические методы, например, анализ стабильных изотопов С, твердотельная ¹³C ЯМР-спектроско-

пия. Принцип использования методов стабильных изотопов основан на том, что содержание тяжелых и легких изотопов (например, ^{13}C и ^{12}C соответственно) варьирует благодаря изотопной дискриминации тяжелого изотопа в соединениях ОВ при протекании биохимических и/или физических процессов [12]. Комбинация физического фракционирования ОВ почвы и естественной обогащенности тяжелым изотопом ^{13}C дает возможность оценивать небольшие изменения запасов углерода в почве, которые могут быть значительными в долгосрочной перспективе, но не обнаруживаются с помощью традиционных методов [23, 32].

Растительные остатки, поступающие в почву, подвергаются биодеградации и стабилизации, следовательно, общий С почвы должен включать С разного времени пребывания в почве [33]. Во время фотосинтеза растения дискриминируют ^{13}C , предпочитая более легкий изотоп ^{12}C , то есть для растений соотношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ меньше, чем в окружающей атмосфере. С другой стороны, биохимические молекулы/соединения (углеводы, лигнин, целлюлоза, липиды) могут иметь разные значения $\delta^{13}\text{C}$ [53, 64], и дифференциальное накопление растительных биомолекул в почвенных фракциях разной плотности может изменять изотопный состав последних.

Так как дискретное ОВ представляет собой лабильный материал относительно недавнего происхождения, можно ожидать, что его изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$) будет близок к таковому текущей растительности [11, 29]. Тяжелая фракция, представляющая более старые, аморфные органические соединения, должна иметь повышенные значения $\delta^{13}\text{C}$ [34].

ЯМР-спектроскопия широко используется для анализа химической структуры ОВ почвы в мировой практике. ^{13}C ЯМР-спектроскопия в твердом состоянии с переносом поляризации (СР) и в условиях вращения под “магическим” углом (MAS) представляет собой мощный и наиболее доступный экспериментальный подход для сбора информации о структурных характеристиках природного ОВ и его изменении при биодеградации [10, 18, 20]. В России, несмотря на преимущества перед жидкофазной ЯМР-спектроскопией, работы, посвященные химической структуре ОВ разной локализации в почвенной матрице, единичны [5].

Обобщенные результаты работ ряда зарубежных авторов по ^{13}C ЯМР-спектроскопии ОВ почвы позволили выделить преобладающие структурные фрагменты в ОВ разных фракций. При этом степень деградации ОВ при прохождении стадий разложения зависит от наличия защитных механизмов, способных повысить его биохимическую стабильность [21]. В ЛФ_{СВ} преобладают O-Alk

структуры, химический состав соответствует высокому содержанию полисахаридов из свежих растительных остатков и микробной биомассы (например, целлюлозы, гемицеллюлозы, хитина, пептидогликана и др.). По мере утилизации этих лабильных структур селективно накапливаются ароматические (Aryl) и алкильные (Alk) фрагменты, инициируются процессы разложения лигнина (ЛФ_{АГР}), что в дальнейшем приводит к изменению химической структуры – уменьшению количества Aryl фрагментов. Это характерно для ОВ, ассоциированного с минеральной матрицей почвы (ил и остаток).

Сопряженное изучение химической структуры и изотопного состава пулов ОВ разной локализации в почвенной матрице расширит наши представления о процессах гумификации, гумусообразования и трансформации ОВ в почве. Позволит узнать механизмы физической стабилизации ОВ, обеспечивающей его пространственную недостижимость микроорганизмам и ферментам, а также инактивирования редуцентов условиями влажности и газообмена, регулируемые сложением почвы.

Цель работы – изучение изотопного состава и химической структуры пулов ОВ чернозема в условиях контрастного землепользования.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объект исследования – типичный чернозем в условиях контрастных видов использования: степь (Центрально-Черноземный государственный биосферный заповедник “Стрелецкая степь” Курская область) и длительный (52 года) чистый бессменный пар без удобрений (Курский НИИ агропромышленного производства) (51°34' N, 36°06' E). Территория исследованных участков типична для Центрально-Черноземного региона. Климат умеренный. Среднегодовая температура составляет 4.8–5.3°C. Среднегодовое количество осадков равно 540 мм. Почвы – среднесуглинистый типичный чернозем [6], согласно международной классификации *Horlic Chernozem* [65] на лёссовых отложениях с содержанием ила (<1 мкм) 18.4–22.9%, пыли (50–1 мкм) 69–70%, песка (50–2000 мкм) 8–12%, $\text{C}_{\text{орг}}$ 2.6–4.8%, pH H_2O 6.8–6.9. Образцы отбирали с каждого варианта опыта в трехкратной повторности.

Для выделения разных пулов ОВ применяли модифицированный вариант грануло-денсиметрического фракционирования, полная схема которого представлена ранее [2]. Модификация заключается в исключении плотности 2.0 г/см³ из схемы фракционирования, поскольку сопряженное исследование фракции 1.8–2.0 г/см³ в режиме построения карты распределения элементов с электронной микроскопией выявило практиче-

ски полное преобладание частиц кварца, покрытых глинистыми минералами с единичными фитолитами [9]. С помощью бромформ-этанольной смеси выделяли свободное (неагрегированное) ОВ ($ЛФ_{СВ}$), локализованное в межагрегатном пространстве почвы – легкие фракции (плотность $< 1.8 \text{ г/см}^3$). Далее агрегаты разрушали с помощью ультразвукового озвучивания и выделяли илистую фракцию – ил ($< 1 \text{ мкм}$). После удаления илстых частиц из образца с помощью тяжелой бромформ-этанольной смеси выделяли агрегированное ОВ (локализованное внутри микроагрегатов ($ЛФ_{АГР}$)) – легкие фракции (плотность $< 1.8 \text{ г/см}^3$). Все процедуры выделения выполняли в трехкратной повторности.

Схема позволяет выделить 4 пула ОВ: неагрегированное, свободное ($ЛФ_{СВ}$); агрегированное ($ЛФ_{АГР}$); ил и остаток.

Содержание С и N в грануло-денсиметрических фракциях определяли методом каталитического сжигания на анализаторе TOC Analyzer (Shimadzu, Japan). Все измерения выполняли в трехкратной повторности.

Измерение изотопного отношения тяжелого изотопа к легкому ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) проводили на комплексе оборудования, состоящем из элементного CHNS анализатора (vario ISOTOPE select Elementar, Германия) и изотопного масс-спектрометра (precision IRMS Elementar, Великобритания) в ЦКП “Лаборатория радиоуглеродного датирования и электронной микроскопии” Института географии РАН.

Изотопный состав углерода ОВ выражали в тысячных долях отклонения от международного эталона (vPDB), $\delta(\text{‰})$:

$$\delta X_{\text{образец}} = [(R_{\text{образец}} - R_{\text{стандарт}}) / R_{\text{стандарт}}] \times 1000,$$

где X – это элемент (C), а R – молярное соотношение изотопов в анализируемом образце и эталоне. В эталонах $\delta^{13}\text{C} = 0$. Образцы анализировали относительно референтного газа (CO_2), откалываемого по стандартам МАГАТЭ.

Твердотельные CP-MAS ^{13}C -ЯМР спектры образцов регистрировали на спектрометре Bruker Avance-II 400 WB (США) на частоте 100.4 МГц с использованием 4 мм датчика. Образцы помещали в циркониевый ротор диаметром 4 мм и вращали под “магическим” углом с частотой 12 кГц. Для записи спектров использовали импульсную последовательность с линейным изменением амплитуды радиочастотного поля при переносе поляризации, линейным снижением мощности 1H-канала от 100 до 70% и временем контакта 2 мс. Время задержки между импульсами 2 с. Шкала химических сдвигов построена относительно сигнала CH_2 -группы твердого адмантана (38, 48 м.д.),

который использовали в качестве вторичного внешнего стандарта.

Выделили области, соответствующие следующим химическим типам С: алкильный Alk-C (0–47 м.д.), О-алкильный O-Alk-C (47–113 м.д.), ароматический Ar-C (113–160 м.д.) и карбоксильный и карбонильный (160–214 м.д.). Рассчитывали следующие показатели ОВ:

DI = Alk/ Σ O-Alk – интегральный показатель разложенности/переработки [18, 20],

ARI = Σ Ar/ Σ Alk + O-Alk + Σ Ar – степень ароматичности [42],

HI = ((Alk + Ar)/(O-Me + Σ O-Alk + Carboxyl + Carbonyl + Phenolic)) – индекс гидрофобности [66].

Рассчитывали относительные вклады основных биомолекул в структуру стабильного ОВ исследованных пулов. Для расчета вклада углерода полипептидов в ОВ исследованных фракций использовали формулу из работы [46]:

$$C_{\text{полипептидов}} = R(C/N)_{\text{полипептидов}} / (C/N)_{\text{почвы/фракции}},$$

где R – доля N в полипептидах от общего $N_{\text{орг}}$ в почве, использовали среднюю величину интервала 85–90% [47], равную 87.5%. $(C/N)_{\text{полипептидов}} = 3.125 - C/N$ для средневзвешенного аминокислотного состава HCl-гидролизата почв [52].

Средний диаметр илстых частиц определяли методом динамического светорассеивания на анализаторе NanoBrook Omni (Brookhaven Instruments Corporation, USA).

Статистическую обработку результатов выполняли с помощью статистического пакета Microsoft Excel 2010 (Microsoft Corporation, Redmond, WA, USA) и Origin Pro 8 (Origin Lab Corporation, Northampton, MA, USA). Уровень значимости $p < 0.05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Масса органических и органо-минеральных фракций. Функционирование типичного чернозема в режиме чистого пара в течение 52 лет вызвало резкие изменения в распределении органических и органо-минеральных фракций: количество $ЛФ_{СВ}$ уменьшилось в 12 раз, $ЛФ_{АГР}$ – в 3.5 раза, илстой фракции увеличилось в 1.2 раза на фоне отсутствия изменений содержания фракции остатка (табл. 1). Все различия статистически значимы. Подробное описание разных пулов ОВ при длительном функционировании в режиме чистого пара представлено ранее [7].

Распределение С и N. На рис. 1 представлена концентрация С и N, а также отношение С/N. Видно, что величина отношения С/N повсеместно больше в варианте пар. Это противоречит общепринятым представлениям об уменьшении

C/N в более зрелом ОВ, которое предполагается в варианте пар из-за отсутствия поступления свежего ОВ в течение длительного времени (52 года) и может быть следствием различий в источниках и механизмах формирования ОВ в почвах радикально различающихся вариантов земледельческого использования (степь и пар).

Изотопный состав углерода. Анализ изотопного состава разных пулов ОВ почвы показал незначительные различия между значениями $\delta^{13}\text{C}$ (рис. 2), что является общим фактом [15, 38, 55]. Разница в степени обогащенности тяжелым изотопом С, как правило, связана с различиями состава пулов ОВ [38].

Величины $\delta^{13}\text{C}$ для разных пулов ОВ в варианте степь (почва в целом) варьировали от -26.86 до -25.58 , что свидетельствует о селективном сохранении некоторых биохимических соединений в отдельных пулах ОВ [36]. Видно, что области дискретного (ЛФ) и минерально-ассоциированного ОВ (ил и остаток) не перекрываются и разнесены далеко друг от друга. Это демонстрирует высокую степень гомогенности выделенных фракций по качественному составу.

Значения $\delta^{13}\text{C}$ для дискретного ОВ укладывались в диапазон, характерный для биомассы наземных С3-растений ($22-32\text{‰}$), и близки к средним значениям $\delta^{13}\text{C}$ (-27‰), но несколько превышают величину $\delta^{13}\text{C}$ для почвы в целом (на $0.9-1.0\text{‰}$). Дискретное ОВ (ЛФ_{СВ} и ЛФ_{АГР}) было обеднено ^{13}C по сравнению с почвой в целом и фракциями большей плотности ($>1.8 \text{ г/см}^3$) (ил и остаток). Как правило, по мере увеличения степени ассоциации ОВ с минеральной матрицей почвы повышается степень его микробной переработки, что отражается в росте значения $\delta^{13}\text{C}$ [17, 31, 32, 38, 49]. Однако аналитические данные показали, что ЛФ_{АГР} характеризуется меньшей величиной $\delta^{13}\text{C}$ по сравнению с ЛФ_{СВ}: -26.86 против -26.77‰ соответственно. Это не согласуется с предполагаемой большей степенью микробной переработки органического материала ЛФ_{АГР} по сравнению с ЛФ_{СВ} [17, 41].

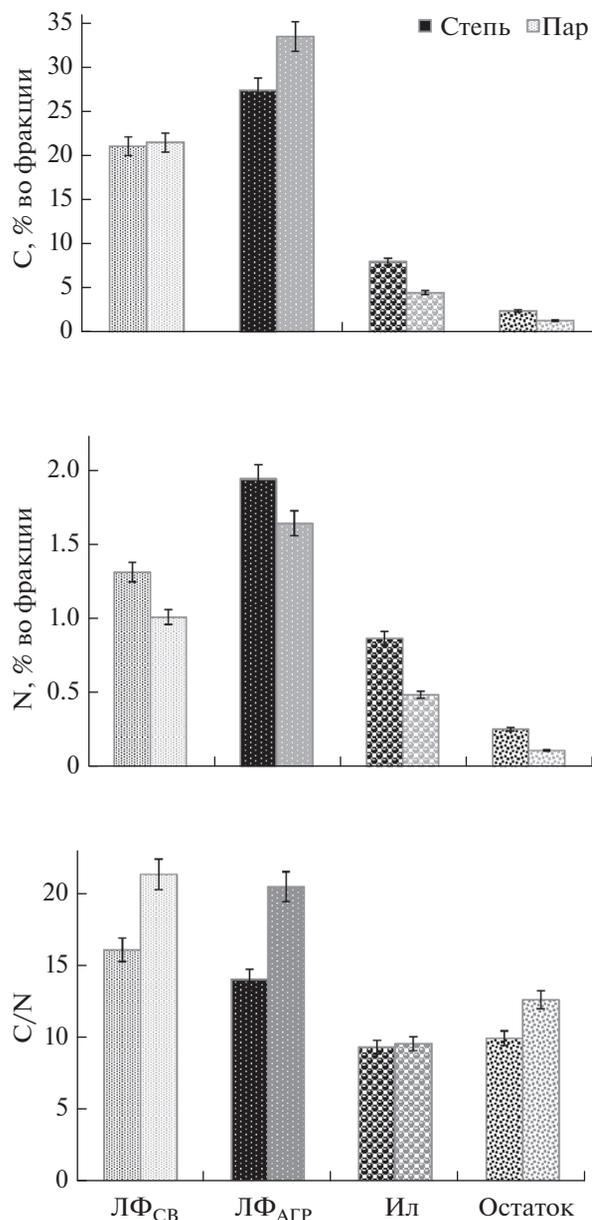


Рис. 1. Величины концентрации С и N, а также величина отношения C/N в типичном черноземе контрастных вариантов земледельческого использования.

Таблица 1. Распределение органических и органо-минеральных фракций (среднее (*M*) + стандартная ошибка (*SE*)) и критерий Стьюдента (*t*), определяющий степень различия между средними значениями параметров в типичном черноземе контрастных вариантов земледельческого использования, %

Ценоз	ЛФ _{СВ}		ЛФ _{АГР}		Ил		Остаток	
	<i>M</i> + <i>SE</i>	<i>t</i>	<i>M</i> + <i>SE</i>	<i>t</i>	<i>M</i> + <i>SE</i>	<i>t</i>	<i>M</i> + <i>SE</i>	<i>t</i>
Степь	0.48 ± 0.05	15.6	4.63 ± 0.78	8.29	18.40 ± 0.46	7.07	76.49 ± 1.09	0.36
Пар	0.04 ± 0.02		1.32 ± 0.03		22.43 ± 1.02		76.22 ± 0.99	

Примечание. Критерий Стьюдента приведен для $p < 0.05$, жирный шрифт характеризует статистически значимые различия.

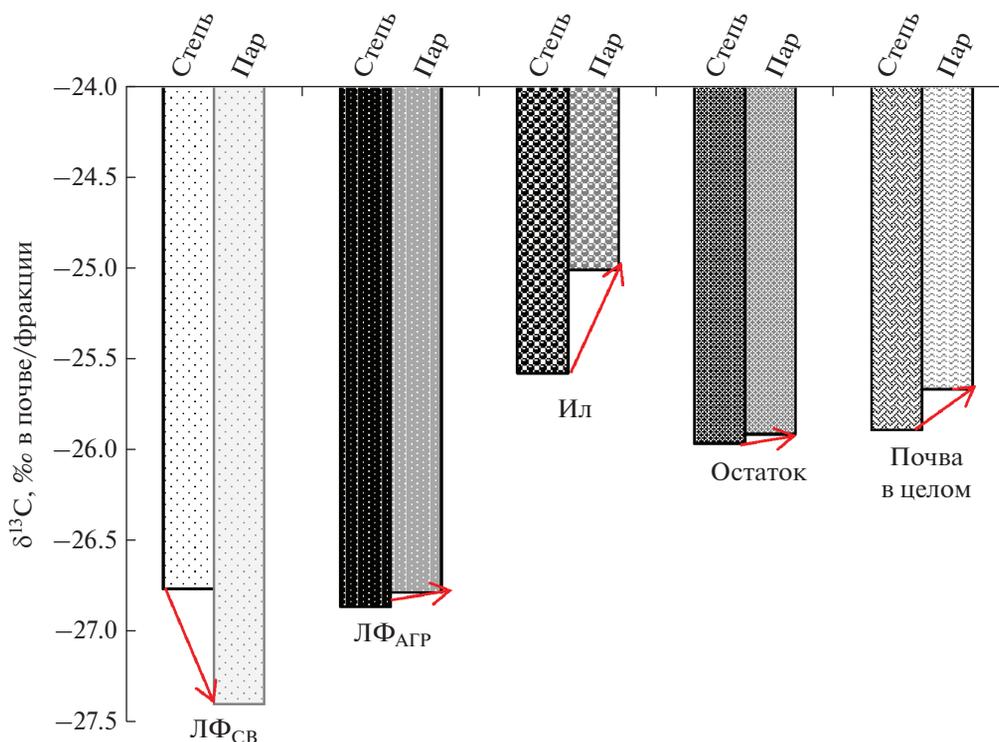


Рис. 2. Величина $\delta^{13}\text{C}$ в разных пулах ОВ и в почве в целом контрастных вариантов земледелия.

Следует отметить, что данные по обогащенности ^{13}C дискретного ОВ разной локализации в почвенной матрице противоречивы. Наряду со сведениями о более тяжелом изотопном составе $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$ по сравнению с $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$, встречаются и данные о его облегчении [17, 45, 56, 61]. Есть сведения о том, что $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$, хотя и состоит из хорошо узнаваемого растительного материала, имеет промежуточный химический состав и не всегда является самым свежим и неразложившимся материалом [57]. Предполагается, что “утяжеление” изотопного состава углерода $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$ может происходить за счет селективного сохранения углей или устойчивых биомолекул, а также утилизации растительных или микробных липидов, которые обычно являются изотопно более легкими [14, 45, 53, 56].

Изотопный состав углерода ОВ, локализованного в органично-минеральных фракциях (ил и остаток), значительно отличается от такового дискретного ОВ. ОВ ила и остатка было обогащено ^{13}C по сравнению с почвой в целом и дискретным ОВ. Это согласуется с литературными данными об “утяжелении” изотопного состава С по мере увеличения степени ассоциации с минеральной фазой почвы [15, 17, 30, 32, 34, 38, 49, 62]. Учитывая, что ОВ этих фракций имеет преимущественно микробное происхождение, большее содержание ^{13}C в данных фракциях по сравнению с

дискретным ОВ свидетельствует об увеличении степени дискриминации ^{13}C по мере продвижения разложения ОВ [16, 34, 37].

Следует учитывать, что фракцию остатка можно рассматривать как очень гетерогенную по степени разлагаемости. Вероятно, она содержит оба компонента: с высокой скоростью оборота и со стабильным ОВ [15]. Именно этим можно объяснить незначительное “облегчение” изотопного состава С по сравнению с илистой фракцией. При этом изотопный состав С илистой фракции в целом, показывая его обогащение ^{13}C , отражает доминирование более старого ОВ относительно более молодого.

Значение $\delta^{13}\text{C}$ для почвы в целом (-25.89‰) укладывается в диапазон, характерный для почв умеренного климата: от -24 до -29‰ [15]. Следует учитывать, что изотопный состав С в почве складывается из изотопного состава С органических материалов во всех пулах ОВ почвы с учетом их количественного вклада (массы). Фракция остатка наиболее представительная по массе, и изотопный состав ОВ в почве преимущественно будет определяться ее изотопным составом (рис. 3).

Влияние варианта земледелия на изотопный состав углерода. Анализ изотопного состава углерода ОВ почвы в целом (вариант пар) показал незначительные отличия по сравнению с вариан-

том степь ($\Delta\delta^{13}\text{C} = 0.27\text{‰}$): -25.7 против -25.9‰ соответственно. Аналитические данные идентичны полученным ранее (-25.6‰) [51].

Величины $\delta^{13}\text{C}$ для разных пулов ОВ также демонстрируют незначительное, но последовательное увеличение относительно таковых варианта степь (рис. 2). При этом различия более выражены для дискретного ОВ ($\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$), что еще раз подчеркивает его большую чувствительность к изменению экологических условий по сравнению с фракциями с большей степенью ассоциации с минеральной фазой (ил и остаток). Исключение отмечено лишь для $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$, здесь изотопный состав С оказался “легче” в варианте пар по сравнению с вариантом степь.

По-видимому, из-за отсутствия постоянного поступления свежего растительного материала в течение длительного времени изотопный состав С будет все больше смещаться в сторону “утяжеления” за счет субстратного эффекта, то есть истощения биохимических компонентов с легким составом, сопровождающимся изотопной дискриминацией в процессе жизненного цикла микроорганизмов [25, 44, 59]. В том числе анаэробной повторной ассимиляция С из мертвого микробного материала на поздних стадиях разложения [34, 43]. Это согласуется с выводами Меничетти с соавт. [51], которые исследовали изменения изотопного состава ($\delta^{13}\text{C}$) в пяти европейских многолетних экспериментах с чистым паром, включая объект наших исследований. Авторы настаивают, что последовательное увеличение $\delta^{13}\text{C}$ обусловлено потерями С, обедненного ^{13}C , а возможные причины – это микробный метаболизм и субстратные эффекты [51].

Исследование химической структуры ОВ существенно дополнило данные по изотопному составу.

Свободное ОВ почвы ($\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$) (ЛФ с плотностью $<1.8 \text{ г/см}^3$). Относительные доли разных типов С в $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$, полученные интегрированием спектров ЯМР (рис. 4), приведены в табл. 2. Максимальный вклад в общую интенсивность спектра $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$ вносят O-Alk фрагменты ($>34\%$ общей интенсивности), что указывает на присутствие большого количества полисахаридов [24, 40]. Учитывая преимущественно растительное происхождение органического материала в данном пуле ОВ, можно предполагать, что присутствующие в нем углеводы в основном представлены целлюлозой, что согласуется с литературными данными [36].

Второй по значимости вклад (30%) в общий интеграл вносят ароматические (ΣAr) фрагменты, главным образом, лигнинового происхождения.

Заметное доленое участие Alk-C (20.7%) в $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$ указывает на обогащенность поступающего органического материала жирными кислотами, липи-

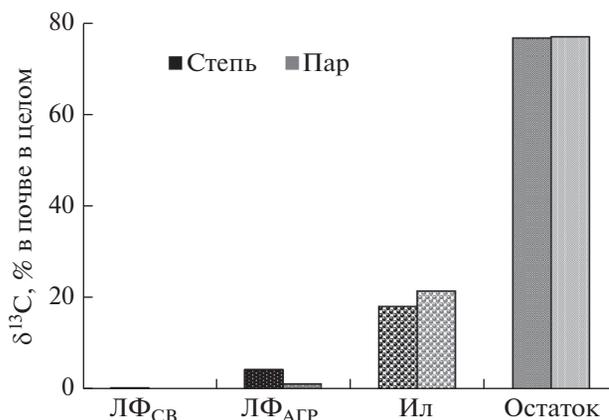


Рис. 3. Долевое участие компонентов ОВ водоустойчивых структурных отдельностей в общей величине $\delta^{13}\text{C}$.

дами и воскообразными растительными веществами, такими как кутин и суберин [24, 40].

Суммарный вклад С карбоксильных и карбонильных групп превышает 15%, что согласуется с литературными данными об их количестве в $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$ [36, 48, 60].

Спектры ЯМР $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$ в изученных почвах очень схожи со спектрами, полученными для подстилок и растительного материала [36, 60]. Растительное происхождение $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$ также подтверждается данными электронно-микроскопического анализа, показавшими, что этот пул ОВ состоит преимущественно из грубых, неизмененных растительных остатков [4, 36]. Это предполагает, что присутствующие в нем углеводы в основном представлены целлюлозой [36].

Таким образом, $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$ содержит относительно лабильные компоненты, такие как углеводы и соединения N [36, 60], что повышает восприимчивость $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$ к микробной атаке. При отсутствии защитных механизмов это объясняет быстрое разложение данного пула ОВ в почве. Соответственно разложение $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$ контролируется, главным образом, его химическим составом.

Спектры $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$ варианта пар мало отличаются от таковых варианта степь. Величины колебаний в разных вариантах землепользования незначительны ~ 1.1 раза. Исключение отмечено лишь для полипептидов, вклад которых уменьшается в 1.3 раза, свидетельствуя о снижении микробной активности в данном пуле в условиях практически полного отсутствия поступления свежего ОВ и сопровождается заметным увеличением степени ароматичности органических материалов (в 1.2 раза) и менее значительным увеличением степени разложенности ОВ (в 1.1 раза). Снижение доли Alk фрагментов хорошо согласуется с уменьшением доли липидов в $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$ в варианте пар.

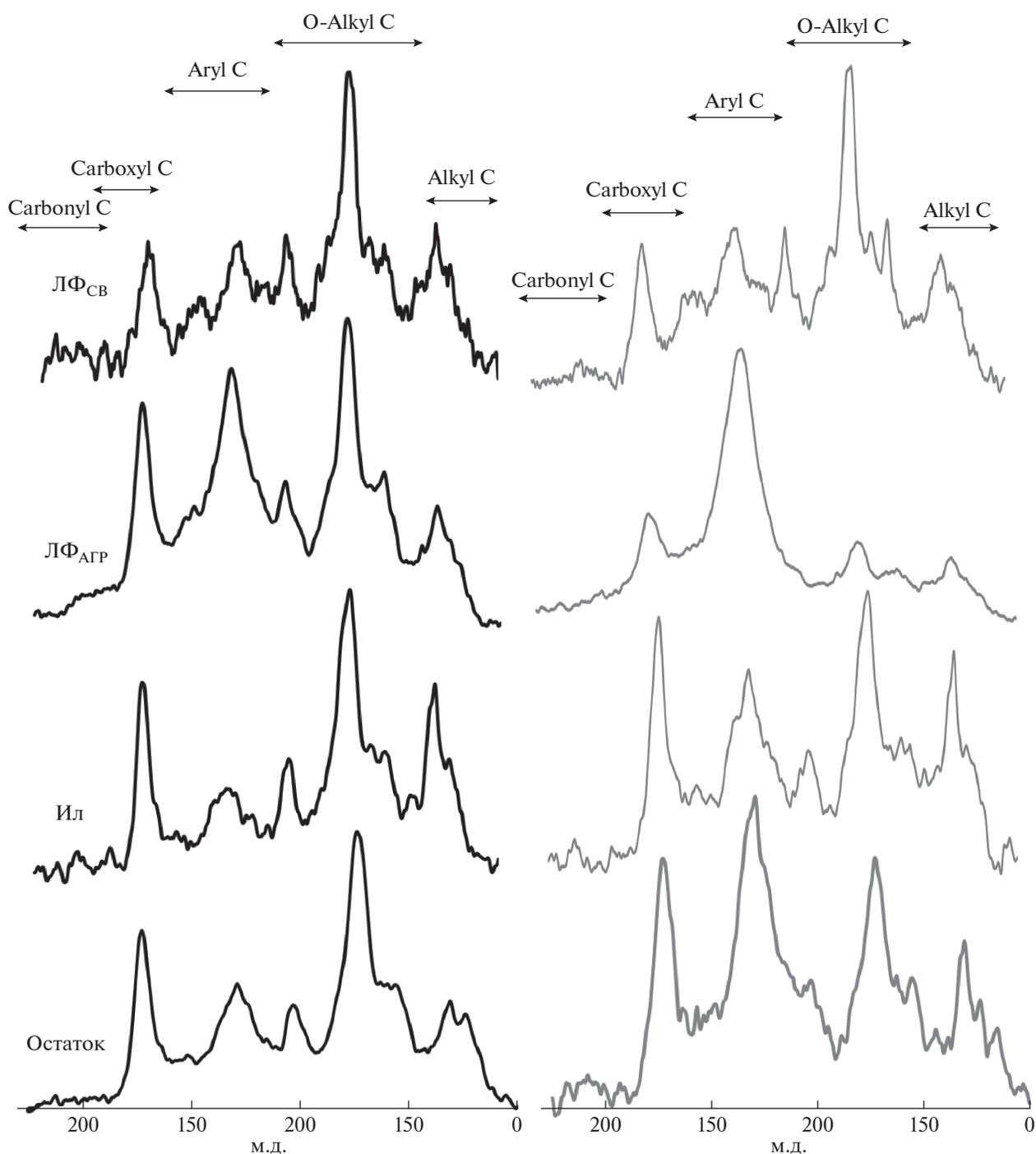


Рис. 4. Спектры твердофазной ^{13}C ЯМР-спектроскопии, полученные для разных пулов ОВ (ЛФ_{СВ}, ЛФ_{АГР}, Ил, Остаток) в контрастных вариантах земледелия: вариант степь прорисован черным цветом; вариант пар – серым.

В целом ЛФ_{СВ} варианта пар можно охарактеризовать как более окисленное, более ароматичное и гидрофобное по сравнению с таковым варианта степь. Отмеченный более “легкий” изотопный состав С ЛФ_{СВ} в варианте пар по сравнению с вариантом степь согласуется с данными ^{13}C ЯМР-спектроскопии, которые свидетельствуют об уменьше-

нии в варианте пар относительно варианта степь доли карбоксильных групп (обогащенных ^{13}C): 11.7 против 12.7 соответственно. В то же время отмеченное уменьшение степени разложения ЛФ_{СВ} в варианте пар по сравнению с вариантом степь сопровождается увеличением степени его гидрофобности. Можно предположить, что в ЛФ_{СВ}

Таблица 2. Относительная интенсивность сигналов в ¹³C ЯМР спектрах, C/N, DI (Alk/ΣO-Alk) – степень разложивности ОВ, ARI (ΣAr/ΣAlk + O-Alk + ΣAr) – степень ароматичности ОВ, HI ((ALK + AR)/(O-Me + ΣO-Alk + Carboxyl + Carbonyl + O-Ar)) – индекс гидрофобности свободного ОВ, а также количество липидов и пептидов, % общей интенсивности

Фракция	Alk	ΣO-Alk	Ar	O-Ar	ΣAr	COOH	CHO	DI	ARI	HI	C/N	Липиды	Полипептиды
	0–47	47–113	113–141	141–160		160–188	188–214						
Степь													
ЛФ _{СВ}	20.7	34.2	22.0	8.0	30.0	12.7	2.4	0.60	0.35	0.74	16.1	13.9	17.0
ЛФ _{АГР}	12.5	25.9	29.2	11.1	40.3	17.1	4.2	0.48	0.51	0.72	14.1	5.6	17.6
Ил	26.5	34.7	16.1	5.3	21.4	16.7	0.8	0.76	0.26	0.74	9.4	16.0	26.4
Остаток	19.0	32.3	21.7	7.8	29.4	17.4	1.9	0.59	0.36	0.68	9.9	10.4	21.6
Пар													
ЛФ _{СВ}	18.2	32.4	24.9	10.5	35.4	11.7	2.2	0.56	0.41	0.76	21.3	13.1	12.9
ЛФ _{АГР}	9.4	13.3	45.5	12.6	58.2	15.4	3.8	0.71	0.72	1.22	20.4	4.5	12.4
Ил	21.4	25.5	25.7	8.3	33.9	18.4	0.7	0.84	0.42	0.89	9.35	12.7	22.0
Остаток	16.0	21.3	32.5	9.5	42.0	17.8	2.8	0.75	0.53	0.94	12.7	10.4	14.3

варианта пар селективно сохраняются наиболее труднорастворяемые и гидрофобные компоненты растительного происхождения, имеющие более легкий изотопный состав С.

Агрегированное ОВ почвы (ЛФ_{АГР}) (ЛФ с плотностью <1.8 г/см³). Спектры ЛФ_{АГР} отличаются от таковых ЛФ_{СВ}, прежде всего, снижением вклада O-Alk фрагментов до 40% общей интенсивности (в 1.3 раза). В углеводной области спектра наиболее выражен пик ~74 м.д., что указывает на количественное доминирование полисахаридов в ЛФ_{АГР}, аналогично ЛФ_{СВ}. При этом количество ΣAr фрагментов увеличивается в 1.3 раза, что свидетельствует о более глубокой степени микробной переработки органического материала ЛФ_{АГР} по сравнению с ЛФ_{СВ} и согласуется с данными электронной микроскопии [4, 36].

Интересно, что в ЛФ_{АГР} доля Alk-фрагментов, содержащихся в труднорастворяемых липидах и восках, снижается в 1.6 раза по сравнению ЛФ_{СВ}, что противоречит литературным данным [37]. Мы предполагаем, что попадание в ЛФ_{АГР} твердого растительного материала определяется, во-первых, их размером: по-видимому, большая часть липидов и восков ассоциирована с твердым растительным материалом крупного размера (>100 мкм), во-вторых, их гидрофобность (за счет обогащенности липидами и восками) может ограничивать колонизацию микробным сообществом. Однако хорошо выраженный пик ~30 м.д., обусловленный сигналами метиленовых групп длинноцепочечных алифатических соединений, указывает на присутствие в ЛФ_{АГР} воскообразных компонентов растительного и животного происхождения [46, 48].

Суммарный вклад карбоксильных и карбонильных групп при переходе от ЛФ_{СВ} к ЛФ_{АГР} увеличивается в 1.4 раза, что может быть следствием накопления в данном пуле ОВ продуктов окислительной деполимеризации лигнина, а также делигнификации клеточных стенок растительного материала [58]. Это сопровождается уменьшением в 1.2 раза доли метоксильных групп (O-Me) (данные не приведены), основными носителями которых являются лигнины, так как деметоксилирование – один из механизмов превращений лигнина под действием энзимов базидомицетов.

Таким образом, в ЛФ_{АГР} фиксируются изменения химической структуры по сравнению с ЛФ_{СВ}, характерные для начальных стадий разложения ОВ, что подтверждается микроскопическими исследованиями. Это находит отражение в увеличении содержания ΣAr фрагментов и обусловлено селективной утилизацией O-Alk фрагментов [19]. На начальных стадиях разложения органических материалов, когда относительно свежая частица ОВ инкрустируется минеральными частицами, O-Alk в значительной степени минерализуются до CO₂, а остаток утилизируется микроорганизмами и превращается в микробную биомассу и метаболиты, которые адсорбируются глинистыми минералами, покрывающими органическую частицу. Таким образом, микробная минерализация и ассимиляция обуславливают снижение содержания O-Alk-C в ЛФ_{АГР}. Уменьшение O-Alk-C и увеличение Aryl-C при переходе от ЛФ_{СВ} к ЛФ_{АГР} предполагают, что разложение органического материала в ЛФ_{АГР} продвинулось гораздо дальше, что согласуется с его большей стабильностью [37].

Выше отмечалось, что ЛФ_{АГР} характеризуется более “легким” изотопным составом С по сравне-

нию с $ЛФ_{СВ}$. Наши аналитические данные подтверждают гипотезу о том, что “утяжеление” изотопного состава углерода $ЛФ_{СВ}$ может происходить за счет селективного сохранения устойчивых биомолекул [14, 45, 56]. Учитывая, что в $ЛФ_{АГР}$ доля $Argl-C$ повышается в 1.3 раза по сравнению с $ЛФ_{СВ}$, можно предполагать сохранение наиболее стойких лигниновых материалов, следовательно, “облегчение” изотопного состава углерода $ЛФ_{АГР}$ при переходе от $ЛФ_{СВ}$ [38]. По нашему мнению, это не единственная причина. Более “легкий” изотопный состав углерода $ЛФ_{АГР}$ по сравнению с $ЛФ_{СВ}$ может быть следствием физической защиты $ЛФ_{АГР}$ в микроагрегатах внутри структурных отдельностей почвы [54, 61].

Спектр $ЛФ_{АГР}$ в значительно большей степени отличается от такового варианта степь по сравнению с $ЛФ_{СВ}$. В первую очередь это выражается в значительном уменьшении доли $O-Alk$ (почти в 2 раза) и Alk фрагментов (в 1.3 раза), а также резком увеличении суммарного вклада ΣAg фрагментов (в 1.4 раза), которые становятся преобладающими (более 58% общей интенсивности). Это сопровождается более заметным увеличением степени разложенности (в 1.5 раза) и ароматичности органических материалов (в 1.4 раза). И хорошо согласуется с фактором физической защиты $ЛФ_{АГР}$ в составе неустойчивых в УЗ-поле микроагрегатов. В почве быстрое разложение фрагментов твердого органического материала, богатого углеводами, замедляется, когда оно защищено/покрыто минеральными частицами. По мере протекания процессов разложения, с уходом наиболее лабильных компонентов (углеводов и соединений N), степень ассоциации дискретного $ОВ$ и минеральных частиц будет уменьшаться, физическая защита дискретного $ОВ$ будет слабеть. В результате оно будет фрагментироваться, и размер частиц твердого органического материала будет уменьшаться. Как следствие, в дискретном $ОВ$ меньшего размера ($ЛФ_{АГР}$) будут относительно накапливаться более химически устойчивые структуры (например, ароматические структуры лигнинового происхождения) [21]. Соответственно в $ЛФ_{АГР}$ будет возрастать доля микробно переработанных органических материалов.

Очень резкое повышение гидрофобности $ЛФ_{АГР}$ в варианте пар (в 1.7 раза) отрицательно отражается на его способности к адгезии.

Снижение доли полипептидов (в 1.4 раза) свидетельствует о резком уменьшении микробной активности в варианте пар.

Таким образом, агрегированное $ОВ$ демонстрирует большую чувствительность к варианту землепользования по сравнению со свободным $ОВ$.

ОВ илистой фракции (ил) (размер <1 мкм, плотность >1.8 г/см³). Илистая фракция визуально

представляет собой ламеллярные частицы, уложенные параллельно друг другу по базальным плоскостям [9]. Материал органо-глинистых комплексов (<1 мкм) представляет физико-химически стабилизированный пул $ОВ$ почвы [22, 27, 61].

Спектры $ОВ$ ила отличаются от таковых $ЛФ_{АГР}$, прежде всего, увеличением вкладов $Alk-C$ и $O-Alk-C$: в 2 и 1.3 раза соответственно. $O-Alk$ фрагменты становятся преобладающими – почти 35% общей интенсивности. Это сопровождается резким уменьшением доли ΣAg фрагментов (почти в 1.9 раза) и незначительным увеличением суммарной доли карбоксильных и карбонильных групп (в 1.2 раза).

Резкое уменьшение доли $Argl-C$ и увеличение вклада $O-Alk-C$ при переходе от $ЛФ_{АГР}$ к фракции ила указывают на то, что ΣAg -структуры разлагаются микроорганизмами, и происходит превращение растительного производного $O-Alk-C$ в микробный $O-Alk-C$ [39]. Органические материалы, связанные с глиной, считаются потенциально лабильными из-за значительного количества углеводов в этой фракции [50]. А их преимущественно микробное происхождение во фракции ила увеличивает привлекательность для микробного сообщества. Наши аналитические данные подтверждают эту гипотезу. Наибольшие потери концентрации C и N зафиксированы именно во фракции ила: C (% во фракции): $ЛФ_{СВ}$ (в 1.1 раза) $<$ $ЛФ_{АГР}$ (в 1.2 раза) $<$ остаток (в 1.7 раза) \leq ил (в 1.8 раза) и N (% во фракции): $ЛФ_{АГР}$ (в 1.1 раза) $<$ $ЛФ_{СВ}$ (в 1.3 раза) $<$ остаток (в 1.3 раза) \leq ил (в 1.8 раза).

Перечисленные структурные изменения свидетельствуют о алифатической природе C, ассоциированного с илом [28, 37, 50]. Увеличение доли Alk фрагментов обусловлено большим содержанием полипептидов (26.4 против 17.6 соответственно). При этом в Alk фрагментах $ОВ$ фракции ила преобладают длинноцепочечные структуры, являющиеся наиболее гидрофобной составляющей частью $ОВ$: интенсивность сигнала при 30 м.д. очень высока, а сигнал в более сильном поле (~ 20 м.д.), который дают короткоцепочечные структуры, намного слабее, но хорошо различим.

Резкое увеличение содержания $Alk-C$ во фракции ила, а также доли полипептидов (в 1.5 раза), по-видимому, обусловлено присутствием продуктов жизнедеятельности и распада новосинтезированной микробной биомассы с высокой долей Alk фрагментов [18, 37, 47]. Данные электронной микроскопии показали, что обломки клеток (клеточные стенки и слизь), часто бывают непосредственно связаны с минеральными частицами [26, 35].

Степень разложенности $ОВ$ ила по сравнению с $ЛФ_{АГР}$ в 1.6 раза больше. Это свидетельствует,

что разложение ОВ в почвах следует континууму от свежих и частично разложенных органических материалов в ЛФ_{СВ} и ЛФ_{АГР}, до значительно/полностью переработанных – в иле: степень ароматичности снижается в 2 раза, а степень гидрофобности ОВ увеличивается незначительно (0.74 против 0.72 соответственно).

ОВ фракции по сравнению с ЛФ_{АГР} более алифатично и менее ароматично и характеризуется большей степенью разложенности. Это подтверждается резким увеличением количества Alk и O-Alk на фоне уменьшения доли фенольных и ароматических структур. Доля продуктов микробного происхождения в составе ОВ ила намного больше таковой ЛФ_{АГР}: отмечено резкое увеличение доли полипептидов (в 1.5 раза).

Спектры ОВ ила варианта пар отличаются от варианта степь, прежде всего, резким увеличением вклада Σ Ag фрагментов (в 1.6 раза) на фоне уменьшения доли Alk фрагментов (в 1.2 раза) и O-Alk (в 1.4 раза).

Следует отметить уменьшение количества пептидов в ОВ ила (в 1.2 раза), свидетельствующее о снижении микробной активности в условиях резкого недостатка энергетических и питательных ресурсов.

Степень разложенности ОВ в варианте пар по сравнению с вариантом степь повышается незначительно (в 1.1 раза) в отличие от степени ароматичности, которая увеличивается в 1.6 раза.

Резкое увеличение доли Σ Ag фрагментов на фоне уменьшения доли O-Me групп (в 1.3 раза) свидетельствует, что во фракции ила, аналогично ЛФ_{АГР}, варианта пар остаются более гидрофобные ароматические соединения. На это указывает увеличение в 1.2 раза индекса гидрофобности. Предполагая, что степень гидрофобности ОВ ила является определяющим фактором для агрегатобразования, можно ожидать, что размер илистых микроагрегатов в варианте пар будет меньше такового варианта степь. Действительно, аналитические данные выявили тенденцию к уменьшению величины среднего диаметра илистых микроагрегатов размером <1 мкм в варианте пар по сравнению с вариантом степь (434 против 417 нм, соответственно).

ОВ фракции остатка. В состав фракции остатка входит крупнозернистый минеральный компонент (преимущественно первичные минералы), устойчивые в УЗ-поле микроагрегаты с незначительной примесью лигнино- и углеподобных веществ [9, 37].

Исходя из того, что органическая составляющая фракции остатка, как и ила, преимущественно представлена ОВ микроагрегатов илистых частиц (в данном случае, устойчивых в УЗ-поле), следует ожидать, что ОВ фракции остатка во мно-

гом будет аналогично фракции ила. Действительно, спектры ОВ остатка близки таковым илистой фракции, но имеют отличия.

В спектре ОВ остатка, как и во фракции ила, O-Alk количественно доминируют (32% общей интенсивности), хотя их доля меньше в 1.1 раза. Это сопровождается незначительным увеличением суммарного вклада карбоксильной и карбонильной групп (в 1.1 раза). Отличие спектра фракции остатка от ила состоит в увеличении доли Σ Ag-C (в 1.4 раза) на фоне снижения (в 1.4 раза) доли Alk-C, что согласуется с немногочисленными данными по химической структуре ОВ пылеватых и песчаных фракций [50].

Уменьшение количества Alk-C во фракции остатка по сравнению с илом связано с меньшим вкладом как липидов (в 1.5 раза), так и полипептидов (в 1.2 раза), что свидетельствует о снижении по сравнению с илом, доли ОВ микробного происхождения. Следует отметить, что Alk-C во фракции остатка не только количественно, но и качественно отличается от фракции ила. В спектре фракции ила интенсивность сигнала при 30 м.д. очень высока, а 20 м.д. проявляется лишь в виде плеча. Тогда как в спектре фракции остатка их интенсивности уже сопоставимы, что свидетельствует о меньшем вкладе длинноцепочечных компонентов (30 м.д.) и о меньшей степени гидрофобности ОВ остатка по сравнению с илом, что находит подтверждение в снижении индекса гидрофобности (в 1.1 раза).

Для спектра ОВ фракции остатка варианта пар отмечены аналогичные ОВ ила тенденции: резко повышается доля Σ Ag фрагментов (в 1.4 раза) на фоне снижения доли O-Alk (в 1.5 раза) и Alk (в 1.2 раза) фрагментов.

Степень разложенности ОВ в варианте пар по сравнению с вариантом степь повышается почти в 1.3 раза на фоне более значительного увеличения степени ароматичности ОВ (в 1.4 раза). Это сопровождается ростом степени гидрофобности ОВ фракции остатка: в 1.4 раза по сравнению с таковой варианта степь.

Таким образом, можно утверждать, что ОВ фракции остатка по сравнению с илом имеет аналогичную хорошо выраженную алифатическую природу, но с меньшим преобладанием длинноцепочечных соединений. Как и во фракции ила оно менее алифатично и более ароматично, характеризуется меньшей степенью разложенности и гидрофобности. Доля продуктов микробного происхождения в составе фракции остатка меньше таковой фракции ила, что подтверждается сокращением доли полипептидов. По-видимому, отмеченные отличия ОВ фракции остатка от фракции ила обусловлены большей степенью гетерогенности состава первого. В частности, присутствием в остатке фракции микроагрегатов плотностью 1.8–

2.0 г/см³, которая, согласно схемам фракционирования, относится к легким фракциям [1, 37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведенные сопряженные исследования изотопного состава и химической структуры пулов ОВ типичного чернозема позволили проследить последовательность разложения ОВ в почвах, которое следует континууму от свежих и частично разложенных растительных остатков в дискретном ОВ до значительно/полностью переработанных – в органо-минеральных фракциях.

Свободное ОВ (ЛФ_{СВ}) представлено в основном хорошо различимыми визуальными фрагментами растительного материала, локализующимися в межагрегатном поровом пространстве макроагрегатов. Это наименее разложенное ОВ представлено грубыми, малоизмененными растительными остатками. В химическом составе доминируют О-Алк фрагменты (целлюлоза). Для ЛФ_{СВ} характерно наиболее широкое отношение С/Н, что определяется растительным происхождением органического материала в его составе. Изотопный состав углерода, выраженный как δ¹³С, близок к таковому растительности.

Агрегированное ОВ (ЛФ_{АГР}) – продукт фрагментации и гумификации ЛФ_{СВ}. Для него характерна значительная степень деградации растительных остатков. В ЛФ_{АГР} по сравнению с ЛФ_{СВ} фиксируются изменения химической структуры, характерные для начальных стадий разложения ОВ: увеличивается вклад ароматических фрагментов, том числе фенолов, а также степень ароматичности и гидрофобности, уменьшается величина С/Н. Его более “легкий” изотопный состав по сравнению с ЛФ_{СВ} обусловлен сохранением наиболее стойких лигниновых материалов, облегченных ¹³С, также его физической защитой в микроагрегатах внутри структурных отдельных почв.

Органо-глинистые комплексы (ил) – продукты микробного разложения ЛФ_{АГР}, которые, наряду с белковыми структурами, адсорбируются на глинистых частицах. ОВ фракции ила имеет выраженную алифатическую природу со значительным вкладом длинноцепочечных алкилов, характеризуется наибольшей степенью разложенности, что согласуется с наименьшей наблюдаемой величиной отношения С/Н. Доля продуктов микробного происхождения намного больше таковой ЛФ_{АГР}, что подтверждается резким увеличением доли полипептидов. Изотопный состав С – наиболее “тяжелый” среди всех исследованных пулов ОВ.

Фракция остатка содержит устойчивые в УЗ-поле микроагрегаты пылеватого и илистого размера (50–1 мкм) с незначительной примесью углепо-

добных веществ. Устойчивые микроагрегаты включают глинистые минералы, адсорбированные микробные метаболиты, а также микробную биомассу. Химическая структура фракции остатка сходна с фракцией ила, обогащена полиненасыщенными короткоцепочечными алкилами.

Устойчивые в УЗ-поле микроагрегаты пылеватого и илистого размера (50–1 мкм), наряду с угледобными веществами, представляют наиболее стабильное (инертное) ОВ. Тем не менее, изотопный состав С фракции остатка несколько “легче” таковой фракции ил, по-видимому, за счет присутствия фракции плотностью 1.8–2.0 г/см³. Большая степень гетерогенности состава фракции остатка по сравнению с фракцией ила обуславливает большую величину отношения С/Н.

При длительном функционировании почвы в режиме чистого пара происходят изменения изотопного состава и химической структуры ОВ. Практически полное отсутствие поступления свежего органического материала в почву вызывает резкое увеличение степени микробной переработки имеющегося в почве органического материала во всех исследованных пулах ОВ, что подтверждается “утяжелением” их изотопного состава С. Уменьшается количество наиболее легкодоступных и энергетически привлекательных для микробного сообщества фрагментов органического материала (О-Алк фрагментов). Это способствует селективному накоплению/сохранению химически наиболее устойчивых ароматических соединений. Увеличивается степень разложенности ОВ и его гидрофобность.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования проведены при частичной поддержке гранта Президиума РАН “Теоретическое и экспериментальные исследования для эффективного научно-технологического развития агропромышленного комплекса РФ” (2018–2020 гг.) с привлечением оборудования Центра коллективного пользования “Функции и свойства почв и почвенного покрова” Почвенного института им. В.В. Докучаева.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Артемьева З.С.* Органические и органо-глинистые комплексы агрогенно-деградированных почв. Автореф. дис. ... докт. биол. наук. М., 2008. 48 с.
2. *Артемьева З.С.* Органическое вещество и гранулометрическая система почвы. М.: ГЕОС, 2010. 240 с.
3. *Артемьева З.С., Кириллова Н.П.* Роль продуктов органо-минерального взаимодействия в структуро-

- образовании и гумусообразовании основных типов почв Центра Русской равнины // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2017. № 90. С. 73–95.
4. *Артемяева З.С., Федотов Г.Н.* Состав функциональных пулов легкоразлагаемого органического вещества автоморфных зонального ряда почв Центра Русской равнины // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2013. № 4. С. 3–10.
 5. *Дымов А.А.* Почвы послерубочных, постпирогенных и постагрогенных лесных экосистем северо-востока Европейской части России. Автореф. дис. ... докт. биол. наук. М., 2018. 48 с.
 6. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 223 с.
 7. *Когут Б.М., Артемяева З.С., Кириллова Н.П., Яшин М.А., Сошникова Е.И.* Компонентный состав органического вещества воздушно-сухих и водостойчивых макроагрегатов 2–1 мм типичного чернозема в условиях контрастного землепользования // Почвоведение. 2019. № 2. С. 161–170. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19020084>
 8. *Семенов В.М., Когут Б.М.* Почвенное органическое вещество. М.: ГЕОС, 2015. 233 с.
 9. *Федотов Г.Н., Артемяева З.С.* Коллоидная составляющая грануло-денсиметрических фракций почв // Почвоведение. 2015. № 1. С. 61–70. <https://doi.org/10.7868/S0032180X15010049>
 10. *Чуков С.Н., Лодыгин Е.Д., Абакумов Е.В.* Использование ^{13}C ЯМР-спектроскопии в исследовании органического вещества почв (обзор) // Почвоведение. 2018. № 8. С. 952–964. <https://doi.org/10.1134/S0032180X18080026>
 11. *Accoe F., Beockx P., Van Cleemput O., Hofman G., Hui X., Bin H., Guanxion C.* Characterization of soil organic matter fractions from grassland and cultivated soils via C content and $\delta^{13}\text{C}$ signature // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2002. V. 16. P. 2157–2164. <https://doi.org/10.1002/rcm.827>
 12. *Andreux F., Cerri C., Vose P.B., Vitorello V.A.* Potential of stable isotope, ^{15}N and ^{13}C methods for determining input and turnover in soils // Nutrient cycling in terrestrial ecosystems. Field methods, application, and interpretation. London, 1990. P. 259–275.
 13. *Artemyeva Z.S., Kogut B.M.* The Effect of Tillage on Organic Carbon Stabilization in Microaggregates in Different Climatic Zones of European Russia // Agriculture. 2016. V. 6. P. 63. <https://doi.org/10.3390/agriculture6040063>
 14. *Badeck F.W., Tcherkez G., Nogués S., Piel C., Ghashghaie J.* Post-photosynthetic fractionation of stable carbon isotopes between plant organs – a widespread phenomenon // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2005. V. 19. P. 1381–1391. <https://doi.org/10.1002/rcm.1912>
 15. *Balesdent J., Mariotti A., Guillet B.* Natural ^{13}C abundance as a tracer for studies of soil organic matter dynamics // Soil Biol. Biochem. 1987. V. 19. P. 25–30. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(87\)90120-9](https://doi.org/10.1016/0038-0717(87)90120-9)
 16. *Balesdent J., Mariotti A.* Measurement of soil organic matter turnover using ^{13}C natural abundance // Mass Spectrometry of Soils. N.Y.: Marcel Dekker, 1996. P. 83–111.
 17. *Baisden W.T., Amundson R., Cook A.C., Brenner D.L.* Turnover and storage of C and N in five density fractions from California annual grassland surface soils // Glob. Biogeochem. Cycles. 2002. V. 16. P. 117–132. <https://doi.org/10.1029/2001GB001822>
 18. *Baldock J.A., Oades J.M., Vassallo A.M., Wilson M.A.* Solid-state CP/MAS ^{13}C NMR analysis of bacterial and fungal cultures isolated from a soil incubated with glucose // Austr. J. Soil Res. 1990. 28: 213–225. <https://doi.org/10.1071/SR9900213>
 19. *Baldock J.A., Oades J.M., Waters A.G., Peng X., Vassallo A.M., Wilson M.A.* Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy // Biogeochemistry. 1992. V. 16. P. 1–42. <https://doi.org/10.1007/BF02402261>
 20. *Baldock J.A., Preston C.M.* Chemistry of carbon decomposition processes in forests as revealed by solid-state carbon ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance // Carbon Forms and Functions in Forest Soils. Madison, 1995. P. 89–117.
 21. *Baldock J.A., Skjemstad J.O.* Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack // Org. Geochem. 2000. V. 31. P. 697–710. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00049-8](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00049-8)
 22. *Beare M.H., Mcneill S.J., Curtin D., Parfitt R.L., Jones H.S., Dodd M.B., Sharp J.* Estimating the organic carbon stabilisation capacity and saturation deficit of soils: a New Zealand case study // Biogeochemistry. 2014. V. 120. P. 71–87. <https://doi.org/10.1007/s10533-014-9982-1>
 23. *Bellarby J., Chenu C., Foereid B., Smith P., Wattenbach M., Zingore Sh., Smith J., Gottchalk P.* Simulation of soil organic carbon response at forest cultivation sequences using ^{13}C measurements // Org. Geochem. 2010. V. 41. P. 41–54.
 24. *Boeni M., Bayer C., Dieckow J., Conceição P.C., Dick D.P., Knicker H., Macedo M.C.M.* Organic matter composition in density fractions of Cerrado Ferrasols as revealed by CPMAS ^{13}C NMR: influence of pastureland, cropland and integrated crop-livestock // Agric. Ecosyst. Environ. 2014. V. 190. P. 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2013.09.024>
 25. *Boström B.* Achieving carbon isotope mass balance in northern forest soils, soil respiration and fungi. Orebro, 2008.
 26. *Campbell R., Porter R.* Low temperature scanning electron microscopy of microorganisms in soils // Soil Biol. Biochem. 1982. V. 14. P. 241–245. [http://doi.org/10.1016/0038-0717\(82\)90033-5](http://doi.org/10.1016/0038-0717(82)90033-5)
 27. *Chenu C., Plante A.F.* Clay-sized organo-mineral complexes in a cultivation chronosequence: revisiting the concept of the “organo-mineral complex” // Eur. J. Soil Sci. 2006. V. 57. P. 596–607. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2006.00834.x>

28. *Clemente J.S., Simpson A.J., Simpson M.J.* Association of specific organic matter compounds in size fractions of soils under different environmental controls // *Org. Geochem.* 2011. V. 42. P. 1169–1180.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.08.010>
29. *Compton J.E., Boone R.D.* Long-term impacts of agriculture on soil carbon and nitrogen in New England forests // *Ecology.* 2000. V. 81. P. 2314–2330.
[https://doi.org/10.1890/0012-9658\(2000\)081\[2314:LTIOAO\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/0012-9658(2000)081[2314:LTIOAO]2.0.CO;2)
30. *Crow E.S., Sulzman E.W., Rugh W.D., Bowden R.D., Lajtha K.* Isotopic analysis of respired CO₂ during decomposition of separate soil organic matter pools // *Soil Biol. Biochem.* 2006. V. 38. P. 3279–3291.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2006.04.007>
31. *Crow S.E., Swanston C.W., Lajtha K., Brooks J.R., Keirstead H.* Density fractionation of forest soils: methodological questions and interpretation of incubation results and turnover time in an ecosystem context // *Biogeochemistry.* 2007. V. 85. P. 69–90.
<https://doi.org/10.1007/s10533-007-9100-8>
32. *del Galdo I., Six J., Peressotti A., Cotrufo M.F.* Assessing the impact of land-use change on soil C sequestration in agricultural soils by means of organic matter fractionation and stable C isotopes // *Global Change Biology.* 2003. V. 9. P. 1204–1213.
<https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.2003.00657.x>
33. *Dignac M.F., Bahri H., Rumpel C., Rasse D.P., Bardoux G., Balesdent J., Girarding C., Chenu C, Mariotti A.* Carbon-13 natural abundance as a tool to study the dynamics of lignin monomers in soil: an appraisal at the Closeaux experimental field (France) // *Geoderma.* 2005. V. 128. P. 3–17.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.12.022>
34. *Ehleringer J.R., Buchmann N., Flanagan L.B.* Carbon isotope ratios in belowground carbon cycle processes // *Ecol. Appl.* 2000. V. 10. P. 412–422.
[https://doi.org/10.1890/1051-0761\(2000\)010\[0412:CIRIBC\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(2000)010[0412:CIRIBC]2.0.CO;2)
35. *Foster R.C., Rovira A.D., Cook T.W.* Ultrastructure of the Root Soil Interface. St. Paul, Minnesota: The American Phytopathological Society, 1983.
36. *Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O., Clarke P.* Study of free and occluded particulate organic matter in soils by solid state ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy // *Austral. J. Soil Res.* 1994. V. 32. P. 285–309.
<https://doi.org/10.1071/SR9940285>
37. *Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O., Clarke P.* Soil structure and carbon cycling // *Aust. J. Soil Res.* 1994. V. 32. P. 1043–68.
<https://doi.org/10.1071/SR9941043>
38. *Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O., Clarke P.* Structural and dynamic properties of soil organic matter as reflected by ¹³C natural abundance, pyrolysis mass spectrometry and solid-state ¹³C NMR spectroscopy in density fractions of an Oxisol under forest and pasture // *Aust. J. Soil Res.* 1995. V. 33. P. 59–76.
<https://doi.org/10.1071/SR9950059>
39. *Golchin A., Baldock J.A., Clarke P., Higashi T., Oades J.M.* The effects of vegetation and burning on the chemical composition of soil organic matter of a volcanic ash soil as shown by C-¹³ NMR spectroscopy. 2. Density fractions // *Geoderma.* 1997. V. 76. P. 175–192.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(96\)00103-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(96)00103-6)
40. *González-Pérez M., Torrado P.V., Colnago L.A., Martín-Neto L., Otero X.L., Milori D.M., Gomes F.H.* ¹³C NMR and FTIR spectroscopy characterization of humic acids in spodosols under tropical rain forest in southeastern Brazil // *Geoderma.* 2008. V. 146(3). P. 425–433.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.06.018>
41. *Gregorich E.G., Drury, C.F., Ellert, B.H., Liang, B.C.* Fertilization effects on physically protected light fraction organic matter // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1997. V. 61. P. 482–484.
<https://doi.org/10.2136/sssaj1997.03615995006100020016x>
42. *Hatcher P.G., Schnitzer M., Dennis L.W., Maciel G.E.* Aromaticity of humic substances in soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1981. V. 45. P. 1089–1094.
<https://doi.org/10.2136/sssaj1981.03615995004500060016x>
43. *Helgason B.L., Gregorich E.G., Janzen H.H., Ellert B.H., Lorenz N., Dick R.P.* Long-term microbial retention of residue C is site-specific and depends on residue placement // *Soil Biol. Biochem.* 2014. V. 68. P. 231–240.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.10.002>
44. *Hobbie E., Colpaert J.* Nitrogen availability and mycorrhizal colonization influence water use efficiency and carbon isotope patterns in *Pinus sylvestris* // *New Phytol.* 2004. V. 164. P. 515–525.
<https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2004.01187.x>
45. *John B., Yamashita T., Ludwig B., Flessa H.* Storage of organic carbon in aggregate and density fractions of silty soils under different types of land use // *Geoderma.* 2005. V. 128. P. 63–79.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.12.013>
46. *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(8). P. 867–890.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.06.019>
47. *Kölbl A., Kögel-Knabner I.* Content and composition of free and occluded particulate organic matter in a differently textured arable Cambisol as revealed by solid-state ¹³C NMR spectroscopy // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2004. V. 167. P. 45–53.
<https://doi.org/10.1002/jpln.200321185>
48. *Kögel-Knabner I.* ¹³C and ¹⁵N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter studies. *Geoderma.* 1997. V. 80. P. 243–270.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00055-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00055-4)
49. *Llorente M., Glaser B., Turrión M.B.* Anthropogenic disturbance of natural forest vegetation on calcareous soils alters soil organic matter composition and natural abundance of ¹³C and ¹⁵N in density fractions // *Eur. J. Forest Res.* 2010. V. 129. P. 1143–1153.
<https://doi.org/10.1007/s10342-010-0402-3>
50. *Mahieu N., Powelson D.S., Randall E.W.* Statistical analyses of published carbon-13 CPMAS NMR spectra of

- soil organic matter // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1999. V. 63. P. 307–319.
<https://doi.org/10.2136/sssaj1999.03615995006300020008x>
51. Menichetti L., Houot S., van Oort F., Kätterer T., Christensen B.T., Chenu C., Barré P., Vasilyeva N.A., Ekblad A. Increase in soil stable carbon isotope ratio relates to loss of organic carbon: results from five long-term bare fallow experiments // *Oecologia*. 2014. V. 177. P. 811–821.
<https://doi.org/10.1007/s00442-014-3114-4>
 52. Nelson P.N., Baldock J.A. Estimating the molecular composition of a diverse range of natural organic materials from solid-state ¹³C NMR and elemental analyses // *Biogeochemistry*. 2005. V. 72. P. 1–34.
<https://doi.org/10.1007/s10533-004-0076-3>
 53. Park R., Epstein S. Carbon isotope fractionation during photosynthesis // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1960. V. 21. P. 110–26.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(60\)80006-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(60)80006-3)
 54. Paul S., Veldkamp E., Flessa H. Soil organic carbon in density fractions of tropical soils under forest–pasture–secondary forest land-use changes // *Eur. J. Soil Sci.* 2008. V. 59. P. 359–371.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.01010.x>
 55. Preston C.M., Nault J.R., Trofymow J.A. Chemical changes during 6 years of decomposition of 11 litters in some Canadian forest sites. Part 2. ¹³C Abundance, solid-state ¹³C NMR spectroscopy and the meaning of “lignin” // *Ecosystems*. 2009. V. 12. P. 1078–1102
<https://doi.org/10.1007/s10021-009-9267-z>
 56. Rasmussen C., Torn M.S., Southard R.J. Mineral assemblage and aggregates control carbon dynamics in a California conifer forest // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2005. V. 69. P. 1711–1721.
<https://doi.org/10.2136/SSSAJ2005.0040>
 57. Rovira P., Vallejo V.R. Physical protection and biochemical quality of organic matter in Mediterranean calcareous forest soils: a density fraction approach // *Soil Biol. Biochem.* 2003. V. 35. P. 245–261.
[https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(02\)00257-2](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(02)00257-2)
 58. 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 // *Microbial Biotechnology*. 2009. V. 2(2). P. 164–177.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-7915.2008.00078.x>
 59. Šantrůčková H., Bird M.I., Lloyd J. Microbial processes and carbon-isotope fractionation in tropical and temperate grassland soils // *Funct. Ecol.* 2000. V. 14. P. 108–114.
<https://doi.org/10.1046/j.1365-2435.2000.00402.x>
 60. Skjemstad J.O., Dalal R.C., Barron P.F. Spectroscopic investigations of cultivation effects on organic matter of Vertisols // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1986. V. 50. P. 354–359.
<https://doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000020020x>
 61. Six J., Elliot E.T., Paustian K., Doran J.W. Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grassland soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1998. V. 62. P. 1367–1377.
<https://doi.org/10.2136/sssaj1998.03615995006200050032x>
 62. Six J., Guggenberger G., Paustian K., Haumaier L., Elliott E.T., Zech W. Sources and composition of soil organic matter fractions between and within soil aggregates // *Eur. J. Soil Sci.* 2001. V. 52. P. 607–618.
<https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2001.00406.x>
 63. Six J., Paustian K. Aggregate-associated soil organic matter as an ecosystem property and a measurement tool // *Soil Biol. Biochem.* 2014. V. 68. P. A4–A9.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.06.014>
 64. Smith B.N., Benedict C.R. Carbon isotope ratios of chemical constituents of *Panicum maximum* L. // *Plant and Cell Physiology*. 1974. V. 15. P. 949–951.
<https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.pcp.a075085>
 65. World reference base for soil resources 2014. A framework for international classification, correlation and communication, Word Soil Resource Report 106. FAO. Rome, 2014. 181 p.
 66. Xu S., Silveira M.L., Ngatia L.W., Normand A.E., Soltenberger L.E., Reddy K.R. Carbon and nitrogen pools in aggregate size fractions as affected by sieving method and land use intensification // *Geoderma*. 2017. V. 305. P. 70–79.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.05.044>

Natural ¹³C Abundance and Chemical Structure of Organic Matter of Haplic Chernozem under the Contrast Land Use

Z. S. Artemyeva^{1, *}, N. N. Danchenko¹, E. P. Zazovskaya², Yu. G. Kolyagin³,
 N. P. Kirillova⁴, and B. M. Kogut¹

¹Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia

²Institute of Geography, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119017 Russia

³Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

⁴Soil Science Faculty, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: artemyevazs@mail.ru

Natural ¹³C abundance and chemical structure of different organic matter (OM) pools of Haplic Chernozem in contrasting variants of land use (steppe and long-term bare fallow) were studied. The sequence of OM decomposition in soils was traced. Under the natural conditions (steppe), changes in the chemical structure of OM characteristic of the initial stages of decomposition take place: the degree of the occluded OM aromatic-

ity and hydrophobicity increases, as well as the degree of its microbial processing in the direction from the free (LF_{fr}) to the occluded (LF_{occ}) OM. The products of microbial decomposition of LF_{occ} adsorbed on clay particles are concentrated in the clay fraction (Clay). The clay-bound OM has a pronounced aliphatic nature with a significant contribution of long-chain alkyls and is characterized by the highest degree of decomposition and the maximum contribution of polypeptides, which is consistent with its “heaviest” isotope signature among all the studied OM pools. The chemical structure of the residue fraction (Res) is, in many respects, similar to that of the Clay enriched in short-chain alkyls of predominantly microbial origin. The almost complete absence of the input of fresh organic material over a long period (52 years) to the soil of the bare fallow causes a sharp increase in the degree of microbial processing of the organic material in all the studied OM pools, which is confirmed by their “heaviest” isotope signature. The amount of the most easily available and energetically attractive fragments of organic material (O-Alk) for the microbial community decreases, whereas the degree of OM decomposition and its hydrophobicity increase. An increase in the share of aromatic fragments and in the degree of OM aromaticity indicates the selective accumulation of the most chemically stable aromatic compounds.

Keywords: granulodensimetric fractionation, $\delta^{13}C$, ^{13}C NMR-spectroscopy, average diameter of clay particles

УДК 631.618

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ПОЧВАХ ОТВАЛОВ АНТРАЦИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СИБИРИ¹

© 2021 г. Д. А. Соколов^{а, *}, С. В. Морозов^б, Е. В. Абакумов^с, В. А. Андроханов^а^аИнститут почвоведения и агрохимии СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 8/2, Новосибирск, 630090 Россия^бНовосибирский институт органической химии СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 Россия^сСанкт-Петербургский государственный университет,
16-я линия Васильевского острова, 29, Санкт-Петербург, 199178 Россия

*e-mail: sokolovdenis@issa-siberia.ru

Поступила в редакцию 28.10.2020 г.

После доработки 24.11.2020 г.

Принята к публикации 30.11.2020 г.

Оценены показатели, характеризующие содержание и состав 19-ти приоритетных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в почвах (Spolic Technosol) и почвообразующих породах отвалов Горловского антрацитового месторождения (Новосибирская область). Показано, что содержание полиаренов в исследуемых почвах варьирует в широких пределах (от 100 до 74622 нг/г). Отсутствие статистически значимых связей между концентрацией ПАУ и содержанием углерода и физической глины в исследуемых почвах указывает на специфические процессы образования ПАУ при трансформации углей почвообразующих пород. Результатом этих процессов является формирование на поверхности отвалов специфических техногенных образований – “битумных озер”. Содержание полиаренов в них может достигать до 864.4 мг/г. Использование кластерного анализа позволило сгруппировать исследуемые объекты в зависимости от специфики процессов трансформации органического вещества в почвах (при использовании индекса Жаккара метод одиночной связи), а также выделить те из них, в которых происходит хемогенное преобразование углистых частиц (при использовании метода Варда). Результаты анализа главных компонент показывают, что наиболее тесную положительную связь с первой компонентой имеет фенантрен, а также 5–6-ядерные соединения. Вторая компонента надежно коррелирует с флуорантеном, нафталином, антраценом и пиреном. По результатам анализа главных компонент установлено, что для оценки степени хемогенной преобразованности угля в почвах антрацитовых месторождений наиболее перспективным представляется отношение Phe/(Phe + Chr).

Ключевые слова: почвы техногенных ландшафтов, отвалы угольных месторождений, кластерный анализ, метод главных компонент, эмбриоземы, Spolic Technosol

DOI: 10.31857/S0032180X21060125

ВВЕДЕНИЕ

Принято считать, что полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) в почвах техногенных ландшафтов угольных месторождений накапливаются преимущественно в процессе трансформации углистых включений, входящих в состав почвообразующих пород. Этот процесс называется деуглификацией. Наиболее он выражен в почвах при горении отвалов, в результате чего происходит образование значительных количеств ПАУ, которые могут накапливаться и/или мигрировать [5, 6], тем самым усложняя экологическую обстановку как природно-техногенных комплексов, так и прилегающих территорий. Помимо пи-

рогенного преобразования, деуглификация может протекать менее активно и сопровождаться постепенным высвобождением полиаренов.

Трансформация систем органических веществ на поверхности угольных отвалов происходит повсеместно и сопровождается образованием соединений, способных к миграции [3]. Доля таких соединений от общего количества органических веществ в почвах техногенных ландшафтов Кузбасса составляет 24.5%, а общее содержание в пересчете на углерод – 7.3×10^6 т [9]. Безусловно, далеко не все органические соединения, образующиеся при деуглификации, являются ПАУ. Опубликованы также работы по динамике керогенного органического вещества, унаследованного почвами отвалов от пород [34]. Установлено,

¹ К статье имеются дополнительные материалы.

что ПАУ являются важнейшим компонентом антропогенных экосистем [13, 16] и полихимического загрязнения даже в труднодоступных полярных регионах [1, 2]. Несмотря на это, определение ПАУ является перспективным методом для целей оценки качественного состояния систем органических веществ.

Особое место среди угольных месторождений занимают антрацитовые. Антрациты характеризуются аномально высокой степенью метаморфизма, что делает их ценным сырьем не только для энергетической, но и химической промышленности. Это обуславливает высокие темпы роста добычи угля и приводит к непрерывному увеличению площадей, занятых под размещение отходов добычи. Отходами угледобычи, помимо обломков плотных осадочных пород (аргиллитов, алевролитов и песчаников), служат некондиционные угли, а также рыхлые породы, представленные глинами мел-палеогеновой коры выветривания [12].

Цель работы – выявление особенностей в распределении и аккумуляции ПАУ в почвах техногенных ландшафтов, сложенных углесодержащими породами высокой степени метаморфизма.

Задачи исследования: оценить содержание и состав 19-ти приоритетных ПАУ в почвах отвалов Горловского антрацитового месторождения; сопоставить полученные данные с содержанием и составом ПАУ в естественных почвах прилегающих территорий, а также в породах, складываемых в отвалы; выявить механизмы, отвечающие за накопление и распределение ПАУ в почвах; установить отношения позволяющие оценивать процессы внутрипочвенного преобразования ПАУ в исследуемых объектах.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследований. Исследовали почвы внешних транспортных отвалов Горловского антрацитового месторождения одноименного угольного бассейна, расположенного в Новосибирской области. Поскольку добыча на месторождении осуществляется более 40 лет, в пределах исследуемых отвалов встречаются молодые (возрастом до 10 лет), средневозрастные (10–20 лет после отсыпки) и старые участки (возрастом >20 лет). Горнотехническая рекультивация отвалов месторождения проведена менее чем на 30% площади отвалов и ограничивается планировкой (горизонтальным выравниванием) поверхности. Биологическая рекультивация не проводилась. Поэтому формирование растительных сообществ на отвале осуществляется посредством самовосстановления. Ранее нами [11] была отмечена приуроченность древесных сообществ к участкам с бугристым ре-

льефом, травянистых к спланированным поверхностям, а также участкам, отсыпанным глинами.

Различия в породном составе поверхности, ее возрасте и рельефе, а также ботаническом составе обуславливают дифференциацию почвенного покрова отвалов. Согласно коррелятивной системе WRB [23], все почвы объектов исследования относятся к реферативной группе Technosol. В Классификации и диагностике почв России наиболее близкими к описываемым почвам являются литостраты [8]. Однако, как указывают Брагина и Герасимова [4], наличие органогенных горизонтов характеризует более поздние эволюционные стадии существования техногенных объектов, которые называют эмбриоземами. Поэтому более детальная дифференциация исследуемых почв проведена при помощи классификации почв техногенных ландшафтов, разработанной для почв отвалов угольных разрезов сотрудниками ИПА СО РАН [7].

Почвенный покров молодых участков, сложенных плотными осадочными породами, представлен преимущественно эмбриоземами инициальными (ЭИс и ЭИб) (рис. S1, S2). К отличительной особенности данного типа почв относится высокое содержание обломков каменистых отделиностей (>70 мас. %), а также отсутствие морфологически выраженных горизонтов аккумуляции органического вещества биогенного и/или педогенного происхождения [10].

В составе почвенного покрова средневозрастных и участков старой отсыпки преобладают органо-аккумулятивные эмбриоземы. В отличие от инициальных в верхней части профиля этих почв формируются горизонты аккумуляции биогенного органического вещества (подстилки). На спланированных участках подстилки представлены остатками преимущественно травянистой растительности (ЭОАт) (рис. S3), на бугристых участках и откосах – древесной (ЭОАл) (рис. S4). На спланированных участках старой отсыпки под травянистой растительностью формируются также дерновые эмбриоземы (ЭДп). В их профиле наряду с подстилкой присутствует дерновый горизонт (рис. S5).

Кроме спланированных площадок, сложенных плотными породами, дерновые эмбриоземы формируются на средневозрастных и старых участках отсыпки рыхлых осадочных пород (ЭДр) (рис. S6). На таких участках доля дерновых эмбриоземов достигает 80% и более.

Исследования почв отвалов месторождений битумизированных каменных углей Кемеровской области [3, 7] показали, что инициальные, органо-аккумулятивные и дерновые эмбриоземы представляют собой единый эволюционный ряд. Для каждой стадии эволюции эмбриоземов свойственно преобладание определенной группы процессов трансформации органического вещества. Так,

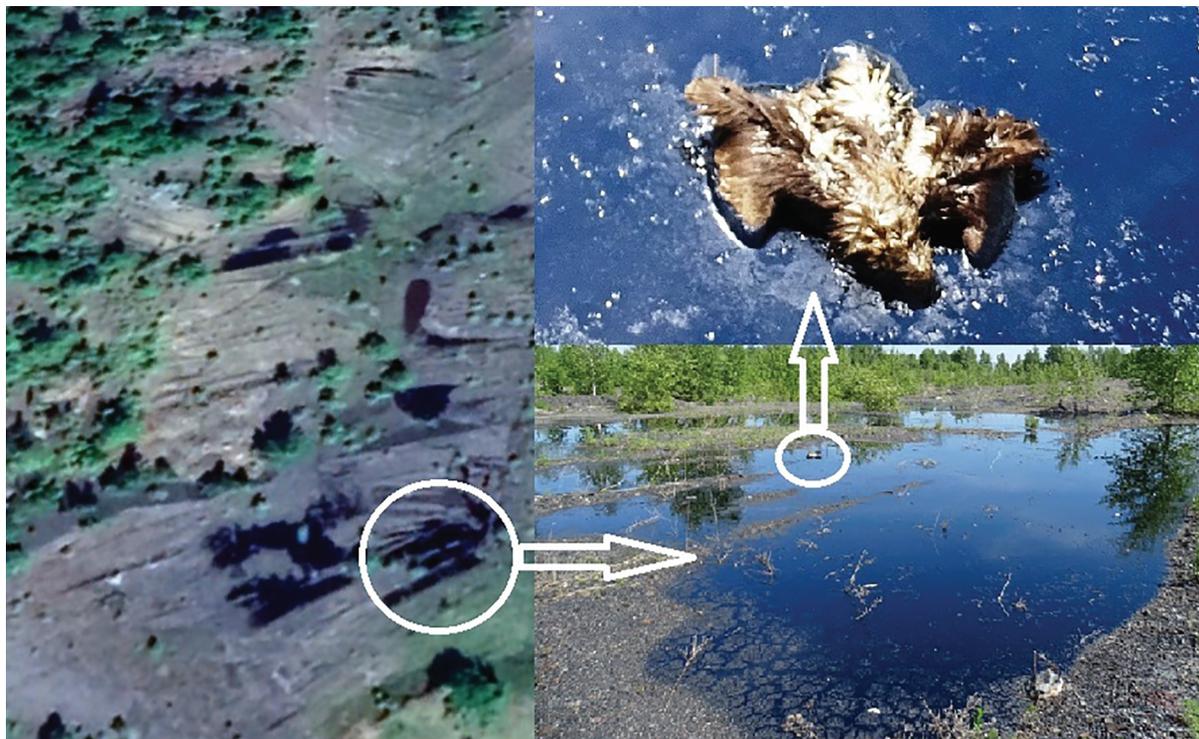


Рис. 1. “Битумные озера” на поверхности Нагорного отвала Горловского антрацитового месторождения.

для инициальной стадии эволюции характерно преобладание абиогенных (хемогенных) процессов окисления органического вещества почвообразующих пород (включений угля). Для органо-аккумулятивной стадии свойственно накопление на поверхности органических веществ биогенной природы. На дерновой стадии в результате активного взаимодействия корневых систем растений и минеральной части субстрата происходит образование специфических органических (педогенных) соединений аналогичных гумусовым веществам естественных почв.

Помимо этого, на поверхности исследуемых отвалов обнаружены специфические поверхностные образования, представленные битумными озерами и ручьями, выклинивающимися по трещинам из тела отвала. Отмеченные образования занимают площади до нескольких сотен квадратных метров и крайне негативно влияют на сообщества обитающих на отвалах животных (рис. 1).

Естественные почвы района исследований сформированы на карбонатных лёссовидных суглинках и представлены черноземами выщелоченными (Чв) и темно-серыми лесными почвами (ТСЛ), которые по международной системе почвенной классификации [23] называются Luvic Chernozems (Pachic, Siltic) и Luvic Greyzemic Phaeozems (Siltic) соответственно. Общим свойством естественных почв является наличие темно-

окрашенного обогащенного гумусом горизонта в верхней части профиля мощностью более 20 см.

Отбор проб. Отбор проб на исследуемых участках проводили в августе 2018 г. Образцы почв отбирали из верхнего 10-сантиметрового слоя почвы, а также из слоя 10–20 см. На участках с каменистыми почвами образцы отбирали послойно. При этом на каждом участке выкапывали полости в форме прямоугольного параллелепипеда и на глубину 10 см. Весь вынимаемый из полости субстрат собирали в специальные полиэтиленовые пакеты. В зависимости от степени каменистости почв вес среднего образца составлял от 3 до 10 кг.

Участки для взятия почвенных образцов выбирали с расчетом чтобы максимально охватить разнообразие почв исследуемых отвалов и избежать влияния внешних источников ПАУ, таких как карьер и автодорога (рис. 2).

Образцы естественных почв отбирали вне пределов месторождения: черноземов в 33 км на юго-запад; темно-серых лесных почв в 7 км к югу от карьера. Такая схема отбора позволяет в случае с черноземами полностью избежать влияния внешних источников ПАУ, в то время как темно-серые лесные почвы находятся в зоне влияния (2.5 км южнее) автодороги, по которой транспортируется уголь, добываемый на Горловском и соседних месторождениях.



Рис. 2. Карта-схема участков отбора почвенных образцов.

На участках свежей отсыпки (возрастом менее месяца) отбирали образцы антрацита (Ан), рыхлых (РП) и углесодержащих плотных осадочных пород (УП), попадающих в отвалы вместе с отходами добычи, а также каменноугольных смол (См) и образцы из битумных озер (Б).

На каждом из участков взято не менее трех образцов почв. Их упаковывали в полиэтиленовые стерильные пакеты и доставляли в лабораторию. В лаборатории образцы диспергировали и сушили на воздухе при комнатной температуре. После этого каждый из них очищали от органических остатков (корней, ветоши) и при помощи сит калибровали по фракциям <math><0.25, <1, 1-3, 3-5, 5-10</math> и >10 мм.

Методы исследований. Из полученных образцов почв и пород отбирали по 1 г проб, которые дважды экстрагировали 15 мл хлористым метилом при комнатной температуре в течение 30 мин на ультразвуковой бане УЗВ-2.8 ТТЦ «Сапфир» (рабочая частота 35 кГц, мощность 100 Вт) [13]. Экстракты декантировали после обработки на центрифуге, объединяли, пропускали через слой окиси алюминия и упаривали. Остаток растворяли в 1 мл ацетона и анализировали методом хромато-масс-спектрометрии в соответствии с методикой [33]. Анализ проводили на газовом хроматографе Agilent Technologies AT 6890N с масс-селективным детектором AT 5975N и авто-сэмплером AT 7683B) в режиме детектирования по индивидуальному характеристическому иону определяемых соединений (SIM) и в режиме детектирования по полному ионному току (SKAN). Анализируемые компоненты разделяли на капиллярной кварцевой колонке HP-5MS длиной

30 м, диаметром 0.25 мм и толщиной покрытия 0.25 мкм. Условия газохроматографического определения: температура детектора 280°C, температура источника ионов 230°C, температура квадруполя 150°C, газ-носитель – гелий. Температура термостата колонки увеличивалась от 50 (время выдержки 2 мин) до 280°C (время выдержки 20 мин) со скоростью 10 град/мин, энергия электронов – 70 эВ.

В экстрактах определяли 19 индивидуальных ПАУ, входящих в список Европейского союза и Агентства по охране окружающей среды США [29], включая нафталин (Nar), аценафтилен (Acy), аценафтен (Ace), флуорен (Fly), фенантрен (Phe), антрацен (Ant), флуорантен (Flt), пирен (Pyr), бенз(а)антрацен (BaA), хризен (Chr), бенз(б)флуорантен (BbF), бенз(к)флуорантен (BkF), бенз(j)флуорантен (BjF), бенз(е)пирен (BeP), бенз(а)пирен (BaP), перилен (Prl), индено(1,2,3-сd)пирен (IcP), дибенз(аh)антрацен (DhA), бензо(gh,i)перилен (BghiP). Для количественного определения использовали стандартный образец смеси ПАУ (АТ № 8500-6035), в качестве суррогатных стандартов (свидетель) применяли 9.10-ди(тридейтерометил)фенантрен и 4.4'-дибромбифенил; погрешность определения не превышала 20%, предел обнаружения 0.2 нг/г. Пробоподготовку и все измерения проводили в двух повторениях в лаборатории аккредитованного Испытательного аналитического центра Новосибирского института органической химии СО РАН.

СНН-анализ проб почв осуществляли методом сухого сжигания с использованием анализатора 2400 Series II (Perkin Elmer, США). Гранулометрической состав фракции <math><1</math> мм определяли

методом лазерной дифракции при помощи анализатора Fritsch analysette 22 MicroTec. Для установления рН водной суспензии почв использовали кондуктометр Hanna-213 в комплекте с электродом ЭСК 1060/7.

Статистическую обработку данных проводили при помощи пакетов программ PAST V2.17. Поскольку суммарное, а также содержание отдельных ПАУ в исследуемых образцах отличается до нескольких порядков, методы многомерного анализа данных использовали применительно к процентному соотношению ПАУ. Для кластерного анализа использовали коэффициент сходства Жаккара [24], который по наличию или отсутствию определенных полиаренов позволяет разделить объекты на группы. При этом применяли алгоритм одиночной связи (метод ближайшего соседа). Более детальную группировку объектов

проводили при помощи дисперсионного анализа. Для этого при проведении кластерного анализа использовали метод Варда [37].

С целью выявления приоритетных ПАУ, а также их соотношений, способных отражать качественное состояние систем органических веществ исследуемых объектов, использовали метод главных компонент.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физические и химические свойства почв. Результаты оценки свойств исследуемых почв и пород приведены в табл. 1. Полученные данные показывают, что в основном почвы отвалов является сильнокаменистыми. Высокое содержание каменных фракций наследуется от почвообразующих пород (в УП доля фракции >3 мм около 85.2%). По

Таблица 1. Физико-химические свойства исследуемых объектов

Наименование (возраст, лет)	Название (по WRB, 2015)	Глубина, см	Содержание, %*			Доля фракции, %			рН _{вод}
			С _{общ}	С _{орг**}	N _{общ}	>3 мм	<1 мм	<0.01 мм	
ЭИс*** (10–15)	Hyperskeletal Spolic	0–10	3.73	2.88	0.30	79.8	7.4	1.8	8.02
	Technosol (Eutric)	10–20	2.97	2.43	0.28	86.7	5.2	1.5	8.28
ЭИб (10–15)	Hyperskeletal Spolic	0–10	6.29	2.94	0.31	54.6	7.4	2.8	6.53
	Technosol (Eutric)	10–20	5.30	1.25	0.23	68.2	9.6	4.0	6.69
ЭОАт (20–25)	Hyperskeletal Spolic	0–10	6.71	2.37	0.35	59.7	24.8	7.5	7.32
	Technosol (Eutric, Protofollic)	10–20	8.73	3.10	0.36	74.1	15.7	5.1	7.81
ЭОАл (20–25)	Hyperskeletal Spolic	0–10	34.62	5.12	0.45	48.0	29.8	6.4	6.39
	Technosol (Carbonic, Eutric, Protofollic)	10–20	9.42	4.63	0.31	82.2	11.3	3.6	6.86
ЭДп (20–25)	Hyperskeletal Spolic	0–10	5.36	2.11	0.31	53.0	24.7	9.5	7.11
	Technosol (Eutric, Humic)	10–20	4.72	1.59	0.25	62.8	18.3	8.4	7.59
ЭДр (20–25)	Spolic Technosol (Clayic, Eutric, Humic)	0–10	1.56	0.67	0.14	0.0	100.0	59.6	7.37
		10–20	0.46	0.46	0.04	0.0	100.0	61.0	7.94
РП (<1)	Spolic Technosol (Clayic, Eutric)	–	0.36	0.24	0.06	0.0	100.0	62.8	7.83
УП (<1)	Hyperskeletal Spolic Technosol (Eutric)	–	4.7	2.20	0.11	85.2	14.4	2.0	7.17
Ан (<1)	–	–	80.6	5.44	1.06	–	–	–	7.35
Чв	Luvic Protocalcic Chernozems (Pachic, Siltic)	0–10	4.18	3.51	0.34	0.0	100.0	42.0	6.35
		10–20	4.11	3.33	0.30	0.0	100.0	43.3	6.50
ТСЛ	Luvic Greyzemic Phaeozems (Siltic)	0–10	4.65	3.43	0.36	0.0	100.0	47.5	6.52
		10–20	3.69	3.75	0.28	0.0	100.0	47.1	6.51

* Содержание С и N приводится для фракции <1 мм.

** С_{орг} – содержание углерода, окисляемого бихроматом калия в 50%-ном растворе серной кислоты.

*** Здесь и далее. ЭИс – эмбриозем инициальный спланированный участок; ЭИб – эмбриозем инициальный бугристый участок; ЭОАт – эмбриозем органо-аккумулятивный под травянистой растительностью; ЭОАл – эмбриозем органо-аккумулятивный под лесной растительностью; ЭДп – эмбриозем дерновый на плотных породах; ЭДр – эмбриозем дерновый на глинах; РП – участки отсыпки рыхлых пород; УП – участки отсыпки плотных осадочных пород; Ан – антрацит; Чв – чернозем выщелоченный; ТСЛ – темно-серая лесная почва.

Таблица 2. Содержание ПАУ в исследуемых образцах

Наименование	Глубина, см	Сумма ПАУ, нг/г*				ПАУ, нг/г **
		среднее	стандартное отклонение	max	min	
ЭИс	0–10	1577	48	1611	1543	517
	10–20	769	5	772	765	227
ЭИб	0–10	292	1	292	291	23
	10–20	311	1	311	310	1
ЭОАт	0–10	476	7	481	471	134
	10–20	100	0	100	100	9
ЭОАл	0–10	74622	957	75299	73945	34930
	10–20	3646	122	3732	3559	1498
ЭДп	0–10	1434	24	1451	1417	589
	10–20	1016	32	1038	993	267
ЭДр	0–10	1073	3	1075	1071	44
	10–20	780	6	784	775	23
РП	–	189	1	189	188	107
УП	–	286	6	290	282	37
Ан	–	376	4	379	373	4
Чв	0–10	172	4	174	169	18
ТСЛ	0–10	278	8	284	272	6
Б	–	864.4	18.4	877.4	851.4	377.2
См	–	702.1	2.5	703.8	700.2	357.8

* Для образцов Б и См, мг/г.

** Канцерогенные ПАУ – бенз(а)антрацен (BaA), хризен (Chr), бенз(б)флуорантен (BbF), бенз(к)флуорантен (BkF), бенз(ј)флуорантен (BjF), бенз(а)пирен (BaP), индено(1,2,3-сд)пирен (IcP), дибенз(аh)антрацен (DhA).

мере освоения поверхности участков почвенными и биологическими процессами происходит выветривание исходных пород, в результате которых доля крупнообломочного материала снижается до 53.0%. Эти же процессы приводят к накоплению в почвах глинистых частиц [38]. Однако их доля остается менее 10%.

Другой особенностью почв исследуемых отвалов является высокое содержание общего углерода (до 34.62%) обусловленное присутствием в почвах углистых включений. На факт ископаемого происхождения основной части углерода в эмбриоземах указывают относительно небольшие значения доли органического углерода. Ранее на подобные факты в Котбусском угольном бассейне обращали внимание [34].

Исключением в ряду исследуемых почв являются эмбриоземы участков отсыпки рыхлых осадочных пород. Эти почвы характеризуются отсутствием каменистых обломков в почвенном профиле, высокой долей частиц физической глины (до 60% и более) и низким содержанием углерода (не более 2%).

Несмотря на то, что наибольшая концентрация ПАУ наблюдается в почвах отвалов с максимальным содержанием общего углерода (табл. 1, 2), неоднократно отмечаемая другими исследователями [36, 38] корреляционная зависимость этих показателей не выявлена. Статистический анализ продемонстрировал отсутствие взаимосвязи и с другими свойствами почв (коэффициенты ранговой корреляции Спирмена от -0.20 до 0.27 при $n = 26$). В ряде работ [25, 27, 35, 40, 42] сообщалось, что слабая корреляция свойственна почвам, испытывающим поступление ПАУ из вне. Однако, учитывая то, что в ряду объектов исследования выбирали участки, изолированные от внешних источников, становится очевидным автохтонное происхождение ПАУ.

Концентрация ПАУ в исследуемых объектах. На особые механизмы накопления ПАУ указывает их содержание в почвах и породах. Содержание полиаренов в эмбриоземах составляет от 100 до 1577 нг/г. В почвах, обогащенных углистыми включениями, их уровень достигает 74622 нг/г. При этом в почвообразующих породах (УП, РП и Ан) сумма

Таблица 3. Состав и соотношение групп ПАУ

Наименование	Глубина, см	Содержание групп ПАУ по количеству ядер, %					Преобладающие ПАУ	ТПАУ/ЛПАУ*
		2	3	4	5	6		
ЭИс	0–10	0.3	10.8	65.0	21.4	2.5	FLT	8.0
	10–20	0.6	16.8	64.5	16.5	1.6	FLT	4.7
ЭИБ	0–10	3.9	34.7	58.0	3.1	0.3	FLT	1.6
	10–20	4.9	71.8	22.8	0.4	0.1	PHE	0.3
ЭОАт	0–10	0.8	15.8	64.0	17.9	1.5	FLT	5.0
	10–20	2.9	38.4	54.6	3.4	0.7	PHE	1.4
ЭОАл	0–10	0.1	10.4	41.2	36.0	12.4	FLT	8.6
	10–20	0.2	11.0	49.3	31.4	8.0	FLT	7.9
ЭДп	0–10	0.8	14.1	50.1	28.1	6.9	FLT	5.7
	10–20	1.8	20.4	59.7	16.4	1.7	FLT	3.5
ЭДр	0–10	0.6	44.4	51.8	2.7	0.5	PHE	1.2
	10–20	0.5	24.3	73.3	1.6	0.2	FLT	3.0
РП	–	1.7	45.8	46.2	5.2	1.0	PHE	1.1
УП	–	7.0	49.5	41.9	1.1	0.5	PHE	0.8
Ан	–	24.9	49.3	25.4	0.4	0.0	PHE	0.3
Чв	0–10	17.8	28.3	33.6	15.8	4.5	PHE	1.2
ТСЛ	0–10	5.2	13.7	44.1	30.7	6.4	FLT	4.3
Б	–	0.0	6.2	66.0	25.6	2.2	FLT	15.2
См	–	0.0	7.5	41.8	37.9	12.8	FLT	12.3

* ТПАУ – сумма тяжеломолекулярных (4–6-ядерных) ПАУ; ЛПАУ – сумма легкомолекулярных (2–3-ядерных) ПАУ.

ПАУ находится в интервале от 189 до 376 нг/г и не превышает значения, свойственные для естественных почв (Чв и ТСЛ). Максимальные концентрации ПАУ были зафиксированы в образцах смол (См) и битумных озер (Б), в составе которых на полиарены приходится от 70.2 до 86.4% (или от 702.1 до 864.4 мг/г).

Данные, полученные по внутрипрофильному распределению, демонстрируют уменьшение содержания ПАУ с глубиной, за исключением почв, сформированных на участках с бугристым рельефом (ЭИБ).

Состав ПАУ. В составе полиаренов исследуемых образцов преобладают тяжелые, преимущественно 4-ядерные, соединения (табл. 3). Доля этой группы находится в интервале от 22.8 до 73.3%. Преобладание легких ПАУ отмечается только в образцах антрацита (Ан), свежееотсыпанных углесодержащих пород (УП) и инициальных эмбриоземов бугристого участка (ЭИБ). В тех образцах, где доля легких ПАУ больше или сопоставима с долей тяжелых в составе преобладает фенантрен (табл. 4). Высокие значения доли фенантрена фиксируются в образцах пород входящих в состав почвообразующих (РП, УП, Ан) и черноземов (Чв). Доминирование тяжелых соединений, в составе которых преобладает флуорантен,

отмечается в эмбриоземах, темно-серых лесных почвах (ТСЛ), а также в образцах из битумных озер (Б) и смол (См). При этом в последних двух доля тяжелых ПАУ превышает 90%.

Очевидно, что применительно к исследуемым объектам диагностическое значение имеет не только группа соединений с большей долей в составе ПАУ, но и следующая за ней. Так, доля 3-ядерных ПАУ либо превышает, либо сопоставима с таковой 4-ядерных в образцах отсыпаемых отвал пород (РП, УП, Ан), почв, не испытывающих поступление полиаренов из внешних источников (Чв). В то же время в таких техногенных образованиях, как битумные озера (Б) и смолы (См), а также в темно-серых лесных почвах в составе групп ПАУ на второе место выходят 5-ядерные соединения. В их составе преобладают бенз(b,k)флуорантен, бенз(a,e)пирен, реже индено (1,2,3-cd)пирен. Преобладание 5-ядерных полиаренов над 3-ядерными в эмбриоземах отмечается, как правило, в верхних горизонтах углесодержащих почв.

Видимо, наряду с известной летучестью легких ПАУ [21, 26, 39], в исследуемых почвах происходит высвобождение из углистых частиц высокомолекулярных полиаренов, их миграция и аккумуляция.

Таблица 4. Средние значения содержания ПАУ в почвах Горловского антрацитового месторождения (нг/г)

Соединение	Углесодержащие почвы и породы* (n = 24)				Безугольные почвы и породы** (n = 10)			
	среднее	стандартное отклонение	max	min	среднее	стандартное отклонение	max	min
Nap	20	26	96	3	12	11	31	3
Acy	2	4	16	0	1	0	1	0
Ace	72	220	794	1	2	1	3	1
Fly	43	116	424	3	4	1	6	3
Phe	575	1479	5393	32	158	171	465	30
Ant	110	325	1176	2	4	1	6	2
Flt	1129	3130	11308	26	178	175	390	27
Pyr	910	2551	9211	21	82	71	170	18
BaA	471	1440	5215	0	6	2	9	4
Chr	511	1446	5214	0	13	9	29	6
BbF	629	1906	6854	0	12	11	33	3
BkF	431	1343	4813	0	6	6	18	2
BjF	86	275	993	0	1	1	1	0
BeP	460	1388	5000	0	9	8	25	3
BaP	576	1832	6797	0	4	3	10	1
Prl	166	533	1909	0	1	1	2	0
IcP	445	1434	5171	0	4	3	9	1
DhA	75	243	941	0	1	0	1	0
BjhiP	363	1162	4183	0	4	3	9	1

* Образцы ЭИс, ЭИб, ЭОАт, ЭОАл, ЭДп, УП, Ан.

** Образцы ЭДр, РП, Чв, ТСЛ.

Статистическая обработка и выявление зависимостей. Для группировки исследуемых образцов по составу полиаренов был проведен кластерный анализ. Кластерный анализ, производимый с использованием индекса Жаккара и применением метода одиночной связи (ближайшего соседа), выделил две группы по принципу почвы/не почвы (рис. 3), обособив при этом образец угля (Ан). В непочвенной группе в самостоятельные подгруппы были объединены образцы, взятые из битумных озер (Б) и смолы (См). Также, вне зависимости от наличия в образцах включений угля, отдельным кластером в нее вошли почвообразующие породы (РП и УП).

В почвенной группе обособились образцы верхних горизонтов инициальных (ЭИс и ЭИб) и подгруппа органо-аккумулятивных эмбриоземов. Еще в одну подгруппу, продемонстрировав выраженную связь, вошли дерновые эмбриоземы и естественные почвы.

Отмечаемая группировка почв отражает специфичность процессов трансформации органических веществ в исследуемых почвах. Возможно, обособление инициальных эмбриоземов обусловлено преобладанием процессов трансформации органиче-

ского вещества, унаследованного от почвообразующих пород. Их различие, вероятно, связано с вымыванием (отчуждением) органического вещества из профиля почв бугристых участков, что помимо состава сказывается и на сумме ПАУ. Очевидно, что процессы преобразования литогенного органического вещества протекают и в органо-аккумулятивных эмбриоземах. Однако наложение процессов аккумуляции и трансформации соединений биогенной природы, способствует их обособлению в отдельную подгруппу. Объединение в один кластер естественных почв и, сформированных на различных породах, дерновых эмбриоземов свидетельствует о преобладании в этих почвах процессов педогенной трансформации органического вещества.

Кластеризация, осуществляемая с помощью дисперсионного анализа, также разделила объекты на две группы (рис. 4). В первую группу вошли образцы, в которых наряду с 4-ядерными в составе ПАУ доминируют 5-ядерные соединения. Более детальная группировка объектов этой группы указала на близкую связь образцов верхних горизонтов почв, сформированных на углесодержащих породах, с образцами битумных озер и смол (ЭИс, ЭОАт с Б и ЭОАл с См). Во вторую группу

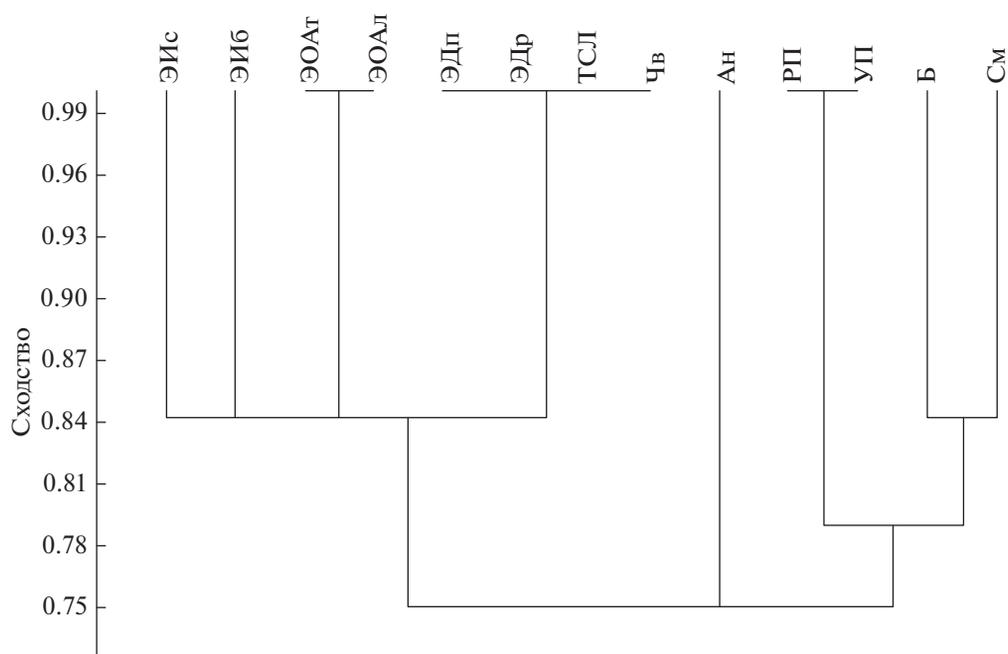


Рис. 3. Дендрограмма иерархической группировки объектов исследований (индекс Жаккара, метод одиночной связи).

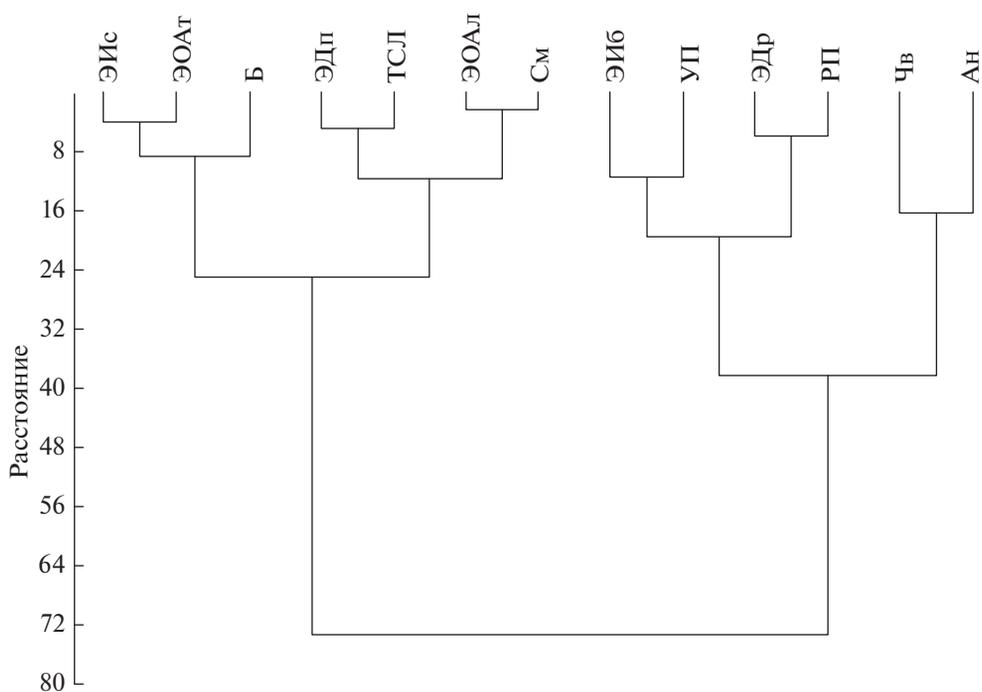


Рис. 4. Дендрограмма иерархической группировки объектов исследований (метод Варда).

были включены объекты, в которых в составе ПАУ доля 3-ядерных соединений превышает, либо сопоставима с долей 4-ядерных. Здесь, наряду с прочим, относительно высокое сходство продемонстрировали образцы выщелоченных черноземов и антрацита (Чв и Ан).

Таким образом, группировка, произведенная при помощи дисперсионного анализа, дает возможность выделить объекты, в которых происходит хомогенная (внутрипочвенная) трансформация углистых частиц. В то же время полученные результаты еще раз указывают на сходство систем

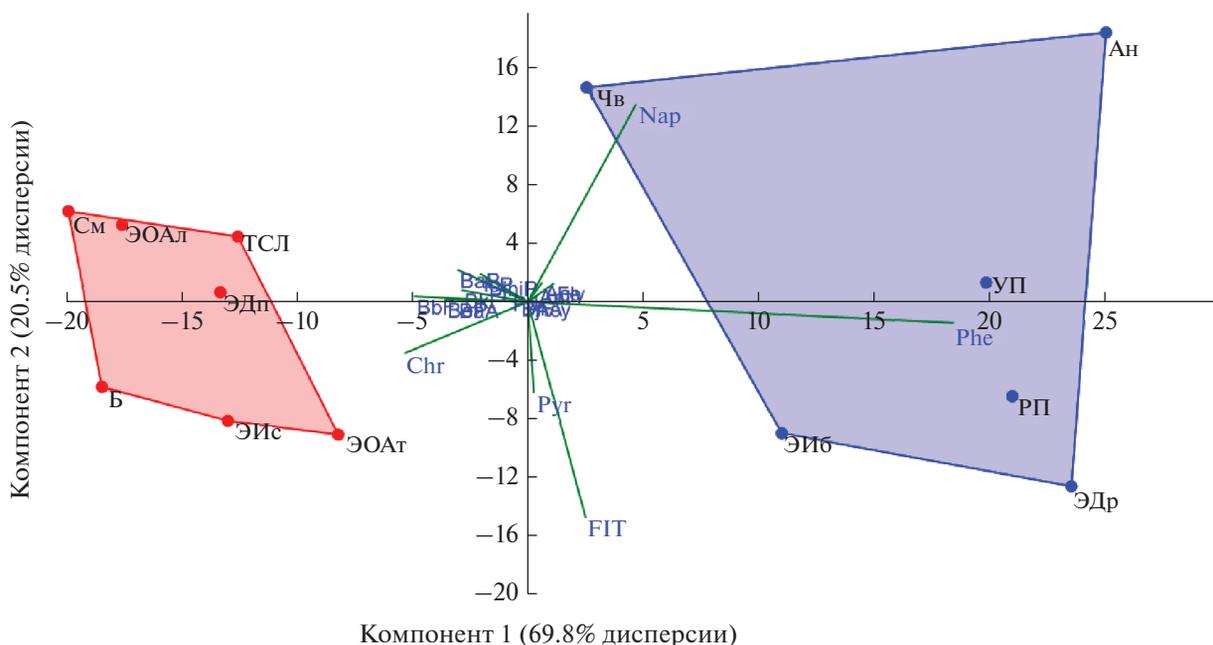


Рис. 5. Распределение объектов исследований в пространстве двух главных компонент.

органических веществ эмбриоземов, битумных озер и смол, а, следовательно, и автохтонность происхождения последних.

Подтверждению вышеизложенному также служат результаты анализа главных компонент. Полученные данные показывают, что наиболее тесную положительную связь с первой главной компонентой имеет фенантрен (рис. 5). Весомый вклад в первую главную компоненту вносят 5–6-ядерные соединения, а также хризен и бенз(а)антрацен. Вторая компонента надежно коррелирует с флуорантеном, нафталином и пиреном.

Оценивая расположение объектов исследований в пространстве двух главных компонент, можно сказать, что оно определяется преимущественно соотношением ряда легких фенантрена, нафталина и флуорантена, а также практически всех тяжелых полиаренов. При этом локализацию образцов углесодержащих почв, битумных озер и смол формируют 5–6-ядерные соединения, а также хризен. Расположение объектов, не подвергнутых хемогенной трансформации органического вещества, образцов почв, сформированных на гребнистых участках, определяется долей 2–3-ядерных соединений, а также флуорантена.

Особенности распределения отдельных ПАУ в пространстве главных компонент, а также по отношению к исследуемым объектам, позволяют выбрать соединения, отражающие степень влияния процессов высвобождения ПАУ при хемогенной трансформации угля на системы органических веществ почв. Представляется очевидным, что одним из ключевых показателей, демонстри-

рующих наиболее выраженную связь с первой главной компонентой, является фенантрен. Кроме фенантрена, ярко выраженную связь с первой главной компонентой имеют практически все тяжелые (4–6-ядерные) полиарены. Однако не все они могут быть использованы, так как присутствие ряда соединений не отмечается в антраците и некоторых образцах почв. К ним относятся бенз(k,j)флуорантен, бенз(a)пирен, индено(1,2,3-cd)пирен, дибенз(a,h)антрацен и бенз(g,h,i)перилен. Из оставшихся выделяется хризен, который, во-первых, преобладает среди тяжелых ПАУ, во-вторых, имеет высокий коэффициент ранговой корреляции Спирмена с содержанием других тяжелых ПАУ ($r_s = 0.84–0.99$ при $n = 19$).

Таким образом, коэффициент, отражающий влияние процессов трансформации включений антрацита на системы органических веществ, будет выглядеть $Phe/(Phe + Chr)$. На примере исследуемых объектов сравним его с другими коэффициентами, наиболее часто используемыми для определения природы ПАУ в почвах (табл. 5).

В настоящее время существует множество данных, посвященных идентификации источников полиароматических углеводородов в почвах и установлению отношений в зависимости от их природы. Известны работы, в которых предлагаются коэффициенты для выделения ПАУ ископаемых источников [30, 35, 41, 43], продуктов горения травянистой и древесной растительности, угля, нефти, а также выбросов бензина и дизельного топлива [17, 28, 31, 32]. В целом отмечается, что в составе ПАУ естественного происхождения (включая

Таблица 5. Диагностические соотношения, используемые для идентификации источников ПАУ

Отношение (диапазон значений техногенных ПАУ)	Глубина, см	ЭИс	ЭИБ	ЭОАт	ЭОАл	ЭДп	ЭДр	РП	УП	Ан	Чв	ТСЛ	Б	См
ΣЛПАУ/ΣТПАУ (<1)	0–10	0.13	0.63	0.20	0.12	0.18	0.82	0.91	1.30	2.88	0.85	0.23	0.07	0.08
	10–20	0.21	3.29	0.70	0.13	0.29	0.33							
Flu/(Flu + Pyr) (>0.4)	0–10	0.59	0.59	0.60	0.55	0.57	0.70	0.68	0.46	0.58	0.60	0.58	0.59	0.54
	10–20	0.59	0.56	0.56	0.55	0.56	0.70							
BaA/(BaA + Chr) (>0.2)	0–10	0.28	0.17	0.17	0.50	0.37	0.31	0.38	0.28	0.28	0.40	0.22	0.34	0.47
	10–20	0.21	0.00	0.23	0.46	0.31	0.36							
InP/(InP + BghiP) (>0.2)	0–10	0.51	0.33	0.43	0.55	0.54	0.51	0.47	0.23	–	0.50	0.51	0.47	0.52
	10–20	0.50	0.00	0.43	0.53	0.47	0.50							
Ant/(Ant + Phe) (>0.1)	0–10	0.08	0.04	0.07	0.18	0.14	0.01	0.03	0.07	0.06	0.09	0.08	0.09	0.16
	10–20	0.07	0.05	0.07	0.15	0.09	0.01							
BaP/BghiP (>0.6)	0–10	2.00	0.83	1.76	1.58	1.59	1.07	1.10	0.40	0.00	1.31	1.12	2.37	1.62
	10–20	2.28	0.00	1.00	1.81	1.58	0.75							
Phe/(Phe + Chr) (<0.55–0.80)	0–10	0.42	0.86	0.50	0.51	0.50	0.97	0.93	0.97	0.99	0.82	0.52	0.26	0.40
	10–20	0.51	0.99	0.86	0.52	0.62	0.95							

ПАУ ненарушенных почв и ископаемых источников) преобладают низкомолекулярные (2–3-ядерные) соединения. В составе ПАУ техногенной природы, к которым относятся продукты горения и промышленной переработки различного сырья, доминируют тяжеломолекулярные (4–6-ядерные) соединения [19].

Как видно из табл. 5, основная часть используемых сегодня коэффициентов строится либо на отношении двух легких (Ant/(Ant + Phe)) или тяжелых ПАУ (BaA/(BaA + Chr), InP/(InP + BghiP)), либо на отношении их суммы (ΣЛПАУ/ΣТПАУ). Имеются публикации, в которых соотношения ПАУ используются для почвенных образований, как природных, так и антропогенно-трансформированных, в том числе для постпирогенных почв [15, 18, 20, 22]. Применительно к исследуемым объектам использование приведенных соотношений представляется проблематичным. Так, при использовании отношения ΣЛПАУ/ΣТПАУ [43] практически все исследуемые объекты относятся к техногенным источникам. Исключением являются образцы свежедобытых углесодержащих пород (УП) и антрацита (Ан), что, по всей видимости, связано с отмечаемой в литературе летучестью легких ПАУ [21, 26, 39]. Вероятно, это явление определяет то, что использование отношения Ant/(Ant + Phe) [30] относит основную часть исследуемых объектов к природным источникам ПАУ, а при использовании отношения Flu/(Flu + Pyr) [41] к техногенным.

Применение коэффициентов, основанных на отношениях тяжелых ПАУ (BaA/(BaA + Chr), InP/(InP + BghiP)), также относит практически все объекты к техногенным, поскольку их значе-

ния превышают пороговые 0.2 [17, 41] не только в углесодержащих почвах, но и в безугольных образцах (ЭДр, РП и Чв). Значения маркерного отношения индекса BaP/BghiP > 0.6, в равной степени свидетельствуют о техногенном характере источников ПАУ.

На этом фоне для оценки последствий процессов трансформации антрацита на наш взгляд перспективным является использование отношения Phe/(Phe + Chr). При этом, учитывая концентрации ПАУ в исследуемых образцах, а также их распределение в пространстве двух главных компонент, следует отметить, что пороговое отношение, находится в интервале 0.55–0.80. Тем не менее, для более детального его уточнения требуются дополнительные исследования и расширение базы анализируемых объектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показывают, что почвы (эмбриоземы) отвалов Горловского антрацитового месторождения характеризуются высоким уровнем содержания ПАУ. Содержание полиаренов в почвах варьирует в пределах от 100 до 1577 нг/г, а в почвах, обогащенных углистыми включениями, достигает 74622 нг/г. Сравнительно низкие значения концентраций ПАУ (от 189 до 376 нг/г) в образцах, складываемых в отвалы углей и пород, свидетельствуют о проявлении процессов высвобождения ПАУ из углистых включений в исследуемых почвах. Отсутствие связи в содержании ПАУ и основными показателями, определяющими степень педогенной преобразованности почв отвалов, указывает на хемогенную природу их образования. Образовавшиеся в таких условиях

ПАУ способны к миграции и накоплению в специфических техногенных образованиях — битумных озерах, в составе которых содержание ПАУ достигает 86.4%.

В составе полиаренов почв отвалов антрацитовых месторождений преобладают высокомолекулярные соединения. Кластерный анализ, осуществляемый по наличию 19 индивидуальных ПАУ, входящих в список Европейского сообщества, позволил сгруппировать исследуемые объекты в зависимости от специфики процессов трансформации органического вещества в почвах. При этом обособление инициальных эмбриоземов обусловлено преобладанием процессов трансформации органического вещества, унаследованного от почвообразующих пород. Выделение в отдельный кластер органо-аккумулятивных эмбриоземов связано с наложением на них процессов аккумуляции и трансформации соединений биогенной природы. Объединение в один кластер естественных почв и, сформированных на различных породах, дерновых эмбриоземов свидетельствует о преобладании в этих почвах процессов педогенной трансформации органического вещества.

Кластеризация, осуществляемая с помощью дисперсионного анализа, позволила выделить объекты, в которых происходит хемотренное преобразование углистых частиц. Полученные результаты еще раз указывают на сходство систем органических веществ эмбриоземов, битумных озер и смол, а, следовательно, и автохтонность происхождения последних.

Результаты анализа главных компонент показывают, что наиболее тесную положительную связь с первой главной компонентой имеет фенантрен, а также 5–6-ядерные соединения. Вторая компонента надежно коррелирует с флуорантеном, нафталином, антраценом и пиреном. По результатам анализа главных компонент, а также отношений ПАУ, используемых в литературе, установлено, что для оценки степени хемотренного преобразованности угля в почвах антрацитовых месторождений наиболее перспективным представляется $Phe/(Phe + Chr)$. При этом пороговое отношение формируется следующим образом: техногенные ПАУ $< 0.55–0.80 <$ природные ПАУ. Для уточнения порогового отношения, а также выявления процессов педогенной трансформации органического вещества на содержание и состав ПАУ в почвах отвалов антрацитовых месторождений необходимы дальнейшие исследования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках госбюджетных тем ИПА СО РАН (№ АААА-А17-117030110077-4) и НИОХ СО РАН (АААА-А18-118020290189-9).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Инициальные эмбриоземы, сформированные на плотных осадочных породах спланированных участков (ЭИс).

Рис. S2. Инициальные эмбриоземы, сформированные на плотных осадочных породах бугристых участков (ЭИБ).

Рис. S3. Органо-аккумулятивные эмбриоземы, сформированные на плотных осадочных породах под травянистой растительностью (ЭОАт).

Рис. S4. Органо-аккумулятивные эмбриоземы, сформированные на плотных осадочных породах под лесной растительностью (ЭОАл).

Рис. S5. Дерновые эмбриоземы, сформированные на плотных осадочных породах под травянистой растительностью (ЭДп).

Рис. S6. Дерновые эмбриоземы, сформированные на рыхлых осадочных породах (ЭДр).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абакумов Е.В., Парникоза И.Ю., Луначев А.В., Лодыгин Е.Д., Габов Д.Н., Кунах В.А.* Содержание полициклических ароматических углеводородов в почвах окрестностей антарктических станций // Гигиена и санитария. 2015. Т. 94. № 7. С. 20–25.
2. *Абакумов Е.В., Томашунас В.М., Лодыгин Е.Д., Габов Д.Н., Соколов В.Т., Крыленков В.А., Кирицели И.Ю.* Полициклические ароматические углеводороды в почвах островов и побережий Российского сектора Арктики // Почвоведение. 2015. № 12. С. 1433–1438.
3. *Андроханов В.А., Соколов Д.А.* Фракционный состав окислительно-восстановительных систем почв отвалов каменноугольных разрезов // Почвоведение. 2012. № 4. С. 453–457.
4. *Брагина П.С., Герасимова М.И.* Техногенные поверхностные образования на отвалах и хвостохранилищах в Кемеровской области: опыт классификации // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2017. № 89. С. 90–103. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2017-89-90-103>
5. *Брагина П.С., Цибарт А.С., Завадская М.П., Шаропова А.В.* Почвы на отвалах вскрышных пород в лесостепной и горно-таежной зонах Кузбасса // Почвоведение. 2014. № 7. С. 878–889.
6. *Геннадиев А.Н., Цибарт А.С.* Факторы и особенности накопления пирогенных полициклических ароматических углеводородов в почвах заповедных и антропогенно-измененных территорий // Почвоведение. 2013. № 1. С. 32–40.
7. *Курачев В.М., Андроханов В.А.* Классификация почв техногенных ландшафтов // Сибирский экологический журн. 2002. Т. 9. № 3. С. 255–261.
8. Полевой определитель почв России. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2008. 182 с.

9. Соколов Д.А. Масштабы окислительных процессов в техногенных ландшафтах Кузбасса // Почвы Сибири: прошлое, настоящее, будущее // Мат-лы I Ковалевских молодежных чтений. (Новосибирск, 30 ноября–3 декабря 2010 г.). Новосибирск, 2010. С. 124–126.
10. Соколов Д.А., Андроханов В.А., Кулижский С.П., Доможакова Е.А., Лойко С.В. Морфогенетическая диагностика процессов почвообразования на отвалах каменноугольных разрезов Сибири // Почвоведение. 2015. № 1. С. 106–117.
11. Соколова Н.А., Госсен И.Н., Соколов Д.А. Оценка пригодности вегетационных индексов для выявления почвенно-экологического состояния поверхности отвалов антрацитовых месторождений // Экология и промышленность России. 2020. Т. 24. № 1. С. 62–68.
<https://doi.org/10.18412/1816-0395-2020-1-62-68>
12. Угольная база России. М.: Геоинформцентр, 2003. Т. II. Угольные бассейны и месторождения Западной Сибири. 604 с.
13. Шамилишвили Г.А., Абакумов Е.В., Габов Д.Н., Алексеев И.И. Особенности фракционного состава полициклических ароматических углеводородов и полиэлементного загрязнения почв урбанизированных территорий и их гигиеническая характеристика (на примере почв функциональных зон Санкт-Петербурга) // Гигиена и санитария. 2016. Т. 95. № 9. С. 827–837.
<https://doi.org/10.18821/0016-9900-2016-95-9-827-837>
14. Шуклина А.Е., Соколова Н.А., Худяков С.Е., Госсен И.Н., Соколов Д.А. Оценка факторов дифференциации гранулометрического состава почв техногенных ландшафтов Горловского антрацитового месторождения // Почвы в биосфере. Томск, 2018. Ч. II. С. 353–358.
15. Abakumov E., Pechkin A., Chebykina (Maksimova) E., Shamilishvili G. Effect of the wildfires on sandy podzol soils of Nadym region, Yamalo-Nenets autonomous district, Russia // Appl. Environ. Soil Sci. 2020. P. 8846005.
<https://doi.org/10.1155/2020/8846005>
16. Abakumov E., Shamilishvili G., Yurtaev A. Soil polychemical contamination on Belyi Island as key background and reference plot for Yamal region // Polish Polar Res. 2017. V. 38. № 3. P. 313–332.
<https://doi.org/10.1515/popore-2017-0020>
17. Akyüz M., Çabuk H. Gas–particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey // Sci. Total Environ. 2010. V. 408. № 22. P. 5550–5558.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.063>
18. Bodí M.B., Martín D.A., Balfour V.N., Santín C., Dórr S.H., Pereira P., Cerdà A., Mataix-Solera J. Wildland fire ash: Production, composition and eco-hydrogeomorphic effects // Earth-Sci. Rev. 2014. V. 130. P. 103–127.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.12.007>
19. Budzinski H., Jones I., Bellocq J., PiCrard C., Garrigues P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary // Marine Chem. 1997. V. 58. P. 85–97.
20. Chen H., Chow A.T., Li X.-W., Ni H.-G., Dahlgren R.A., Zeng H., Wang J.-J. Wildfire burn intensity affects the quantity and speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils // ACS Earth Space. 2018. V. 2. № 12. P. 1262–1270.
<https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00101>
21. Choi H.G., Moon H.B., Choi M., Yu I., Kim S.S. Mussel watch program for organic contaminants along the Korean coast, 2001–2007 // Environ. Monitoring Assessment. 2010. V. 169. P. 473–474.
<https://doi.org/10.1007/s10661-009-1190-4>
22. Choi S.-D. Time trends in the levels and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in pine bark, litter, and soil after a forest fire // Sci. Total Environ. 2014. V. 470–471. P. 1441–1449.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.100>
23. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports № 106. 2014. FAO, Rome. 181 p.
24. Jaccard P. Distribution de la flore alpine dans le Bassin des Dranses et dans quelques regions voisines // Bulletin de la Société vaudoise des sciences naturelles. 1901. V. 37. P. 241–272.
25. Jiang Y.-F., Wang X.-T., Wang F., Jia Y., Wu M.-H., Sheng G.-Y., Fu J.-M. Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai, China // Chemosphere. 2009. V. 75. № 8. P. 1112–1118.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.027>
26. Johnsen A.R., Wick L.Y., Harms H. Principles of microbial PAH-degradation in soil // Environ. Poll. 2005. V. 133. P. 71–84.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.04.015>
27. Jones K.C., Stratford J.A., Waterhouse K.S., Vogt N.B. Organic contaminants in Welsh soils: polynuclear aromatic hydrocarbons // Environ. Sci. Technol. 1989. V. 23. P. 540–550.
28. Katsoyiannis A., Terzi E., Cai Q.-Y. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? // Chemosphere. 2007. V. 69. № 8. P. 1337–1339.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.084>
29. Lawrence H. Keith. The Source of U.S. EPA's Sixteen PAH Priority Pollutants // Polycyclic Aromatic Compounds. 2015. V. 35. P. 147–160.
<https://doi.org/10.1080/10406638.2014.892886>
30. Pies C., Hoffmann B., Petrowsky J., Yang Y., Ternes T.A., Hofmann T. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils // Chemosphere. 2008. V. 72. № 10. P. 1594–1601.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.021>
31. Ravindra K., Wauters E., Grieken R.V. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses // Sci. Total Environ. 2008. V. 396. P. 100–110.
32. Shamilishvili G., Abakumov E., Gabov D. Polycyclic aromatic hydrocarbon in urban soils of an Eastern European megalopolis: distribution, source identification and cancer risk evaluation // Solid Earth. 2018. V. 9.

- № 3. P. 669–682.
<https://doi.org/10.5194/se-9-669-2018>
33. U.S. Environmental Protection Agency, Method 8270d: Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), Revision 4 (Washington DC, 2007).
34. *Vinduškova O., Dvořáček V., Prohasková A., Frouz J.* Distinguishing recent and fossil organic matter – A critical step in evaluation of post-mining soil development – using near infrared spectroscopy // *Ecological Engineering*. 2014. № 73. P. 643–648.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.09.086>
35. *Wang C., Wu S., Zhou S., Shi Y., Song J.* Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Soils: A Review // *Pedosphere*. 2017. V. 27. № 1. P. 17–26.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60293-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60293-5)
36. *Wang W., Massey Simonich S.L., Xue M., Zhao J., Zhang N., Wang R., Cao J., Tao S.* Concentrations, sources and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing, Tianjin and surrounding areas, North China // *Environ. Poll.* 2010. V. 158. № 5. P. 1245–1251.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.021>
37. *Ward J.H.* Hierarchical grouping to optimize an objective function // *J. Am. Statistical Association*. 1963. V. 58. P. 236–244.
<https://doi.org/10.1080/01621459.1963.10500845>
38. *Wilcke W., Zech W., Kobfa J.* PAH-pools in soils along a PAR-deposition gradient // *Environ. Poll.* 1996. V. 92. P. 307–313.
39. *Wild S.R., Jones K.C.* Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget // *Environ. Poll.* 1995. № 88. P. 91–108.
40. *Yin C.-Q., Jiang X., Yang X.-L., Bian Y.-R., Wang F.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in the vicinity of Nanjing, China // *Chemosphere*. 2008. V. 73. № 3. P. 389–394.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.041>
41. *Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell H., Goyette D., Sylvestre S.* PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // *Org. Geochem.* 2002. V. 33. P. 489–515.
42. *Zhang H.B., Luo Y.M., Wong M.H., Zhao Q.G., Zhang G.L.* Distributions and Concentrations of PAHs in Hong Kong Soils // *Environ. Poll.* 2006. V. 141. № 1. P. 107–114.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.08.031>
43. *Zhang W., Zhang S., Wan C., Yue D., Ye Y., Wang X.* Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall // *Environ. Poll.* 2008. V. 153. № 3. P. 594–601.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.09.004>

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Dumps of Anthracite Mines in Siberia: Distribution and Dynamics

D. A. Sokolov^{1,*}, S. V. Morozov², E. V. Abakumov³, and V. A. Androkhov¹

¹*Institute of Soil Science and Agrochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

³*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199178 Russia*

*e-mail: sokolovdenis@issa-siberia.ru

The contents of 19 priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils (Spolic Technosols) and parent materials of dumps of the Gorlovskoye anthracite deposit (Novosibirsk region) have been studied. The bulk content of polyarenes in the analyzed soils is highly variable: from 99.7 to 74622 ng/g. The absence of statistically significant relationships between the PAHs concentrations and the contents of carbon and physical clay indicates that the processes of PAHs formation during the transformation of coal in the dump rock are quite specific. These processes result in the formation of bitumen lakes on the surface of technogenic dump rock. The concentration of polyarenes in them can reach up 864.4 mg/g. Cluster analysis with the use of the Jaccard similarity index and single-linkage clustering has made it possible to group the studied objects in dependence on the organic matter characteristics; the groups with chemogenic transformation of coal particles have been identified using Ward's method. The results of the principal component analysis demonstrate that phenanthrene and 5–6-ring compounds have the closest correlation with the first component, whereas the second component is reliably correlated with fluoranthene, anthracene, and pyrene. According to our results, the Phe/(Phe + Chr) ratio is most promising for evaluation of the degree of chemical transformation of coal in soils of anthracite deposits.

Keywords: soil of technogenic landscapes, dump rock of coal mines, cluster analyses, principal component analysis, embryosols, Spolic Technosol

УДК 631.43+004.65

ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ВОДОУДЕРЖИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ И ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПОЧВЫ С УЧЕТОМ ГИСТЕРЕЗИСА¹

© 2021 г. В. В. Терлеев^а, *, Р. С. Гиневский^а, В. А. Лазарев^а, А. Г. Топаж^б, Е. А. Дунаева^с^аСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия^бООО “Бюро Гиперборея”, ул. Подвойского, 40-2, Санкт-Петербург, 193312 Россия^сНаучно-исследовательский институт сельского хозяйства Крыма, ул. Киевская, 150, Симферополь, 295543 Россия

*e-mail: Vitaly_Terleev@mail.ru

Поступила в редакцию 10.07.2020 г.

После доработки 03.11.2020 г.

Принята к публикации 20.11.2020 г.

Целью исследования является моделирование водоудерживающей способности и относительной гидравлической проводимости почвы как капиллярно-пористой среды, а также верификация предлагаемых моделей в сравнении с наиболее известными мировыми аналогами. Указанная цель достигается решением следующих задач: 1) описанием гидрофизических свойств почвы в виде трех систем функций с соответствующими наборами общих параметров; 2) верификацией этих систем путем оценивания относительной гидравлической проводимости, а также сканирующих ветвей водоудерживающей способности с использованием параметров, идентифицированных по данным из литературного источника о главных ветвях гистерезиса водоудерживающей способности опесчаненного суглинка; 3) применением равенства значений экспоненциального параметра в вычислениях ветвей иссушения и увлажнения гистерезиса водоудерживающей способности почвы для устранения нежелательного искусственного “эффекта помпы”; 4) исследованием влияния аддитивного параметра на погрешности точечной аппроксимации данных о главных ветвях водоудерживающей способности, а также на погрешности оценок относительной гидравлической проводимости и сканирующих ветвей гистерезиса водоудерживающей способности почвы, а также 5) выявлением достоверных различий между погрешностями этих оценок по критерию Вильямса–Клута для выбора лучшей системы функций. В поисках решения проблем точного ирригационного земледелия, таких как прогнозирование влагообеспеченности сельскохозяйственных культур и расчет прецизионных норм орошения, применение предлагаемых авторами моделей представляется наиболее предпочтительным.

Ключевые слова: математическая модель, точечная аппроксимация, “эффект помпы”, гидрофизические свойства почвы

DOI: 10.31857/S0032180X21060149

ВВЕДЕНИЕ

Насыщенность почвы водой, имеющей свойства жидкости, оценивается эффективным влагонасыщением $S_e = (\theta - \theta_r) / (\theta_s - \theta_r)$, где θ ($\text{см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$) – объемная влажность; θ_s ($\text{см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$) – объемная влажность насыщения; θ_r ($\text{см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$) – остаточная влажность, соответствующая минимальному удельному объему воды как жидкости в почве. К гидрофизическим свойствам почвы относятся ее водоудерживающая способность и гидравлическая проводимость. Водоудерживающая способность описывается в виде зависимости S_e или θ от капиллярного давления (капиллярно-сорбцион-

ного потенциала) почвенной влаги ψ (см вод. ст.) ($\psi < 0$ в почвах, не насыщенных водой). Для описания гидравлической проводимости используется зависимость коэффициента влагопроводности почвы k ($\text{см} \cdot \text{сут}^{-1}$) от величин S_e , θ или ψ . Максимальное значение k равно коэффициенту фильтрации влаги в почве k_s ($\text{см} \cdot \text{сут}^{-1}$). Отношение k/k_s называется относительной гидравлической проводимостью почвы. Неоднозначный характер зависимостей, описывающих гидрофизические свойства почвы в виде функций, аргументами которых является ψ , обусловлен феноменом гистерезиса [22, 25, 27, 28].

В литературе приведены примеры описания зависимости $\theta(\psi)$ для различных интервалов зна-

¹ К статье имеются дополнительные материалы.

чений ψ на основе физических представлений, например – экспоненциальная модель [5, 6, 8]. Кривая, которая графически представляет экспоненциальную модель, не имеет S -образной формы в общем диапазоне пленочной и капиллярной влаги; для этого диапазона почвенной влаги к настоящему времени не предложено исчерпывающего обоснованного математического описания гидрофизических свойств почвы в виде обобщенной системы функций [10]. Поэтому при формулировании зависимостей $S_e(\psi)$ и $k(S_e)$ обычно используют регрессионные и другие эмпирические функции [2, 3, 7]. В большинстве случаев данные функции применяются для точечной аппроксимации данных прямых измерений, например – с применением алгоритма Левенберга–Марквардта для минимизации квадратичных отклонений расчетных значений от опытных данных [21, 23]. Как известно, эти измерения являются весьма трудоемкими. Их трудоемкость особенно возрастает при измерении сканирующих ветвей гистерезиса. Вместе с тем для решения ряда задач гидрофизики почвы требуются не только данные прямых измерений, но и функциональное представление зависимостей $S_e(\psi)$ и $k(S_e)$. К числу таких задач относятся, например, прогнозирование влагообеспеченности сельскохозяйственных культур и расчет прецизионных норм орошения.

Для решения первой задачи применяется дифференциальное уравнение в частных производных параболического типа (уравнение Ричардса) [32], одним из коэффициентов которого является функция приведенной дифференциальной влагоемкости почвы $dS_e/d\psi$. Использование регрессионных зависимостей (в том числе степенных полиномов) и других эмпирических функций [2, 8], которые аппроксимируют опытные данные, нередко приводит к физически абсурдным результатам, например, при вычислении производной $dS_e/d\psi$, поскольку дифференцирование не является устойчивой операцией по отношению к аппроксимациям. Эта проблема особенно обостряется, если для решения уравнения Ричардса применяются численные методы с итерационными процедурами [30].

Для решения второй задачи требуются данные о сканирующих ветвях увлажнения гистерезиса $S_e(\psi)$. Как известно, сканирующая ветвь увлажнения начинается в точке поворота от предыдущей ветви иссушения: эта точка описывается определенной парой значений S_e и ψ , которые соответствуют запасу воды в почве непосредственно перед поливом. Сканирующая ветвь увлажнения заканчивается в точке поворота к последующей ветви иссушения: эта точка описывается другой парой значений S_e и ψ , которые соответствуют влагозапасу почвы, аккумулируемому при поливе.

По причине высокой трудоемкости измерения сканирующих ветвей в ирригационном земледелии

нередко применяется методика расчета норм орошения, основанная на разности между наименьшей влагоемкостью и предполивной влажностью почвы: при этом наименьшая влагоемкость обычно определяется главной ветвью иссушения $S_e(\psi)$. На этой ветви при критическом значении ψ , которому соответствует наибольший запас влаги, удерживаемый почвой, величина S_e достигает максимального значения в сравнении с любой другой ветвью гистерезиса. Однако смене состояний почвенной влаги при увлажнении почвы соответствует не главная ветвь иссушения, а определенная сканирующая ветвь увлажнения [35]. Поэтому при расчете нормы орошения по данной методике результат может оказаться завышенным. Для получения более точного результата следует использовать определенное (более низкое) значение S_e на соответствующей сканирующей ветви увлажнения. Попутно отметим, что для определения этого (более низкого) значения S_e может быть использована эмпирическая зависимость Воронина [1].

Наряду с трудоемкостью измерения сканирующих ветвей $S_e(\psi)$, существует проблема непредсказуемости выпадения атмосферных осадков в предстоящем вегетационном периоде (в условиях сельскохозяйственного поля): невозможно предугадать, какие именно сканирующие ветви увлажнения потребуются для вычисления прецизионных норм орошения. В данном случае применение математической модели гистерезиса $S_e(\psi)$ не имеет альтернативы. Поэтому в значительной мере актуальными являются исследования, направленные на разработку методов, которые позволяют уменьшить объем прямых измерений гидрофизических свойств почвы [40], а также на построение физически обоснованных математических моделей, которые необходимы для прогнозирования влагообеспеченности сельскохозяйственных культур и расчета прецизионных норм орошения.

Цель исследования – функциональное описание гидрофизических свойств почвы как капиллярно-пористой среды в форме математических моделей, его верификация и сравнение с аналогами на примере данных из авторитетного литературного источника [24]. Указанная цель достигается решением следующих задач:

- описанием зависимостей $S_e(\psi)$ и $k(S_e)/k_s$ в виде трех систем функций с соответствующими наборами общих параметров (применение общих параметров позволяет оценивать значения функции $k(S_e)/k_s$ по опытным данным $S_e(\psi)$ и уменьшить объем прямых измерений);
- учетом гистерезиса и представлением зависимости $S_e(\psi)$ в виде функции, которая имеет два набора параметров: один набор – для ветвей иссушения, другой – для ветвей увлажнения (при-

менение таких наборов параметров позволяет оценивать сканирующие ветви по данным о главных ветвях гистерезиса $S_e(\psi)$ и уменьшить объем прямых измерений);

- идентификацией параметров трех систем функций путем точечной аппроксимации данных из литературы о главных ветвях гистерезиса $S_e(\psi)$;
- верификацией трех систем функций путем оценивания значений $k(S_e)/k_s$ и сканирующих ветвей $S_e(\psi)$ с использованием параметров, идентифицированных по данным о главных ветвях гистерезиса $S_e(\psi)$;
- выявлением достоверных различий между погрешностями оценок по критерию Вильямса–Клута [4] для выбора лучшей модели.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В настоящее время для описания гидрофизических свойств почвы широко применяются функции водоудерживающей способности и относительной гидравлической проводимости почвы, предложенные Ван Генухтенем [39]:

$$S_e(\psi) = \begin{cases} (1 + (-\alpha\psi)^n)^{-(1-1/n)}, & \psi < 0; \\ 1, & \psi \geq 0, \end{cases} \quad (1)$$

$$k(S_e)/k_s = \begin{cases} \sqrt{S_e}(1 - (1 - S_e^{1/(1-1/n)})^{(1-1/n)})^2, & \theta < \theta_s; \\ 1, & \theta = \theta_s, \end{cases} \quad (2)$$

где $n > 1$ и α (см вод. ст.⁻¹) – формальные параметры.

Метод оценивания значений функции относительной гидравлической проводимости по данным о водоудерживающей способности почвы с использованием соотношений (1) и (2) называется методом Муалема–Ван Генухтена [26, 39]. Для функций, которые описываются соотношениями (1) и (2), воспользуемся обозначениями соответственно: WRC-VG (WRC – water retention capacity) и RHC-MVG (RHC – relative hydraulic conductivity). Важным достоинством функций WRC-VG и RHC-MVG является то, что они имеют общие параметры. Но формальный характер параметров n и α является причиной ряда недостатков этих функций. Первым недостатком является возможность возникновения упомянутой выше проблемы дифференцирования аппроксимации. Второй недостаток состоит в проблематичности оценки RHC-VG за пределами интервала ψ , на котором измерена зависимость $\theta(\psi)$. Третий недостаток заключается в ограничительном условии $n > 1$, которое приводит к тому, что при малых значениях параметра n имеет место значительное возрастание погрешности оценок значений функции относительной гидравлической проводимости по данным о водоудерживающей способности почвы с использованием формул (1) и

(2), отмеченное Ван Генухтенем в отношении аллювиальной глинистой почвы 1006 Beit Netofa clay из каталога Муалема ($k_s = 9.5 \times 10^{-7}$ см · с⁻¹) [24, 31].

Следует подчеркнуть, Ван Генухтен не связывал сомнительный результат для этой почвы с использованием условия $n > 1$. Однако, как показано в статье [9], именно оно является одной из причин достаточно высокой погрешности метода Муалема–Ван Генухтена для почвы 1006 Beit Netofa clay.

В работах [29, 36, 37] на основе представлений о почве как капиллярно-пористой среде сформулированы гидрофизические функции почвы, которые здесь перепишем в виде следующих соотношений:

$$S_e(\psi) = \begin{cases} \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{n\sqrt{\pi}}{4} \ln(-\alpha(\psi - \psi_e))\right), & \psi < \psi_e; \\ 1, & \psi \geq \psi_e, \end{cases} \quad (3)$$

$$k(S_e)/k_s = \begin{cases} \frac{\sqrt{S_e}}{4} \left(\operatorname{erfc}\left(\operatorname{inverfc}(2S_e) + \frac{2}{n\sqrt{\pi}}\right) \right)^2, & \theta < \theta_s; \\ 1, & \theta \geq \theta_s, \end{cases} \quad (4)$$

где $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$ – дополнительная функция ошибок; $\operatorname{inverfc}(\operatorname{erfc}(x)) = x$; ψ_e (см вод. ст.) – аддитивный параметр: с учетом гистерезиса ψ_e – капиллярное давление входа воздуха (давление барботирования) для ветвей иссушения ($\psi_e \leq 0$) и ψ_e – капиллярное давление входа воды для ветвей увлажнения ($\psi_e \geq 0$); α (см вод. ст.⁻¹) – мультипликативный параметр: $\alpha = -1/(\psi_0 - \psi_e)$, ψ_0 (см вод. ст.) – капиллярное давление влаги, при котором плотность распределения вероятностей по значениям нормально-распределенной случайной величины $\ln((\psi - \psi_e)/(\psi_0 - \psi_e))$ с нулевым генеральным средним и стандартным отклонением σ достигает максимального значения, $\psi_0 < \psi_e$; n – экспоненциальный параметр: $n = 4/(\sigma\sqrt{2\pi})$.

Для функций, которые описываются соотношениями (3) и (4), воспользуемся обозначениями соответственно: WRC-КТ и RHC-МКТ. В частном случае при $\psi_e = 0$ функции WRC-КТ и RHC-МКТ сводятся к моделям, предложенным Косуги [17–20], которые обозначим соответственно WRC-КТ₀ и RHC-МКТ₀.

В статье [9] представлена непрерывная аппроксимация соотношений (3) и (4) в классе элементарных функций:

$$S_e(\psi) = \begin{cases} (1 + (-\alpha(\psi - \psi_e))^n)^{-1}, & \psi < \psi_e; \\ 1, & \psi \geq \psi_e, \end{cases} \quad (5)$$

$$k(S_e)/k_s = \begin{cases} \sqrt{S_e} \left(1 - (1 - S_e^{-1}) \exp\left(\frac{8}{n\pi}\right) \right)^{-2}, & \theta < \theta_s; \\ 1, & \theta \geq \theta_s, \end{cases} \quad (6)$$

где ψ_e , α и n – те же параметры, что и в соотношениях (3) и (4).

Для функций, которые описываются соотношениями (5) и (6), воспользуемся обозначениями соответственно: WRC-НТ и RHC-МТ. В частном случае при $\psi_e = 0$ функция WRC-НТ сводится к модели, предложенной Хаверкампом и соавторами [14], которую обозначим WRC-НТ₀. Для функции RHC-МТ при $\psi_e = 0$ воспользуемся обозначением RHC-МТ₀. Стоит отметить, что пара функций WRC-НТ₀ и RHC-МТ₀ представляет собой математически корректное решение задачи Ван Генухтена в ее исходной постановке.

В статье [11] отмечается, что вопрос интерпретации мультипликативного параметра функции (1) требует дальнейших исследований. Действительно, для этого параметра в литературе нередко встречается весьма сомнительная интерпретация, в соответствии с которой он представляет собой величину, обратную давлению барботирования. Как известно, под давлением барботирования понимается такое капиллярное давление влаги, с которого начинается вход воздуха при иссушении изначально влагонасыщенной почвы, когда еще выполняется равенство $S_e = 1$. Нетрудно убедиться, что для функции (1) при $\psi = -1/\alpha$ это равенство не выполняется, поскольку: $S_e = 2^{-(1-1/n)}$ и применяется условие $n > 1$. Поэтому степень обоснованности такой интерпретации представляется более чем проблематичной. Проблему интерпретации мультипликативного параметра α функции (1) как величины, обратной давлению барботирования, иллюстрируют и опытные данные, приведенные в статье [11]. Отметим, что при точечной аппроксимации этих данных с использованием функций (3) и (5) величину давления барботирования может адекватно учитывать аддитивный параметр ψ_e .

Значительная часть исследований по моделированию гистерезиса $S_e(\psi)$ является развитием двух известных разработок: (i) модели Скотта и соавторов [33], а также (ii) модели Кула и Паркера [16]. В первой модели используется функция WRC-НТ₀; в основу второй модели положена функция WRC-VG. Воспользуемся следующими обозначениями: Hys-SHT₀ – для модели Скотта и соавторов; Hys-KPVG – для модели Кула и Паркера.

Функция WRC-VG, применяемая в модели Hys-KPVG, определена только на интервале $\psi \leq 0$. Но поскольку главные ветви иссушения и увлажнения гистерезиса могут смыкаться при $\psi > 0$ (в области вытеснения воздуха, защемленного в тупиковых порах) [12, 13, 15], постольку функция

WRC-VG принципиально не может в полной мере описать феномен гистерезиса.

Наряду с моделями Hys-SHT₀ и Hys-KPVG в данном исследовании рассматриваются еще три математические модели гистерезиса. Для этих моделей введем следующие обозначения: Hys-SKT, которая основана на функции WRC-КТ, описываемой соотношением (3); Hys-SKT₀, которая базируется на функции WRC-КТ₀, описываемой соотношением (3) при $\psi_e = 0$; Hys-SHT, в основу которой положена функция WRC-НТ, описываемая соотношением (5).

Во всех пяти обозначенных моделях расчет сканирующих ветвей осуществляется по алгоритму, разработанному Скоттом и соавт. [33]. Для отмеченных пяти моделей гистерезиса существует возможность возникновения нежелательного искусственного (методического) “эффекта помпы”. Эффект заключается в том, что при осцилляции ψ в фиксированном интервале возможно пересечение сканирующей и главной ветвей гистерезиса, а также достижение величины S_e физически абсурдных значений. По мнению авторов данной статьи: во-первых, пересекаться могут только сканирующие ветви; во-вторых, от главных ветвей начинаются сканирующие (первичные) ветви, но на главных ветвях не могут заканчиваться сканирующие ветви; в-третьих, между двумя точками пересечения двух соседних в последовательной очередности сканирующих ветвей может образовываться замкнутая петля; в-четвертых, в каждой точке на любой ветви производная $dS_e/d\psi$ принимает только два значения, которые соответствуют ветвям иссушения и увлажнения. Можно предположить, что наиболее предпочтительным способом предотвращения возникновения “эффекта помпы” является применение условия равенства значений экспоненциального параметра n для ветвей иссушения и увлажнения: $n_d = n_w$ (здесь и далее индекс d используется для ветвей иссушения, а индекс w – для ветвей увлажнения).

Приведенные выше функции $S_e(\psi)$ и $k(S_e)/k_s$, а также модели гистерезиса $S_e(\psi)$ сгруппируем в три системы:

- система 1 (WRC-VG, RHC-MVG, Hys-KPVG);
- система 2 (WRC-КТ, RHC-MKT, Hys-SKT или WRC-КТ₀, RHC-MKT₀, Hys-SKT₀ для случая $\psi_e = 0$);
- система 3 (WRC-НТ, RHC-МТ, Hys-SHT или WRC-НТ₀, RHC-МТ₀, Hys-SHT₀ для случая $\psi_e = 0$).

В статье [9] на примере глинистой почвы 1006 Beit Netofa clay выявлено преимущество систем 2 и 3 перед системой 1 в отношении погрешностей оценок функции $k(S_e)/k_s$, когда значения экспоненциального параметра n для систем 2 и 3 оказались меньше единицы (напомним, что для си-

Таблица 1. Параметры трех систем гидрофизических функций почвы

Система функций	$n_d \neq n_w$									
	θ_r см ³ · см ⁻³	θ_s см ³ · см ⁻³	$\Psi_{e, d}$ см вод. ст.	$\Psi_{0, d}$ см вод. ст.	α_d см вод. ст. ⁻¹	$\Psi_{e, w}$ см вод. ст.	$\Psi_{0, w}$ см вод. ст.	α_w см вод. ст. ⁻¹	n_d б/р	n_w б/р
1	0.1804	0.3810	—	-86.65	0.0115	—	-25.78	0.0388	6.266	3.311
2	0.1750	0.3810	-34.38	-90.50	0.0178	26.40	-34.86	0.0163	3.676	3.105
3	0.1728	0.3810	-36.37	-90.91	0.0183	24.19	-35.05	0.0169	3.668	3.117
2, $\Psi_{e=0}$	0.1840	0.3810	—	-89.53	0.0112	—	-30.77	0.0325	6.566	2.711
3, $\Psi_{e=0}$	0.1820	0.3810	—	-89.66	0.0112	—	-30.75	0.0325	6.794	2.731
$n_d = n_w$										
1	0.1700	0.3810	—	-73.53	0.0136	—	-26.46	0.0378	3.301	3.301
2	0.1730	0.3810	-29.17	-93.03	0.0157	29.99	-35.58	0.0153	3.421	3.421
3	0.1750	0.3810	-18.05	-89.49	0.0140	26.99	-32.39	0.0168	3.679	3.679
2, $\Psi_{e=0}$	0.1886	0.3810	—	-89.33	0.0119	—	-26.95	0.0371	4.733	4.733
3, $\Psi_{e=0}$	0.1869	0.3810	—	-89.45	0.0112	—	-27.66	0.0361	4.724	4.724

стемы 1 используется ограничительное условие $n > 1$). Но остается открытым вопрос: имеют ли преимущество системы 2 и 3 перед системой 1, когда значения экспоненциального параметра n для систем 2 и 3 оказываются больше единицы? Кроме того, предстоит ответить на следующие вопросы:

- какая из сравниваемых систем имеет наименьшую погрешность точечной аппроксимации опытных данных о главных ветвях гистерезиса водоудерживающей способности почвы;
- устраняется ли нежелательный искусственный (методический) “эффект помпы” при выполнении условия $n_d = n_w$, влияет ли это условие на погрешности оценок функции $k(S_e)/k_s$;
- какая из сравниваемых систем имеет наименьшую погрешность оценок функции $k(S_e)/k_s$;
- какая из сравниваемых систем имеет наименьшую погрешность оценок сканирующих ветвей гистерезиса $S_e(\psi)$;
- влияет ли использование аддитивного параметра Ψ_e на погрешности точечной аппроксимации опытных данных о главных ветвях гистерезиса водоудерживающей способности почвы, а также на погрешности оценок функции $k(S_e)/k_s$ и сканирующих ветвей гистерезиса $S_e(\psi)$?

Для получения ответов на эти вопросы далее приведены результаты вычислительного эксперимента с использованием данных из авторитетного литературного источника об опесчанном суглинке 3501 Rubicon sandy loam из каталога Муалема [24, 38]. Данная почва характеризуется следующим распределением частиц по размерам: песок (0.05–2.00 мм) – 65.2%; глина (0.002–0.05 мм) – 25.9%; ил (<0.002 мм) – 8.9%. Исследуемая почва имеет плотность сложения, равную 1.35 г · см⁻³; $\theta_s = 0.381 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$; $k_s = 3.0 \times 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Табл. 1 содержит параметры трех систем гидрофизических функций, идентифицированные путем точечной аппроксимации опытных данных о главных ветвях иссушения и увлажнения водоудерживающей способности почвы. Для варианта $n_d \neq n_w$ приведены параметры, рассчитанные с применением разработанных авторами компьютерных программ SoilHydrophysics-v.1.0 и SoilHysteresis-v.1.0. Для варианта $n_d = n_w$ приведены: параметры системы 1 из статьи [16], а также параметры систем 2 и 3 из статьи [34].

С применением параметров из табл. 1 проведено исследование условия $n_d = n_w$ для предотвращения “эффекта помпы”. В качестве примера на рис. 1 приведены результаты такого исследования с использованием модели Hys-SHT. Стрелками на рис. 1 изображены сценарии варьирования величины ψ . В зоне насыщения почвы влагой видно, что при осцилляции ψ в фиксированном диапазоне происходит последовательное асимптотическое приближение замкнутых петель, образованных сканирующими ветвями. Однако в зоне иссушения на рис. 1, А видно, что сканирующая ветвь иссушения пересекает главную ветвь увлажнения. Выполнение условия $n_d = n_w$ при идентификации параметров приводит к устранению отмеченного пересечения, что подтверждает рис. 1, Б.

Условие $n_d = n_w$, устраняющее нежелательный “эффект помпы”, можно признать обоснованным при отсутствии существенных различий между оценками $k(S_e)/k_s$, которые получены с применением параметров, идентифицированных тремя способами: во-первых, при использовании данных только об одной главной ветви иссушения; во-вторых, при использовании данных только об одной главной ветви увлажнения; в-третьих, при использовании данных об обеих главных

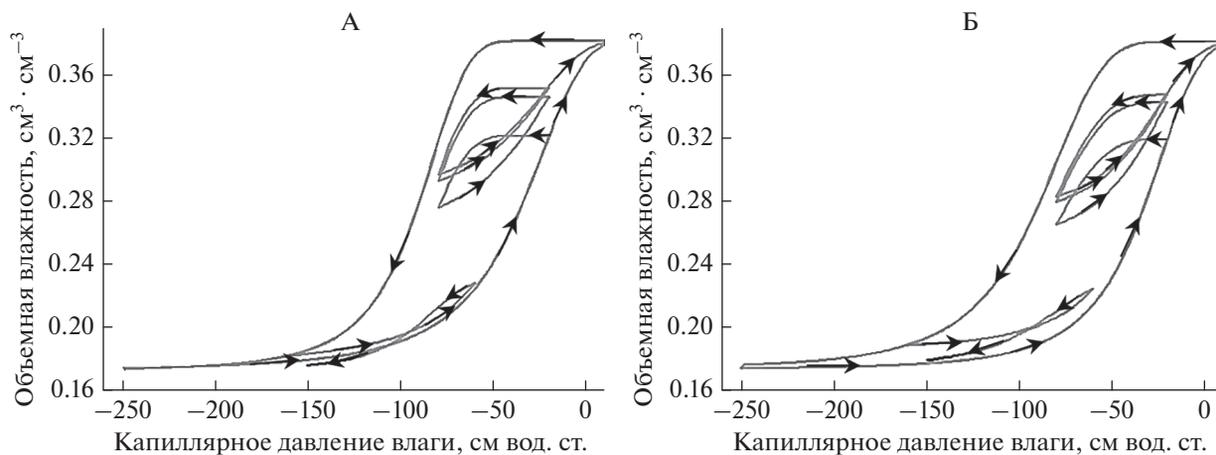


Рис. 1. Осцилляция капиллярного давления влаги в фиксированных диапазонах с использованием Нус-SHT при $n_d \neq n_w$ (А) и $n_d = n_w$ (Б).

ветвях гистерезиса $S_e(\psi)$. На рис. 2 приведены результаты вычислительного эксперимента по точечной аппроксимации главных ветвей гистерезиса $S_e(\psi)$ и оцениванию значений $k(S_e)/k_s$, выполненного тремя способами, для каждой из сравниваемых систем гидрофизических функций (при $\psi_e \neq 0$ для систем 2 и 3).

Табл. 2 содержит погрешности точечной аппроксимации опытных данных о главных ветвях гистерезиса $S_e(\psi)$, а также погрешности оценок $k(S_e)/k_s$ и сканирующих ветвей гистерезиса $S_e(\psi)$.

В дополнительных материалах на рис. S1 в качестве примера представлены результаты вычис-

лительного эксперимента с моделью Нус-SKT по точечной аппроксимации главных ветвей и оцениванию сканирующих ветвей гистерезиса $S_e(\psi)$ (сплошные кривые – результаты расчета, круглые точки – данные о водоудерживающей способности почвы). Кроме того, дополнительные материалы содержат результаты выявления достоверных различий между погрешностями сравниваемых систем в отношении: (i) точечной аппроксимации опытных данных о главных ветвях гистерезиса $S_e(\psi)$ (табл. 3); (ii) оценок $k(S_e)/k_s$ (табл. 4); (iii) оценок сканирующих ветвей гистерезиса $S_e(\psi)$ (табл. 5).

Таблица 2. Корень квадратный из среднего арифметического квадратов отклонений результатов моделирования от опытных данных (RMSE – root mean square error)

Вариант вычислительного эксперимента	$n_d \neq n_w$					$n_d = n_w$				
	системы гидрофизических функций почвы									
	1	2	3	$\Psi_e = 0$		1	2	3	$\Psi_e = 0$	
2				3	2				3	
Идентификация параметров по 74 точкам главных ветвей	0.0117	0.0080	0.0081	0.118	0.0111	0.0204	0.0090	0.0113	0.0185	0.0182
Оценка относительной гидравлической проводимости для 15 точек	0.0262	0.0167	n_d	0.0203	0.0347	0.0396	0.0184	0.0205	0.0200	0.0242
			n_w	0.0245	0.0496					
Оценка сканирующих ветвей увлажнения для 33 точек	0.0154	0.0094	0.0101	0.0164	0.0166	0.0148	0.0057	0.0100	0.0212	0.0194
Оценка сканирующих ветвей иссушения: для 26 точек	0.0255	0.0182	0.0183	0.0267	0.0250	0.0177	0.0181	0.0135	0.0301	0.0284
Оценка всех сканирующих: для 129 точек	0.0205	0.0140	0.0143	0.0216	0.0208	0.0161	0.0127	0.0117	0.0255	0.0238

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлено описание зависимостей $S_e(\psi)$ и $k(S_e)/k_s$ в виде трех систем функций. В каждой системе используется соответствующий набор общих параметров. Идентифицированы параметры этих систем путем точечной аппроксимации данных о главных ветвях иссушения и увлажнения гистерезиса водоудерживающей способности почвы. Использованы литературные данные об опесчанном суглинке 3501 Rubicon sandy loam [24, 38]. Выполнено построение петель гистерезиса при осцилляции ψ в заданном диапазоне значений для вариантов $n_d \neq n_w$ и $n_d = n_w$. Осуществлено оценивание значений функции $k(S_e)/k_s$ и сканирующих ветвей гистерезиса $S_e(\psi)$ с использованием трех систем функций. Для выявления различий между погрешностями оценок применен критерий Вильямса–Клута.

Из анализа результатов исследования вытекают следующие выводы:

1. В отношении погрешностей точечной аппроксимации данных о главных ветвях гистерезиса водоудерживающей способности почвы:

- в варианте $n_d \neq n_w$ система 1 достоверно уступает системам 2 и 3 в случае использования параметра ψ_e , при этом между системами 2 и 3 нет существенных различий; система 3 достоверно превосходит системы 1 и 2, если параметр ψ_e не применяется (при $\psi_e = 0$), при этом между системами 1 и 2 нет существенных различий; использование параметра ψ_e достоверно уменьшает погрешности;

- в варианте $n_d = n_w$ система 1 достоверно уступает системам 2 и 3 в случае использования параметра ψ_e , при этом система 2 превосходит систему 3; сравниваемые системы являются неразличимыми, если параметр ψ_e не применяется (при $\psi_e = 0$); использование параметра ψ_e существенно уменьшает погрешность.

2. В отношении погрешностей оценок относительной гидравлической проводимости почвы:

- между погрешностями оценок, полученных с использованием параметров, идентифицированных по данным только о главной ветви иссушения, и погрешностями оценок, полученных с использованием параметров, идентифицированных по данным только о главной ветви увлажнения, не выявлены достоверные различия ни для одной из систем;

- между погрешностями оценок, полученных с использованием параметров, идентифицированных по данным только о главной ветви иссушения, и погрешностями оценок, полученных с использованием параметров, идентифицированных по данным об обеих главных ветвях, не выявлены достоверные различия ни для одной из систем;

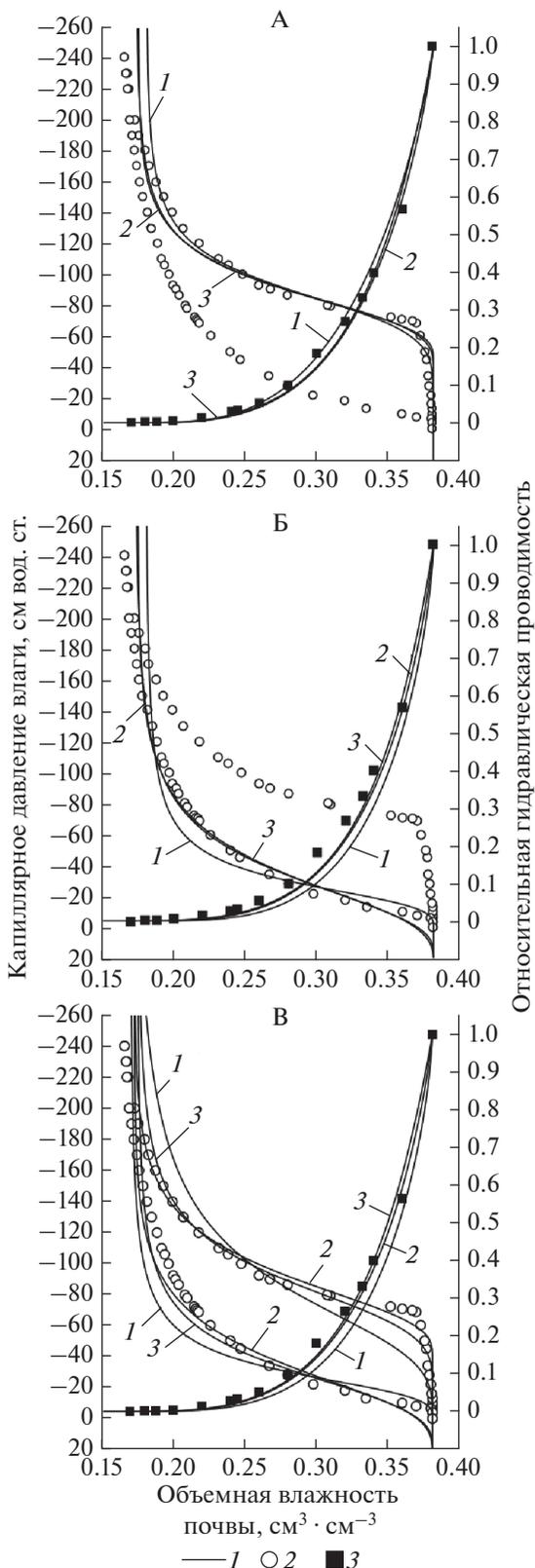


Рис. 2. Точечная аппроксимация данных о главных ветвях $S_e(\psi)$ и оценка значений $k(S_e)/k_s$ с использованием трех систем функций и параметров n_d (А), n_w (Б) и при $n_d = n_w$ (В): 1 – результаты расчета; 2 – данные о водоудерживающей способности, 3 – данные об относительной гидравлической проводимости почвы.

- для систем 1 и 2 оценки, полученные с применением параметров, идентифицированных по данным об обеих главных ветвях, являются более точными по сравнению с оценками, полученными с применением параметров, идентифицированных по данным только о главной ветви увлажнения, если используется параметр ψ_e ; однако между погрешностями полученных таким образом оценок нет достоверных различий, если параметр ψ_e не применяется (при $\psi_e = 0$);

- в варианте $n_d = n_w$ система 1 достоверно уступает системе 2 в случае использования параметра ψ_e , при этом между системами 1 и 3, а также между системами 2 и 3 нет существенных различий; система 2 достоверно превосходит систему 3, если параметр ψ_e не применяется (при $\psi_e = 0$), при этом между системами 1 и 2 и между системами 1 и 3 нет существенных различий; использование параметра ψ_e существенно уменьшает погрешности системы 3;

- отсутствие достоверных различий между погрешностями оценок, полученных с использованием параметров, которые идентифицированы тремя способами, свидетельствует о том, что зависимость $k(S_e)/k_s$ не является гистерезисной в отличие от сложной функции $k(S_e(\psi))/k_s$, в которой зависимость $S_e(\psi)$ является гистерезисной;

- погрешности оценок при значениях экспоненциального параметра n систем 2 и 3, превышающих единицу, наряду с погрешностями ранее полученных оценок при значениях этого параметра n систем 2 и 3, которые оказались меньше единицы [9], позволяют утверждать о достоверном преимуществе систем 2 и 3 над системой 1.

3. В отношении погрешностей оценок сканирующих ветвей гистерезиса $S_e(\psi)$:

- в варианте $n_d \neq n_w$ система 1 достоверно уступает системам 2 и 3 в случае использования параметра ψ_e , при этом система 2 превосходит систему 3; между системами 1 и 3 нет существенных различий, если параметр ψ_e не применяется (при $\psi_e = 0$), при этом системы 1 и 3 точнее системы 2; использование параметра ψ_e достоверно уменьшает погрешности;

- в варианте $n_d = n_w$ система 1 достоверно уступает системам 2 и 3 в случае использования параметра ψ_e , при этом система 3 превосходит систему 2; система 1 точнее систем 2 и 3, если параметр ψ_e не применяется (при $\psi_e = 0$), при этом система 3 превосходит систему 2; использование параметра ψ_e достоверно уменьшает погрешности;

- нежелательный искусственный (методический) “эффект помпы” устраняется при выполнении условия $n_d = n_w$, при этом увеличения погрешностей оценок значений функции $k(S_e)/k_s$ не отмечается.

4. Мультипликативный параметр α системы 1 не является величиной, обратной давлению барботирования. Это давление описывается аддитивным параметром ψ_e систем 2 и 3. Использование параметра ψ_e : во-первых, достоверно уменьшает погрешности точечной аппроксимации опытных данных о главных ветвях гистерезиса $S_e(\psi)$, а также погрешности оценок значений функции $k(S_e)/k_s$ и сканирующих ветвей гистерезиса $S_e(\psi)$; во-вторых, позволяет описать феномен гистерезиса во всем диапазоне значений ψ , включая положительную область, в которой, как правило, происходит вытеснение воздуха, защемленного в тупиковых порах, на завершающем этапе насыщения почвы водой и смыкаются главные ветви гистерезиса $S_e(\psi)$.

5. Оценивание значений функции $k(S_e)/k_s$ системы 3 при $\psi_e = 0$ с применением параметров модели, которая предложена в статье [14], идентифицируемых путем точечной аппроксимации данных $\theta(\psi)$, представляет собой математически корректное решение задачи Ван Генухтена в ее исходной постановке [39]. Достоинства систем 2 и 3 позволяют рекомендовать эти системы к применению для моделирования гидрофизических свойств почвы и решения задач ирригационного земледелия. В системе 3 зависимости $S_e(\psi)$ и $k(S_e)/k_s$ сформулированы в достаточно простом виде с использованием элементарных математических функций; при этом во многих случаях погрешности оценок, полученных с применением систем 2 и 3, являются неразличимыми. Поэтому авторы данной статьи отдают предпочтение системе 3 (WRC-НТ, RHC-МТ, Hys-SHT при $n_d = n_w$) с физически интерпретированным аддитивным параметром ψ_e .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-04-00939-а, 19-016-00148-а.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Точечная аппроксимация данных о главных ветвях, оценка сканирующих ветвей увлажнения с использованием модели Hys-SKT:

- пяти ветвей увлажнения при $n_d \neq n_w$ (a);
- четырёх ветвей иссушения при $n_d \neq n_w$ (b);
- пяти ветвей увлажнения при $n_d = n_w$ (c);
- четырёх ветвей иссушения при $n_d = n_w$ (d).

Таблица S1. Сравнение погрешностей точечной аппроксимации опытных данных о главных ветвях гистерезиса водоудерживающей способности почвы по критерию Вильямса–Клута для доверительных вероятностей 0.95 и 0.975.

Таблица S2. Сравнение погрешностей оценок носительной гидравлической проводимости почвы по критерию Вильямса—Клута для доверительных вероятностей 0.95 и 0.975.

Таблица S3. Сравнение погрешностей оценок сканирующих ветвей гистерезиса водоудерживающей способности почвы по критерию Вильямса—Клута для доверительных вероятностей 0.95 и 0.975.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воронин А.Д.* Основы физики почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. 244 с.
2. *Глобус А.М.* Почвенно-гидрофизическое обеспечение агроэкологических математических моделей. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 427 с.
3. *Глобус А.М.* Экспериментальная гидрофизика почв. Л.: Гидрометеиздат, 1969. 356 с.
4. *Кобзарь А.И.* Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. М.: Физматлит, 2006. 816 с.
5. *Нерпин С.В., Чудновский А.Ф.* Физика почв. М.: Наука, 1967. 584 с.
6. *Семенова Н.Н., Терлеев В.В., Сухорученко Г.И., Орлова Е.Е., Орлова Н.Е.* Об одном методе численного решения системы параболических уравнений // Вестник Санкт-Петербургского гос. ун-та. Сер. 1. Математика. 2016. Т. 3(61). Вып. 2. С. 230–240. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2016.207>
7. *Смагин А.В.* К термодинамической теории водоудерживающей способности и дисперсности почв // Почвоведение. 2018. № 7. С. 836–851. <https://doi.org/10.1134/S0032180X18070092>
8. *Судницын И.И.* Новые методы оценки водно-физических свойств почв и влагообеспеченности леса. М.: Наука, 1966. 95 с.
9. *Терлеев В.В., Миршель В., Баденко В.Л., Гусева И.Ю.* Усовершенствованный метод Муалема-Ван Генухтена и его верификация на примере глинистой почвы Бейт Нетофа // Почвоведение. 2017. № 4. С. 457–467. <https://doi.org/10.7868/S0032180X1704013X>
10. *Шеин Е.В.* Математические физически обоснованные модели в почвоведении: история развития, современное состояние, проблемы и перспективы (аналитический обзор) // Почвоведение. 2015. № 7. С. 816–823. <https://doi.org/10.7868/S0032180X15070096>
11. *Шеин Е.В., Позднякова А.Д., Шваров А.П., Ильин Л.И., Сорокина Н.В.* Гидрофизические свойства высокозольных низинных торфяных почв // Почвоведение. 2018. № 10. С. 1259–1264. <https://doi.org/10.1134/S0032180X18100118>
12. *Faybishenko V.A.* Hydraulic behavior of quasi-saturated soils in the presence of entrapped air: Laboratory experiments // Water Resources Research. 1995. V. 31(10). P. 2421–2435. <https://doi.org/10.1029/95WR01654>
13. *Gonc’alves Roger D., Teramoto Elias H., Engelbrecht Bruno Z., Alfaro Soto Miguel A., Chang Hung K., Van Genuchten Martinus Th.* Quasi-Saturated Layer: Implica-

- tions for Estimating Recharge and Groundwater Modeling // Ground Water. 2020. V. 58(3). P. 432–440. <https://doi.org/10.1111/gwat.12916>
14. *Haverkamp R., Vauclin M., Touma J., Wierenga P.J., Vachaud G.* A comparison of numerical simulation model for one-dimensional infiltration // Soil Sci. Soc. Am. J. 1977. V. 41. P. 285–294.
15. *Konyai S., Sriboonlue V., Trelo-Ges V.* The Effect of Air Entry Values on Hysteresis of Water Retention Curve in Saline Soil // Am. J. Environmental Sci. 2009. V. 5(3). P. 341–345. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2009.341.345>
16. *Kool J.B., Parker J.C.* Development and evaluation of closed-form expressions for hysteretic soil hydraulic properties // Water Resources Research. 1987. V. 23(1). P. 105–114.
17. *Kosugi K.* General model for unsaturated hydraulic conductivity for soil with lognormal pore-size distribution // Soil Sci. Soc. Am. J. 1999. V. 63. P. 270–277.
18. *Kosugi K.* Lognormal distribution model for unsaturated soil hydraulic properties // Water Resour. Res. 1996. V. 32. P. 2697–2703.
19. *Kosugi K.* Three-parameter lognormal distribution model for soil water retention // Water Resour. Res. 1994. V. 30. P. 891–901.
20. *Kosugi K., Hopmans J.W.* Scaling water retention curves for soils with lognormal pore-size distribution // Soil Sci. Soc. Am. J. 1998. V. 62. P. 1496–1505.
21. *Levenberg K.* A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares // Quarterly Appl. Math. 1944. V. 2. P. 164–168.
22. *Mady A.Y., Shein E.* Modelling and validation hysteresis in soil water retention curve using tomography of pore structure // International J. Water. 2018. V. 12(4). P. 370–381. <https://doi.org/10.1504/IJW.2018.095403>
23. *Marquardt D.W.* An algorithm for least-square estimation on non-linear parameters // J. Soc. Ind. Appl. Math. 1963. V. 11. P. 431–441.
24. *Mualem Y.* A catalogue of the hydraulic properties of unsaturated soils. Research Project 442. Technion, Israel Institute of Technology, Haifa, Israel, 1976. 100 p.
25. *Mualem Y.* A conceptual model of hysteresis // Water Resour. Res. 1974. V. 10(3). P. 514–520.
26. *Mualem Y.* A new model for predicting hydraulic conductivity of unsaturated porous media // Water Resour. Res. 1976. V. 12. P. 513–522.
27. *Mualem Y.* Modified approach to capillary hysteresis based on a similarity hypothesis // Water Resour. Res. 1973. V. 9(5). P. 1324–1331.
28. *Mualem Y., Morel-Seytoux H.J.* Analysis of a capillary hysteresis model based on a one-variable distribution function // Water Resour. Res. 1978. V. 4(4). P. 605–610.
29. *Nikonorov A., Terleev V., Pavlov S., Togo I., Volkova Yu., Makarova T., Garmanov V., Shishov D., Mirschel W.* Applying the model of soil hydrophysical properties for arrangements of temporary enclosing structures // Procedia Engineering. 2016. V. 165. P. 1741–1747. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.917>
30. *Poluektov R.A., Terleev V.V.* Crop simulation model of the second and the third productivity levels // Model-

- ling water and nutrient dynamics in soil-crop systems, Springer, Dordrecht, The Netherlands. 2007. P. 75–89. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4479-3_7
31. Rawitz E. The influence of a number of environmental factors on the availability of soil moisture to plants (in Hebrew). Ph. D. thesis, Hebrew Univ., Rehovot, Israel. 1965.
 32. Richards L.A. Capillary conduction of liquids through porous mediums // J. Appl. Physics. 1931. V. 1(5). P. 318–333.
 33. Scott P.S., Farquhar G.J., Kouwen N. Hysteretic effects on net infiltration. Proceeding of National Conference on Advances in Infiltration, Publication 11–83, American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, Michigan, 1983. P. 163–170.
 34. Terleev V., Nikonorov A., Ginevsky R., Lazarev V., Topaj A., Dunaieva I., Terleeva A. Estimation of precise irrigation rates taking into account the hysteresis of soil water-retention capacity // IOP Conf. Series: Earth Environ. Sci. 2019. V. 403. Article Number 012239. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/403/1/012239>
 35. Terleev V., Nikonorov A., Togo I., Volkova Yu., Garmanov V., Shishov D., Pavlova V., Semenova N., Mirschel W. Modelling the hysteretic water retention capacity of soil for reclamation research as a part of underground development // Procedia Engineering. 2016. V. 165. P. 1776–1783. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.922>
 36. Terleev V., Petrovskaia E., Nikonorov A., Badenko V., Volkova Yu., Pavlov S., Semenova N., Moiseev K., Topaj A., Mirschel W. Mathematical modeling the hydrological properties of soil for practical use in the land ecological management // MATEC Web of Conf. 2016. V. 73. Article Number 03001. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20167303001>
 37. Terleev V., Petrovskaia E., Sokolova N., Dashkina A., Guseva I., Badenko V., Volkova Yu., Skvortsova O., Nikonova O., Pavlov S., Nikonorov A., Garmanov V., Mirschel W. Mathematical modeling of hydrophysical properties of soils in engineering and reclamation surveys // MATEC Web of Conferences. 2016. V. 53. Article Number 01013. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20165301013>
 38. Topp G.C. Soil-water hysteresis measured in a sandy loam and compared with the hysteretic domain model // Soil Sci. Soc. Am. J. 1969. V. 33(5). P. 645–651. <https://doi.org/10.2136/sssaj1969.03615995003300050011x>
 39. Van Genuchten M.Th. A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1980. V. 44. P. 892–989.
 40. Vereecken H., Weynants M., Javaux M., Pachepsky Y., Schaap M.G., Van Genuchten M.Th. Using pedotransfer functions to estimate the Van Genuchten-Mualem soil hydraulic properties: A review // Vadose Zone J. 2010. V. 9. P. 795–820.

Functional Description of Water-Retention Capacity and Relative Hydraulic Conductivity of the Soil Taking into Account Hysteresis

V. V. Terleev^{1,*}, R. S. Ginevsky¹, V. A. Lazarev¹, A. G. Topaj², and E. A. Dunaieva³

¹Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251 Russia

²LLC “Bureau Hyperborea”, St. Petersburg, 193312 Russia

³Federal State Budget Scientific Institution “Research Institute of Agriculture of Crimea”, Simferopol, 295543 Russia

*e-mail: Vitaly_Terleev@mail.ru

The aim of the study is to model the water-retention capacity and the relative hydraulic conductivity of the soil as a capillary-porous medium, as well as to verify the proposed models in comparison with the most famous world analogues. This aim is achieved by solving the following tasks: 1) describing the hydrophysical properties of the soil in the form of three systems of functions with corresponding sets of common parameters, 2) verification of these systems by evaluating the relative hydraulic conductivity and scanning branches of the water-retention using parameters identified from the literature data on the main branches of the water-retention hysteresis for 3501 Rubicon sandy loam; 3) applying the equality of exponential parameter values in the calculations of the drying and wetting branches of the water-retention hysteresis to eliminate the undesirable artificial “pump effect”; 4) studying the influence of the additive parameter on the errors of the point approximation of the data on the main branches of the water-retention, as well as on the errors of estimating the relative hydraulic conductivity and scanning branches of the water-retention hysteresis; and 5) revealing significant differences between the errors of these estimates according to the Williams-Kloot criterion for choosing the best system of functions. In search of a solution to the problems of precision irrigated farming, such as forecasting the moisture supply of crops and calculating precision irrigation rates, the use of the models proposed by the authors seems to be preferable.

Keywords: mathematical model, point approximation, “pump effect”

УДК 631.46

КАЧЕСТВЕННЫЕ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЧВЕННОГО МИКРОБИОМА В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫБРОСОВ КАНДАЛАКШСКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА

© 2021 г. М. В. Корнейкова^{a, b, *}, Д. А. Никитин^c^aРоссийский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия^bИнститут проблем промышленной экологии Севера – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ РАН, мкр. Академгородок, 14А, Апатиты, 184209 Россия^cПочвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия

*e-mail: korneykova.maria@mail.ru

Поступила в редакцию 30.08.2020 г.

После доработки 01.10.2020 г.

Принята к публикации 27.10.2020 г.

Проведена оценка величины биомассы прокариот и грибов методом люминесцентной микроскопии, определено содержание копий рибосомальных генов микроорганизмов методом реал-тайм ПЦР, изучено таксономическое разнообразие культивируемых микромицетов в Al–Fe-гумусовых подзолах на песчаной морене (Albic Podzols) на разном расстоянии от Кандалакшского алюминиевого завода, расположенного на Кольском полуострове. В почве всех участков наибольшее количество копий рибосомальных генов выявлено для бактерий ($4.3 \times 10^{10} \dots 10.3 \times 10^{10}$ копий/г почвы). Для грибов и архей их количество изменялось в пределах $0.4 \times 10^{10} \dots 3.1 \times 10^{10}$ копий генов/г почвы. Отмечено существенное увеличение биомассы актиномицетов вблизи завода, тогда как биомасса бактерий и грибов практически не изменилась на разном расстоянии от источника выбросов. Мицелий и споры грибов преимущественно представлены мелкими формами диаметром 2–3 мкм. На сильнозагрязненном участке (8 км от завода) доля спор составила более половины суммарной биомассы грибов и количество крупных спор было максимальным (33.6%). Длина грибного мицелия изменялась от 92.3 до 206.3 м/г, при этом закономерностей в его распределении по градиенту загрязнения не выявлено. Отмечено сокращение разнообразия почвенных микромицетов на уровне родов и высших таксонов по градиенту загрязнения выбросами завода. Выявлена смена структуры сообществ с полидоминантной (фоновый участок) на монодоминантную (вблизи завода). *Penicillium spinulosum* доминировал на всех загрязненных участках в 15 км зоне. На фоновом участке, кроме вышеуказанного вида, к доминирующим относились *Trichoderma koningii*, *P. implicatum* и группа грибов со стерильным мицелием.

Ключевые слова: Кольский полуостров, прокариоты, грибы, биомасса, количественная реал-тайм ПЦР

DOI: 10.31857/S0032180X21060083

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря уникальным конструкционным и эксплуатационным качествам цветных металлов во всем мире растет их добыча [14]. Однако значительная часть процесса производства данной продукции связана с повышенными экологическими рисками для окружающей среды [29]. Например, отмечается увеличение объемов промышленных выбросов в атмосферу от заводов, занимающихся добычей алюминия [36]. Наиболее токсичными для биоты соединениями данных газов признаны фторсодержащие вещества, в первую очередь фториды (HF, SiF₄, NaF, Na₃AlF₆ и др.) [30]. Их генезис на предприятиях обусловлен применением электролитического способа производства алюминия из гли-

нозема, в котором в качестве электролита используют расплав криолита и фторида алюминия [22].

Несмотря на то, что большая часть фторидов осаждается в радиусе 15 км от алюминиевых заводов, их мелкодисперсные и газообразные соединения могут переноситься на расстояние более 50 км, оказывая серьезный ущерб лесным биогеоценозам [39]. Кроме того, из-за промышленных выбросов заводов цветных металлов происходит существенное загрязнение почвы, являющейся основой существования и стабильности наземных экосистем [15]. Это приводит к отчуждению окрестных земель всех типов землепользования, нанося существенный экономический ущерб [36]. Для ограничения вредных выбросов алюминиевых заводов необходимо своевременно выявлять

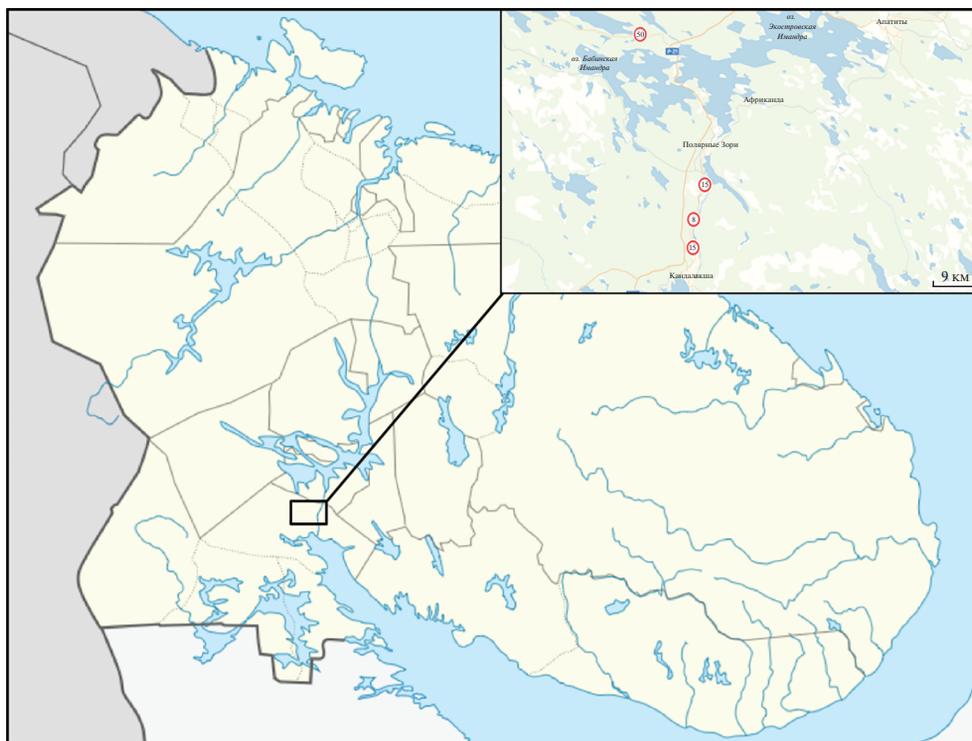


Рис. 1. Точки отбора проб.

предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в окружающей среде, что, в свою очередь, возможно лишь при наличии дорогостоящего оборудования или грамотного применения методов биоиндикации [29].

Микроорганизмы – неотъемлемый компонент окружающей среды и типичные обитатели почвы [1]. В то же время микроорганизмы являются частью почвенной биоты, наиболее быстро реагирующей на разнообразные внешние воздействия, в том числе и наличие загрязнителей [18]. Изменения в численном и таксономическом составе прокариот и микобиоты могут служить индикатором состояния экосистем. Особое внимание в данном контексте стоит уделить микобиоте, поскольку микромитеты в значительной степени определяют здоровье почвы [34], а деятельность сапротрофных микроскопических грибов может приводить к улучшению почвенных свойств, связанных с ее плодородием [24].

Первые работы по изучению свойств почв, почвенной биоты и процессов трансформации органического вещества, находящихся в зоне воздействия Кандалакшского алюминиевого завода, проведены в период 2001–2005 гг. [2, 4]. В связи с тем, что в это время на заводе ввели в эксплуатацию новые газоочистные сооружения электролизного производства в 2011 г. были проведены повторные исследования с целью сравнения некоторых свойств почв и характеристик почвен-

ной микробиоты [3]. Однако в проведенных работах изучали только культивируемую часть сообщества.

Цель работы – изучение биомассы и содержания рибосомальных генов прокариот и грибов, а также определение таксономического разнообразия культивируемых почвенных микромитетов в зоне воздействия выбросов Кандалакшского алюминиевого завода.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Характеристика участков. Ранее проведено зонирование территории исследования по степени загрязнения почвы соединениями фтора и состоянию растительного покрова [3]. Выделены следующие зоны по градиенту (трансекте) загрязнения воздушными выбросами Кандалакшского алюминиевого завода: максимального загрязнения, распространяющаяся до 1.5 км от источника выбросов; сильного – до 8 км; умеренного – до 15 км и условно фоновый участок на расстоянии 50 км от завода (рис. 1).

Почвы на изучаемой территории представлены Al–Fe-гумусовыми подзолами (Albic Podzols) на моренных сильнозавалуненных песчаных отложениях. Мощность органогенного горизонта составляла 3–5 см. Загрязнение почв отразилось на морфологических признаках подстилок. Подстилка на максимально загрязненном участке

Таблица 1. Характеристика участков в зоне воздействия Кандалакшского алюминиевого завода

Расстояние от завода, км	Степень загрязнения	Координаты	Растительность
1.5	Максимальная	67°12'82" N 32°25'58" E	Сосняк вороничный Древесный ярус: <i>Pinus sylvestris</i> subsp. <i>lapponica</i> (Fries ex C. Hartm.) Holmb. Напочвенный покров: <i>Empetrum hermaphroditum</i> Hager.
8	Сильная	67°15'16" N 32°25'47" E	Сосняк бруснично-сфагновый Древесный ярус: <i>Pinus sylvestris</i> subsp. <i>lapponica</i> (Fries ex C. Hartm.) Holmb. Напочвенный покров: <i>Empetrum hermaphroditum</i> Hager., <i>Vaccinium myrtillus</i> L., <i>Vaccinium vitis-idaea</i> L., <i>Ledum palustre</i> L.
15	Умеренная	67°18'43" N 32°29'07" E	Сосняк бруснично-сфагновый Древесный ярус: <i>Pinus sylvestris</i> subsp. <i>lapponica</i> (Fries ex C. Hartm.) Holmb. Напочвенный покров: <i>Empetrum hermaphroditum</i> Hager., <i>Vaccinium myrtillus</i> L., <i>Vaccinium vitis-idaea</i> L., <i>Ledum palustre</i> L. Мхи: <i>Pleurozium schreberi</i> (Brid.) Mitt., <i>Polytrichum commune</i> Hedw., <i>Sphagnum</i> sp.
50	Отсутствует	67°33'54" N 32°10'91" E	Сосняк чернично-сфагновый Древесный ярус <i>Pinus sylvestris</i> subsp. <i>lapponica</i> (Fries ex C. Hartm.) Holmb. Напочвенный покров <i>Empetrum hermaphroditum</i> Hager., <i>Vaccinium myrtillus</i> L., <i>Vaccinium vitis-idaea</i> L., <i>Vaccinium uliginosum</i> L. Лишайники: <i>Cladonia rangiferina</i> (L.) F.H. Wigg., <i>Cladonia mitis</i> Sandst., <i>Cladonia cornuta</i> (L.) Hoffm., <i>Cetraria islandica</i> (L.) Ach. Мхи: <i>Pleurozium schreberi</i> (Brid.) Mitt., <i>Polytrichum commune</i> Hedw., <i>Sphagnum</i> sp., <i>Hylocomium splendens</i> (Hedw.), <i>Dicranum drummondii</i> C. Muell.

имеет почти черную окраску. На площадках, расположенных в 8 и 15 км от завода, морфологические признаки загрязнения выражены в меньшей степени, а в образцах, взятых в 50 км, они отсутствуют [4]. Характеристика участков приведена в табл. 1.

Отбор проб. Отбор почвенных образцов проводили на стационарных участках площадью 100 м², расположенных в 1.5, 8, 15 и 50 км, из органогенного горизонта по стандартной методике отбора образцов для микробиологического анализа с возможными мерами по предотвращению контаминаций. Всего отобрано и проанализировано 80 почвенных образцов.

Численность клеток и биомассу прокариот определяли методом люминесцентной микроскопии (микроскоп Zeiss Axioskop 2 plus (Германия), объектив ×100, масляная иммерсия) с применением флуоресцеинового красителя акридинового оранжевый. Десорбцию клеток с почвенных частиц проводили ультразвуком, используя прибор УДНЗ-1 (2 мин, 22 кГц, 0.44 А), приготовление препаратов осуществляли по стандартной методике [12, 13]. Из каждого образца готовили 6 препаратов, в

каждом из которых подсчитывали клетки в 30 полях зрения.

Количество грибных пропагул и длину мицелия микобиоты определяли методом люминесцентной микроскопии (микроскоп Биомед 5ПР ЛЮМ (Россия), объектив ×40) с применением флуоресцентного красителя калькофлуор белый. Десорбцию клеток с почвенных частиц проводили вортексом MSV-3500 (Латвия) при скорости 3500 об./мин в течение 10 мин, а приготовление препаратов – по стандартной методике [13]. Из каждого образца готовили 3 препарата, на каждом из которых подсчитывали клетки в 90 полях зрения. Длину грибного и актиномицетного мицелия в грамме образца определяли по стандартной методике [13].

Количественную оценку содержания рибосомальных генов бактерий, архей и грибов осуществляли методом полимеразной цепной реакции (ПЦР) в реальном времени. Для учета архей и бактерий использовали праймеры на ген 16S рРНК, для учета грибов – на регион ITS. Реакцию проводили в амплификаторе Real-Time CFX96 Touch (“Bio-Rad”). Реакционную смесь готовили из препарата SuperMix Eva Green (“Bio-Rad”). В качестве

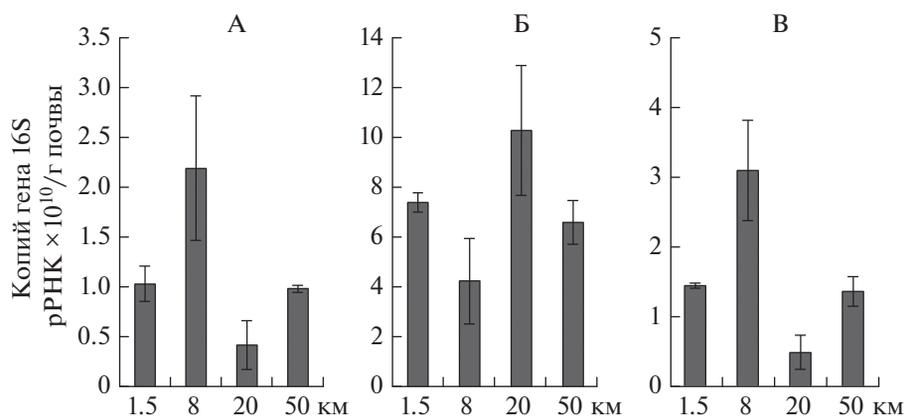


Рис. 2. Количество копий генов архей (А), бактерий (Б) и микроскопических грибов (В) по градиенту загрязнения выбросами алюминиевого предприятия.

количественных стандартов концентрации генов 16S рРНК для бактерий использовали растворы клонированных фрагментов рибосомального оперона штамма К12 *Escherichia coli*, для архей — штамма FG-07 *Halobacterium salinarum*, для грибов — штамма дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* Meyen 1В-D1606. Для каждого образца реакцию проводили в трех повторностях. Концентрацию генов рассчитывали с помощью программного обеспечения CFX Manager. Количество генов в препаратах ДНК пересчитывали на грамм почвы с учетом разведений и массы навески.

Таксономическое разнообразие культивируемых микромицетов изучали на основе культурально-морфологических признаков (микроскоп Olympus CX41) с использованием современных определителей [17, 37]. Наименование видов и систематическое положение дано по базе данных: SABI Bioscience Databases (<http://www.indexfungorum.org>). Для ряда видов, выделенных в виде стерильного мицелия, идентификацию осуществляли на основании анализа участка рибосомальных генов ITS1–5.8S–ITS2 рДНК. Выделение ДНК проводили по методике, описанной ранее [20], но культуры подвергали трем циклам обработки, поскольку мицелиальные грибы более устойчивы к внешним воздействиям, чем дрожжи. Секвенирование участков ДНК проводили с помощью набора реактивов BigDye Terminator V. 3.1 Cycle Sequencing Kit (Applied Biosystems, USA) с последующим анализом продуктов реакции на секвенаторе Applied Biosystems 31301 Genetic Analyzer в научно-производственном центре “Синтол” (Москва).

Для характеристики разнообразия и структуры комплексов микромицетов использовали индексы Шеннона, Симпсона и Пиелу. Статистическую обработку данных осуществляли с применением пакетов прикладных программ Statistica 10.0 и Microsoft Excel 2007.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Численность копий рибосомальных генов 16S рРНК архей в зоне воздействия выбросов алюминиевого завода изменяется от 0.4×10^{10} в 15 км от завода до 2.2×10^{10} копий генов/г почвы в 8 км от предприятия по производству алюминия (рис. 2). Экологические особенности архей весьма плохо изучены [19]. В то же время уменьшение обилия архей в 15 км зоне предположительно можно связать с увеличением содержания железа и фосфора по сравнению с участком 8 км от завода, о чем свидетельствуют исследования, проведенные нами ранее [3]. Численность 16S рРНК бактерий в 2–5 раз больше, чем архей — 4.3×10^{10} ... 10.3×10^{10} копий генов/г почвы. Такое распределение характерно для большинства зональных, в том числе тундровых, типов почв [40]. В противоположность археям, на сильнозагрязненном участке число копий генов бактерий минимально, а на умеренно загрязненном — максимально. Численность рибосомальных генов ITS рРНК грибов соответствует по порядку для архей — от 0.5×10^{10} до 3.1×10^{10} копий генов/г почвы. Интересно отметить, что распределение численности копий генов архей и грибов для равноудаленных от источника загрязнения участках также сходны: средний уровень обилия на расстоянии 2 и 50 км; максимальный — на удалении в 8 км; минимальный — для дистанции 15 км от завода. Предполагаем, что на эти группы микроорганизмов в данной ситуации проявляется одинаковое воздействие экологических факторов. Поскольку распределение химических свойств изученных почв изменяется по градиенту в зависимости от степени удаления от предприятия [3, 4], определяющим фактором развития архей и грибов может являться растительность [16]. Так, наибольшее обилие архей и грибов в 8 км зоне может быть обусловлено, с одной стороны, присутствием брусники *Vaccinium* spp., с другой

Таблица 2. Биомасса прокариот на различном расстоянии от источника загрязнения выбросами Кандалакшского алюминиевого завода

Расстояние от завода, км	Общая численность прокариот, $\times 10^7$ кл/г почвы	Биомасса прокариот, $\times 10^{-3}$ мг/г почвы	Длина актиномицетного мицелия, м/г	Биомасса актиномицетного мицелия, $\times 10^{-3}$ мг/г
1.5	13.1 ± 2.9	2.6 ± 0.6	31.2 ± 6.9	1.2 ± 0.3
8	10.8 ± 2.4	2.3 ± 0.5	13.9 ± 3.1	0.5 ± 0.1
15	15.7 ± 3.5	3.6 ± 0.8	2.2 ± 0.5	0.08 ± 0.02
50	14.7 ± 3.2	3.1 ± 0.7	15.9 ± 3.6	0.08 ± 0.02

стороны отсутствием мхов и лишайников в зонах 15 и 50 км.

Микробная биомасса и ее структура. Методом прямого учета не выявлено существенной разницы в численности прокариот по градиенту загрязнения (табл. 2). На разных участках она изменялась от 10.8×10^7 до 15.7×10^7 кл./г почвы. Наибольшая численность отмечена на расстоянии 15 км от источника выбросов, наименьшая – в 8 км от завода. Диапазон колебаний значений биомассы прокариот в почве на разном расстоянии от завода также не существен – от 2.3 до 3.6×10^{-3} мг/г почвы. Большие значения численности и биомассы прокариот на удаленных от завода участках можно объяснить увеличением разнообразия растительного покрова по градиенту загрязнения. С ростом количества таксонов растений экспоненциально увеличивается и число микроорганизмов в ризосферном блоке [24], что особенно ярко проявляется для относительно неплодородных северных регионов [5, 25].

В то же время выявлено значительное увеличение длины и биомассы мицелия актиномицетов вблизи завода (зона 1.5 км) – 31.2 м/г почвы и 1.2×10^{-3} мг/г соответственно, тогда как на фоновом участке (зона 50 км) они в 2 раза меньше – 16.0 и 0.6×10^{-3} мг/г. Данную закономерность можно объяснить значительной толерантностью группы актиномицетов к различным негативным факторам по сравнению с грибами или бактериями [6, 38]. Снижение активности конкурентных микроорганизмов позволило развиваться актиномицетам даже при наличии высокого количества загрязнителей. Наименьшую длину и биомассу актиномицетов отмечали на 15 км, она составила всего лишь 2.2 м/г почвы и 0.1×10^{-3} мг/г соответственно.

Не отмечено четкой тенденции изменения биомассы грибов на разном расстоянии от источника выбросов. Вблизи алюминиевого завода (до 2 км) биомасса грибов достигала наибольшего значения – 0.4 мг/г почвы (табл. 3), что можно связать с высокой устойчивостью отдельных таксонов микобиоты к токсичным металлам [23], а также с типом преобладающей растительности. На расстоянии 8 км от источника выбросов она

оказалась наименьшей (0.3 мг/г почвы) даже по сравнению с более удаленными участками (0.2–0.31 мг/г почвы). Не исключено, что в 8 км зоне негативное воздействие фторидов на микобиоту снижается, и возрастает конкуренция различных групп грибов за ресурсы. Ранее нами выявлена тенденция к уменьшению биомассы почвенных микромицетов по градиенту загрязнения выбросами алюминиевого завода [3]. Однако в этих работах определение биомассы микроорганизмов проводили по методике [31] без разделения грибной биомассы на споры и мицелий, что отражает уровень физиологической активности микобиоты [12].

Длина грибного мицелия в исследованных почвах составила от 92.3 до 206.3 м/г почвы. Минимальное значение определено в почве участка, расположенного в 8 км от источника выбросов, а максимальное – вблизи завода. Более половины грибной биомассы (60–75%) приходилось на мицелий в почве всех участков, за исключением 8 км, где она составила 48%. В остальных почвенных образцах грибы, в основном, находились в виде спор, а доля грибного мицелия (где его обнаруживали) составляла от 22 до 31%. Развитие мицелия грибов обычно угнетено при снижении общей биомассы микобиоты [12], что отмечено и в данном исследовании.

Выявлено некоторое изменение морфологической структуры спор под воздействием выбросов завода, которое более ярко проявилось на расстоянии 8 км от источника загрязнения. Это может свидетельствовать об угнетающем воздействии комбинации на комплексы почвенных грибов [23], так как в ненарушенных почвах северной тайги грибы находятся в основном в форме мицелия [26, 27].

Численность грибных спор изменялась от нескольких тысяч до нескольких сотен тысяч на грамм почвы, что на порядок меньше, чем для почв Большеземельской тундры [8]. Почти на всех участках более 97% спор представлено мелкими формами до 3 мкм, что в целом характерно для почв полярных регионов [10, 11], за исключением сильнозагрязненного участка, где доля мелких спор несколько меньше. Вклад крупных спор в общую биомассу составил 14.6, 33.6 и 21.5% для

Таблица 3. Биомасса грибов и ее структура на разном расстоянии от источника выбросов

Расстояние от завода, км	Мицелий ($d = 3$ мкм)			Споры (диаметр, мкм)						Общая биомасса спор, мг/г почвы	Суммарная биомасса грибов, мг/г почвы
	биомасса, мг/г	длина, м	доля мицелия в общей биомассе, %	2		3		5			
				численность, $\times 10^5$ шт./г	масса, $\times 10^{-2}$ мг/г	численность, $\times 10^4$ шт./г	масса, мг/г	численность, $\times 10^3$ шт./г	масса, $\times 10^{-2}$ мг/г		
1.5	0.3 ± 0.1	206.3 ± 45.4	66.3 ± 13.9	1.31 ± 0.27	4.4 ± 0.7	5.3 ± 1.2	0.06 ± 0.01	3.5 ± 1.2	1.8 ± 0.5	0.13 ± 0.03	0.39 ± 0.08
8	0.12 ± 0.03	92.3 ± 20.3	48.7 ± 10.7	1.04 ± 0.23	3.5 ± 0.8	4.7 ± 1.0	0.05 ± 0.01	8.3 ± 2.8	4.5 ± 1.9	0.13 ± 0.03	0.25 ± 0.06
15	0.23 ± 0.05	180.6 ± 39.7	75.2 ± 16.5	1.01 ± 0.23	3.4 ± 0.7	2.4 ± 0.6	0.03 ± 0.01	3.12 ± 0.05	1.7 ± 0.3	0.08 ± 0.02	0.31 ± 0.07
50	0.17 ± 0.04	136.6 ± 30.1	59.8 ± 13.2	1.38 ± 0.30	4.6 ± 0.6	4.6 ± 1.0	0.05 ± 0.01	2.1 ± 0.5	1.1 ± 0.5	0.11 ± 0.02	0.28 ± 0.06

участков, расположенных в 1.5, 8 и 15 км соответственно. Наименьшая численность и биомасса крупных спор отмечена на фоновом участке.

Таксономическое разнообразие культивируемых микромицетов исследуемой территории представлено 31 видом, относящимся к 16 родам, 14 семействам, 13 порядкам, 9 классам и 2 отделам (табл. 4). Со всех участков выделено примерно одинаковое количество видов: 19, 22, 17 и 22 для 1.5, 8, 15 и 50 км соответственно. Однако на уровне таксонов более высокого уровня (род, семейство, порядок, класс) отмечена существенная разница. На участке 1.5 км от завода грибы принадлежали 8 родам, 9 семействам, 8 порядкам, 5 классам, тогда как на более удаленных участках количество таксонов увеличилось.

На всех участках наибольшее количество видов принадлежало роду *Penicillium*. На максимально загрязненном участке 65% всех выделенных видов относилось к этому роду, тогда как на более удаленных участках лишь 30–40%. На удаленных участках отмечалось увеличение разнообразия микромицетов на уровне родов за счет появления грибов родов *Mortierella*, *Umbelopsis*, *Acremonium*, *Wardomyces*, *Torula* и др.

В видовом составе комплексов микроскопических грибов разных участков выявлены как сходства, так и отличия. Виды *Penicillium corylophilum*, *P. jensenii*, *P. nalgiovense*, *Scopulariopsis brumptii* выделены только в 1.5 км от источника выбросов; *Mucor plumbeus*, *Trichoderma polysporum* – исключительно на фоновом участке. Грибы, относящиеся к порядку *Mucorales*, являются типичными обитателями почв холодных и умеренно холодных регионов, многие из них известны как психротолеранты и олиготрофы [21]. Надо отметить их большое разнообразие и обилие в фоновых почвах. Виды рода *Cladosporium*, особенно *C. clad-*

osporioides и *C. sphaerospermum* – одни из наиболее широко распространенных в мире грибов [17]. Есть сведения, что они обычны в экстремально холодных местообитаниях, таких как почвы высокогорий, Арктики и Антарктики [11, 21, 35]. Кроме того, имеются данные о том, что *C. cladosporioides* может расти при -10°C [32].

Почва фоновой территории характеризуется большим видовым разнообразием микромицетов ($H = 3.7$) по сравнению с почвой загрязненных участков ($H = 1.74$) (табл. 5). Почти 50% видов, выделенных из контрольных почв, не были отмечены в почвах с высоким уровнем загрязнения. Видовое разнообразие микромицетов зоны максимального загрязнения уменьшается за счет сокращения всех групп грибов (доминирующих, часто встречающихся, редких и случайных), поскольку для этих почв свойственна нейтрализация кислотности и потеря структурности, обусловленная уменьшением содержания почвенного гумуса [4, 9].

Выявлено как сходство, так и различия в структуре комплексов микромицетов (рис. 3). Так, виды *P. spinulosum* доминировали на всех участках. Однако если на участках, расположенных в 1.5, 8 и 15 км от завода, грибы этого вида были абсолютными доминантами, то на фоновом участке к доминирующим также относились *Trichoderma koningii*, *P. implicatum* и группа грибов со стерильным мицелием. Необходимо отметить, что группу часто встречающихся видов грибов трех участков, расположенных ближе к заводу, составляли *P. glabrum*, *P. miczynskii*, *Talaromyces verruculosus* и группа грибов со стерильным мицелием с той лишь разницей, что *P. miczynskii* часто встречался только вблизи завода, а грибы со стерильным мицелием – на участках 8 и 15 км. Высокая степень обилия грибов со стерильным мицелием – распространенная ситу-

Таблица 4. Таксономическое разнообразие комплексов микроскопических грибов по градиенту загрязнения выбросами алюминиевого завода

Виды	Расстояние от завода, км			
	1.5	8	15	50
Отдел <i>Zygomycota</i> Класс <i>Uncertae sedis</i> Порядок <i>Mucorales</i> Семейство <i>Mucoraceae</i>				
<i>Mucor hiemalis</i> Wehmer	+	+	+	+
<i>Mucor plumbeus</i> Bonord.				+
Класс <i>Mortierellomycetes</i> Порядок <i>Mortierellales</i> Семейство <i>Mortierellaceae</i>				
<i>Mortierella alpina</i> Peyronel			+	+
Класс <i>Uncertae sedis</i> Порядок <i>Umbelopsidales</i> Семейство <i>Umbelopsidaceae</i>				
<i>Umbelopsis longicollis</i> (Dixon-Stew.) Y.N. Wang, X.Y. Liu & R.Y. Zheng			+	+
<i>Umbelopsis isabellina</i> (Oudem.) W. Gams		+	+	+
Отдел <i>Ascomycota</i> Класс <i>Eurotiomycetes</i> Порядок <i>Eurotiales</i> Семейство <i>Aspergillaceae</i>				
<i>Penicillium aurantiogriseum</i> Dierckx	+	+		
<i>P. corylophilum</i> Dierckx	+			
<i>P. glabrum</i> (Wehmer) Westling*	+	+	+	+
<i>P. jensenii</i> K.W. Zaleski	+			
<i>P. implicatum</i> Biourge*	+	+	+	+
<i>P. lividum</i> Westling	+	+		
<i>P. miczynskii</i> K.W. Zaleski*	+		+	+
<i>P. nalgiovense</i> Laxa	+			
<i>P. restrictum</i> J.C. Gilman & E.V. Abbott		+		+
<i>P. raistrickii</i> G. Sm.	+	+	+	+
<i>P. simplicissimum</i> (Oudem.) Thom	+	+		+
<i>P. spinulosum</i> Thom*	+	+	+	+
<i>P. thomii</i> Maire*	+	+		+
<i>Talaromyces verruculosus</i> (Peyronel) Samson, N. Yilmaz, Frisvad & Seifert*	+	+	+	+
Порядок <i>Chaetothyriales</i> Семейство <i>Herpotrichiellaceae</i>				
<i>Exophiala jeanselmei</i> (Langeron) McGinnis & A.A. Padhye	+	+		
Класс <i>Sordariomycetes</i> Порядок <i>Hypocreales</i> Семейство <i>Hypocreaceae</i>				
<i>Trichoderma koningii</i> Oudem.*	+	+	+	+
<i>T. polysporum</i> (Link) Rifai				+
Порядок <i>Microascales</i> Семейство <i>Microascaceae</i>				
<i>Wardomyces anomalus</i> F.T. Brooks & Hansf.		+		+
<i>Scopulariopsis brumptii</i> Salv.-Duval	+			
Порядок <i>Hypocreales</i> Семейство <i>Uncertae sedis</i>				
<i>Acremonium rutilum</i> W.Gams		+	+	+
Класс <i>Dothideomycetes</i> Порядок <i>Pleosporales</i> Семейство <i>Torulaceae</i>				
<i>Torula allii</i> (Harz) Sacc.		+	+	+
Семейство <i>Uncertae sedis</i>				
<i>Acremonium felinum</i> (Marchal) Kiyuna, K.D. An, R. Kigawa & Sugiy.	+	+	+	+
Класс <i>Dothideomycetes</i> Порядок <i>Dothideales</i> Семейство <i>Saccharotheciaceae</i>				
<i>Aureobasidium pullulans</i> (de Bary & Löwenthal) G. Arnaud	+	+	+	+
Порядок <i>Capnodiales</i> Семейство <i>Cladosporiaceae</i>				
<i>Amorphotheca resinae</i> Parbery		+	+	+
<i>Cladosporium cladosporioides</i> (Fresen.) G.A. de Vries		+		
Класс <i>Leotiomycetes</i> Порядок <i>Helotiales</i> Семейство <i>Sclerotiniaceae</i>				
<i>Botrytis cinerea</i> Pers.			+	
Класс <i>Orbiliomycetes</i> Порядок <i>Orbiliales</i> Семейство <i>Orbiliaceae</i>				
<i>Arthrobotrys arthrobotryoides</i> (Berl.) Lindau		+		
<i>Sterilia mycelia</i>		+	+	+

* Виды, идентифицированные молекулярно-генетическим методом.

ация для экстремальных местообитаний, в том числе для загрязненных территорий [7, 35].

Отмечено изменение структуры доминирования в загрязненных почвах по сравнению с фоновыми. Как правило, структура ненарушенных

природных сообществ полидоминантна. При антропогенном воздействии происходит “концентрация доминирования”, о чем свидетельствует индекс Симпсона (табл. 5). Значение показателя Симпсона, отражающего уменьшение числа видов-

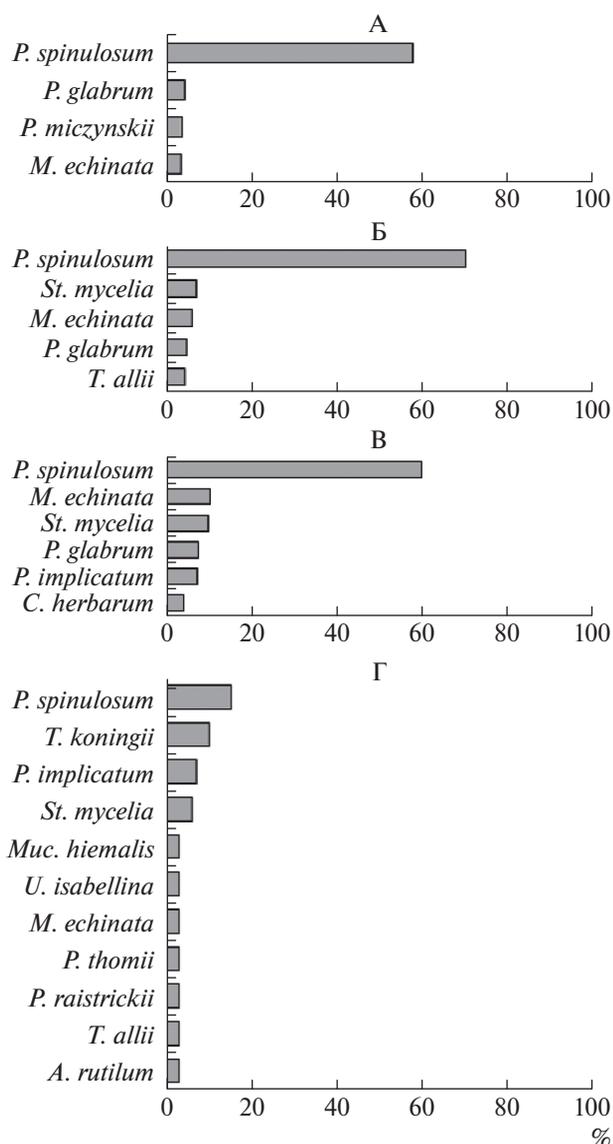


Рис. 3. Обилие микроскопических грибов по градиенту загрязнения выбросами алюминиевого завода: 1.5 (А), 8 (Б), 15 (В), 50 км от завода (Г). Представлены виды с наибольшим значением индекса обилия.

Таблица 5. Значения индексов разнообразия, выровненности и доминирования для комплексов почвенных микроскопических грибов по градиенту загрязнения выбросами алюминиевого завода

Расстояние от завода, км	Индекс		
	Шеннона	Симпсона	Пиелу
1.5	1.74	0.53	0.49
8	2.26	0.4	0.64
15	2.14	0.38	0.52
50	3.7	0.11	0.86

доминантов, в максимально загрязненной почве увеличивалось до 0.53, наименьшим оно было на участке 1.5 км – 0.11. Отмечается увеличение показателей индекса выровненности видов Пиелу по мере удаления от завода (0.49 – для загрязненного участка и 0.86 – для фонового участка).

Проанализировав изменения в видовом составе и структуре комплексов микроскопических грибов, можно выделить виды, чувствительные и устойчивые к выбросам алюминиевого предприятия. К первой группе можно отнести *Mucor plumbeus*, *Mortierella alpina*, *Umbelopsis longicollis*, *Trichoderma polysporum*; ко второй – *Penicillium corylophilum*, *P. jensenii*, *P. nalgiovense*, *Exophiala jeanselmei*, *Scopulariopsis brumptii*. Наибольшая чувствительность проявляется у видов, имеющих относительно узкий ареал обитания. Хотя для почв таких грибов установлено немного, именно такие виды целесообразно использовать как биоиндикаторы антропогенного воздействия. Виды с широким ареалом более устойчивы к загрязнению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выбросы алюминиевого предприятия не оказали выраженного воздействия на сообщества бактерий: их численность вблизи завода, выявленная методом прямого счета, так и ПЦР реал-тайм, практически не отличалась от таковой на фоновом участке. В то время как численность, биомасса, длина мицелия актиномицетов существенно увеличились вблизи завода. Для микромицетов была выявлена тенденция к увеличению числа копий генов и биомассы по мере приближения к источнику выбросов.

Наиболее существенные изменения анализируемых параметров почвенных микробных сообществ по сравнению с фоновой территорией выявлены на сильнозагрязненном участке (8 км от завода). Здесь отмечено максимальное количество копий рибосомальных генов грибов и архей, минимальное – бактерий; самая низкая численность и биомасса прокариот и грибов. В структуре грибной биомассы прослеживается преобладание спор над мицелием, а также зафиксировано наибольшее количество крупных спор размером 5 мкм и более. Подобные результаты получены для культивируемых грибов аэробиев в зоне воздействия выбросов алюминиевого завода [28].

Вероятно, выбросы завода оказывают наибольшее воздействие на культивируемую часть сообщества, что выражается в изменении видового состава и структуры сообществ микромицетов. Отмечена перестройка видовой структуры сообществ микромицетов вблизи завода, а также выявлены чувствительные и устойчивые виды микромицетов, которые можно считать биоиндикаторами на загрязнение почв выбросами алюминиевого предприятия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках темы НИР по госзада- нию АААА-А18-118021490070-5 и при поддержке фон- да РНФ 19-77-300-12.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добровольская Т.Г., Звягинцев Д.Г., Чернов И.Ю., Головченко А.В., Зенова Г.М., Лысак Л.В., Умаров М.М. Роль микроорганизмов в экологических функциях почв // Почвоведение. 2015. № 9. С. 1087–1087. <https://doi.org/10.7868/S0032180X15090038>
2. Евдокимова Г.А., Зенкова И.В. Почвенная биота сосновых лесов Кольского полуострова под воздействием выбросов предприятия алюминиевой промышленности // Почвоведение. 2003. № 8. С. 973–979.
3. Евдокимова Г.А., Корнейкова М.В., Мозгова Н.П. Изменения свойств почв и почвенной биоты в зоне воздействия аэротехногенных выбросов Канда- лакшского алюминиевого завода // Почвоведение. 2013. № 10. С. 1274–1280. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13100031>
4. Евдокимова Г.А., Переверзев В.Н. Влияние выбросов предприятия алюминиевой промышленности на за- грязнение подстилок и водяники (*Empetrum hermaph- roditum* Nager.) в сосновых лесах Кольского полуост- рова // Почвоведение. 2003. № 9. С. 1141–1146.
5. Евдокимова Г.А., Мозгова Н.П., Корнейкова М.В., Ахтулова Е.М., Михайлова И.В. Воздействие за- грязнения почв дизельным топливом на растения и ризосферную микробиоту на Кольском Севере // Агрехимия. 2007. № 12. С. 49–55.
6. Зенова Г.М., Дуброва М.С., Звягинцев Д.Г. Струк- турно-функциональные особенности комплексов почвенных психротолерантных актиномицетов // Почвоведение. 2010. № 4. С. 482–487.
7. Власов Д.Ю., Зеленская М.С., Кирицели И.Ю., Аба- кумов Е.В., Крыленков В.А., Лукин В.В. Грибы на природных и антропогенных субстратах в Запад- ной антарктике // Микология и фитопатология. 2012. Т. 46. № 1. С. 20–26.
8. Ковалева В.А., Денева С.В., Панюков А.Н. Микро- биологические показатели почвы постагрогенного биогеоценоза в тундровой зоне // Вестник Инсти- тута биологии Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 4(198). С. 2–9. [https://doi.org/10.31140/j.vestnikib.2016.4\(198\).1](https://doi.org/10.31140/j.vestnikib.2016.4(198).1)
9. Лебедева Е.В. Микромицеты почв в окрестностях комбината цветной металлургии на Кольском по- луострове // Микология и фитопатология. 1993. Т. 27. Вып. 1. С. 12–17.
10. Никитин Д.А., Марфенина О.Е., Кудинова А.Г., Лы- сак Л.В., Мергелов Н.С., Долгих А.В., Лупачев А.В. Микробная биомасса и биологическая активность почв и почвоподобных тел береговых оазисов Ан- тарктиды // Почвоведение. 2017. № 9. С. 1122–1133.
11. Никитин Д.А., Семёнов М.В., Семиколенных А.А., Максимова И.А., Качалкин А.В., Иванова А.Е. Био- масса грибов и видовое разнообразие культивиру- емой микобиоты почв и субстратов о. Нортбрук (Земля Франца-Иосифа) // Микология и фитопато- лология. 2019. Т. 53. № 4. С. 210–222.
12. Полянская Л.М., Пинчук И.П., Степанов А.Л. Срав- нительный анализ методов люминесцентной мик- роскопии и каскадной фильтрации для оценки численности и биомассы бактерий в почве: роль разведения почвенной суспензии // Почвоведение. 2017. № 10. С. 1216–1219. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17100082>
13. Полянская Л.М., Звягинцев Д.Г. Содержание и структура микробной биомассы как показатели эко- логического состояния почв // Почвоведение. 2005. № 6. С. 706–714.
14. Korneykova M.V., Evdokimova G.A. Microbiota of the ground air layers in natural and industrial zones of the Kola Arctic // J. Environ. Sci. Health. Part A. 2018. V. 53 № 3. P. 271–277. <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1397444>
15. Bulei C., Todor M., Kiss I. Sustainable resource of raw materials: non-ferrous metals turned back into the economy as secondary raw materials. // Acta Techn. Corviniensis-Bull. Engin. 2019. № 12(4). P. 91–94.
16. Coleman D.C., Callaham M.A. Crossley Fundamentals of soil ecology. Academic press, 2017. 376 p.
17. Dommergues Y.R. Interactions between non-pathogenic soil microorganisms and plants. Elsevier, 2012. V. 4. 480 p.
18. Domsch K.H., Gams W., Anderson T.H. Compendium of Soil Fungi. IHW-Verlag, Eching, 2007.
19. Dutka B.J., Bitton G. Toxicity testing using microorgan- isms. CRC Press, 2019. V. 2.
20. Garrett R.A., Klenk H.P. (Eds.) Archaea: evolution, physiology, and molecular biology. John Wiley & Sons, 2008. 400 p.
21. Glushakova A.M., Kachalkin A.V., Chernov I.Y. Specific features of the dynamics of epiphytic and soil yeast com- munities in the thickets of Indian balsam on mucky gley soil // Eurasian Soil Sci. 2011. V. 44(8). P. 886–892. <https://doi.org/10.1134/S1064229311080059>
22. Hassan N., Rafiq M., Hayat M., Shah A.A., Hasan F. Psychrophilic and psychrotrophic fungi: a compre- hensive review // Rev. Environ. Sci. Bio/Technol. 2016. V. 15. P. 147–72. <https://doi.org/10.1007/s11157-016-9395-9>
23. Haupin W.E. Principles of aluminum electrolysis // Es- sential Readings in Light Metals. Springer, Cham. 2016. P. 3–11. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48156-2_1
24. Henderson L., Lilje E., Robinson K., Gleason F., Lilje O. Effects of toxic metals on chytrids, fungal-like organisms, and higher fungi // The Fungal Community: Its Organi- zation and Role in the Ecosystem. 2017. № 16. 433 p.
25. Irawan B., Afandi A., Hadi S. Effects of saprophytic mi- crofungi application on soil fertility based on their de- composition properties // J. Appl. Biol. Sci. 2017. № 2. P. 15–19.
26. Keuper F., Wild B., Kumm M., Beer C., Blume-Werry G., Fontaine S., Gavazov K., Gentsch N., Guggenberger G., Hugelius G., Jalava M. Rhizosphere priming doubles soil carbon loss from northern circumpolar permafrost area // Geophys. Res. Abs. V. 21. 2019.

27. *Khabibullina F.M., Kuznetsova E.G., Vaseneva I.Z.* Micromycetes in podzolic and bog-podzolic soils in the middle taiga subzone of northeastern European Russia // *Eurasian Soil Sci.* 2014. V. 47(10). P. 1027–1032. <https://doi.org/10.1134/S1064229314100044>
28. *Korneikova M.V.* Comparative analysis of the number and structure of the complexes of microscopic fungi in tundra and taiga soils in the north of the Kola Peninsula // *Eurasian Soil Sci.* 2018. V. 51(1). P. 89–95. <https://doi.org/10.1134/S1064229318010106>
29. *Lyu Y., Zhang K., Chai F., Cheng T., Yang Q., Zheng Z., Li X.* Atmospheric size-resolved trace elements in a city affected by non-ferrous metal smelting: Indications of respiratory deposition and health risk // *Environ. Poll.* 2017. P. 559–571. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.02.039>
30. *Mahdi A., Jain A., Bhatnagar M., Bhatnagar R.* Fluoride Toxicity // *Food Toxicology.* 2016. 355 p.
31. *Olsen R.A., Hovland J.* Fungal flora and activity in Norway spruce needle litter // Report. Department of Microbiology, Agricultural University of Norway, 1985. 41 p.
32. *Onofri S., Selbmann L., Zucconi L., Pagano S.* Antarctic microfungi as models for exobiology // *Planetary and Space Sci.* 2004. № 52. P. 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2003.08.019>
33. *Pathan S., Ceccherini M., Sunseri F., Lupini A.* Rhizosphere as hotspot for plant-soil-microbe interaction // *Carbon and Nitrogen Cycling in Soil.* Springer. Singapore, 2020. P. 17–43. https://doi.org/10.1007/978-981-13-7264-3_2
34. *Rao D.L.N., Aparna K., Mohanty S.R.* Microbiology and biochemistry of soil organic matter, Carbon Sequestration and Soil Health // *Ind. J. Fertil.* 2019. V. 15. P. 124–138.
35. *Robinson T., Singh D., Nigam P.* Solid-state fermentation: a promising microbial technology for secondary metabolite production // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2001. V. 55. № 3. C. 284–289. <https://doi.org/10.1007/s002530000565>
36. *Saevarsdottir G., Kvande H., Welch B.J.* Aluminum production in the times of climate change: the global challenge to reduce the carbon footprint and prevent carbon leakage // *JOM.* 2020. № 72. P. 296–308. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03918-6>
37. *Seifert K., Morgan-Jones G., Gams W., Kendrick B.* The genera of Hyphomycetes. Utrecht: CBS, Reus, 2011.
38. *Singh S., Pandey S., Chaudhary H.* Actinomycetes: tolerance against heavy metals and antibiotics // *Int. J. BioAssays.* 2014. V. 3. P. 3376–3383.
39. *Vasil'chuk J.Y., Ivanova E.A., Krechetov P.P., Terskaya E.V.* Heavy metals and fluorine in soils and plants of the Minusinsk Basin // *International Congress on Soils of Urban, Industrial, Traffic, Mining and Military Areas.* Springer, Cham. 2017. P. 232–239. https://doi.org/10.1007/978-3-319-89602-1_28
40. *Zhelezova A., Chernov T., Tkhakakhova A., Xenofontova N., Semenov M., Kutovaya O.* Prokaryotic community shifts during soil formation on sands in the tundra zone // *PloS one.* 2019. V. 14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0206777>

Qualitative and Quantitative Characteristics of the Soil Microbiome in the Impact Zone of the Kandalaksha Aluminum Smelter

M. V. Korneykova^{1,2,*} and D. A. Nikitin³

¹RUDN University, Moscow, 117198 Russia

²Institute of North Industrial Ecology Problems, Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, Apatity, 184209 Russia

³Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia

*e-mail: korneykova.maria@mail.ru

The prokaryotic and fungal biomass was estimated by luminescent microscopy, the number of ribosomal genes copies of microorganisms was determined by real-time PCR method, and the taxonomic diversity of culturable micromycetes in Albic Podzols was studied along the pollution gradient (1.5, 8, 15 and 50 km) from the Kandalaksha aluminum smelter, Kola Peninsula. In the soils of all sites, the largest number of ribosomal gene copies was found for bacteria (4.2×10^{10} ... 10.3×10^{10} gene copies/g soil). For fungi and archaea, their number varied between 0.4×10^{10} ... 3.1×10^{10} gene copies/g soil. There was a significant increase in actinomycete biomass near the smelter, while the biomass of bacteria and fungi did not change at different distances from the source of emissions. Mycelium and spores of fungi were mainly represented by small forms with a diameter of 2–3 μm . In a heavily polluted area (8 km from the smelter), the proportion of spores was more than a half of the total fungal biomass, and the number of large spores was maximum (33.6%). The length of the fungal mycelium varied from 92.27 to 206.26 m/g, while there were no regularities in its distribution along the pollution gradient. There was a decrease in the diversity of soil micromycetes at the level of genera and higher taxa along the pollution gradient. The change of community structure from polydominant (background area) to monodominant (near the smelter) was revealed. *Penicillium spinulosum* dominated at all contaminated sites within the 15-km zone. In the background area, in addition to the above species, *Trichoderma koningii*, *P. implicatum*, and a group of fungi with sterile mycelium were among the dominants.

Keywords: Kola Peninsula, prokaryotes, fungi, biomass, quantitative PCR

УДК 631.46:631.416.1:631.417.4:54.027

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ АЗОТА МИКРОБНОЙ БИОМАССЫ ПОЧВ АЛЬПИЙСКИХ И ТУНДРОВЫХ ЭКОСИСТЕМ

© 2021 г. М. И. Макаров^{а, *}, М. С. Кадулин^а, Т. И. Мальшева^а^аМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mmakarov@soil.msu.ru

Поступила в редакцию 23.10.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г.

Принята к публикации 30.10.2020 г.

Формирование изотопного состава азота микробной биомассы почв ($\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$) связано с процессами трансформации соединений азота, определяющими изотопный состав элемента в разных азотсодержащих соединениях, и с балансом доступности углерода и азота для микроорганизмов. Изучена зависимость $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ от изотопного состава азота в субстрате ($\delta^{15}\text{N}$ общего и экстрагируемого азота), а также зависимость $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ и ^{15}N -обогащения микробной биомассы ($\Delta^{15}\text{N}_{\text{микр}} = \delta^{15}\text{N}_{\text{микр}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{субстр}}$) от показателей доступности азота (соотношение С/Н в почве, активность N-минерализации, концентрация экстрагируемого азота и эффективность использования азота) в почвах четырех экосистем альпийского пояса Северного Кавказа и четырех экосистем тундрового пояса Хибин. Показано, что величина $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ варьирует от -0.2 до $+8.4\%$ и может характеризоваться как ^{15}N -обогащением, так и обеднением (отрицательные значения $\Delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$) относительно общего и экстрагируемого азота почвы. Как правило, $\Delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ составляет $1.5\text{--}3.1\%$ относительно $\text{N}_{\text{общ}}$ и $0.6\text{--}4.8\%$ относительно $\text{N}_{\text{экстр}}$. Однако в наиболее N-дефицитных условиях в почвах горно-тундровых лишайниковых и кустарничковых пустошей $\text{N}_{\text{микр}}$ не накапливает повышенное количество изотопа ^{15}N . Величины $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ и $\Delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ не показали тесной связи с соотношением С/Н. Гораздо лучше аккумуляция тяжелого изотопа азота в микробной биомассе связана с N-минерализацией (положительно) и эффективностью использования азота (отрицательно). Это свидетельствует о роли микробной диссимиляции азота в контроле изотопного состава азота микробной биомассы почв.

Ключевые слова: ^{15}N -обогащение, микробная биомасса, ассимиляция-диссимиляция азота, фракционирование изотопов, N-минерализация, эффективность использования азота

DOI: 10.31857/S0032180X21060101

ВВЕДЕНИЕ

Фракционирование изотопов азота (N) в биосфере происходит в результате дискриминации тяжелого изотопа ^{15}N в большинстве процессов трансформации азотсодержащих соединений. Это позволяет использовать изотопный состав N почв и растений для интегральной характеристики азотного цикла [11, 27] и характеристики его отдельных процессов в экосистемах [2, 5, 9, 17]. Ключевым компонентом экосистем, ответственным за трансформацию органического вещества, контролирование соотношения минеральных и органических форм азота и доступности N для растений являются почвенные микроорганизмы. Однако данные по изотопному составу азота в них редки, поэтому использование этого показателя для характеристики азотного цикла и процессов трансформации азотсодержащих соединений в экосистемах не получило широкого распространения.

Наибольшего успеха в изучении закономерностей формирования изотопного состава азота микробной биомассы почв ($\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$) добились ученые из Университета Северной Аризоны [10, 13–15]. До этих исследований имелись сведения об обогащении изотопом ^{15}N культур бактерий относительно аминокислоты, как единственного источника азота [21], а также плодовых тел и гифов эктомикоризных и сапротрофных грибов относительно органического вещества почв [18, 19, 29]. Однако именно в работах ученых из Аризоны было впервые показано, что общая микробная биомасса, как правило, является наиболее обогащенным изотопом ^{15}N пулом азота в почве [13, 15]. Кроме того, они предложили модель, объясняющую варьирование ^{15}N -обогащения микроорганизмов в зависимости от относительной доступности углерода и азота, что позволило характеризовать особенности процессов трансформации

органического вещества в почвах на основе данных по изотопному составу углерода и азота почвенных микроорганизмов [10, 14].

В основе модели лежит давно сформировавшееся представление о том, что гетеротрофные организмы, выделяющие азот во внешнюю среду в ходе диссимилиации, обогащены тяжелым изотопом ^{15}N относительно потребляемой пищи, так как его дискриминация при диссимилиации выше, чем при ассимиляции [12, 23, 25]. Соответственно, соотношение количеств элемента, вовлеченных в эти процессы обмена веществ, будет определять степень ^{15}N -обогащения организма. При высокой доступности углерода и низкой азота (большое соотношение C/N в субстрате) микроорганизмы преимущественно ассимилируют азот и характеризуются относительно небольшими значениями $\delta^{15}\text{N}$, связанными с изотопным составом азота в основных его субстратах. В случае повышения доступности азота (уменьшение соотношения C/N в субстрате) его избыток удаляется из клеток преимущественно в виде ^{14}N , и $\delta^{15}\text{N}$ микроорганизмов возрастает. Эта модель была подтверждена при изучении большого разнообразия почв Аризоны, в частности, в почвах высотных и возрастных градиентов [10, 13, 14] и полупустынных почв с разным уровнем поступления навоза крупного рогатого скота [15]. В почвах возрастного градиента на Гавайях модель также нашла подтверждение [14].

После этих ярких работ появился ряд новых свидетельств, подтверждающих обогащенность изотопом ^{15}N микробной биомассы почв [20, 22, 26, 30, 32], а также отдельных видов микроорганизмов при их культивировании на разных азотсодержащих средах [28, 33]. В единичных исследованиях предложенная модель была подтверждена в лабораторном инкубационном эксперименте с почвой [20] и при анализе почв разных систем земледельства [32].

Однако изученных в этом аспекте почв все еще немного, поэтому до конца неизвестно, насколько универсальна предложенная модель для контроля величины $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ в разнообразных почвенных условиях. В связи с этим мы проверили гипотезу ассимиляции–диссимилиации, как важного механизма контроля $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$, на примере двух градиентов доступности азота: в альпийском поясе Кавказа и тундровом поясе Хибин. В соответствии с этой гипотезой мы ожидали, что (1) азот микробной биомассы обогащен изотопом ^{15}N по сравнению с другими пулами азота почв, и (2) величина ^{15}N -обогащения зависит от относительной доступности углерода и азота для микроорганизмов (соотношения C/N в почве, активности N -минерализации и эффективности использования азота).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследовали почвы вдоль двух градиентов, демонстрирующих выраженные различия процессов трансформации соединений азота и его доступности для организмов в зависимости от положения на геохимически сопряженных элементах мезорельефа.

Первый объект — это хорошо изученная катена в альпийском поясе Северного Кавказа на северо-восточных отрогах хребта Малая Хатипара в Тебердинском государственном природном биосферном заповеднике (Карачаево-Черкесская республика). Изучали почвы четырех биогеоценозов (альпийская лишайниковая пустошь (АЛП), гераниево-копеечниковый луг (ГКЛ), пестроовсянищевый луг (ПЛ) и альпийский ковер (АК)). АЛП занимает малоснежные участки на гребнях и выпуклых верхних частях склонов, ПЛ — среднюю часть склона с большим снегонакоплением, ГКЛ расположен в нижней части склона и в западинах на склоне со значительным снегонакоплением, АК развит на многоснежных участках у подножия склона.

Горно-луговые почвы (Umbric Leptosols) этих экосистем были подробно охарактеризованы ранее, включая процессы трансформации соединений азота и его изотопный состав [3–6]. Они характеризуются высоким содержанием органического вещества и N . Преобладающей формой неорганических соединений азота является аммонийная ($\text{N}-\text{NH}_4^+$). Меньшие концентрации $\text{N}-\text{NH}_4^+$ и меньшие активности минерализации органических соединений азота характерны для почв АЛП и АК, занимающих крайние положения в геоморфологическом профиле. Соотношение C/N различается несильно, будучи несколько меньшим в почвах АЛП и ГКЛ, для которых характерно присутствие бобовых растений в составе фитоценозов [3, 6].

Второй объект — это катена в тундровом поясе Хибин на склоне горы Вудьяврчор (Ботанический цирк на территории Полярно-альпийского ботанического сада-института им. Н.А. Аврорина (Мурманская область)). Здесь также изучали почвы четырех биогеоценозов (кустарничково-лишайниковая пустошь (КЛП), кустарниковая пустошь (КП), злаковый луг (ЗЛ) и осоковый луг (ОЛ)). Почвы представлены сухоторфяно-подбуром иллювиально-гумусовым (Folic Leptosol) в КЛП, сухоторфяно-литоземом перегнойно-грубогумусовым (Folic Leptosol) в КП и литоземами перегнойно-темногумусовыми (Haplic Leptosols) в луговых экосистемах. Процессы трансформации соединений азота и его изотопный состав подробно охарактеризованы в наших недавних работах [1, 2]. Эти почвы резко различаются по содержанию экстрагируемых неорганических и

органических соединений N. В почвах КЛП и КП экстрагируемый N представлен в основном органическими соединениями, концентрации $N-NH_4^+$ невелики, а азот нитратов ($N-NO_3^-$) содержится в следовых количествах. При переходе от почв пустошей к почвам лугов концентрации неорганических и органических соединений N возрастают в 36–62 раза и в 3–8 раз соответственно, и начинает преобладать N неорганических соединений, что полностью соответствует увеличению в десятки раз активностей N-минерализации и нитрификации. Соотношение C/N в поверхностных органических горизонтах составляет 21–30 и не демонстрирует четкой закономерности изменения в катене. В верхних минеральных горизонтах оно отличается в почвах пустошей (20.8–21.2) и лугов (14.0–15.9) [1].

Изучали поверхностный гумусово-аккумулятивный горизонт в почвах альпийских экосистем и два горизонта (поверхностный органический (ТJ или О) и верхний минеральный (ВFH или АН)) в почвах тундровых экосистем. Образцы почв отбирали в полиэтиленовые пакеты в пределах каждого фитоценоза в 8 повторностях в почвах альпийских экосистем и в 5 повторностях в почвах тундровых экосистем, замораживали не позднее 5 часов после отбора и хранили до выполнения анализов в замороженном состоянии.

Изотопный состав азота микробной биомассы почв характеризовали на основе определения величины $\delta^{15}N$ хлороформ-лабильного азота, который используется для расчета азота микробной

биомассы методом фумигации-экстракции [8]. Хотя фракция азота, экстрагируемая из фумигированных хлороформом почв, представляет лишь примерно половину от общего азота микробной биомассы, соответствие ее изотопного состава изотопному составу азота микробной биомассы убедительно обосновано в опубликованных работах [13, 14]. Экстракцию азота из исходных и фумигированных хлороформом образцов осуществляли с использованием 0.05 М K_2SO_4 вместо стандартного 0.5 М K_2SO_4 . Ранее показано, что такое уменьшение концентрации соли не влияет существенно на экстрагируемость хлороформ-лабильного азота, но позволяет получать более воспроизводимые результаты изотопного анализа за счет большей концентрации азота в анализируемом образце – осадке после выпаривания экстракта K_2SO_4 [22].

Азот, экстрагируемый из нефумигированных ($N_{экстр}$) и фумигированных ($N_{экстр\ фум}$) образцов, концентрировали, выпаривая 10 мл экстракта в фарфоровой чашке на водяной бане при 60°C. Выпаренные соли гомогенизировали металлическим шпателем и растирали фарфоровым пестиком. Для изотопного анализа $N_{экстр}$ использовали 30–40 мг соли, а для анализа $N_{экстр\ фум}$ – 15–20 мг, в которых содержалось 20–60 мкг N.

Расчет $\delta^{15}N_{микр}$ проводили на основе изотопного масс-баланса с использованием данных о концентрациях и изотопном составе $N_{экстр}$ и $N_{экстр\ фум}$:

$$\delta^{15}N_{микр} = \frac{\delta^{15}N_{экстр\ фум} \times [N_{экстр\ фум}] - \delta^{15}N_{экстр} \times [N_{экстр}]}{[N_{микр}]}$$

После этого рассчитывали ^{15}N -обогащение $N_{микр}$ относительно субстрата ($N_{общ}$ и $N_{экстр}$):

$$\Delta^{15}N_{микр-о} = \delta^{15}N_{микр} - \delta^{15}N_{общ},$$

$$\Delta^{15}N_{микр-э} = \delta^{15}N_{микр} - \delta^{15}N_{экстр}.$$

Величины $\delta^{15}N_{экстр}$ и $\delta^{15}N_{экстр\ фум}$ определяли в Центре исследований и анализа стабильных изотопов Геттингенского университета на элементном анализаторе с масс-спектрометром Delta^{plus}. Результаты по концентрациям разных форм углерода и азота и N-минерализации взяты из опубликованных работ [1, 3, 4, 6] (табл. 1). Для характеристики абсолютной и относительной доступности азота, кроме обычно используемых соотношений $C_{общ}/N_{общ}$ и $C_{экстр}/N_{экстр}$, N-минерализации, дополнительно использовали концентрации $N_{экстр}$, $C_{экстр}$ и рассчитали доли $N_{экстр}$ от $N_{микр}$, $C_{экстр}$ от

$C_{микр}$, а также эффективность использования азота (NUE – Nitrogen Use Efficiency), характеризующую распределение поглощаемого микроорганизмами азота между микробной биомассой и диминиацией в виде неорганических соединений [24]:

$$NUE = N_{микр} / (N_{микр} + N-NH_4^+ + N-NO_3^-).$$

Высокий показатель NUE свидетельствует о закреплении большей части поглощаемого микроорганизмами азота в составе биомассы и выделении в среду малого количества N в составе NH_4^+ . Небольшое значение NUE, напротив, показывает, что значительная часть поглощаемого азота не закрепляется в биомассе микроорганизмов, а выделяется ими в виде $N-NH_4^+$.

Для проверки значимости влияния фактора “биогеоценоз” на изучаемые показатели использовали непараметрический тест Краскела–Уол-

Таблица 1. Содержание фракций С и N и N-минерализация в почвах горно-тундровых и альпийских экосистем, среднее \pm стандартное отклонение (по [1, 3, 4, 6])

Биогео- ценоз	C _{общ} , %	C _{эстр}	C _{микр}	N _{общ} , %	N _{эстр}	N _{микр}	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	N-минера- лизация, мг N/кг в сутки
		мг/кг			мг/кг				
Альпийские экосистемы, горизонт А									
АЛП	11.0 \pm 1.3	91 \pm 20	1074 \pm 185	0.97 \pm 0.12	28.0 \pm 7.3	120 \pm 25	16.3 \pm 4.8	2.2 \pm 0.5	0.13 \pm 0.02
ПЛ	10.3 \pm 0.9	227 \pm 43	1110 \pm 126	0.79 \pm 0.06	53.2 \pm 10.3	94 \pm 11	28.3 \pm 9.5	1.0 \pm 0.3	0.63 \pm 0.16
ГКЛ	10.6 \pm 2.1	189 \pm 39	1016 \pm 269	0.89 \pm 0.17	77.4 \pm 16.5	105 \pm 38	49.7 \pm 9.9	0.9 \pm 0.3	1.07 \pm 0.04
АК	11.8 \pm 1.5	248 \pm 59	1011 \pm 377	0.88 \pm 0.08	49.2 \pm 17.3	86 \pm 30	23.2 \pm 10.1	1.0 \pm 0.4	0.33 \pm 0.05
Горно-тундровые экосистемы, органогенный горизонт (ТJ или O)									
КЛП	23.6 \pm 5.2	166 \pm 41	1015 \pm 202	1.12 \pm 0.20	11.7 \pm 1.3	78 \pm 25	1.8 \pm 1.0	0.12 \pm 0.00	0.35 \pm 0.04
КП	32.2 \pm 2.2	466 \pm 106	3205 \pm 316	1.23 \pm 0.04	28.1 \pm 8.6	285 \pm 50	2.4 \pm 3.3	0.22 \pm 0.00	0.79 \pm 0.12
ЗЛ	40.7 \pm 2.6	1402 \pm 333	3991 \pm 869	1.38 \pm 0.19	160 \pm 26	357 \pm 58	86 \pm 16	0.96 \pm 0.77	15.9 \pm 1.1
ОЛ	36.0 \pm 1.5	1290 \pm 303	1765 \pm 284	1.72 \pm 0.21	197 \pm 57	195 \pm 51	113 \pm 40	4.64 \pm 2.94	14.9 \pm 3.1
Горно-тундровые экосистемы, верхний минеральный (органо-минеральный) горизонт (ВН или АН)									
КЛП	10.8 \pm 4.3	101 \pm 21	247 \pm 113	0.50 \pm 0.16	9.7 \pm 0.9	23 \pm 7	1.6 \pm 1.0	0.11 \pm 0.00	0.31 \pm 0.03
КП	9.3 \pm 2.2	124 \pm 19	119 \pm 20	0.43 \pm 0.08	10.4 \pm 2.7	14 \pm 4	1.9 \pm 0.7	0.11 \pm 0.00	0.50 \pm 0.05
ЗЛ	14.6 \pm 4.6	248 \pm 40	410 \pm 86	0.91 \pm 0.26	32.9 \pm 7.1	35 \pm 6	13.7 \pm 3.8	2.72 \pm 1.01	4.7 \pm 0.7
ОЛ	11.0 \pm 0.7	461 \pm 41	131 \pm 18	0.79 \pm 0.04	39.7 \pm 3.5	15 \pm 3	7.7 \pm 1.0	1.93 \pm 0.43	3.8 \pm 0.5

Примечание. N-минерализация в почвах Хибин определена инкубированием в лаборатории в течение 20 сут при естественной влажности и температуре 22°C, а в почвах Кавказа – в полевых условиях в течение 46 сут июля–августа.

лиса. Для оценки связи между величинами $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ и $\delta^{15}\text{N}_{\text{общ}}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{эстр}}$, а также между $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$, $\Delta^{15}\text{N}_{\text{микр-о}}$ и $\Delta^{15}\text{N}_{\text{микр-э}}$, с одной стороны, и показателями доступности азота ($\text{C}_{\text{общ}}/\text{N}_{\text{общ}}$, $\text{C}_{\text{эстр}}/\text{N}_{\text{эстр}}$, доля $\text{N}_{\text{эстр}}$ от $\text{N}_{\text{микр}}$, N-минерализация, NUE), с другой, использовали коэффициенты корреляции Спирмана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Величина $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ в изученных почвах варьирует от -0.2 до $+8.4\%$ (табл. 2). В гумусовых горизонтах почв альпийских экосистем она составляет $4.5\text{--}7.4\%$. Близкие значения характерны для верхних минеральных горизонтов почв тундровых экосистем ($4.9\text{--}8.4\%$), но в органогенных горизонтах этих почв значения $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ значительно меньше (от -0.2 до 2.5%).

Значения $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ в гумусовых горизонтах хорошо согласуются с полученными ранее. Так, для горно-луговых альпийских почв опубликованы значения в диапазоне $6.3\text{--}7.2\%$ [22]. В почвах хвойных и смешанных лесов в Австрии [26], хвойных посадок в Центральном Китае [32], а также

травяных экосистем прерий в Канзасе [31] величина $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ составила $4.7\text{--}5.9\%$. Несколько большие значения ($7\text{--}11\%$) получены для пахотной лувисоли Франции [20] и для почв высотного градиента в Северной Аризоне [14].

Одновременно опубликованы и гораздо большие значения $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$. В полупустынных почвах Аризоны с разным уровнем поступления навоза крупного рогатого скота величина составила $13\text{--}18\%$ [13, 15], в пахотных почвах Центрального Китая – $12.4\text{--}15.9\%$ [32], в серых лесных почвах, черноземах и каштановых почвах Русской равнины – $10.4\text{--}16.5\%$ [22].

Небольшие значения $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ ($1.8\text{--}2.3\%$), подобные полученным нами для органогенных горизонтов, также фиксировались, например, в почвах под травяными сообществами в Канзасе [30].

Азот микробной биомассы почв альпийских и тундровых экосистем в большинстве случаев характеризуется ^{15}N -обогащением относительно $\text{N}_{\text{общ}}$ и $\text{N}_{\text{эстр}}$ (величина $\Delta^{15}\text{N}_{\text{микр-о}}$ составила $1.5\text{--}3.1\%$, а $\Delta^{15}\text{N}_{\text{микр-э}}$ – $0.6\text{--}4.8\%$). Вместе с тем, в гумусовых горизонтах почв КЛП и КП и в органоген-

Таблица 2. Показатели относительной доступности С и N для микроорганизмов, $\delta^{15}\text{N}$ фракций азота и ^{15}N -обогащение микробной биомассы (%) в почвах горно-тундровых и альпийских экосистем, среднее \pm стандартное отклонение

Биогео-ценоз	$C_{\text{общ}}/N_{\text{общ}}$	$C_{\text{экстр}}/N_{\text{экстр}}$	$C_{\text{микр}}/N_{\text{микр}}$	$C_{\text{экстр}}/\% \text{ от } C_{\text{микр}}$	$N_{\text{экстр}}/\% \text{ от } N_{\text{микр}}$	NUE	$\delta^{15}\text{N}_{\text{общ}}$	$\delta^{15}\text{N}_{\text{экстр}}$	$\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$	$\Delta^{15}\text{N}_{\text{микр-о}}$	$\Delta^{15}\text{N}_{\text{микр-э}}$
Альпийские экосистемы, горизонт А											
АЛП	11.3 \pm 0.8	3.3 \pm 0.6	9.0 \pm 1.0	9 \pm 2	23 \pm 4	0.87 \pm 0.02	3.0 \pm 0.4	3.9 \pm 1.0	4.5 \pm 1.2	1.5 \pm 0.7	0.6 \pm 1.0
ПЛ	13.0 \pm 0.4	4.3 \pm 0.7	11.8 \pm 0.5	21 \pm 3	59 \pm 8	0.76 \pm 0.04	4.4 \pm 0.6	3.1 \pm 0.9	6.8 \pm 0.9	2.4 \pm 0.9	3.7 \pm 0.5
ГКЛ	12.0 \pm 0.5	2.4 \pm 0.3	9.7 \pm 1.6	19 \pm 7	74 \pm 12	0.67 \pm 0.06	4.6 \pm 0.8	2.6 \pm 0.4	7.4 \pm 1.3	2.8 \pm 1.1	4.8 \pm 1.1
АК	13.4 \pm 0.5	5.0 \pm 1.2	11.8 \pm 0.8	24 \pm 8	57 \pm 11	0.78 \pm 0.09	4.2 \pm 0.7	3.0 \pm 2.2	6.6 \pm 1.3	2.4 \pm 1.0	4.3 \pm 1.1
Горно-тундровые экосистемы, органогенный горизонт (ТГ или О)											
КЛП	21.0 \pm 1.1	14.2 \pm 2.8	12.8 \pm 1.2	16 \pm 2	15 \pm 2	0.97 \pm 0.04	2.4 \pm 1.4	2.8 \pm 0.8	2.2 \pm 1.3	-0.2 \pm 0.7	-0.6 \pm 0.6
КП	26.3 \pm 2.0	16.6 \pm 3.2	11.4 \pm 1.5	15 \pm 1	10 \pm 2	0.99 \pm 0.02	-0.3 \pm 0.8	1.3 \pm 0.4	2.5 \pm 1.1	2.8 \pm 0.4	1.2 \pm 0.9
ЗЛ	29.8 \pm 3.8	8.8 \pm 1.6	11.1 \pm 1.4	35 \pm 6	45 \pm 8	0.80 \pm 0.05	-2.1 \pm 0.9	-1.5 \pm 0.9	-0.2 \pm 0.8	1.9 \pm 0.7	1.3 \pm 1.0
ОЛ	21.1 \pm 1.9	6.5 \pm 1.3	9.3 \pm 1.2	73 \pm 5	101 \pm 16	0.62 \pm 0.08	-1.7 \pm 0.7	-1.1 \pm 0.7	1.0 \pm 1.2	2.7 \pm 0.9	2.1 \pm 1.2
Горно-тундровые экосистемы, верхний минеральный (органо-минеральный) горизонт (ВН или АН)											
КЛП	20.8 \pm 3.4	10.4 \pm 1.8	10.8 \pm 0.9	41 \pm 8	42 \pm 8	0.93 \pm 0.03	4.6 \pm 0.8	6.5 \pm 0.4	4.9 \pm 2.0	0.3 \pm 1.3	-1.6 \pm 1.4
КП	21.2 \pm 1.2	11.9 \pm 1.9	9.1 \pm 1.0	104 \pm 25	74 \pm 17	0.87 \pm 0.08	5.4 \pm 0.3	5.9 \pm 0.7	5.2 \pm 1.3	-0.2 \pm 1.1	-0.7 \pm 0.6
ЗЛ	15.9 \pm 0.7	7.5 \pm 0.4	11.7 \pm 1.4	60 \pm 8	94 \pm 22	0.68 \pm 0.05	5.3 \pm 0.5	5.1 \pm 1.1	8.4 \pm 1.7	3.1 \pm 1.0	3.3 \pm 0.5
ОЛ	14.0 \pm 0.2	11.6 \pm 0.6	8.6 \pm 1.1	352 \pm 58	264 \pm 45	0.61 \pm 0.03	5.2 \pm 0.1	6.2 \pm 0.2	8.0 \pm 1.1	2.8 \pm 1.1	1.8 \pm 1.1

ном горизонте почвы КЛП горной тундры Хибин ^{15}N -обогащение микробной биомассы относительно $N_{\text{общ}}$ практически отсутствует ($\Delta^{15}\text{N}_{\text{микр-о}} = -0.2...+0.3\%$), а относительно $N_{\text{экстр}}$ и вообще характерно ^{15}N -обеднение микробной биомассы ($\Delta^{15}\text{N}_{\text{микр-э}} = -0.6...-1.6\%$).

В опубликованных работах $N_{\text{микр}}$ также, как правило, характеризуется ^{15}N -обогащением. Так, в почвах Аризоны, формирующихся в разных биоклиматических условиях, ^{15}N -обогащение составило в среднем 3.2% относительно $N_{\text{общ}}$ и 3.7% относительно $N_{\text{экстр}}$ [13]. Значения $\Delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$, близкие к полученным нами в этой работе, наблюдались в горно-луговых почвах Тебердинского заповедника и ранее (2.3–2.4% относительно $N_{\text{общ}}$ и 1.2–3.7% относительно $N_{\text{экстр}}$) [22].

Несколько большие величины ^{15}N -обогащения микробной биомассы относительно $N_{\text{общ}}$ показаны для почв хвойных и смешанных лесов в Австрии (4–5%) [26] и для почв Центрального Китая (1.8–6.8%) [32]. Опубликованы и гораздо большие показатели ^{15}N -обогащения микробной биомассы, которые были получены для очень контрастных почв. Например, очень большое обогащение (17%) относительно $N_{\text{общ}}$ отмечено в тундровых почвах на севере Норвегии [7], но одновременно этот показатель составил до 10% в серых лесных почвах, черноземах и каштановых почвах Русской равнины. Относительно $N_{\text{экстр}}$ ^{15}N -обогащение микробной биомассы в этих почвах достигало 11.9–14.5% [22].

Вместе с тем микробная биомасса почвы не всегда характеризуется обогащением изотопом ^{15}N относительно других пулов азота. Так, в пахотной лувисоли во Франции $N_{\text{микр}}$ не оказался ^{15}N -обогащенным ни относительно $N_{\text{общ}}$, ни относительно $N_{\text{экстр}}$, и только в результате лабораторной инкубации почвы этот показатель достиг 2 и 3.5% относительно $N_{\text{общ}}$ и $N_{\text{экстр}}$ соответственно [20].

В почвах под травяными сообществами в Канзасе разные исследователи обнаружили либо очень маленькое ^{15}N -обогащение микробной биомассы относительно $N_{\text{общ}}$ (0.1–0.6%) [31], либо установили как ее обеднение (–0.8...–1.4%), так и обогащение (1.3–1.8%) [30]. Относительно $N_{\text{экстр}}$ обогащение в обоих случаях было более выражено: 2.2–3.0% [31] и 0–3.5% [30].

Обогащение микроорганизмов изотопом ^{15}N относительно субстрата было показано и при культивировании гриба (*Saccharomyces cerevisiae*), бактерии (*Escherichia coli*) и архей (*Sulfolobus tokodaii* и *Halobacterium salinarum*) на средах с казаминовыми кислотами в качестве источника азота. ^{15}N -обогащение культур составило 3.6 ± 0.2 , 0.6 ± 0.2

и $3.5 \pm 0.7\%$ для гриба, бактерии и архей соответственно. При этом индивидуальные аминокислоты микроорганизмов демонстрировали широкий диапазон ^{15}N -обогащения (от –3.0 до 9.0%) [33].

Большую величину $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ и ^{15}N -обогащение микробной биомассы почв связывают с большей дискриминацией изотопа ^{15}N при диссимиляции азота, чем при его ассимиляции, и, следовательно, эти показатели должны быть связаны с вовлеченностью азота в процессы обмена веществ микроорганизмами [10, 13–15]. Вместе с тем на формирование величины $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ оказывает влияние изотопный состав используемых микроорганизмами азотных субстратов, который может интегрально характеризоваться величинами $\delta^{15}\text{N}_{\text{общ}}$ и $\delta^{15}\text{N}_{\text{экстр}}$, а более точно – величинами $\delta^{15}\text{N}$ индивидуальных соединений, преимущественно поглощаемых микроорганизмами.

В частности, наличие положительной корреляции между $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ и $\delta^{15}\text{N}_{\text{общ}}$ позволило авторам указать на прямое влияние источника азотного питания микроорганизмов на величину $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ в почвах Центрального Китая [32]. Вместе с тем высказывалось мнение, что фракционирование изотопов в процессе поглощения и метаболизма азота микроорганизмами может существенно влиять на величину $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$, и поэтому этот показатель вряд ли может надежно идентифицировать используемый микроорганизмами азотный субстрат в природных условиях [16].

В нашем случае показана прямая корреляция между $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ и $\delta^{15}\text{N}_{\text{общ}}$ как для всей совокупности исследованных образцов альпийских и тундровых почв, так и для отдельных групп почвенных горизонтов (рис. 1). Таким образом, небольшие значения $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ в органогенных горизонтах могут быть связаны с более легким изотопным составом азота субстрата, используемого микроорганизмами. Вместе с тем величина $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ в органогенных горизонтах тундровых почв КЛП и КП, характеризующихся низкой доступностью азота, оказалась больше, чем в соответствующих горизонтах почв ЗЛ и ОЛ, активность N-минерализации в которых гораздо выше. Такой неожиданный результат может быть предположительно объяснен высокой долей мицелия грибов, образующих эрикоидную микоризу, в составе микробной биомассы органогенных горизонтов почв КЛП и КП. Известно, что в условиях низкой доступности азота микоризные грибы активно фракционируют изотопы азота, аккумулируя ^{15}N в своем составе [16].

Нехарактерная закономерность формирования величины $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ в органогенных горизонтах тундровых почв обуславливает снижение уровня ее взаимосвязи для всей совокупности изученных образ-

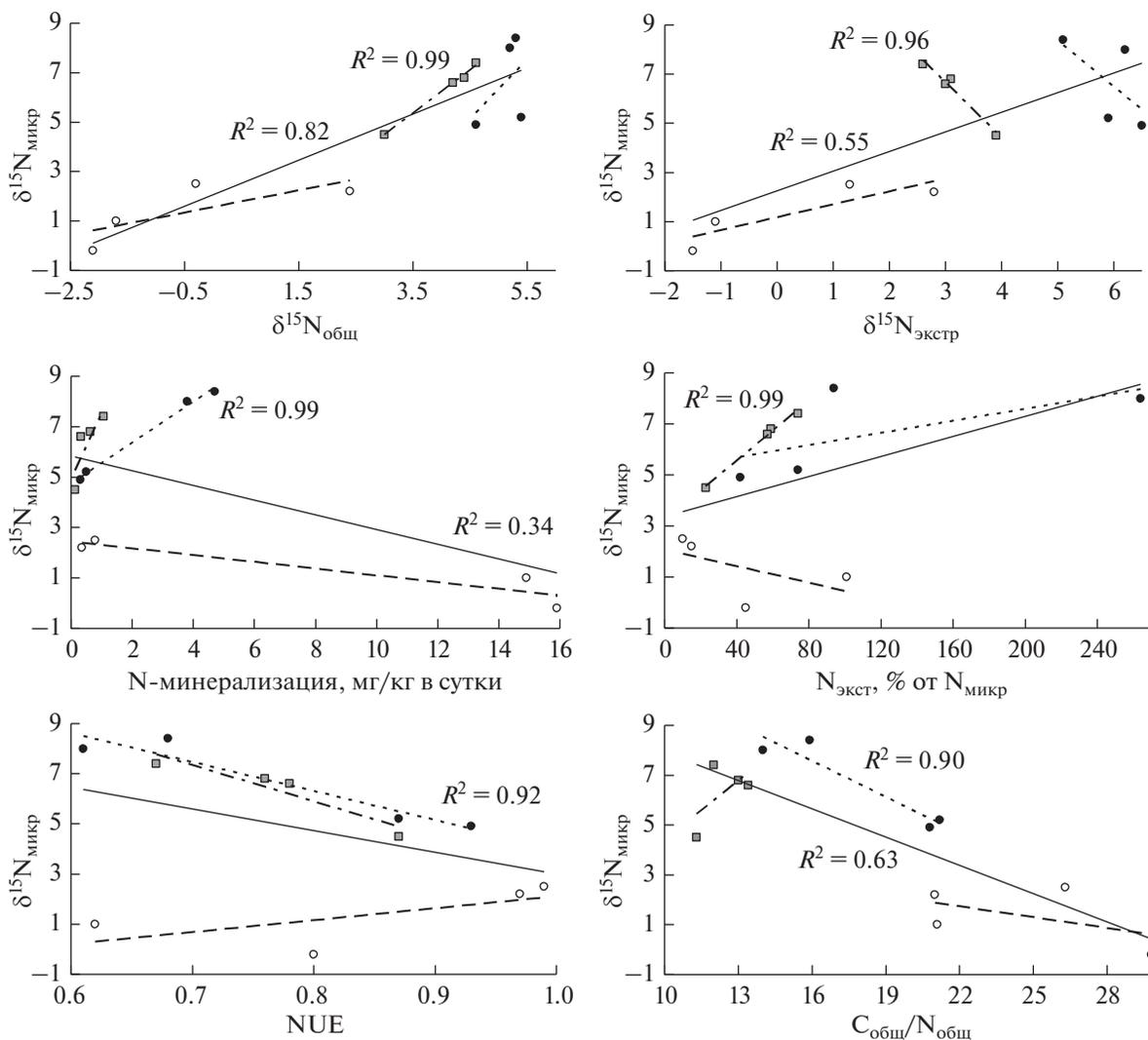


Рис. 1. Соотношение между изотопным составом азота микробной биомассы и показателями изотопного состава других пулов азота почвы и доступности азота. Здесь и на рис. 2 и 3: сплошная линия тренда – для всей совокупности образцов; серые квадраты и штрихпунктирная линия тренда – для горизонта А альпийских почв; белый кружок и штриховая линия тренда – для органогенных горизонтов горно-тундровых почв; черный кружок и пунктирная линия тренда – для верхних минеральных горизонтов горно-тундровых почв. Показаны только статистически значимые коэффициенты аппроксимации ($p < 0.05$).

цов почв с такими показателями доступности азота, как доля $N_{\text{экстр}}$ от $N_{\text{микр}}$ и NUE, а взаимосвязь с N-минерализацией не прямая, а обратная. При этом в минеральных горизонтах почв как альпийских, так и тундровых экосистем эти взаимосвязи гораздо более тесные (рис. 1). Это соответствует меньшим значениям $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ в почвах АЛП, КЛП и КП, характеризующихся низкими показателями доступности азота. Величина $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ отрицательно связана с соотношением $C_{\text{общ}}/N_{\text{общ}}$, что соответствует снижению накопления изотопа ^{15}N в микроорганизмах на бедных азотом субстратах.

Положительная связь между $\delta^{15}\text{N}_{\text{микр}}$ и $\delta^{15}\text{N}_{\text{экстр}}$ заметно слабее, а в пределах групп верхних мине-

ральных горизонтов она и вовсе отрицательная. Этот результат подтверждает мнение о том, что интегральная характеристика азотного цикла, как правило, хорошо отражается в изотопных данных через величину $\delta^{15}\text{N}_{\text{общ}}$, тогда как характеристика отдельных процессов по изотопным показателям более лабильных пулов почвенного азота в природных условиях является не таким простым вопросом [11, 27]. Например, разница в величине $\delta^{15}\text{N}$ разных фракций лабильного азота в изученных почвах может превышать 10–20% [2, 5], при этом неизвестно, какие из них преимущественно поглощаются микроорганизмами в конкретных почвенных условиях.

Связь между $\delta^{15}\text{N}_{\text{микро}}$, изотопным составом азота субстрата и активностью диссимилиации азота может быть не всегда очевидной и в связи с тем, что эффект от физиологического фракционирования изотопов и от изотопного состава субстрата может быть как однонаправленным, так и частично компенсирующим. Так, при низкой доступности азота характерно небольшое фракционирование изотопов в процессах ассимиляции-диссимилиации, и одновременно небольшое фракционирование при поглощении ограниченного ресурса. В результате величина $\delta^{15}\text{N}_{\text{микро}}$ оказывается приближенной к $\delta^{15}\text{N}$ основных источников азота. В случае же высокой доступности азота, с одной стороны, происходит сильное фракционирование изотопов в процессах ассимиляции-диссимилиации, приводящее к росту величины $\delta^{15}\text{N}_{\text{микро}}$, но с другой, повышается и фракционирование при поглощении азота, когда преимущественно поглощается изотоп ^{14}N , компенсируя увеличение $\delta^{15}\text{N}_{\text{микро}}$. Такой эффект, возможно, проявляется в органических горизонтах почв горно-тундровых лугов (ЗЛ и ОЛ), для которых характерны высокие показатели N-минерализации и содержания неорганических соединений азота, но величина $\delta^{15}\text{N}_{\text{микро}}$ при этом меньше, чем в органических горизонтах почв КЛП и КП (табл. 2).

^{15}N -обогащение микробной биомассы в почвах альпийских и тундровых экосистем относительно $\text{N}_{\text{общ}}$ и $\text{N}_{\text{экстр}}$ демонстрирует, как хорошее, так и гораздо меньшее соответствие известным закономерностям, к которым относятся, прежде всего, обратная связь с соотношениями $\text{C}_{\text{общ}}/\text{N}_{\text{общ}}$ и $\text{C}_{\text{экстр}}/\text{N}_{\text{экстр}}$ [10, 14, 30, 32] и прямая – с активностью N-минерализации [14]. Первая взаимосвязь в исследованных нами почвах оказалась неубедительной, продемонстрировав для всей совокупности изученных образцов лишь слабую тенденцию (статистически значимая связь только между $\Delta^{15}\text{N}_{\text{микро-э}}$ и $\text{C}_{\text{экстр}}/\text{N}_{\text{экстр}}$) (рис. 2 и 3). Наиболее выраженной она оказалась для минеральных горизонтов почв горно-тундровых экосистем. Таким образом, в отличие от хорошо выраженной отрицательной связи между соотношением $\text{C}_{\text{общ}}/\text{N}_{\text{общ}}$ и $\delta^{15}\text{N}_{\text{микро}}$, подобная взаимосвязь с $\Delta^{15}\text{N}_{\text{микро-о}}$ и $\Delta^{15}\text{N}_{\text{микро-э}}$ не прослеживается ввиду относительной обогащенности азотом органического вещества в почве АЛП, характеризующейся низкой доступностью азота, и отсутствия взаимосвязи в органических горизонтах тундровых почв.

Прямая взаимосвязь $\Delta^{15}\text{N}_{\text{микро-о}}$ и $\Delta^{15}\text{N}_{\text{микро-э}}$ с N-минерализацией выражена лучше, особенно в минеральных горизонтах. Прямая связь наблюдается также между ^{15}N -обогащением микробной биомассы и абсолютной и относительной концентрациями $\text{N}_{\text{экстр}}$, а обратная связывает ^{15}N -обога-

щение с NUE. Таким образом, все показатели, отражающие активность диссимилиации азота микроорганизмами, взаимосвязаны с ^{15}N -обогащением микробной биомассы. Полученный результат подтверждает действенность ранее предложенного механизма контроля изотопного состава микробной биомассы в почве, связанного с варьированием относительной доступности углерода и азота для микробного питания, определяющей уровень диссимилиации азота микроорганизмами [10, 14]. Этой гипотезе соответствуют и результаты полевого эксперимента с удобрением травяных экосистем в Канзасе, где ^{15}N -обогащение микробной биомассы почв при внесении азотных удобрений значимо превышало этот показатель в почвах без удобрений, а также было связано положительно с количеством неорганического азота и отрицательно – с соотношением C/N [30].

Диссимилиационная гипотеза ^{15}N -обогащения микробной биомассы была недавно подтверждена и при культивировании *Aspergillus oryzae* на пяти средах с разным соотношением C/N (от 5 до 100) с использованием глицина в качестве единственного источника азота. Интенсивное выделение NH_4^+ , обедненного изотопом ^{15}N , при выращивании *A. oryzae* на средах с соотношением C/N < 30 сопровождалось увеличением $\delta^{15}\text{N}_{\text{микро}}$. На средах с C/N > 30 азот закреплялся в биомассе *A. oryzae*, а величина $\delta^{15}\text{N}_{\text{микро}}$ при этом не менялась более чем на 1%. Между ^{15}N -обогащением $\text{N}_{\text{микро}}$ относительно глицина и NUE, как и соотношением C/N в субстрате, наблюдалась отрицательная корреляция [28].

В отличие от показателей доступности азота, которые являются хорошими предикторами $\delta^{15}\text{N}_{\text{микро}}$ и ^{15}N -обогащения микробной биомассы, и от соотношений C/N в почве и экстрагируемых компонентах, которые косвенно характеризуют относительную доступность углерода и азота и в меньшей степени определяют значения ^{15}N -обогащения, показатели доступности углерода ($\text{C}_{\text{экстр}}$ и доля $\text{C}_{\text{экстр}}$ от $\text{C}_{\text{микро}}$) не демонстрируют ожидаемой связи с показателями изотопного состава микробной биомассы (рис. 2 и 3). Высокая доступность углерода должна способствовать большей ассимиляции и меньшей диссимилиации азота и приводить к небольшим значениям $\delta^{15}\text{N}_{\text{микро}}$ и ^{15}N -обогащения. Однако в исследованных почвах концентрации экстрагируемых углерода и азота положительно взаимосвязаны ($R^2 = 0.84$, $p < 0.001$). В результате показатели доступности углерода оказываются положительно связанными с показателями изотопного состава микробной биомассы. Положительная связь между ^{15}N -обогащением микробной биомассы и концентрацией $\text{C}_{\text{экстр}}$ характерна также для почв травяных экосистем в Канзасе [30].

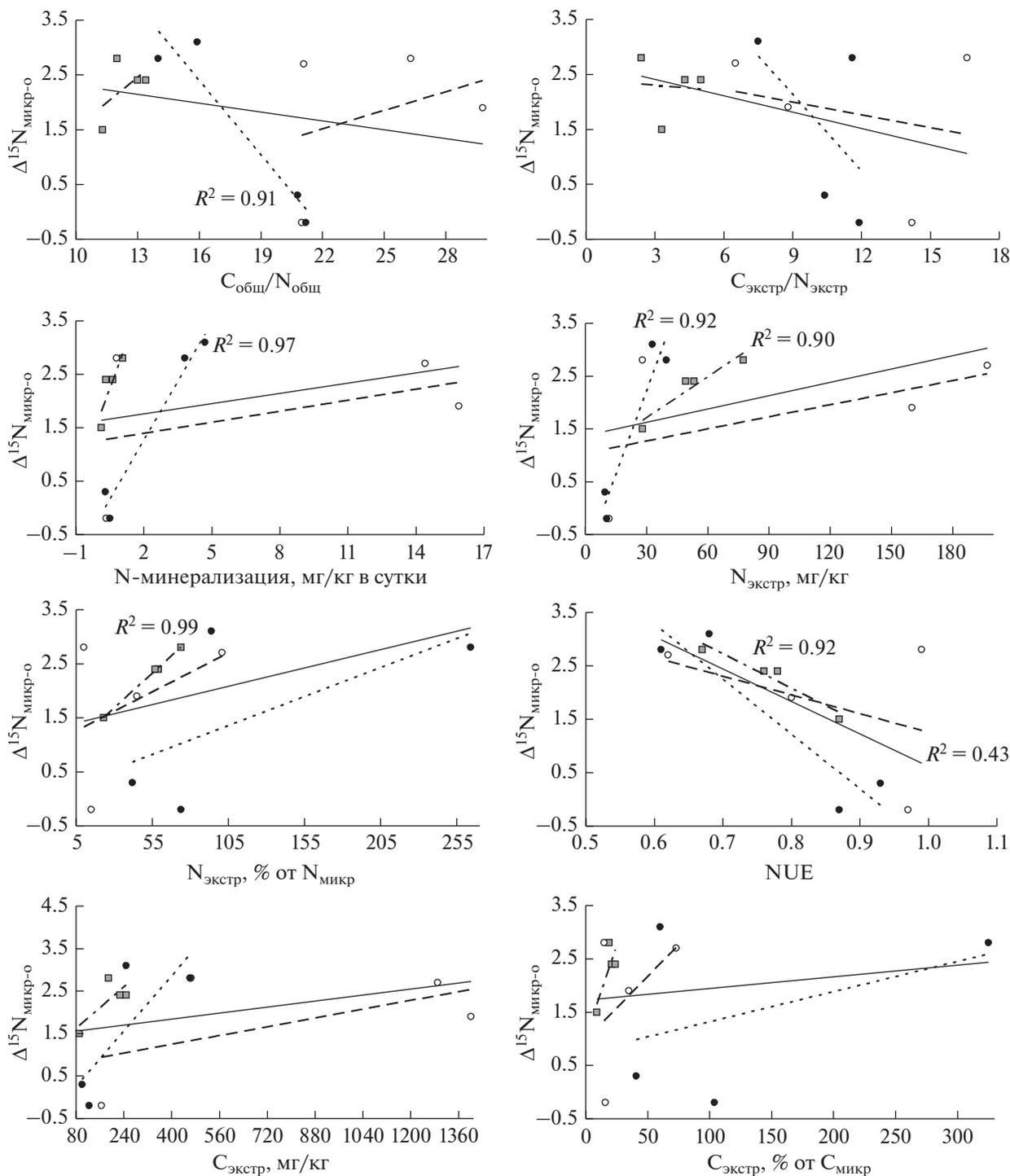


Рис. 2. Соотношение между ^{15}N -обогащением микробной биомассы относительно общего азота почвы и показателями доступности азота и углерода.

Нам известна только одна работа [15], в которой показана отрицательная связь между ^{15}N -обогащением микробной биомассы относительно экстрагируемого азота и концентрацией экстрагируемого углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микробная биомасса почв альпийских и горно-тундровых экосистем в большинстве случаев обогащена изотопом ^{15}N относительно общего и экстрагируемого азота. Степень обогащения свя-

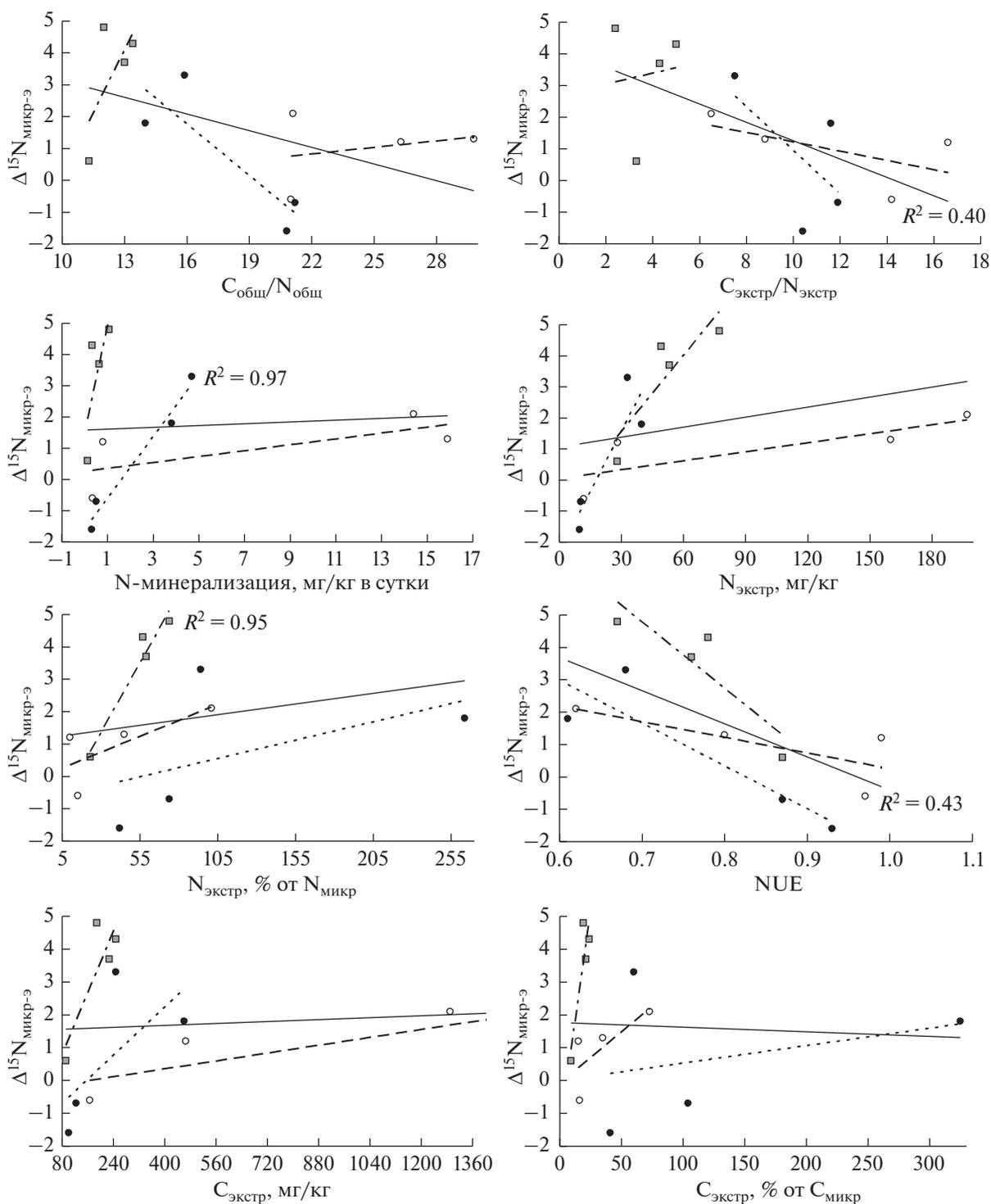


Рис. 3. Соотношение между ^{15}N -обогащением микробной биомассы относительно экстрагируемого азота почвы и показателями доступности азота и углерода.

зана с активностью диссимиляции азота микроорганизмами, зависящей от доступности ресурса. Показателями такой доступности являются абсолютная и относительная концентрации экстрагируемого азота, активность N-минерализации и эф-

фективность использования азота микроорганизмами. В то же время соотношения C/N в почве и экстрагируемых соединениях не всегда являются надежными показателями, определяющими ^{15}N -обогащение микробной биомассы почв, а

абсолютная и относительная концентрации экстрагируемого углерода не являются показателями высокой доступности углерода и низкой – азота.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят профессора Michaela Dippold за предоставленную возможность воспользоваться элементным анализатором с масс-спектрометром Delta^{plus} в Центре исследований и анализа стабильных изотопов Геттингенского университета.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-14-10208).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бузин И.С., Макаров М.И., Малышева Т.И., Кадулин М.С., Королева Н.Е., Маслов М.Н. Трансформация соединений азота в почвах горно-тундровых экосистем Хибин // Почвоведение. 2019. № 5. С. 570–577.
2. Макаров М.И., Бузин И.С., Тиунов А.В., Малышева Т.И., Кадулин М.С., Королева Н.Е. Изотопный состав азота в почвах и растениях горно-тундровых экосистем Хибин // Почвоведение. 2019. № 10. С. 1185–1197.
3. Макаров М.И., Лавренов Н.Г., Онинченко В.Г., Тиунов А.В., Малышева Т.И., Сабирова Р.В. Азотное питание растений альпийской лишайниковой пустоши в условиях обогащения почвы элементами минерального питания // Экология. 2020. № 2. С. 83–89.
4. Макаров М.И., Леошкина Н.А., Ермак А.А., Малышева Т.И. Сезонная динамика минеральных форм азота в горно-луговых альпийских почвах // Почвоведение. 2010. № 8. С. 969–978.
5. Макаров М.И., Малышева Т.И., Меньяло О.В. Изотопный состав азота и трансформация азотсодержащих соединений в горно-луговых альпийских почвах // Почвоведение. 2019. № 9. С. 1039–1048.
6. Макаров М.И., Онинченко В.Г., Тиунов А.В., Малышева Т.И., Кадулин М.С. Почвы и азотное питание растений альпийских экосистем Северо-Западного Кавказа при многолетнем повышении доступности биофильных элементов // Почвоведение. 2020. № 8. С. 1016–1024.
7. Barthelemy H., Stark S., Kytöviita M.M., Olofsson J. Grazing decreases N partitioning among coexisting plant species // Funct. Ecol. 2017. V. 31. P. 2051–2060.
8. Brooks P.C., Landman A., Pruden G., Jenkinson D.S. Chloroform fumigation and release of soil nitrogen: a rapid direct extraction method to measure microbial biomass nitrogen // Soil Biol. Biochem. 1985. V. 17. P. 837–842.
9. Choi W.J., Ro H.M., Lee S.M. Natural ¹⁵N abundances of inorganic nitrogen in soil treated with fertilizer and compost under changing moisture regimes // Soil Biol. Biochem. 2003. V. 35. P. 1289–1298.
10. Coyle J.S., Dijkstra P., Doucet R.R., Schwartz E., Hart S.C., Hungate B.A. Relationships between C and N availability, substrate age, and natural abundance ¹³C and ¹⁵N signatures of soil microbial biomass in a semiarid climate // Soil Biol. Biochem. 2009. V. 41. P. 1605–1611.
11. Dawson T.E., Mambelli S., Plamboeck A.H., Templer P.H., Tu K.P. Stable isotopes in plant ecology // Annual Rev. Ecol. System. 2002. V. 33. P. 507–559.
12. De Niro M.J., Epstein S. Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals // Geochim. Cosmochim. Acta. 1981. V. 45. P. 341–351.
13. Dijkstra P., Ishizu A., Doucet R., Hart S.C., Schwartz E., Menyailo O.V., Hungate B.A. ¹³C and ¹⁵N natural abundances of the soil microbial biomass // Soil Biol. Biochem. 2006. V. 38. P. 3257–3266.
14. Dijkstra P., LaViolette C.M., Coyle J.S., Doucet R.R., Schwartz E., Hart S.C., Hungate B.A. ¹⁵N enrichment as an integrator of the effects of C and N on microbial metabolism and ecosystem function // Ecology Lett. 2008. V. 11. P. 389–397.
15. Dijkstra P., Menyailo O.V., Doucet R.R., Hart S.C., Schwartz E., Hungate B.A. C and N availability affects the ¹⁵N natural abundance of the soil microbial biomass across a cattle manure gradient // European J. Soil Sci. 2006. V. 57. P. 468–475.
16. Emmerton K.S., Callaghan T.V., Jones H.E., Leake J.R., Michelsen A., Read D.J. Assimilation and isotopic fractionation of nitrogen by mycorrhizal fungi // New Phytol. 2001. V. 151. P. 503–511.
17. Farrell R.E., Sandercock P.J., Van Kessel C. Landscape-scale variations in leached nitrate: Relationship to denitrification and natural nitrogen-15 abundance // Soil Sci. Soc. Am. J. 1996. V. 60. P. 1410–1415.
18. Gebauer G., Taylor A.F.S. ¹⁵N natural abundance in fruit bodies of different functional groups of fungi in relation to substrate utilization // New Phytol. 1999. V. 142. P. 93–101.
19. Kohzu A., Yoshioka T., Ando T., Takahashi M., Koba K., Wada E. Natural ¹³C and ¹⁵N abundance of field-collected fungi and their ecological implications // New Phytol. 1999. V. 144. P. 323–334.
20. Lerch T.Z., Nunan N., Dignac M.-F., Chenu C., Mariotti A. Variations in microbial isotopic fractionation during soil organic matter decomposition // Biogeochemistry. 2011. V. 106. P. 5–21.
21. Macko S.A., Fogel M.L., Hare P.E., Hoering T.C. Isotopic fractionation of nitrogen and carbon in the synthesis of amino acids by microorganisms // Chem. Geol. 1987. V. 65. P. 79–92.
22. Makarov M.I., Malysheva T.I., Menyailo O.V., Soudzilovskaia N.A., van Logtestijn R.S.P., Cornelissen J.H.C. Effect of K₂SO₄ concentration on extractability and isotope signature ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) of soil C and N fractions // Eur. J. Soil Sci. 2015. V. 66. P. 417–426.
23. Minagawa M., Wada E. Stepwise enrichment of N-15 along food-chains – further evidence and the relation between delta-N-15 and animal age // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 1135–1140.

24. Mooshammer M., Wanek W., Hämmerle I., Fuchslueger L., Hofhansl F., Knoltsch A., Schneckler J., Takriti M., Watzka M., Wild B., Keiblinger K.M., Zechmeister-Boltenstern S., Richter A. Adjustment of microbial nitrogen use efficiency to carbon:nitrogen imbalances regulates soil nitrogen cycling // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 3694.
25. Post D.M. Using stable isotopes to estimate trophic position: models, methods and assumptions // *Ecology*. 2002. V. 83. P. 703–718.
26. Pörtl K., Zechmeister-Boltenstern S., Wanek W., Ambus P., Berger T.W. Natural ^{15}N abundance of soil N pools and N_2O reflect the nitrogen dynamics of forest soils // *Plant Soil*. 2007. V. 295. P. 79–94.
27. Robinson D. $\delta^{15}\text{N}$ as an integrator of the nitrogen cycle // *Trends Ecol. Evol.* 2001. V. 16. P. 153–162.
28. Shinoda K., Yano M., Yoh M., Yoshida M., Makabe A. Control of the nitrogen isotope composition of the fungal biomass: evidence of microbial nitrogen use efficiency // *Microbes Environ.* 2019. V. 34. P. 5–12.
29. Taylor A.F.S., Högbom L., Högborg M., Lyon A.J.E., Näsholm T., Högborg P. Natural ^{15}N abundance in fruit bodies of ectomycorrhizal fungi from boreal forests // *New Phytol.* 1997. V. 136. P. 713–720.
30. Tiemann L.K., Billings S. Indirect effects of nitrogen amendments on organic substrate quality increase enzymatic activity driving decomposition in a mesic grassland // *Ecosystems*. 2011. V. 14. P. 234–247.
31. Williams M.A., Rice C.W., Owensby C.E. Natural ^{15}N abundances in a tallgrass prairie ecosystem exposed to 8-y of elevated atmospheric CO_2 // *Soil Biol. Biochem.* 2006. V. 38. P. 409–412.
32. Wu J., Zhang Q., Yang F., Yao Lei, Zhang Q., Cheng X. Afforestation impacts microbial biomass and its natural ^{13}C and ^{15}N abundance in soil aggregates in central China // *Sci. Total Environ.* 2016. V. 568. P. 52–56.
33. Yamaguchi Y.T., Chikaraishi Y., Takano Y., Ogawa N.O., Imachi H., Yokoyama Y., Ohkouchi N. Fractionation of nitrogen isotopes during amino acid metabolism in heterotrophic and chemolithoautotrophic microbes across Eukarya, Bacteria, and Archaea: Effects of nitrogen sources and metabolic pathways // *Org. Geochem.* 2017. V. 111. P. 101–112.

^{15}N Natural Abundance of Soil Microbial Biomass in Alpine and Tundra Ecosystems

M. I. Makarov^{1,*}, M. S. Kadulin¹, and T. I. Malysheva¹

¹Faculty of Soil Science, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: mmakarov@soil.msu.ru

Isotopic composition of nitrogen in soil microbial biomass ($\delta^{15}\text{N}_{\text{micr}}$) is connected with transformation of nitrogen compounds and with balance of carbon and nitrogen availability for microorganisms. The dependence of $\delta^{15}\text{N}_{\text{micr}}$ on nitrogen isotopic composition in the substrate ($\delta^{15}\text{N}$ of total and extractable nitrogen), as well as the dependence of $\delta^{15}\text{N}_{\text{micr}}$ and ^{15}N -enrichment of microbial biomass ($\Delta^{15}\text{N}_{\text{micr}} = \delta^{15}\text{N}_{\text{micr}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{substr}}$) on nitrogen availability indicators (C/N ratio in soil, N-mineralization activity, concentration of extractable nitrogen, and nitrogen use efficiency) in soils of four alpine ecosystems of the North Caucasus and four tundra ecosystems of the Khibiny Mountains has been studied. It has been shown that $\delta^{15}\text{N}_{\text{micr}}$ varies from -0.2 to $+8.4\text{‰}$ and can be characterized by both ^{15}N -enrichment and depletion (negative $\Delta^{15}\text{N}_{\text{micr}}$ values) relative to the total and extractable soil nitrogen. As a rule, $\Delta^{15}\text{N}_{\text{micr}}$ is $1.5\text{--}3.1\text{‰}$ relative to $\delta^{15}\text{N}_{\text{tot}}$ and $0.6\text{--}4.8\text{‰}$ relative to $\delta^{15}\text{N}_{\text{extr}}$. However, in the most N-deficient conditions in soils of mountain tundra lichen and shrub heaths, N_{micr} does not accumulate an increased amount of ^{15}N . The $\delta^{15}\text{N}_{\text{micr}}$ and $\Delta^{15}\text{N}_{\text{micr}}$ do not show a close correlation with the C/N ratio. Much better ^{15}N accumulation in microbial biomass is associated with N-mineralization (positive) and nitrogen use efficiency (negative). This indicates the role of microbial nitrogen dissimilation in controlling the nitrogen isotopic composition of soil microbial biomass.

Keywords: ^{15}N -enrichment, microbial biomass, nitrogen assimilation-dissimilation, isotope fractionation, N-mineralization, nitrogen use efficiency

ДЕГРАДАЦИЯ,
ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.425

АГРОГЕННЫЕ И ПОСТАГРОГЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ
ЗАПАСОВ УГЛЕРОДА И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОДБЕЛОВ ТЕМНОГУМУСОВЫХ

© 2021 г. М. Л. Бурдуковский^а, *, В. И. Голов^а, П. А. Перепелкина^а,
И. В. Киселева^а, Я. О. Тимофеева^а

^аФНЦ биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН,
пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: mburdukovskii@gmail.com

Поступила в редакцию 10.06.2020 г.

После доработки 09.11.2020 г.

Принята к публикации 20.11.2020 г.

Представлены результаты изучения изменений физических свойств и запасов углерода в темногумусовых подбелах (Luvisc Albic Mollic Planosols (Epiloamic, Endoclayic, Aric)) в ходе длительного сельскохозяйственного использования и постагрогенного развития. Работа проведена на стационарном полевом опыте ФНЦ Агробиотехнологий Дальнего Востока им. А.К. Чайки (Приморский край) в вариантах: контроль, минеральные удобрения, минеральные удобрения с одновременным использованием навоза и извести, а также на залежных участках 15-, 20-, и 35-летнего возраста. Установлено, что длительное использование минеральных удобрений способствует увеличению плотности пахотного горизонта почвы. Совместное использование органо-минеральных удобрений и извести благоприятно отразилось на плотности почвы и ее структурных характеристиках. При изъятии почвы из сельскохозяйственного использования происходит восстановление ее естественной структуры. В бывшем пахотном слое залежных участков увеличивается количество агрономически ценных агрегатов, уменьшается их средневзвешенный диаметр. В первые годы после вывода полей из сельскохозяйственного оборота в верхнем слое почвы уменьшается содержание и запасы углерода. С увеличением возраста залежи происходит устойчивое накопление почвенного углерода в толще 0–50 см.

Ключевые слова: полевой опыт, удобрения, постагрогенные почвы, структура почвы, темногумусовые подбелы (Luvisols)

DOI: 10.31857/S0032180X21060046

ВВЕДЕНИЕ

Развитие сельскохозяйственной отрасли невозможно без оценки качества земель, как активно используемых для получения продукции (пашни), так и потенциально пригодных для включения их в пахотный фонд (целина, залежи). В последние годы, из-за санкционной политики западных стран с ограничением импорта европейской продукции и эффективной системной господдержке, в России наблюдается “подъем” в аграрной сфере. При этом ведущей отраслью в структуре сельскохозяйственного производства является растениеводство, на долю которого приходится 51.5% от общего объема продукции [27].

В нашей стране, в частности на Дальнем Востоке, сельскохозяйственное производство ориентировано не только на обеспечение населения продуктами питания, но и на осуществление экспортных поставок продукции растениеводства.

Например, чтобы удовлетворить заказы китайских и японских агрофирм в поставках зерна сои, в Амурской области посевы культуры увеличили с 171 тыс. га в 1996–2000 гг. до 766 тыс. га в 2014 г. В Хабаровском крае за это же время посевы сои увеличились в 2 раза, в Приморском крае – в 3 раза [29]. Начиная с 2013 г., в Приморском крае реализуется государственная программа развития сельского хозяйства, одним из пунктов которой является “Ввод в оборот неиспользованной пашни и залежных земель сельскохозяйственного назначения” [7].

В условиях современного землепользования необходим контроль за изменением агрохимических и агрофизических показателей, определяющих ценность почвы. Характеристики структуры, плотности сложения, гранулометрического состава – являются важнейшими показателями для роста и развития растений [16, 32, 35, 40, 41, 47].

Таблица 1. Характеристика объектов исследований

Возраст, лет	Географические координаты, град		Тип доминирующей синузиды
	широта N	долгота E	
Пашня	43.859189	131.945269	Посевы сои
Залежь, 15	43.837730	132.093442	Злаково-попынная
Залежь, 20	43.751206	132.020417	Злаково-попынно-разнотравная
Залежь, 35*	43.842654	131.917306	Осоково-злаковая

* Сукцессионная направленность на 35-летней залежи протекает в условиях частого переувлажнения. В почвенном профиле присутствуют признаки оглеения.

Часто физические свойства почв выступают лимитирующим фактором продуктивности выращиваемых культур, определяя степень аэрации, доступность влаги, развитие и распространение корневых систем. В практике сельского хозяйства важность физических свойств почвы несколько недооценивают [35, 37], акцентируя внимание на химических свойствах почв, определяющих их плодородие, особенно на запасах гумуса и доступности элементов питания растений.

При оценке степени влияния удобрений на агрофизические свойства почв мнения ученых до настоящего времени остаются разноречивыми. Имеются данные, свидетельствующие о том, что удобрения не оказывают существенного влияния на физические свойства почвы [13, 37]. Некоторые исследователи отмечают, что при внесении минеральных и органических удобрений в течение длительного времени может происходить утяжеление гранулометрического состава, увеличение плотности пахотных почв и в целом ухудшение структурного состояния [15, 37]

Сведения об изменении агрофизических показателей в связи с постагрогенной эволюцией почв еще более разноречивы. Между тем в России на сегодняшний момент большое количество пахотных почв находится в залежном состоянии. Массовое выведение пашни из оборота началось во время кризиса 90-х годов прошлого столетия. За период 1990–2007 гг. площадь пахотных угодий сократилась на 45 млн га или 34% от общей площади пашни в 1990 г. [2, 3, 18, 45]. В настоящее время на этих территориях идут восстановительные сукцессии, сопровождающиеся не только сменой растительности, но и трансформацией физических, химических и биологических свойств почв. В частности, смена растительного покрова влечет за собой изменения в содержании и запасах почвенного органического вещества [3, 10, 17, 26, 30, 39, 42, 48].

Цель работы – определить изменение агрофизических показателей в различных системах земледелия и оценить характер изменения запасов углерода в ходе постагрогенного зарастания.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследование проводили в Уссурийском городском округе Приморского края в июле–августе 2017–2018 гг. Почвы классифицируются как темногумусовые подбелы. Согласно международной классификации [50], Luvisc Albic Mollic Planosols (Epiloamic, Endoclayic, Aric). Объектами служили пахотные почвы стационарного полевого опыта заложенного на территории ФНЦ Агробиотехнологий Дальнего Востока им. А.К. Чайки (пос. Тимирязевский), а также почвы залежей 15-, 20-, и 35-летнего возраста, расположенные поблизости (табл. 1). Данные залежи представляют бывшие поля, которые в 1970–1980 гг. использовали под полевые и овощные севообороты.

Темногумусовые подбелы залегают на озерно-аллювиальных отложениях тяжелого гранулометрического состава и формируются под остепненными разнотравно-злаковыми группировками растительности в комплексе с кустарниковыми зарослями. Для них характерна высокая степень гумусированности, низкая водопроницаемость, способность к набуханию. Почвы подвержены быстрому переувлажнению корнеобитаемого слоя и в то же время быстрому его иссушению в период отсутствия осадков. Распространены в основном в пределах Западно-Приморской равнины, а также на территории Среднеамурской равнины в нижнем течении р. Уссури. В Приморском крае эти почвы приурочены ко второй и третьей надпойменным террасам оз. Ханка на высоте 80–150 м над ур. м. Почвы характеризуются двучленностью профиля: верхние горизонты средне- и тяжелосуглинистые, иллювиальный горизонт и материнская порода – глинистые. Плотность пахотного горизонта 1.2 г/см³, подпахотного – 1.5 г/см³, что является причиной их низкой водопроницаемости [4, 6, 9]. Темногумусовые подбелы имеют высокий балл бонитета и относятся к одним из лучших по показателю плодородия почвам региона, составляя основной фонд агрономически ценной пашни (34.5%) [14].

Растительные сообщества 15-летних залежей представляют собой злаково-полынные сообщества с низким видовым разнообразием. В травостое доминируют *Calamagrostis langsdorffii*, *Phleum pratense*, *Elytrigia repens*, *Artemisia rubripes*. Высота травяного яруса не превышает 1.2 м. С увеличением возраста залежей отмечено возрастание видового разнообразия, структура сообщества становится более мозаичной, увеличивается число видов разнотравья. Растительное сообщество 20-летней залежи представлено злаково-разнотравным лугом. Высота травяного яруса 50–70 см. Доминируют *Calamagrostis langsdorffii*, *Phleum pratense*, *Artemisia rubripes*, *Galium verum*, *Vicia amurensis*. Незначительную долю в видовом составе занимают лесные виды: *Convallaria keiskei*, *Polygonatum odoratum*. Подрост деревьев встречается единично и представлен особями *Salix* sp. высотой до 1 м. Основу растительного сообщества 35-летних залежей составляют *Carex vesicata* и *Luzula pallescens*. Подрост деревьев встречается единично, в основном это небольшие особи *Salix pierotii* и *Populus maximowiczii*. Высота травяного яруса не превышает 1–1.3 м.

Стационарный опыт с длительным применением минеральных и органических удобрений заложен А.Т. Грицуном в 1941 г., к моменту наших исследований удобрения применялись в течение 76 лет. Смешанный образец почвы (трехкратная повторность) отбирали с глубины пахотного горизонта (0–15 см) со следующих вариантов: 1) контроль – без внесения удобрений; 2) минеральные удобрения ($N_{70}P_{120}K_{90}$, доза в кг/га д.в.); 3) минеральные удобрения ($N_{70}P_{120}K_{90}$) + навоз (N_{40} , доза в т/га) + известь ($I_{4,5}$, доза в т/га). Площадь учетной делянки составляет 150 м². Почву с залежных участков отбирали послойно по всему профилю заложенных разрезов с глубины 0–15, 15–25, 25–50, 50–90 см и прикопок (по три на каждом поле). Образцы для последующих анализов сушили на воздухе при комнатной температуре.

Структурно-агрегатный анализ почв проводили методом сухого просеивания на грохоте Retsch AS 200 basic (Германия). Для этого 300 г почвы естественного сложения очищали от корней и встряхивали на ситах с диаметром отверстий 10, 5, 2, 1, 0.5 и 0.25 мм 2 мин при амплитуде вибрации 2.5 мм [33]. Исходя из данных структурного анализа, рассчитывали средневзвешенный диаметр агрегатов (СВД) для каждого слоя в соответствии с формулой:

$$\text{СВД} = \sum_{i=0}^n \bar{X}_i M_i,$$

где n – количество фракций; M_i – доля фракции агрегатов со средним диаметром X_i , мас. %.

Коэффициент структурности (K_s) оценивали как отношение суммы массы агрегатов диамет-

ром 0.25–10 мм от суммы агрегатов диаметром >10 мм и <0.25 мм.

Долю агрономически ценных агрегатов рассчитывали как отношение массы агрегатов размером 0.25–10 мм к сумме всех фракций [36, 43].

Плотность почвы определяли методом режущего цилиндра [1], гранулометрический состав почв по Качинскому [11], полевую влажность – согласно ГОСТ 28268-89.

Содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) определяли послойно в верхней толще почвы, наиболее подверженной трансформации в ходе постагрогенной сукцессии, методом Тюрина [1]. Запасы органического углерода рассчитывали для слоев 0–15 и 0–50 см, где сосредоточено основное количество почвенного органического вещества, по формуле, предложенной Орловым и Гришиной [20].

$$Q = C_{\text{орг}} dH \times 100,$$

где Q – запасы $C_{\text{орг}}$ (т/га), $C_{\text{орг}}$ – содержание органического углерода (%) в слое почвы мощностью H (см) и плотностью сложения d (г/см³).

При обработке данных применяли общепринятые статистические методы с использованием программы Statistica v.13. При сравнении величин независимых выборок между собой (контроль–залежи) использовали критерий Манна–Уитни (критерий U).

Исследование образцов проводили в специализированной лаборатории, а также с использованием технической базы Центра коллективного пользования “Биотехнологии и генетической инженерии” (ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований выявлено, что в темногоumusовых подбелах агрохимического стационара плотность пахотного слоя больше по сравнению с залежным аналогами. Длительное применение минеральных удобрений по сравнению с контрольным вариантом опыта способствовало увеличению плотности почв, но в пределах оптимальных значений. В вариантах опыта с дополнительным использованием навоза и извести плотность почвы была меньше таковой контроля и составляла 1.08 г/см³ (рис. 1). Полученные данные согласуются с результатами работ других исследователей, которые отмечают, что добавление органических удобрений улучшает ряд физических свойств пахотных почв, в том числе способствует уменьшению ее плотности [39, 40, 46, 49].

Использование тяжелой сельскохозяйственной техники оказывает уплотняющее воздействие на почву. Негативнее последствие данного явления отображено в ряде работ [3, 12, 15, 38, 46,

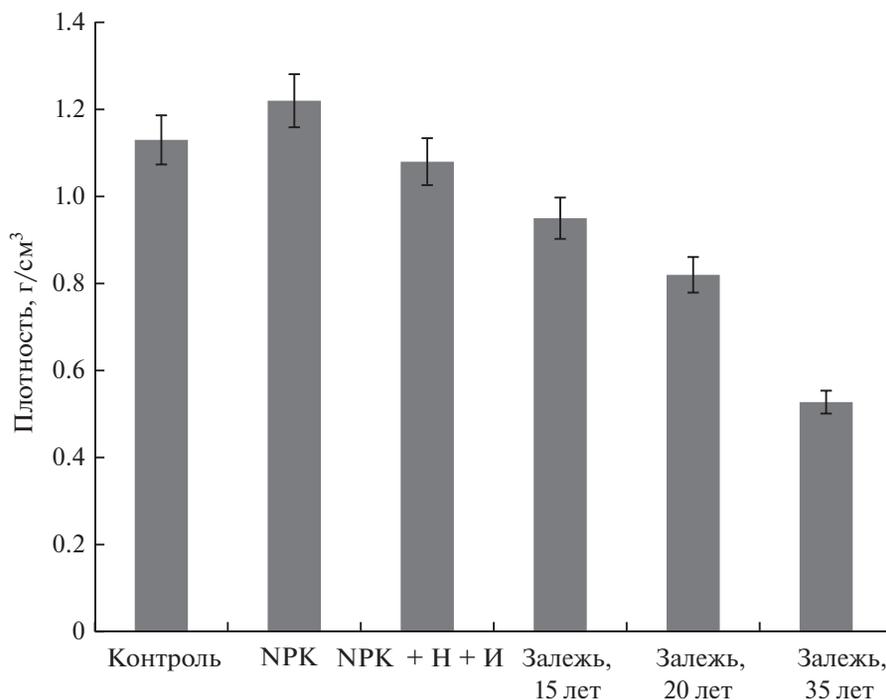


Рис. 1. Плотность сложения пахотных и залежных темногумусовых подбелов в слое 0–15 см.

47]. При отсутствии долгого рыхления в почве 35-летней залежи величина плотности сложения верхнего слоя оказалась минимальной и составила 0.64 г/см³. С одной стороны, на изменение плотности могло повлиять сезонное промерзание и оттаивание темногумусовых подбелов, а, с другой, естественное развитие травостоя после вывода земель из севооборота. Увеличение массы и площади корневых систем способствовало не только рыхлению почвенных горизонтов, снижая вероятность уплотнения [25, 41], но и отразилось на водоудерживающей способности верхних горизонтов исследуемых почв (рис. 2). На землях, выведенных из сельскохозяйственного оборота, влажность почвы в бывших пахотных горизонтах больше по сравнению с открытой на протяжении большей части года поверхности пашни. Задержанность верхнего слоя, увеличение площади проективного покрытия, затененность поверхности за счет изменения высоты растительности — все эти факторы снижают испарение влаги из почвы, а также способствуют ее накоплению и сохранению [23, 36, 41, 43].

Темногумусовые подбелы формируются на озерно-аллювиальных отложениях и характеризуются тяжелым гранулометрическим составом. Общим для всех исследуемых объектов является высокое содержание физической глины в верхних горизонтах (41–64%). Содержание илстой фракции в пахотном слое составило 9–15%, что меньше значений, характерных для почв тяжелого

гранулометрического состава Приморского края [9, 28, 34]. Вероятно, это связано с водной и ветровой эрозией, характерной для региона, и длительной систематической распашкой. В почвах, используемых под пашню, систематическое внесение удобрений способствовало увеличению дисперсии почв, то есть повышению содержания в них наиболее мелких фракций (глины и пыли). Максимальные величины этих показателей обнаружены в вариантах опытов с одновременным использованием минеральных удобрений и известки (табл. 2).

С увеличением возраста залежей в бывшем пахотном горизонте происходит заметное обеднение физической глиной при постепенном возрастании ее содержания в нижележащем слое 15–25 см. Связано это с тем, что по мере увеличения срока пребывания почв в естественном состоянии (без каких-либо обработок), вместе с развитием травостоя идет процесс накопления углерода. Верхний гумусовый слой становится более рыхлым и, следовательно, более водопроницаемым. Мелкая фракция из верхних горизонтов легко проникает в подгумусовый горизонт и ниже [8, 16, 36]. Аналогичный процесс вымывания тонкодисперсной фракции из элювиального горизонта в иллювиальный происходит в некоторых автоморфных (после обильных дождей) и гидроморфных почвах при резком изменении уровня грунтовых вод (после вырубki или низовых пожаров).

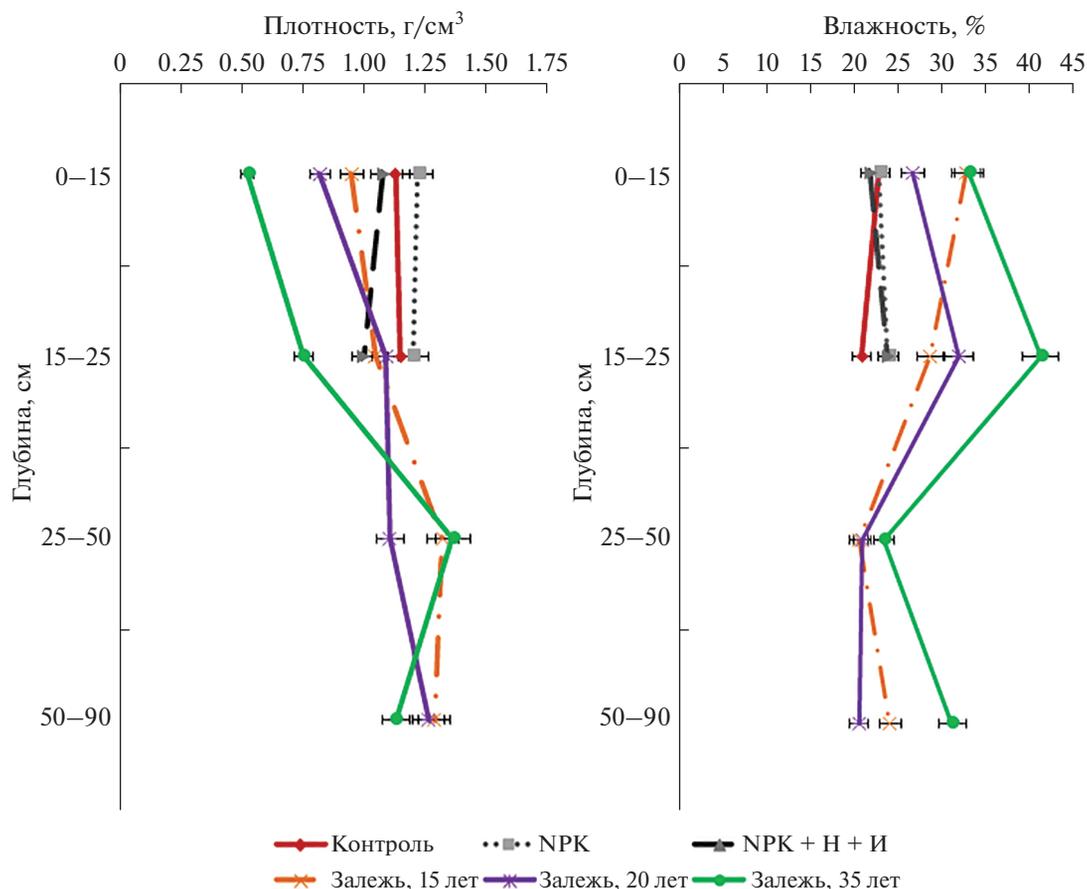


Рис. 2. Изменение плотности сложения и полевой влажности в пахотных и залежных темногумусовых подбелах.

В ряде работ, посвященных влиянию удобрений на агрофизические свойства почв, отмечается, что систематическое их использование способствует улучшению структурного состава [13, 39, 40]. В нашем исследовании применение удобрений, особенно комплексного органо-ми-

нерального с известью, также благоприятно отразилось на структурном составе почвы. Отмечено уменьшение доли глыбистой фракции в ряду: контроль—NPK—NPK + Н + И (табл. 3). В такой же последовательности в пахотном слое почвы уменьшается и средневзвешенный диаметр агрегатов.

Таблица 2. Содержание физической глины (частиц <0.01 мм) и ила (<0.001 мм) в пахотных и залежных темногумусовых подбелах

Вариант	Слой, см	Физическая глина, %	Ил, %
Контроль	0–15	54.2 ± 1.73	9.0 ± 0.23
N ₇₀ P ₁₂₀ K ₉₀	0–15	60.1 ± 2.64	12.4 ± 0.50
N ₇₀ P ₁₂₀ K ₉₀ + Н ₄₀ + И _{4.5}	0–15	64.4 ± 3.78	15.0 ± 0.45
Залежь, 15 лет	0–15	48.02 ± 1.57	20.87 ± 0.38
	15–25	51.00 ± 2.12	25.96 ± 0.42
Залежь, 20 лет	0–15	46.50 ± 1.66	26.71 ± 0.51
	15–25	64.42 ± 2.78	27.25 ± 1.01
Залежь, 35 лет	0–15	41.24 ± 1.37	20.97 ± 0.54
	15–25	77.43 ± 3.84	22.00 ± 0.36

Таблица 3. АгронOMICески ценные агрегаты, средневзвешенный диаметр агрегатов и коэффициент структурности в пахотных и залежных темногумусовых подбелах

Слой, см	Контроль	NPK	NPK + H + И	Залежь		
				15 лет	20 лет	35 лет
АгронOMICески ценные агрегаты, %						
0–15	68.78	67.86	71.33	89.30	83.25	72.98
15–25	–	–	–	84.02	91.87	83.34
25–50	–	–	–	80.61	82.44	82.22
50–90	–	–	–	73.56	79.89	71.08
Средневзвешенный диаметр агрегатов, мм						
0–15	3.82	3.66	3.30	4.10	1.84	0.98
15–25	–	–	–	3.63	2.72	1.82
25–50	–	–	–	4.12	3.13	3.17
50–90	–	–	–	6.47	5.35	5.73
Коэффициент структурности						
0–15	2.20	2.11	2.49	7.92	4.97	2.70
15–25	–	–	–	6.65	11.30	5.00
25–50	–	–	–	5.00	4.69	4.62
50–90	–	–	–	2.83	3.97	2.46

В пахотном горизонте почв всех исследуемых вариантов опыта количество агрономически ценных агрегатов высокое 67–71%, при этом фракция 2–5 мм составляет от 23 до 26%. Общее количество малоценных в агрономическом отношении агрегатов – 27–32%, и основная их доля приходится на фракцию <0.25 мм. Коэффициент структурности колеблется от 2.11 до 2.49, наибольший показатель отмечен в вариантах опыта с использованием органо-минеральных удобрений.

В залежных, как и пахотных почвах текущего этапа использования, структура почв оценивается как отличная. Максимальное значение K_s отмечено в верхнем слое почвы 15-летних залежей. В более зрелых величина K_s меньше, что, вероятно, связано с расслоением пахотного горизонта и образованием дернового слоя на поверхности.

Таблица 4. Содержание углерода в залежных темногумусовых подбелах различного возраста, %

Слой, см	Контроль	Залежь		
		15 лет	20 лет	35 лет
0–15	2.64	2.01	2.51	5.08
15–25	–	1.95	1.77	4.58
25–50	–	0.52	0.59	0.55

При естественном зарастании пашни и развитии корневой системы травянистых растений изменилось соотношение мелких и крупных макроагрегатов. Количество глыбистой фракции (>10 мм) в почве, используемой в качестве пашни, больше по сравнению с залежными аналогами. Средневзвешенный диаметр агрегатов в темногумусовых подбелах уменьшается в залежах возрастом более 15 лет.

Улучшение структуры почвы исследуемых залежей на фоне естественного зарастания растительностью, вероятно, связано с прекращением механической обработки. При систематической распашке происходит вовлечение и перераспределение почвы из нижележащих горизонтов в верхний пахотный. Почва из подпахотного горизонта часто обладает хорошими структурными свойствами, однако отличается меньшей гумусированностью и слабоустойчива к механическому воздействию [22, 46].

Исследование показало, что в целом темногумусовые подбелы отличаются невысоким содержанием $C_{орг}$ (табл. 4), что характерно для почв региона [14, 22, 28, 34].

Согласно литературным данным, в ходе постагроенных сукцессий запасы $C_{орг}$ в почве увеличиваются, что связано с отсутствием отчуждения урожаев возделываемых культур, увеличением подземной биомассы, развитием дернового процесса, поступлением отмерших частей наземных растений и в целом увеличением биологической активности

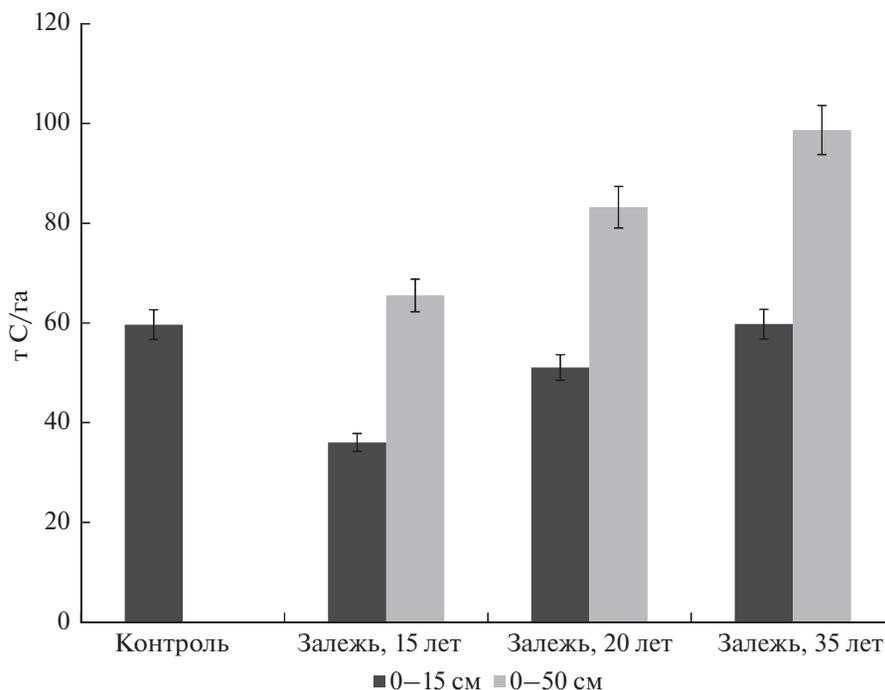


Рис. 3. Запасы углерода в залежных темногумусовых подбелах различного возраста.

почвы [19, 31, 39, 42, 48]. Средняя скорость накопления $C_{\text{орг}}$ в залежных почвах России в течение первых 20 лет после вывода из сельскохозяйственного использования составляет $105 \pm 10 \text{ г С/м}^2$ в год [45]. Однако интенсивность процессов накопления $C_{\text{орг}}$ зависит от продолжительности периода восстановительной сукцессии. Бывают случаи, когда запасы почвенного углерода в первые годы (до 10 лет) после вывода полей из сельскохозяйственного оборота меняются незначительно [24, 30] или снижаются [2, 5, 10, 17, 26] за счет резкого изменения биологического круговорота и постепенного формирования травянистого яруса с нехваткой свежего органического вещества.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в бывшем пахотном слое залежных участков происходит уменьшение содержания $C_{\text{орг}}$ (рис. 3). Запасы углерода в слое 0–15 см 35-летней залежи были на уровне запасов контрольного варианта (пашни). Тем не менее, с увеличением возраста залежи и развитием зонального ценоза наблюдается устойчивое накопление почвенного углерода в толще 0–50 см, что согласуется с результатами работ других исследователей [3, 10, 18, 26, 30, 42, 45]. Стоит отметить, что согласно критерию Манна–Уитни, при указанных повторностях и при высокой пространственной вариабельности свойств почв, значимых различий исследуемых параметров между контролем и залежами не выявлено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Длительное и систематическое использование удобрений отразилось на агрофизических показателях темногумусовых подбелов. Применение высоких доз минеральных удобрений привело к увеличению плотности почвы, в то время как дополнительное внесение органических удобрений с известью действовало в обратном направлении. Гранулометрический состав почвы после многолетнего использования удобрений отличался повышенным содержанием физической глины и ила.

Использование удобрений благоприятно отразилось на структурном составе исследуемой почвы. В ряду: контроль–NPK–NPK + Н + И отмечено уменьшение глыбистой фракции агрегатов и их средневзвешенного диаметра. Наибольший коэффициент структурности исследуемых пахотных почв отмечен в вариантах с использованием органо-минеральных удобрений и извести.

Изъятие темногумусовых подбелов из сельскохозяйственного использования приводит к постепенному восстановлению их естественной структурной организации. Бывший пахотный слой становится более рыхлым, менее плотным, с увеличенным количеством агрономически ценных агрегатов относительно пахотных аналогов.

При нахождении темногумусовых подбелов в залежном состоянии, к 20-ти годам естественного зарастания и с дальнейшим увеличением времени, происходит накопление углерода в бывшем

пахотном слое за счет роста запасов фитомассы при отсутствии отчуждения растительного материала и формирования дернового горизонта. Запасы углерода увеличиваются от 65.51 т С/га в 15-летних залежах до 98.68 т С/га в 35-летних в верхней 50-сантиметровой толще профиля.

Полученные данные могут служить основой для эффективного использования темногумусовых подбелов в системе сельскохозяйственной отрасли.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-76-10011) с привлечением оборудования Центра коллективного пользования “Биотехнологии и генетической инженерии” на базе ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агрохимические методы исследования почв. М.: Наука, 1975. 656 с.
2. Артемьева З.С. Некоторые особенности динамики качественного состава органического вещества дерново-подзолистых почв в период зарастания пашни лесом // Проблемы региональной экологии. 2017. № 2. С. 54–59.
3. Баева Ю.И., Курганова И.Н., Лопес де Гереню В.О., Почикалов А.В., Кудяров В.Н. Физические свойства и изменение запасов углерода серых лесных почв в ходе постагрогенной эволюции (юг Московской области) // Почвоведение. 2017. № 3. С. 345–353. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17030029>
4. Бурдуковский М.Л., Голов В.И., Ковшик И.Г. Изменение агрохимических свойств основных пахотных почв юга Дальнего Востока при длительном сельскохозяйственном использовании // Почвоведение. 2016. № 10. С. 1244–1250. <https://doi.org/10.7868/S0032180X16100051>
5. Владыченский А.С., Телеснина В.М., Румянцева К.А., Чалая Т.А. Органическое вещество и биологическая активность постагрогенных почв южной тайги на примере Костромской области // Почвоведение. 2013. № 5. С. 518–529. <https://doi.org/10.7868/S0032180X1305016X>
6. Голов В.И. Круговорот серы и микроэлементов в основных агроэкосистемах Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2004. 316 с.
7. Государственная программа “Развитие сельского хозяйства и регулирования рынков сельскохозяйственной продукции, сырья и продовольствия. Повышение уровня жизни сельского населения Приморского края на 2013–2020 годы”. Постановление Администрации Приморского края от 07.12.2012 № 392-па.
8. Зайдельман Ф.Р. Подзоло- и глееобразование. М.: Наука, 1974. 204 с.
9. Иванов Г.И. Почвообразование на юге Дальнего Востока. М.: Наука, 1976. 200 с.
10. Карелин Д.В., Горячкин С.В., Кудиков А.В., Лопес де Гереню В.О., Лунин В.Н., Долгих А.В., Люри Д.И. Изменение запасов углерода и эмиссии CO₂ в ходе постагрогенной сукцессии растительности на серых почвах в европейской части России // Почвоведение. 2017. № 5. С. 580–594. <https://doi.org/10.7868/80032180X17050070>
11. Качинский Н.А. Физика почв. М.: Высшая школа, 1965. Т. 1. 320 с.
12. Ковда В.А. Переуплотнение пахотных почв: причины, следствия, пути уменьшения. М.: Наука, 1987. 216 с.
13. Королев В.А., Стахурлова Л.Д. Изменение основных показателей плодородия выщелоченных черноземов под влиянием удобрений // Почвоведение. 2004. № 5. С. 604–611.
14. Костенков Н.М., Оздобихин В.И. Почвы и почвенные ресурсы юга Дальнего Востока и их оценка // Почвоведение. 2006. № 5. С. 517–526.
15. Кузнецова И.В. Изменения физического состояния черноземов типичных и выщелоченных Курской области за 40 лет // Почвоведение. 2013. № 4. С. 434–441. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13040084>
16. Лебедева И.И., Чевердин Ю.И., Титова Т.В., Гребенников А.М., Маркина Л.Г. Структурное состояние миграционно-мицелярных (типичных) агрочерноземов каменной степи в условиях разновозрастной пашни // Почвоведение. 2017. № 2. С. 227–238. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17020095>
17. Литвинович А.В., Павлова О.Ю. Изменение гумусного состояния дерново-подзолистой глееватой песчаной почвы на залежи // Почвоведение. 2007. № 11. С. 1323–1329.
18. Люри Д.И., Горячкин С.В., Караваева Н.А., Денисенко Е.А., Нефедова Т.Т. Динамика сельскохозяйственных земель России в XX веке и постагрогенное восстановление растительности и почв. М.: ГЕОС, 2010. 416 с.
19. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н. Запасы углерода органических соединений в почвах Российской Федерации // Почвоведение. 1995. № 1. С. 21–32.
20. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 272 с.
21. Пуртова Л.Н., Костенков Н.М. Энергетическое состояние почв Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 133 с.
22. Пуртова Л.Н., Костенков Н.М., Шапова Л.Н. Оценка гумусного состояния и продуцирования CO₂ почвами природных и агрогенных ландшафтов юга Дальнего Востока России // Почвоведение. 2017.

- № 1. С. 48–55.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X17010129>
23. *Рзаева В.В., Федоткин В.А.* Качество основной обработки почвы и оценка глубины посева яровой пшеницы // Земледелие. 2013. № 5. С. 23–24.
24. *Русанов А.М.* Современный этап восстановления черноземов пастбищных экосистем степной зоны // Почвоведение. 2015. № 6. С. 761–768.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X1506009X>
25. *Рыбакова А.Н., Сорокина О.А.* Оценка показателей плодородия постагrogenных серых почв залежей при различном использовании // Плодородие. 2013. № 3(72). С. 31–33.
26. *Рыжова И.М., Ерохова А.А., Подвезенная М.А.* Динамика и структура запасов углерода в постагrogenных экосистемах южной тайги // Почвоведение. 2014. № 9. С. 1–10.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X14090111>
27. Сельское хозяйство в России. 2019. Статистический сб. М.: Росстат, 2019. 91 с.
28. *Синельников Э.П.* Оптимизация свойств и режимов периодически переувлажняемых почв. Уссурийск: Изд-во ПГСХА, 2000. 296 с.
29. Система земледелия Амурской области. Производственно-практический справочник. Благовещенск: Изд-во ДальГАУ, 2016. 574 с.
30. *Телеснина В.М., Курганова И.Н., Лопес де Гереню В.О., Овсепян Л.А., Личко В.И., Ермолаев А.М., Мишин Д.М.* Динамика свойств почв и состава растительности в ходе постагrogenного развития в разных биоклиматических зонах // Почвоведение. 2017. № 12. С. 1514–1534.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X17120115>
31. *Титлянова А.А.* Биологический круговорот углерода в травяных биогеоценозах. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1977. 220 с.
32. *Филиппова О.И., Холодов В.А., Сафронова Н.А., Юдина А.В., Куликова Н.А.* Микроагрегатный, гранулометрический и агрегатный состав гумусовых горизонтов зонального ряда почв европейской России // Почвоведение. 2019. № 3. С. 335–347.
<https://doi.org/10.1134/S0032180X19030031>
33. *Фомин Д.С., Валдес-Коровкин И.А., Голуб А.П., Юдина А.В.* Оптимизация анализа агрегатного состава почв методом автоматического рассева // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2019. № 96. С. 149–177.
<https://doi.org/10.19047/0136-1694-2019-96-149-177>
34. *Хавкина Н.В.* Гумусообразование и трансформация органического вещества в условиях переменного почвообразования. Уссурийск: Изд-во ПГСХА, 2004. 272 с.
35. *Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Фарходов Ю.Р., Белобров В.П., Юдин С.А., Айдиев А.Я., Лазарев В.И., Фрид А.С.* Изменение соотношения фракций агрегатов в гумусовых горизонтах черноземов в различных условиях землепользования // Почвоведение. 2019. № 2. С. 184–193.
<https://doi.org/10.1134/S0032180X19020060>
36. *Шеин Е.В.* Курс физики почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 432 с.
37. *Шеин Е.В., Лазарев В.И., Айдиев А.Ю., Сакункончак Т., Кузнецов М.Я., Милановский Е.Ю., Хайдапова Д.Д.* Изменение физических свойств черноземов типичных (Курская область) в условиях длительного стационарного опыта почвоведение // Почвоведение. 2011. № 10. С. 1201–1208.
38. *Alakukku L.* Persistence of soil compaction due to high axle load traffic. II. Long-term effects on the properties of fine-textured and organic soils // Soil Tillage Res. 1996. V. 37. P. 223–238.
[https://doi.org/10.1016/0167-1987\(96\)01017-3](https://doi.org/10.1016/0167-1987(96)01017-3)
39. *Carter M.R., Stewart B.A.* (Eds.) Structure and Organic Matter Storage in Agricultural Soils. CRC Press: Boca Raton, 1996. 496 p.
40. *Franzluebbers A.J.* Water infiltration and soil structure related to organic matter and its stratification with depth // Soil Tillage Res. 2002. V. 66. P. 97–205.
[https://doi.org/10.1016/S0167-1987\(02\)00027-2](https://doi.org/10.1016/S0167-1987(02)00027-2)
41. *Gliniski J., Lipiec J.* Soil Physical Conditions and Plant Roots. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1990. 250 p.
42. *Guo L.B., Gifford R.M.* Soil carbon stock and land use change: a meta analysis // Global Change Biol. 2002. V. 8(4). P. 345–360.
<https://doi.org/10.1046/j.1354-1013.2002.00486.x>
43. *Hillel D.* Introduction to Environmental Soil Physic. Amsterdam: Acad. Press, 2003. 494 p.
44. *Joffre R., Rambal S., Romane F.* Local variations of ecosystem functions in Mediterranean evergreen oak woodland // Annales Des Sciences Forestieres. 1996. V. 53. P. 561–570.
45. *Kurganova I., Lopes de Gerenyu V., Six J., Kuzya-kov Y.* Carbon cost of collective farming collapse in Russia // Global Change Biol. 2014. V. 20. № 3. P. 938–947.
<https://doi.org/10.1111/gcb.12379>
46. *Kooistra M.J., Boersma O.H.* Subsoil compaction in Dutch marine sandy loams: loosening practices and effects // Soil Tillage Res. 1994. V. 29. P. 237–247.
[https://doi.org/10.1016/0167-1987\(94\)90062-0](https://doi.org/10.1016/0167-1987(94)90062-0)
47. *Lipiec Y., Hatano R.* Quantification of compaction effects on soil physical properties and crop growth // Geoderma. 2003. V. 116. P. 107–136.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(03\)00097-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(03)00097-1)
48. *Poultou P.R., Pye E., Hargreaves P.R., Jenkinson D.S.* Accumulation of carbon and nitrogen by old arable land reverting to woodland // Global Change Biol. 2003. V. 9. P. 942–955.
<https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.2003.00633.x>
49. *Stratton M.L., Barker A.V., Rechcig J.E.* Compost // Soil Amendments and Environmental Quality / Ed. Rechcigl J.E. CRC Press, USA, 1995. P. 249–309.
50. World Reference Base for Soil Resources 2014, Update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. 3rd. Rome: FAO, 2015.

Agrogenic and Postagrogenic Changes in Physical Properties and Carbon Stocks in Dark-Humus Podbels

M. L. Burdukovskii^{1,*}, V. I. Golov¹, P. A. Perepelkina¹, I. V. Kiseleva¹, and Ya. O. Timofeeva¹

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

**e-mail: mburdukovskii@gmail.com*

Changes in the physical properties and carbon stocks of dark-humus podbels (Luvic Albic Mollic Planosols (Epiloamic, Endoclayic, Aric)) during their long-term agricultural use and postagrogenic evolution have been studied. Soil samples were taken from the three treatments: control (without fertilizers), high rates of mineral fertilizers, and mineral fertilizers + manure + lime (Chaika Experimental Field Station of the Federal Research Center for Agrobiotechnology of the Far East, Primorsky region) and from abandoned agricultural fields (15, 20 and, 35 years after abandonment). It was shown that the long-term application of mineral fertilizers increases the soil bulk density. Application of organic and mineral fertilizers and lime had a positive effect on bulk density and structural characteristics of soils. The abandonment of agricultural fields and the cessation of mechanical tillage result in the restoration of the natural structure of soils. In the upper horizon of the studied fallow soils, the content of agronomically valuable aggregates increases, while their mean weighted diameter decreases. The carbon content and stocks in the upper soil layer decrease in the first years after the abandonment of the fields. The carbon stocks in the upper 50-cm-thick increase with an increase in the duration of abandonment.

Keywords: field experience, fertilizers, fallow land, soil structure, dark humus podbels

ДЕГРАДАЦИЯ,
ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.4:577.4:502.7

**ФИТОТОКСИЧНОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВАХ
РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ОКУЛЬТУРЕННОСТИ**

© 2021 г. В. А. Терехова^{a, b, *}, Е. В. Прудникова^a, А. П. Кирюшина^b,
М. М. Карпухин^a, И. О. Плеханова^a, О. С. Якименко^a

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

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

*e-mail: vtterekhova@gmail.com

Поступила в редакцию 10.09.2020 г.

После доработки 17.10.2020 г.

Принята к публикации 27.10.2020 г.

Сравнительные исследования воздействия тяжелых металлов (ТМ: Cu 660 + Zn 1100 + Pb 650 мг/кг) на агродерново-подзолистые почвы (Albic Retisols (Loamic, Agric, Cutanic, Ochric)) двух полей (Чашниково, Московская область) разной степени окультуренности с разным содержанием органического углерода ($C_{орг}$ 3.86 и 1.30%) проведены по показателям острой и хронической фитотоксичности. Установлено, что при одинаковом уровне полиметаллического загрязнения отклики тест-растений на присутствие высоких концентраций ТМ и потенциальных ремедиантов (лигногумата и биоугля) в почвах одного типа с разным содержанием $C_{орг}$ заметно различаются по ростовым параметрам и накоплению металлов в фитомассе. Загрязнение ТМ слабоокультуренной почвы привело к полной гибели растений в вегетационном опыте, тогда как в сильноокультуренной растения продолжительно развивались до стадии цветения с незначительными отклонениями от контроля. Приведены экспериментальные данные по валовому составу и содержанию водорастворимых форм токсикантов и биофильных элементов в исследованных почвах. Методом главных компонент выявлены взаимосвязи между химическим составом почв и результатами фитотестов. Обсуждается необходимость коррекции нормативов ориентировочно допустимого содержания ТМ для дерново-подзолистых почв с включением градаций содержания $C_{орг}$ помимо рН и гранулометрического состава.

Ключевые слова: экологическая оценка почв, биотестирование, органический углерод, полиметаллическое загрязнение, нормирование, лигногумат, биоуголь, биодоступность, медь, цинк, свинец

DOI: 10.31857/S0032180X21060137

ВВЕДЕНИЕ

Продуктивность и качество фитомассы – важнейшие характеристики плодородия почв. На этом основании оценка фитотоксичности является неотъемлемой характеристикой экологического состояния почв агроэкосистем [12, 21, 32, 38].

Токсические вещества влияют на свойства почв, вследствие чего замедляется рост растений, меняются их морфологические свойства, у вегетирующих растений наблюдается скручивание, асимметрия, сбрасывание листьев, снижение активности ферментов, в итоге снижается продуктивность. Один из основных механизмов действия токсикантов сводится к увеличению содержания активных форм кислорода в клетках растений; их высокие концентрации способны полностью подавлять работу антиоксидантной системы, приводить к окислительному стрессу и гибели клеток и растения в целом [5, 25, 30, 31, 34, 36].

Фитотестирование в экспрессном лабораторном варианте (проращивание семян в контакте с водным экстрактом почв или почвой во влажной камере), осуществляемое в краткосрочный период (4–5 суток), дает представление об острой фитотоксичности¹ [9, 21], в более продолжительном вегетационном эксперименте (3–6 недель) – о хронической фитотоксичности (ГОСТ Р ИСО 22030-2009. Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений. М.: Стандартиформ, 2010). Эти два способа редко применяются одновременно, однако важно представлять, насколько их результаты коррелируют, и какие тест-параметры в краткосрочном опыте наиболее адекватно могут характеризовать состояние растений на поздних

¹ ISO 18763: 2016 Качество почвы. Определение токсического воздействия загрязнителей на всхожесть и ранний рост высших растений.

стадиях вегетации с тем, чтобы прогнозировать ситуацию на весь вегетационный период.

Загрязнение почв тяжелыми металлами (ТМ) и металлоидами длительное время остается важной экологической проблемой [2, 5, 7, 10, 13, 35, 36, 38]. Из этой нечетко определенной группы элементов наиболее часто встречаются свинец (Pb), хром (Cr), мышьяк (As), цинк (Zn), кадмий (Cd), медь (Cu), ртуть (Hg) и никель (Ni) [24].

На накопление и изменение подвижности тяжелых металлов в почвах влияют органические и неорганические удобрения, мелиоранты, поливные воды [6, 14, 18]. В свою очередь поглощение металлов почвами влияет на pH [1, 2, 5, 35], биологическую активность и структуру микробных сообществ почв [15, 23, 28–30, 35], на изменение компонентного состава гумуса и даже его количества [20].

Для снижения токсического действия на почвах разных видов поллютантов широко применяются углеродсодержащие продукты, такие как гуминовые препараты различного генезиса [14, 16, 22, 27, 28, 37], и продукты пиролизной обработки древесных и других органических отходов – биоугли [14, 18, 19, 28].

Проблеме химического загрязнения почв как фактору экологического риска посвящено немало исследований, методических рекомендаций и руководств, отражающих различные методологические подходы к оценке экологического состояния почв². Особое внимание при мониторинге почв агроэкосистем уделяется распространению тяжелых металлов [1, 6, 24, 38]. Широко внедренные в практику концентрационные показатели химических веществ не могут дать полного представления о состоянии биотопов [3, 8, 32]. Недостаточность ранжирования экологического качества природных сред на основании содержания химических компонентов очевидна из-за различий в реакциях живых систем на загрязнение [6, 15, 16], которые зависят от многих почвенных параметров: кислотности почв, гранулометрического состава и наличия питательных элементов. Тем не менее, в системе экологического нормирования определению допустимого содержания поллютантов (ПДК, ОДК) придается большое значение из-за удобства сравнений и определенного рода универсальности (ГН 2.1.7.2041-06, ГН 2.1.7.2511-09) [2, 3, 6, 10, 11].

Актуальным представляется выявление информативности биотических индексов при оценке допустимых уровней воздействия ТМ на живые системы при разном содержании органического углерода в почве.

В связи с этим работа направлена на выявление особенностей развития высших растений в образцах агродерново-подзолистых почв разной степени окультуренности при одинаковом уровне полиметаллического загрязнения. Отклики растений на присутствие высоких концентраций ТМ и потенциальных ремедиантов (биоугля и лигногумата) в почвах с разным содержанием органического углерода оценивали по ростовым параметрам и накоплению металлов в фитомассе.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Почва. Для исследования отобрали образцы пахотной дерново-подзолистой почвы – Albic Retisols (Loamic, Aric, Cutanic, Ochric)³ с двух удаленных друг от друга полей Московской области (Солнечногорский район, территория УОПЭЦ “Чашниково”). Почва первого поля – S1 (56°02'01 N, 37°10'04 E), pH_{KCl} – 6.39 ± 0.05, с высоким содержанием органического углерода (C_{орг} 3.86%) далее обозначена как сильноокультуренная. Почва второго поля – S2 (56°01'41 N, 37°11'04 E) слабоокультуренная, pH_{KCl} – 5.84 ± 0.05, с низким содержанием органического углерода (C_{орг} 1.30%). Образцы почвы отбирали с пробных площадок каждого поля размером 40 м² из верхнего слоя 0–20 см методом “конверта” в начале мая 2019 г. Почву каждого поля усредняли смешиванием и доставляли в лабораторию (масса около 25 кг, исходная влажность 35–40%). В лаборатории почву просушивали на воздухе, освобождали от грубых растительных фрагментов, просеивали через сито (ячейки диаметром 5 мм), увлажняли (55–60% полевой влагоемкости), оставляли на предынкубацию (5 суток, 22°C).

Тяжелые металлы в образцы почвы вносили в виде водных растворов (10 мл/кг) меди (CuSO₄), цинка (ZnSO₄) и свинца (PbCl₂) для достижения концентрации Cu, Zn и Pb, равной 660, 1100 и 650 мг/кг почвы соответственно, что составило пять ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) каждого металла (ГН 2.1.7.2511-09).

Углеродсодержащие препараты (лигногумат, биоуголь) в экспериментальные образцы незагрязненных и загрязненных металлами почв добавляли по отдельности и вместе.

Биоуголь (продукт пиролиза древесины березы, фракция 2–8 мм, производитель ООО “Метакон”, Россия) добавляли в количестве 5% от массы почвенного образца. Биоуголь содержал C (88.2%), N, H и S (0.44, 0.82 и 0.19% соответственно), золу (2.8%), pH_{CaCl2} 8.9. Содержание катио-

² Р 2.1.10.1920-04 “Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду” (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 5 марта 2004 г.).

³ WRB (IUSS Working Group WRB. 2014. World reference base for soil resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO. Rome.)

нов Cu, Zn и Pb в биоугле составляло не более 0.02% его массы.

Лигногумат калия получен искусственной гумификацией лигносульфоната (производитель НПО "РЭТ", Россия), его зольность составляла 40%, содержание C, N, H, S и K — 37.3, 0.5, 3.72, 4.84 и 9.0% соответственно; pH_{CaCl_2} 9.0 (1%-ный раствор), содержание гуминовых кислот — 58% органического вещества. Лигногумат вносили в почвы в виде 10%-ного водного раствора из расчета 0.25% от массы почвы.

Дизайн эксперимента. Образцы сильно- (S1) и слабоокультуренной почвы (S2) разделяли на две равные части, в одну из которых вносили смесь водных растворов солей ТМ в количестве 10 мг/кг и тщательно перемешивали. Вторую часть почвы увлажняли равным объемом дистиллированной воды. Полученные образцы почв, влажность которых составляла около 60% от полевой влагоемкости, оставляли на 7 суток при комнатной температуре для равномерного распределения воды и солей ТМ. Затем почвенные образцы S1 и S2 с добавками солей металлов или воды делили на четыре части (варианты), одна из которых служила контролем для углеродсодержащих добавок (биоуголь и лигногумат — отдельно и вместе) и ТМ. Подготовленные таким образом почвенные образцы (для каждой почвы 8 вариантов) инкубировали еще 7 суток при комнатной температуре.

Почву каждого варианта распределяли по трем вегетационным сосудам (повторности) объемом 3 л по 2.5 кг в каждый, из которых отобрали образцы для химических анализов и лабораторного фитотестирования. Затем сосуды с почвой засевали семенами горчицы белой *Sinapis alba* L. (10 семян на сосуд) и помещали для выращивания растений в теплицу (средняя температура воздуха 16.8°C, средняя влажность — 61%) на 30 суток. Влажность почвы в сосудах контролировали периодическим взвешиванием с последующим добавлением дистиллированной воды. По окончании вегетации растения извлекали из сосудов для определения морфометрических характеристик и биомассы, а почвенные образцы отбирали для химических анализов и оценки хронической фитотоксичности.

В экспериментах анализировали следующие образцы обеих почв (S1 и S2): контроль (К), лигногумат (Л), биоуголь (Б), лигногумат и биоуголь (ЛБ); ТМ — контроль (ТМ), ТМ и лигногумат (ТМЛ); ТМ и биоуголь (ТМБ); ТМ, лигногумат и биоуголь (ТМЛБ).

Фитотестирование проводили с применением сидератной культуры — горчицы белой (*Sinapis alba* L.) Острую фитотоксичность оценивали в лабораторном эксперименте и хроническую — в условиях теплицы.

Оценку острой фитотоксичности почвенных образцов проводили по развитию проростков се-

мян горчицы в пластиковых планшетах согласно стандартной методике измерения биологической активности гуминовых веществ методом фитотестирования "Фитоскан", (ФР.1.39.2012.11560) [9] аппликатным и элюатным способами.

При аппликатном способе увлажненную (60% от полной влагоемкости) почву массой 60 г помещали в нижнюю камеру пластикового двухкамерного планшета, укрывали одним слоем фильтровальной бумаги, на которую раскладывали семена растений (в каждый планшет — по 10 семян, на каждый вариант по 3 планшета).

При элюатном способе оценивали эффект водной вытяжки (элюата) из образцов почв, приготовленной стандартным способом при соотношении почва : вода — 1 : 4. В этом варианте в нижнюю камеру пластикового планшета помещали три слоя фильтровальной бумаги, пропитанные водной вытяжкой из почвенных образцов (8 мл в каждый планшет). Планшеты выдерживали при температуре $24 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 96 ч. По окончании экспозиции регистрировали всхожесть и длину корней проростков семян горчицы. Контролем служили проростки семян в планшетах на увлажненной дистиллированной водой фильтровальной бумаге. Определение острой фитотоксичности проводили перед началом и по окончании 30-ти суточной экспозиции сосудов с растениями. Фиксировали изменение всхожести семян и длину корней проростков горчицы в опыте относительно контроля.

Оценку хронической фитотоксичности почв проводили в вегетационных сосудах согласно ГОСТ Р ИСО 22030-2009. Длительность экспозиции составила 30 суток при температуре от 22 до 28°C. Оценивали всхожесть, биомассу растений (с корнями), ростовые и морфометрические характеристики растений, а также накопление металлов путем расчета коэффициента накопления как отношения содержания элемента в сухой биомассе всего растения к его валовому содержанию в почве.

Химический анализ. Образцы почв для химического анализа высушивали при комнатной температуре, растирали в ступке. Во всех вариантах опыта определяли pH водной суспензии, содержание общего углерода (ISO 14235:1998), общего азота ($N_{\text{общ}}$, CNHS анализатор Elementar EL III), аммонийного азота (ГОСТ 26489-85, фотометр Nach DR 2800), нитратного азота (ПНД Ф 16.1.8-98, хроматограф Dionex ICS 2000), подвижных соединений фосфора и калия (метод Кирсанова, спектрометр Agilent 5110 ICP-OES).

Концентрацию водорастворимой формы меди, цинка и свинца определяли в водной вытяжке (1 : 10); валовое содержание после разложения образцов почв царской водкой (смесь азотной и соляной кислот в соотношении 1 : 3) и обработки в

микроволновой печи. Определение содержания ТМ в растениях проводили в высушенных измельченных пробах после обработки смесью азотной кислоты и перекиси водорода (7 мл/1 мл) и озонирования в микроволновой печи Milestone ETHOS D (Milestone Laboratory, Agriculture/Food/Environment, Rev.0/2002). Все измерения ТМ проводили методом ИСП-ОЭС на оптико-эмиссионном спектрометре Agilent 5110 (М-МВИ-80-2008).

Статистическая обработка данных. Результаты обрабатывали с применением однофакторного дисперсионного анализа; достоверность различий оценивали с помощью теста Тьюки ($p \leq 0.05$). Финальные данные обрабатывали с применением метода главных компонент с учетом переменных, характеризующих ростовые характеристики тест-растений в вегетационном опыте (длина корней, длина побегов на 30 сутки, сухая биомасса, количество цветков на 1 растение) и содержание ТМ в почвах (валовое содержание и водорастворимая форма). Все расчеты сделаны в статистическом пакете Statistica 10 (StatSoft Inc., США).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Химическая характеристика почвенных образцов. Данные химического анализа показали, что исследуемые почвы значительно (в 3 раза) различались по содержанию органического вещества. Почва S1 помимо высокого содержания гумуса характеризовалась также высокой обеспеченностью азотом, фосфором и калием, тогда как в бедной гумусом почве S2 содержание питательных элементов было в разы меньше (табл. 1). Эти показатели определяют уровень плодородия, а также, что важно для нашего эксперимента, разную буферную способность и устойчивость к загрязнению ТМ. Кроме того, почвы различались исходным содержанием меди, свинца и цинка, причем концентрации этих металлов были больше в богатой углеродом почве (Cu и Pb в 2 раза, а Zn почти в 3 раза), что свидетельствует о больших дозах удобрений, применявшихся на этом поле и определенном обогащении почвы элементами, входившими в состав удобрений. Согласно установленным критериям степени загрязненности исходя из полученных данных химического анализа о содержании ТМ, почвы обоих полей следует отнести к категории незагрязненных. Таким образом, испытываемые добавки загрязняющих веществ (меди, свинца и цинка) и углеродсодержащих веществ — лигногумата и биоугля, вносились в исходно нетоксичные по химическим показателям почвы. Внесенные дозы металлов согласно установленным нормативам (ГН 2.1.7.2511-09) пятикратно превышают допустимые значения их концентраций в почвах такого типа.

Внесение солей ТМ естественно привело к возрастанию содержания цинка, меди и свинца более чем на порядок, а также к снижению pH почвы.

Следствием добавки биоугля было 2–3-кратное увеличение содержания органического углерода в почве S1 и 3–5-кратное увеличение содержания органического углерода в почве S2, при этом в 2–4 раза сократилась обогащенность органического вещества азотом (C : N).

Добавки лигногумата лишь незначительно повысили уровень органического углерода и подвижного калия, а также незначительно повлияли на другие показатели почв (табл. 1).

Химический анализ водной вытяжки. Наибольшей миграционной способностью и доступностью для растений обладают растворимые в воде соединения ТМ, о концентрации которых можно судить по содержанию ТМ в водных вытяжках, приведенных в табл. 2. Результаты опыта показали, что, несмотря на высокий уровень загрязнения почв, в водную вытяжку переходит лишь незначительная часть ТМ в соответствии с растворимостью их соединений и константами устойчивости комплексов, причем наиболее значительно в водную вытяжку переходит цинк.

При одинаковом уровне внесения ТМ в почвы, их выход в водную вытяжку из слабоокультуренной почвы на порядок выше, чем на сильноокультуренной почве. Это явление связано с тем, что в высокоокультуренной почве за счет высокого содержания органического вещества количество сорбционных центров, с которыми могут прочно связаться ТМ, намного больше, чем в слабоокультуренной.

Влияние углеродсодержащих препаратов на подвижность ТМ в условиях модельного загрязнения также различалось в зависимости от степени окультуренности почвы. В почве S1 некоторое уменьшение содержания водорастворимых форм выявлено только после 30-дневной экспозиции и выращивания горчицы. В почве S2 ремедиационный эффект препаратов выражен значительно сильнее: содержание водорастворимых форм ТМ снижалось для всех изученных элементов в 1.5–3 раза.

Оценка фитотоксичности. Влияние ТМ на почвы, различающиеся по содержанию органического углерода, проявилось в разной степени ингибирования всхожести и длины корней растения *S. alba*.

Различия между сильно- и слабоокультуренными образцами почв с ТМ заметны как при аппликатном, так и элюатном способах оценки острой фитотоксичности (рис. 1).

При элюатном способе фитотестирования элюат из загрязненного ТМ образца S2 подавлял рост корней на 21% относительно контроля, тогда как элюат из образца S1 оказался нетоксичным.

Таблица 1. Агрохимическая характеристика агродерново-подзолистых почв опыта (0–20 см)

Вариант	C _{орг}	N _{общ}	C : N	pH	NH ₄	NO ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cu*	Pb*	Zn*
	%										
Сильнокультуренная почва S1											
Контроль (К)	3.86	0.33	9.3	6.74	21.9	60.7	1685	701	22.0	23.7	89.1
Лигногумат (Л)	4.07	0.34	9.3	6.77	12.3	48.9	1663	1059	23.4	23.9	93.3
Биоуголь (Б)	7.74	0.32	43.5	6.75	11.3	61.8	1528	820	21.7	25.4	99.2
ЛБ	6.08	0.35	28.3	6.75	12.7	32.0	1526	1104	22.9	22.7	95.1
ТМ	3.96	0.33	8.8	6.52	9.5	382	1684	743	485	515	1170
ТМЛ	3.5	0.36	10.0	6.10	8.3	453	1587	1075	669	830	1369
ТМБ	8.19	0.36	28.3	6.18	11.9	390	1679	789	563	526	1217
ТМЛБ	8.73	0.36	29.5	6.33	5.4	403	1642	1164	601	705	1180
Слабокультуренная почва S2											
Контроль (К)	1.30	0.14	11.7	6.28	8.6	65.8	220	194	9.3	10.1	32.0
Лигногумат (Л)	1.39	0.15	12.0	6.35	7.7	38.6	270	464	10.9	9.2	31.6
Биоуголь (Б)	6.53	0.15	24.2	6.41	8.2	48.3	228	286	9.4	9.3	39.7
ЛБ	4.24	0.15	17.4	6.26	8.6	25.9	256	584	12.6	9.9	43.9
ТМ	1.40	0.16	12.0	5.07	19.7	433	205	259	596	712	1191
ТМЛ	1.40	0.14	9.7	5.43	14.1	403	218	429	600	826	1069
ТМБ	4.81	0.17	22.8	5.53	14.7	372	208	365	589	706	1111
ТМЛБ	4.42	0.15	24.3	5.69	11.9	342	218	515	550	683	1090

* Валовое содержание, погрешность не более 10%.

Таблица 2. Содержание ТМ в водных вытяжках, мг/кг

Вариант	До выращивания горчицы			После выращивания горчицы		
	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
Сильнокультуренная почва S1						
Контроль (К)	0.40	Н.о*	0.40	0.09	0.065	0.20
Лигногумат (Л)	0.08	Н.о.	0.70	0.10	Н.о.	0.20
Биоуголь (Б)	0.06	Н.о.	0.60	0.08	Н.о.	0.20
ЛБ	0.09	Н.о.	0.70	0.12	Н.о.	0.40
ТМ	0.22	0.142	7.20	0.53	0.55	10.6
ТМЛ	0.49	1.701	14.6	0.54	0.23	8.10
ТМБ	0.19	0.189	8.20	0.35	0.33	5.60
ТМЛБ	0.29	0.359	8.00	0.47	0.20	4.40
Слабокультуренная почва S2						
Контроль (К)	0.05	Н.о.	0.5	0.05	Н.о.	0.2
Лигногумат (Л)	0.12	Н.о.	5.3	0.06	Н.о.	0.3
Биоуголь (Б)	0.06	Н.о.	0.5	0.05	Н.о.	0.3
ЛБ	0.06	Н.о.	1.1	0.08	Н.о.	0.4
ТМ	12.8	1.67	240	8.06	0.44	200
ТМЛ	6.3	0.34	179	6.33	0.56	191
ТМБ	8.4	0.51	199	4.92	0.57	174
ТМЛБ	3.9	0.43	170	3.76	0.45	171

* Н.о. — ниже предела обнаружения, равного 0.0001.

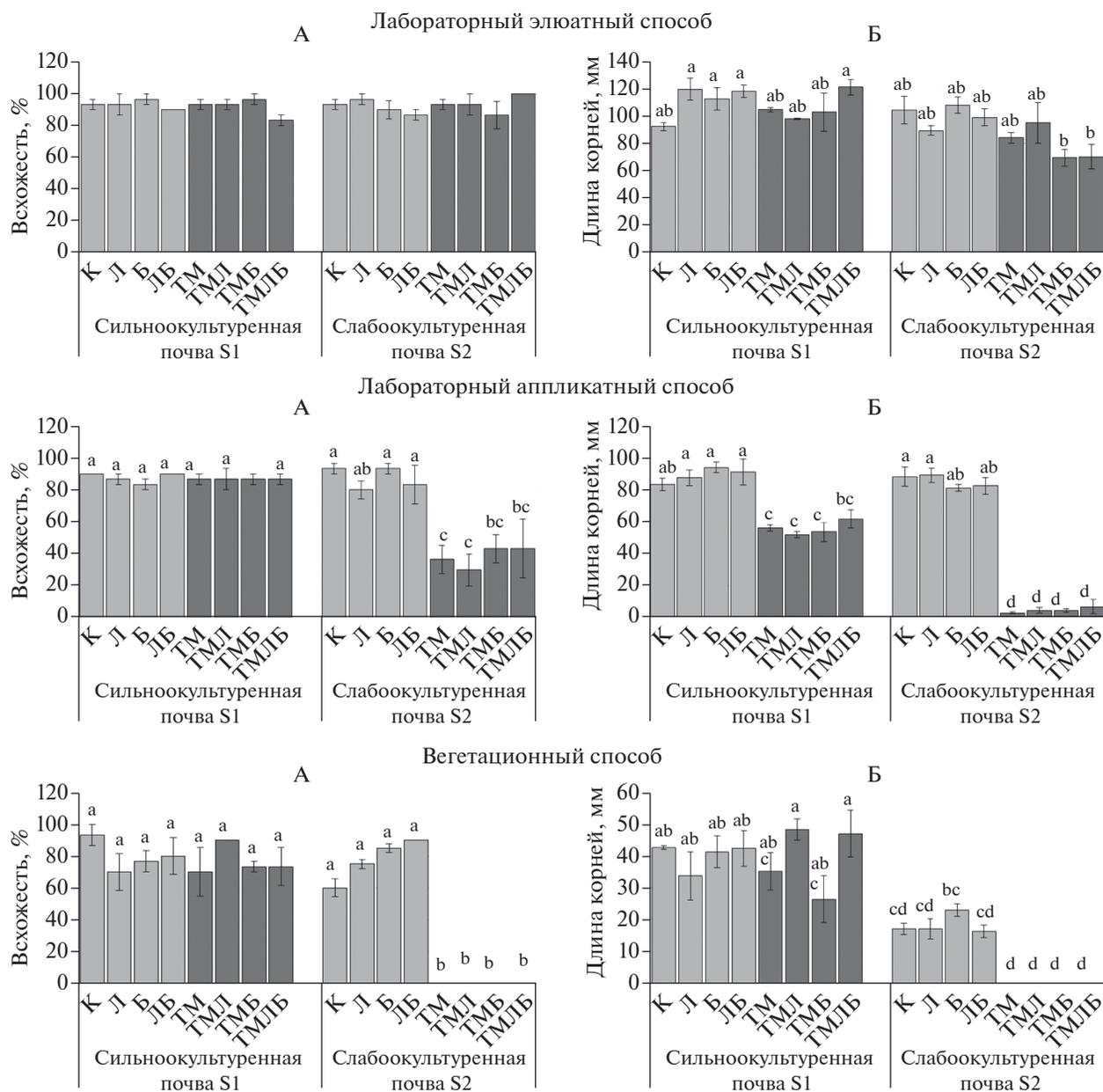


Рис. 1. Влияние полиметаллического загрязнения и углеродсодержащих препаратов на всхожесть семян (А) и длину корней (Б) тест-растений *S. alba* в сильно- (S1) и слабокультуренной (S2) почве при элюатном, аппликатном и вегетационном фитотестировании. Среднее \pm стандартная ошибка среднего ($n = 3$); величины с разными буквами различаются значимо ($p \leq 0.05$, критерий Тьюки). К – контроль, Л – лигногумат, Б – биоуголь, ЛБ – лигногумат и биоуголь, ТМ – тяжелые металлы, ТМЛ – тяжелые металлы и лигногумат; ТМБ – тяжелые металлы и биоуголь, ТМЛБ – тяжелые металлы, лигногумат и биоуголь.

При фитотестировании образцов аппликатным способом различия в тест-параметрах между почвами были еще заметнее. Всхожесть семян в вариантах почвы S1 с добавками достоверно не отличалась от образцов без добавок, в то время как в почве S2, загрязненной ТМ, всхожесть семян снижалась более чем на 50%. При этом добавки биоугля в отдельности и совместно с лигногуматом несколько повышали их всхожесть, однако

эти изменения не были достоверно значимыми. В почве S1 наблюдалось подавление роста корней на 35%, а в почве S2 – на 99%.

Оценка развития растений в вегетационном опыте подтвердила существенные различия в реакции разных почв на действие тяжелых металлов. Как видно из представленных данных, ТМ ингибировали рост корней растений всего лишь на 10% в образцах S1, в то время как в почве S2

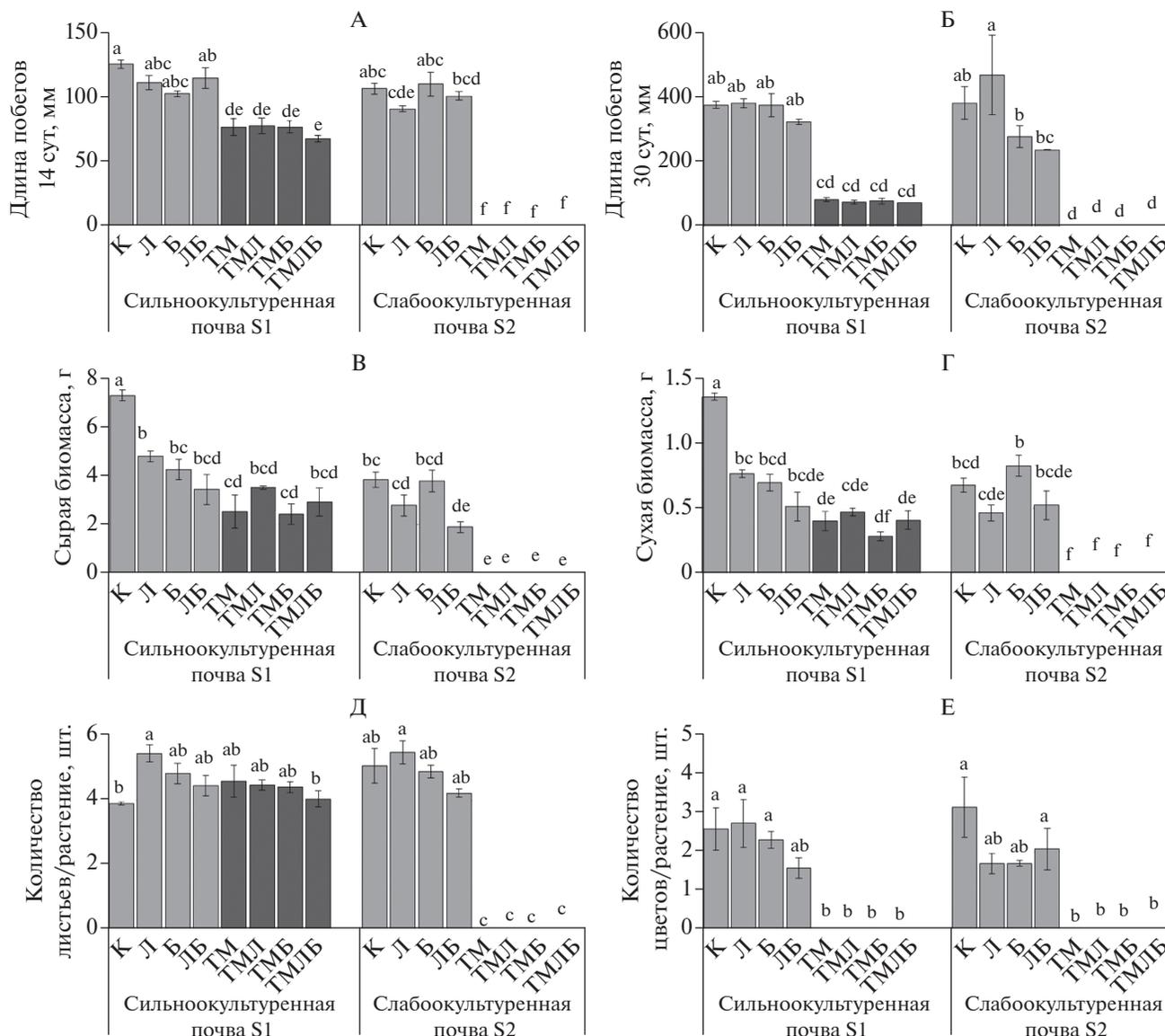


Рис. 2. Влияние полиметаллического загрязнения и углеродсодержащих препаратов на длину побегов (А, Б), биомассу (В, Г), количество листьев (Д) и цветков (Е) тест-растений *S. alba* в сильно- (S1) и слабокультуренной (S2) почвах при вегетационном фитотестировании. Среднее ± стандартная ошибка среднего ($n = 3$); величины с разными буквами различаются значимо ($p \leq 0.05$, критерий Тьюки). Обозначения вариантов см. рис. 1.

воздействие ТМ выразилось в полном подавлении роста растений в вегетационных сосудах.

Достоверного влияния лигногумата и биоугля на исследованные во всех трех биотестах показатели развития корней и всхожести не обнаружено ни в одном из вариантов, за исключением варианта богатой почвы S1 со смесью лигногумата и биоугля, в котором ремедианты несколько нейтрализовали токсический эффект ТМ (аппликатный способ).

В вегетационном опыте реакция растений на полиметаллическое загрязнение оценивалась дополнительно по ряду других стандартных тест-па-

раметров (ГОСТу Р ИСО 22030-2009): были зафиксированы различия между вариантами по длине ростков во временной динамике, развитию цветков, листьев и биомассе (рис. 2).

Длина побегов растений на незагрязненных образцах обеих почв достоверно не различалась ни на 14-е, ни на 30-е сутки (рис. 2, А, Б). При внесении ТМ наблюдалось достоверное угнетение роста растений, при этом в почве S1 примерно на 30%, в почве S2 – на 100%.

Аналогичные изменения наблюдались и по показателю биомассы. Внесение лигногумата и биоугля не оказало значимого влияния на длину рост-

Таблица 3. Содержание ТМ в растениях горчицы в разных вариантах опыта, мг/кг

Вариант	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
	сильноокультуренная почва S1			слабоокультуренная почва S2		
Контроль (К)	4.4	1.5	37.1	8.1	3.5	50.5
Лигногумат (Л)	8.8	3.8	53.0	7.7	1.1	87.2
Биоуголь (Б)	6.3	2.0	40.7	5.4	1.2	64.0
ЛБ	7.3	1.7	47.2	6.5	1.1	68.7
ТМ	88	22.2	1260	Растения не выросли		
ТМЛ	48	19.6	910			
ТМБ	113	32.3	1291			
ТМЛБ	149	47.3	1149			

ков и биомассу в обеих почвах. Улучшения ростовых параметров и биомассы при их внесении по фону загрязнения ТМ ни в одной, ни в другой почве не наблюдалось.

ТМ в почве S1 вызвали достоверные изменения в формировании листьев растений и полностью подавили формирование цветков. Внесение углеродсодержащих препаратов не снизило токсический эффект ТМ и по этим показателям.

Содержание ТМ в растениях. Растения горчицы, выросшие на незагрязненных почвах, характеризовались невысоким содержанием Cu, Pb и Zn (табл. 3). После внесения биоугля содержание Cu и Pb увеличилось в 1.5 раза, при внесении лигногумата в 2 раза, а при их совместном внесении в 1.6 раза. Содержание Zn увеличилось в меньшей степени. Можно отметить, что углеродсодержащие препараты в незагрязненных образцах способствуют некоторому накоплению ТМ в биомассе растений, но до безопасных уровней.

Загрязнение почв металлами вызвало значительное их накопление в биомассе растений: содержание Cu в растениях увеличилось в 20 раз, Pb – в 14 раз, а Zn – в 34 раза.

Таблица 4. Коэффициенты накопления ТМ в сухой биомассе растений *S. alba* по данным вегетационного фитотестирования образцов почвы S1

Вариант	Cu	Pb	Zn
Контроль (К)	0.14	0.05	0.28
Лигногумат (Л)	0.29	0.10	0.35
Биоуголь (Б)	0.23	0.07	0.29
ЛБ	0.22	0.06	0.37
ТМ	0.12	0.02	0.87
ТМЛ	0.06	0.01	0.58
ТМБ	0.15	0.03	0.91
ТМЛБ	0.21	0.05	0.73

Внесение лигногумата в загрязненную почву (ТМЛ) вызывало снижение содержания в растениях Cu на 45%, Pb на 12%, Zn на 28% по сравнению с растениями, выросшими на загрязненной почве без добавок (ТМ). Биоуголь практически не повлиял на накопление растениями Zn, однако привел к повышению содержания в растениях Cu (на 28%) и Pb (на 45%). Его совместное применение с лигногуматом способствовало снижению содержания в растениях Zn (на 9%), тогда как содержание Cu и Pb увеличилось. Были рассчитаны коэффициенты накопления растениями Cu, Zn и Pb для вариантов опыта на высокоокультуренной почве S1 (табл. 4). Полученные закономерности различны в зависимости от природы элемента. Для Cu и Pb наблюдается общая закономерность: при низком содержании элемента в почве накопительная способность растений увеличивается (что согласуется с литературными данными [11, 26]), причем оба ремедианта способствуют их аккумуляции в растении. Zn, наоборот, больше накапливается растениями горчицы при высоком содержании элемента в почве. По высокому фону содержания ТМ для всех трех элементов наблюдается снижение их биоаккумуляции при внесении лигногумата, тогда как биоуголь не оказывает ремедиационного эффекта.

Взаимосвязь результатов фитотестирования и химической характеристики почвы. Метод главных компонент (ГК) позволил обобщить и выявить закономерности в изменении реакций растений в зависимости от почвенных свойств. Показано, что первые две ГК являются наиболее значимыми (собственные значения >1) и объясняют суммарно 87% общей изменчивости экспериментальных данных (рис. 3).

Установлено, что характеристикой, определяющей параметры развития растений (длину ростков, корней, биомассу, число листьев и цветков) являются почвенные свойства: присутствие ТМ (ГК1) и степень окультуренности (гумусированности) (ГК 2). Ремедирующий эффект лигногу-

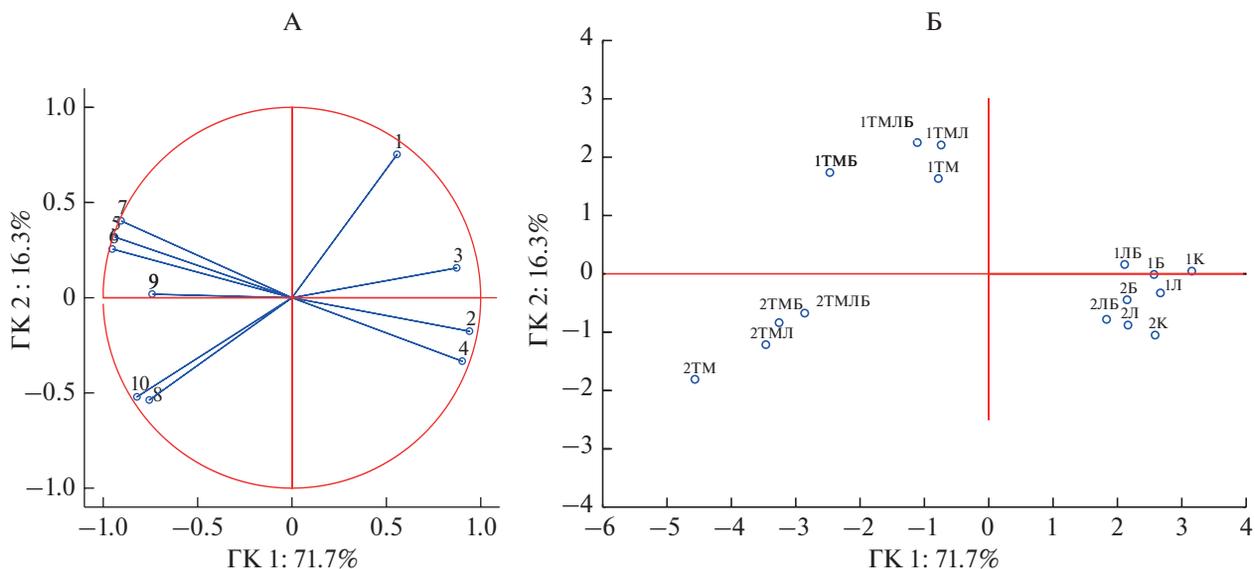


Рис. 3. Проекция переменных (А) и проекция наблюдений (Б) на первую и вторую главные компоненты. А: 1 – длина корней на 30 сут, мм; 2 – длина побегов на 30 сут; 3 – сухая биомасса; 4 – количество цветков на 1 растение; 5 – валовое содержание Cu в почве; 6 – валовое содержание Pb в почве; 7 – валовое содержание Zn в почве; 8 – содержание Cu в вытяжке; 9 – содержание Pb в вытяжке; 10 – содержание Zn в вытяжке; обозначения см. рис. 1.

мата и биоугля на образцах загрязненных почв не проявился. И в той, и в другой почве загрязненные ТМ образцы без ремедиантов и с ремедиантами попадают в одни и те же группы.

ГК 1 отражает преимущественно градиент изменения содержания ТМ и параметры развития растений в почвах с разными вариантами обработки, а ГК 2 – взаимосвязь гумусированности и параметры развития растений. Вдоль ГК 1 показана четкая дифференциация почв с ТМ (слева) и без их внесения (справа). Распределение почв вдоль ГК 2 связано преимущественно с исходными свойствами почв.

ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты фитотестирования показали, что при полиметаллическом загрязнении равным количеством тяжелых металлов (Cu, Pb, Zn) агродерново-подзолистых почв, различающихся в 3 раза по содержанию органического углерода и в целом по степени окультуренности, токсичность почв заметно отличается. Подобная закономерность во влиянии неблагоприятного гумусного состояния на повышение экологических рисков при выраженном техногенном загрязнении почв отмечалась ранее [4, 11, 14, 16]. В частности, в сильноокультуренных песчаных дерново-подзолистых почвах на третий год после загрязнения подвижность Pb и Cd уменьшалась на 37 и 25% соответственно, что приводило к сокращению уровня накопления Pb и Cd в продукции в 1.6–2.4 раза относительно слабоокультуренных почв [4].

Изменение подвижности металлов в почве при разном содержании органического углерода свидетельствует о тесной связи токсикантов с органическим веществом. Биодоступность катионов цинка, меди и свинца в исследованных агродерново-подзолистых почвах с разным содержанием органического углерода хорошо коррелирует с результатами фитотестирования.

В соответствии со стандартными методиками анализ токсичности водной фазы почв проводится по вытяжке (элюату) в соотношении 1 : 4 [9, 32], которая является лишь имитацией почвенного раствора. Тем не менее, такой скрининговый способ информативен при сравнительной оценке биодоступности токсикантов. Элюат образцов слабоокультуренной почвы (S2) с ТМ оказал токсическое действие на рост корней в три раза большее, чем элюат образцов сильноокультуренной почвы (S1). Элюат почвы S1, загрязненной ТМ, оказывал даже небольшое (13%) стимулирующее действие на рост корней, что связано с закреплением токсичных катионов металлов на твердых частицах почв, как об этом свидетельствуют сравнительные данные химического состава водной вытяжки и почв. Уменьшению доступности в сильноокультуренных почвах может способствовать и фосфор, связывающий ТМ в нерастворимые фосфаты. Одновременно с ТМ в водную вытяжку переходят питательные вещества, которых больше в сильноокультуренной почве, и поэтому в этом варианте наблюдается нейтрализация токсического эффекта металлов.

Сравнение элюатных и аппликатных способов биотестирования проводили на образцах разных почв (аллювиальных луговых насыщенных, агродерново-подзолистых пахотных, дерново-подзолистых типичных), загрязненных токсикантами [13, 14, 28]. Отклики гидробионтных тест-организмов, широко применяемых для оценки токсичности элюатов, закономерно характеризовали изученные почвы как значительно менее токсичные, чем реакции тест-организмов, непосредственно контактировавших с почвами (черви и семена растений *Eisenia fetida* и *Sinapis alba*) [14]. Такие различия свидетельствуют о необходимости совершенствования методик оценки токсичности жидкой фазы почв.

Результаты вегетационного опыта (определение хронической токсичности) наиболее ярко продемонстрировали положительную роль окультуривания в детоксикации почв: загрязнение ТМ привело к угнетению развития растений в почве S1 (примерно на 30%), а в почве S2 – к полной гибели. Наблюдается наибольшая положительная корреляция данных аппликатного лабораторного и вегетационного фитотестирования ($k = 0.8$), тогда как между результатами элюатного и вегетационного фитотестирования она наименьшая ($k = 0.1$).

Для нейтрализации неблагоприятных воздействий и восстановления экологических функций почв применяют углеродсодержащие ремедианты. В некоторых случаях описывается кумулятивный эффект гуминовых продуктов и биоугля на снижение токсичности почв, загрязненных тяжелыми металлами в природных условиях [28]. В нашей работе фитотоксичность ТМ в большей степени зависела от степени гумусированности (окультуренности) почвы, чем от внесения ремедиантов. В целом можно констатировать, что лигногумат чаще оказывал положительное действие, сокращая биодоступность ТМ, по сравнению с биоуглем, эффективность которого в исследованных вариантах была заметна в основном лишь в сочетании с лигногуматом (табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Невозможно охарактеризовать состояние биоты при одних и тех же нагрузках в разных экологических условиях на основе данных только химических анализов. Резистентность к тяжелым металлам сильногумусированных почв отмечалась во многих работах [4, 7, 8, 10, 11], однако в нормативных документах и методических рекомендациях по оценке почв корреляции между тест-реакциями живых систем и допустимым содержанием токсикантов при разном уровне содержания органического углерода не отражены. Действующим нормативным документом, согласно которому в настоящее время осуществляют оценку уровня загрязнения почв и мониторинг содержания тя-

желых металлов в почвах, является ГН 2.1.7.2511-09 “Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве”. В нем при регламентации ОДК ТМ рассматриваются лишь особенности гранулометрического состава почв (песчаные и супесчаные, глинистые и суглинистые) и значения кислотности ($pH_{KCl} > 5.5$ или < 5.5), в зависимости от которых значения ОДК Cu, Pb, Zn могут изменять более чем в четыре раза. Наши результаты показывают, что различия по содержанию органического углерода в почвах в три раза при сходном уровне pH и гранулометрического состава обеспечивают значимо разную реакцию растений на одну и ту же концентрацию тяжелых металлов. Из этого следует, что при разработке нормативов ориентировочно допустимого содержания ТМ для сходных по pH и другим физико-химическим параметрам почв одного типа (агродерново-подзолистые) необходимо учитывать различия по содержанию гумуса.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

Авторы признательны ведущему научному сотруднику Г.К. Васильевой за интерес к обсуждению результатов, профессору О.А. Макарову за консультации и младшему научному сотруднику П.В. Учанову за помощь при отборе образцов почв.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-04-01218а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водяницкий Ю.Н. Оценка суммарной токсикологической загрязненности почв тяжелыми металлами и металлоидами // *Агрохимия*. 2017. № 2. С. 56–63.
2. Водяницкий Ю.Н., Ладонин Д.В., Савичев А.Т. Загрязнение почв тяжелыми металлами. М., 2012. 304 с.
3. Воробейчик Е.Л., Садыков О.Ф., Фарафонов М.Г. Экологическое нормирование техногенных загрязнений наземных экосистем (локальный уровень). Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. 281 с.
4. Иванов А.И., Суханов П.А., Иванова Ж.А., Яковлева Т.И. Агроэкологическое значение окультуривания песчаных дерново-подзолистых почв при загрязнении Pb и Cd // *Агрохимия*. 2019. № 4. С. 70–78. <https://doi.org/10.1134/S0002188119040070>

5. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение // Почвоведение. 2007. № 9. С. 112–119.
6. Кирюшин В.И. Методология комплексной оценки сельскохозяйственных земель // Почвоведение. 2020. № 7. С. 871–879.
<https://doi.org/10.31857/S0032180X20070060>
7. Копчик Г.Н. Проблемы и перспективы фиторемедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение. 2014. № 9. С. 113–1130.
8. Левич А.П. Биотическая концепция контроля природной среды // Доклады Академии наук. 1994. Т. 337. № 2. С. 257–259.
9. Методика измерения биологической активности гуминовых веществ методом фитотестирования (“Фитоскан”) ФР.1.39.2012.11560.
10. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г. Взаимодействие тяжелых металлов с органическим веществом чернозема обыкновенного // Почвоведение. 2006. № 7. С. 804–811.
11. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г., Крыщенко В.С., Самохин А.П., Манджиева С.С. Накопление тяжелых металлов растениями ячменя на черноземе и каштановой почве // Агрохимия. 2009. № 10. С. 53–63.
12. Николаева О.В., Терехова В.А. Совершенствование лабораторного фитотестирования для экотоксикологической оценки почв // Почвоведение. 2017. № 9. С. 1141–1152.
13. Плеханова И.О., Золотарева О.А., Тарасенко И.Д. Применение методов биотестирования при оценке экологического состояния почв // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2018. № 4. С. 36–46.
14. Пукальчик М.А., Терехова В.А., Вавилова В.М., Карпухин М.М. Сравнение элюатных и контактных методов биотестирования при оценке почв, загрязненных тяжелыми металлами (иодами) // Почвоведение. 2019. № 4. С. 507–514.
<https://doi.org/10.1134/S0032180X19040117>
15. Терехова В.А., Шитиков В.К., Иванова А.Е., Кыдралиева К.А. Оценка экологического риска техногенного загрязнения почвы на основе статистического распределения встречаемости видов микромицетов // Экология. 2017. № 5. С. 339–346.
<https://doi.org/10.7868/S0367059717050031>
16. Abd El-Azeem S.A.M., Ahmad M., Usman A.R.A., Oh S.E., Lee S.S., Ok Y.S. Changes of biochemical properties and heavy metal bioavailability in soil treated with natural liming materials // Environ. Earth Sci. 2013. V. 70. P. 3411–3420.
<https://doi.org/10.1007/s12665-013-2410-3>
17. Barsova N., Yakimenko O., Tolpeshhta I., Motuzova G. Current state and dynamics of heavy metal soil pollution in Russian Federation – A review // Environ. Poll. 2019. V. 249 P. 200–207.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.020>
18. Beesley L., Jiménez E.M., Eyles J.L.G. Effects of biochar and green waste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil // Environ. Pollut. 2010. V. 158. P. 2282–2287.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.02.003>
19. Beesley L., Moreno-Jiménez E., Gomez-Eyles J.L., Harris E., Robinson B., Sizmur T. A review of biochars’ potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils // Environ. Poll. 2011. V. 159. № 12. P. 3269–3282.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.023>
20. Bezuglova O. Molecular structure of humus acids in soils // J. Plant Nutr. Soil Sci. 2019. P. 676–682.
<https://doi.org/10.1002/jpln.201900043>
21. Blok C., Persoone G., Wever G. A practical and low cost microbistest to assess the phytotoxic potential of growing media and soil // ISHS Acta Horticulturae. 2008. V. 779. P. 367–374.
22. Borggaard O.K., Holm P.E., Jensen J.K., Soleimani M., Strobel B.W. Cleaning heavy metal contaminated soil with soluble humic substances instead of synthetic polycarboxylic acids // Acta Agric. Scand. 2011. V. 61. P. 577–581.
<https://doi.org/10.1080/09064710.2010.515602>
23. Hinojosa M.B., Ruiz R.G., Vinegla B., Carreira J.A. Microbiological rates and enzyme activities as indicators of functionality in soils affected by the Aznalcóllar toxic spill // Soil Biol. Biochem. 2004. V. 36. № 10. P. 1637–1644.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2004.07.006>
24. GWRTAC “Remediation of metals-contaminated soils and groundwater,” Tech. Rep. TE-97-01, GWRTAC, Pittsburgh, Pa, USA, 1997, GWRTAC-E Series.
25. Meychik N.R., Yermakov I.P. Ion exchange properties of plant root cell walls // Plant and Soil. 2001. V. 234. P. 181–193.
26. Mirecki N., Agič R., Šunić L., Milenković L., Ilić Z.S. Transfer factor as indicator of heavy metals content in plants // Fresenius Environ. Bull. 2015. V. 24. № 11C. P. 4212–4219.
27. Pukalchik M., Kydralievа K., Yakimenko O., Fedoseeva E., Terekhova V. Outlining the potential role of humic products in modifying biological properties of the soil – a review // Frontiers Environ. Sci. 2019. № 7.
<https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00080>
28. Pukalchik M., Merc F., Terekhova V.A., Tlustos P. Biochar, wood ash, and humic substances mitigating trace elements stress in contaminated sandy loam soil: evidence from an integrative approach // Chemosphere. 2018. V. 203. P. 228–238.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.181>
29. Singh R., Gautam N., Mishra A., Gupta R. Heavy metals and living systems: An overview // Indian J. Pharmacol. 2011. V. 43. P. 246–253.
<https://doi.org/10.4103/0253-7613.81505>
30. Stowhas T., Verdejo J., Yanez C., Celis-Diez J.L., Martínez C.E., Neaman A. Zinc alleviates copper toxicity to symbiotic nitrogen fixation in agricultural soil affected by copper mining in central Chile // Chemosphere. 2018. V. 209. P. 960–963.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.166>
31. Szakova J., Krychova M., Tlustos P. The Risk Element Contamination Level in Soil and Vegetation at the Former Deposit of Galvanic Sludges // J. Soils Sediments. 2016. V. 16. P. 924–938.

32. *Terekhova V.A.* Soil bioassay: Problems and approaches // Eurasian Soil Science. 2011. V. 44. № 2. P. 173–179. <https://doi.org/10.1134/S1064229311020141>
33. *Umlaufova M., Száková J., Najmanová J., Sysalová J., Tlustoš P.* The soil-plant transfer of risk elements within the area of an abandoned gold mine in Libčice, Czech Republic // J. Environ. Sci. Health. Part A. 2018. V. 53. P. 1267–1276. <https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1528041>
34. *Wang Y., Björn L.O.* Heavy metal pollution in Guangdong Province, China and the strategies to manage the situation // Frontiers Environ. Sci. 2014. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2014.00009>
35. *Wuana R.A., Okieimen F.E.* Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation // ISRN Ecology. 2011. P. 1–20.
36. *Yadav S.K.* Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants // S. Afr. J. Bot. 2010. V. 76. P. 16–179.
37. *Yakimenko O.S., Terekhova V.A.* Humic preparations and the assessment of their biological activity for certification purposes // Eurasian Soil Sci. 2011. V. 44. P. 1222–1230. <https://doi.org/10.1134/S1064229319070159>
38. *Yang Q.Q., Li Z.Y., Lu X.N., Duan Q.N., Huang L., Bi J.* A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment // Sci. Total Environ. 2018. V. 42. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.068>

Phytotoxicity of Heavy Metals in Contaminated Spodosols of Different Fertility Levels

V. A. Terekhova^{1, 2, *}, E. V. Prudnikova¹, A. P. Kiryushina², M. M. Karpukhin¹,
I. O. Plekhanova¹, and O. S. Yakimenko¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

²Institute of Ecology and Evolution, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: vterekhova@gmail.com

Comparative studies of the effects of heavy metals (HMs: Cu 660 + Zn 1100 + Pb 650 mg/kg) on cultivated Spodosols of two fields (Chashnikovo, Moscow region) with different contents of organic carbon (C_{org} 3.86 and 1.30%) and different fertility levels were carried out according to indicators of acute and chronic phytotoxicity. It was found that, at the same level of polymetallic contamination, the responses of test plants to the presence of high concentrations of HMs and potential remediants (lignohumate and biochar) in soils of the same type with different C_{org} contents noticeably varies in growth parameters and metal accumulation in the phytomass. The HM contamination of low-fertile soil led to complete death of plants in the pot experiment, while in highly fertile soil, plants continued to develop until flowering with slight deviations from the control. Experimental data on the total and water-soluble HM species, as well as nutrients in the studied soils are presented. Using principle components analysis, the relationships between the chemical composition of soils and the results of phytotests have been found. It is shown that three-fold differences in the content of C_{org} at a similar pH and soil texture provide significantly different reactions of plants to the same concentration of HMs. The necessity of correcting the standards for the permissible thresholds for HM content for soils, considering the C_{org} content in addition to pH and texture, is discussed.

Keywords: environmental assessment of soils, bioassay, organic carbon, polymetallic pollution, rationing, lignohumate, biochar, bioavailability, copper, zinc, lead