СОДЕРЖАНИЕ

Номер 8, 2020

ГЕНЕЗИС И ГЕОГРАФИЯ ПОЧВ

Разнообразие и пространственная организация почвенного покрова в разных картографических масштабах

П. В. Красильников, М. И. Герасимова, Д. Л. Голованов, Ю. А. Головлёва, М. В. Конюшкова, В. А. Сидорова, А. С. Сорокин 913

Распределение органического вещества и азота в дерново-подбурах Приокско-Террасного заповедника и его связь со структурой лесных фитоценозов

И. В. Припутина, Г. Г. Фролова, В. Н. Шанин, Т. Н. Мякшина, П. Я. Грабарник 921

Изменение лесостепных черноземов под влиянием лесополос на юге Среднерусской возвышенности

Ю. Г. Чендев, А. Н. Геннадиев, С. В. Лукин, Т. Д. Соэр, Е. А. Заздравных, В. Г. Белеванцев, М. А. Смирнова 934

ХИМИЯ ПОЧВ

Влияние уксусной кислоты и ацетат-ионов на сорбцию–десорбцию смеси фенольных кислот модифицированным каолинитом

А. Г. Заварзина, М. С. Ермолин, В. В. Демин, П. С. Федотов 948

Запасы углерода в песчаных почвах сосновых лесов на западе России

А. И. Кузнецова, Н. В. Лукина, А. В. Горнов, М. В. Горнова, Е. В. Тихонова, В. Э. Смирнов, М. А. Данилова, Д. Н. Тебенькова, Т. Ю. Браславская, В. А. Кузнецов, Ю. Н. Ткаченко, Н. В. Геникова 959

Термолабильное и термостабильное органическое вещество черноземов разного землепользования

В. А. Холодов, Ю. Р. Фарходов, Н. В. Ярославцева, А. Ю. Айдиев, В. И. Лазарев, Б. С. Ильин, А. Л. Иванов, Н. А. Куликова 970

ФИЗИКА ПОЧВ

Связь цвета подповерхностных горизонтов почв с данными георадарного профилирования

А. Я. Воронин, И. Ю. Савин 983

МИНЕРАЛОГИЯ И МИКРОМОРФОЛОГИЯ ПОЧВ

Начальные этапы хлоритизации смектита в горизонте AELoa подзолистой почвы в условиях модельного полевого эксперимента

И. И. Толпешта, Т. А. Соколова, Ю. Г. Изосимова, М. К. Постнова 996

АГРОХИМИЯ И ПЛОДОРОДИЕ ПОЧВ

Аллелотоксичность почв и способы уменьшения ее негативного влияния на начальную стадию развития растений

Г. Н. Федотов, С. А. Шоба, И. В. Горепекин 1007

Почвы и азотное питание растений альпийских экосистем Северо-Западного Кавказа при многолетнем повышении доступности биофильных элементов

М. И. Макаров, В. Г. Онипченко, А. В. Тиунов, Т. И. Малышева, М. С. Кадулин 1016

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

Изменение карбонатного состояния черноземов Приазовья при переходе их из пашни в залежь

А. М. Булышева, О. С. Хохлова, Н. О. Бакунович, А. В. Русаков, Т. Н. Мякшина, А. Г. Рюмин 1025

Contents

No. 8, 2020

Genesis and Geography of Soils

Diversity and Spatial Organization of Soil Cover at Different Map Scales
P. V. Krasilnikov, M. I. Gerasimova, D. L. Golovanov, Yu. A. Golovleva, M. V. Konyushkova, V. A. Sidorova, and A. S. Sorokin 913

Spatial Distribution of Organic Matter and Nitrogen in the Entic Podzols of the Prioksko-Terrasny Reserve and Its Relationship with the Structure of Forest Phytocenoses
I. V. Priputina, G. G. Frolova, V. N. Shanin, T. N. Myakshina, and P. Ya. Grabarnik 921

Change of Forest-Steppe Chernozems under the Influence of Shelterbelts in the South of the Central Russian Upland
Yu. G. Chendev, A. N. Gennadiev, S. V. Lukin, T. J. Sauer, E. A. Zazdravnykh, V. G. Belevantsev, and M. A. Smirnova 934

Soil Chemistry

The Effect of Acetic Acid and Acetate Ions on Sorption–Desorption of a Mixture of Phenolic Acids by Modified Kaolinite
A. G. Zavarzina, M. S. Ermolin, V. V. Demin, and P. S. Fedotov 948

Carbon Stock in Sandy Soils of Pine Forests in the West of Russia
A. I. Kuznetsova, N. V. Lukina, A. V. Gornov, M. V. Gornova, E. V. Tikhonova, V. E. Smirnov, M. A. Danilova, D. N. Tebenkova, T. Yu. Braslavskaya, V. A. Kuznetsov, Yu. N. Tkachenko, and N. V. Genikova 959

Thermolabile and Thermostable Organic Matter of Chernozems under Different Land Use
V. A. Kholodov, Yu. R. Farkhodov, N. V. Yaroslavtseva, A. Yu. Aydiev, V. I. Lazarev, B. S. Ilyin, A. L. Ivanov, and N. A. Kulikova 970

Soil Physics

Correlation between Color of Subsurface Soil Horizons and Ground-Penetrating Radar Data
A. Ya. Voronin and I. Yu. Savin 983

Mineralogy and Micromorphology of Soils

The Initial Stages of Smectite Chloritization in the AELoa Horizon of a Podzolic Soil as Studied in a Model Field Experiment
I. I. Tolpeshta, T. A. Sokolova, Yu. G. Izosimova, and M. K. Postnova 996

Agricultural Chemistry and Fertility of Soils

Soil Allelotoxicity and Methods to Reduce Its Negative Influence on the Initial Stage of Plant Development
G. N. Fedotov, S. A. Shoba, and I. V. Gorepekin 1007

Soils and Nitrogen Nutrition of Plants in Alpine Ecosystems of the Northwest Caucasus under Long-Term Increase in Availability of Biogenic Elements
M. I. Makarov, V. G. Onipchenko, A. V. Tiunov, T. I. Malysheva, and M. S. Kadulin 1016

Degradation, Rehabilitation, and Conservation of Soils

Changes in the Carbonate State of Chernozems of Azov Region upon Their Conversion from Arable Land to Fallow
A. M. Bulysheva, O. S. Khokhlova, N. O. Bakunovich, A. V. Rusakov, T. N. Myakshina, and A. G. Ryumin 1025

ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2020, № 8, с. 913–920

ГЕНЕЗИС И ГЕОГРАФИЯ ПОЧВ

УДК 631.44.065

РАЗНООБРАЗИЕ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА В РАЗНЫХ КАРТОГРАФИЧЕСКИХ МАСШТАБАХ

© 2020 г. П. В. Красильников[a, b, *], М. И. Герасимова[a], Д. Л. Голованов[a], Ю. А. Головлёва[a], М. В. Конюшкова[a], В. А. Сидорова[b], А. С. Сорокин[a]

[a] *МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия*

[b] *Институт биологии КарНЦ РАН, ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910 Россия*

**e-mail: krasilnikov@ecfs.msu.ru*

Поступила в редакцию 25.11.2019 г.
После доработки 10.12.2019 г.
Принята к публикации 29.02.2020 г.

Обобщены результаты исследований почвенного разнообразия, контрастности и вариабельности свойств почв путем анализа карт различных масштабов Республики Карелии, Московской области и Республики Дагестан. В качестве мелкомасштабной карты использовали фрагменты почвенной карты Российской Федерации масштаба 1 : 2500000; в качестве среднемасштабных – три различные карты масштаба от 1 : 300000 до 1 : 500000. Карты крупного масштаба (1 : 10000) были составлены на репрезентативные участки в рамках исследованных территорий специально для анализа почвенного разнообразия. Все карты были оцифрованы, легенды карт преобразованы в классификацию почв России и международную – Мировую реферативную базу по почвенным ресурсам (WRB) и были рассчитаны индексы разнообразия Шеннона–Винера. Их сравнение для трех групп карт с легендами в двух классификациях выявило зависимость величин индексов разнообразия от масштаба карты. Показатели для крупномасштабной карты были относительно низкими и мало различались при использовании российской и международной классификаций. Сделан вывод о том, что для успешной оценки почвенного разнообразия в различных масштабах важно использовать несколько крупномасштабных карт, отражающих неоднородность почвенного покрова региона. Практически во всех случаях карты с легендой в системе WRB имели более низкие показатели почвенного разнообразия, чем карты с легендой, основанной на российской классификации. Очевидно, что международная классификация менее детализирована, чем национальная российская классификация, изначально ориентированная на крупномасштабное почвенное картографирование.

Ключевые слова: почвенные карты, европейская территория России, педометрика, классификации почв, Карелия, Московская область, Дагестан

DOI: 10.31857/S0032180X20080092

ВВЕДЕНИЕ

Среди задач географии почв к важным задачам относятся адекватная визуализация и формализация пространственной организации почвенного покрова [7, 11, 15]. Визуализация традиционно осуществляется на картах, которые отображают либо таксономические группы почв, либо их отдельные свойства и характеристики [26]. В последние годы оба типа почвенных карт получили развитие в среде геоинформационных систем и могут генерироваться в рамках цифровой почвенной картографии с широким привлечением косвенной информации о факторах почвообразования и данных дистанционного зондирования, что повышает точность картографических продуктов [25]. Считается, что современное развитие цифровой почвенной картографии позволило вывести визуализацию почвенного покрова на принципиально новый уровень, а развитие методов геофизической и дистанционной съемки, математического аппарата и вычислительной техники обеспечивает быстрый прогресс в этой области [7]. Помимо прочего, современные геоинформационные системы позволяют продвинуться в формализации данных, характеризующих пространственную организацию почвенного покрова [18, 28], начиная от распределения площадей, занимаемых разными таксонами почв, и кончая геостатистическим анализом отдельных почвенных свойств [25].

Следует отметить, что формализация распределения почв и их свойств в пространстве связана не столько с прогрессом компьютерной техники и математических методов, сколько с осмыслением и интерпретацией полученных результатов [23]. В частности, в конце XX в. очень популярным было применение геостатистических методов в почвове-

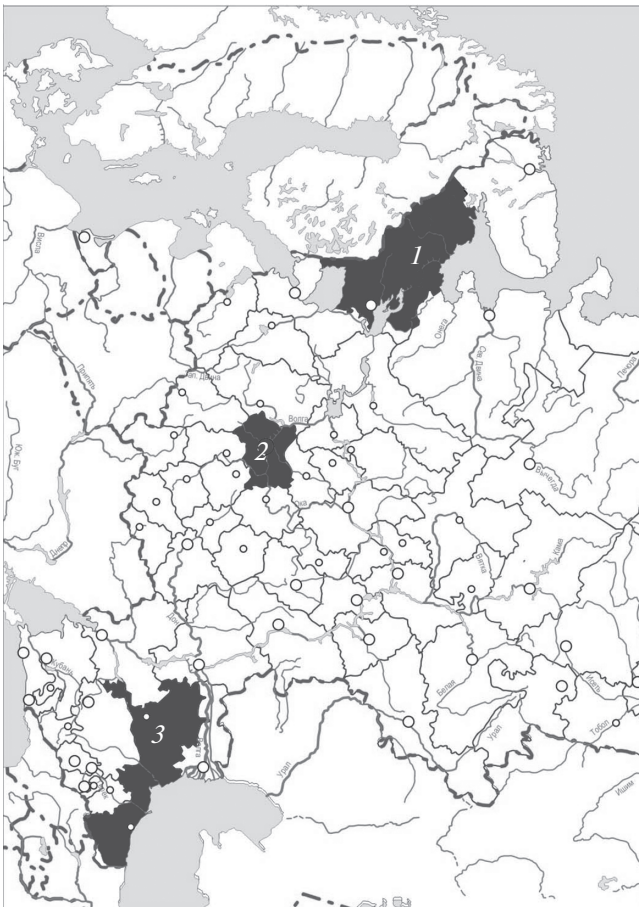


Рис. 1. Расположение районов исследования на карте европейской части России: *1* – Республика Карелия, *2* – Московская область, *3* – Республика Дагестан.

дении, которые позволили существенно повысить качество почвенных и агрохимических картограмм, однако генетико-географическая интерпретация данных обычно была затруднительна [8]. В некоторых работах показано, как геостатистика позволила выявить палеопочвенные признаки, “скрытые” тренды и периодичность пространственного распределения свойств в почвенном покрове [4, 8]. Хотя геостатистика в определенный период была наиболее широко применяющимся из математических методов в почвоведении, позднее выяснилось, что целый ряд других подходов оказался не менее полезным для анализа и моделирования почвенного покрова. Например, продуктивным оказались методы случайных лесов, анализа графов, нейронные сети и др. [15, 25, 26, 28].

Одним из продуктивных методов формализации пространственной организации почвенного покрова стало исследование почвенного разнообразия территорий; с начала 1990-х годов изучение педоразнообразия проводилось в разных масштабах и с разными целями [9, 15, 21, 27]. Хотя метод оказался продуктивным, в том числе и для оценки почвенного покрова России [1, 16], в ходе исследований были выявлены определенные ограничения, связанные с влиянием на получаемые результаты использования при создании легенды той или иной почвенной классификации [10], с одной стороны, и масштаба карты, с другой [19]. Следовательно, в ходе анализа почвенного разнообразия различных почвенных ландшафтов в разных масштабах возникает закономерный вопрос об информативности показателей и достоверности результатов. Несмотря на влияние субъективных факторов, связанных с классификацией и картографированием почвенного покрова, оценка почвенного разнообразия может быть полезна для решения многих задач, как концептуальных, так и прикладных.

Для выявления возможности извлечения почвенно-географической информации из разномасштабной оценки педоразнообразия были проанализированы индексы разнообразия почвенного покрова по картам трех различных в ландшафтном отношении территорий европейской России: Республики Карелии, Московской области и Республики Дагестан.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Настоящее исследование основано на анализе разномасштабных почвенных карт, составленных в идеологии разных классификаций. Для трех модельных регионов европейской части России: Карелии, Московской области и Дагестана (рис. 1) были векторизованы и проанализированы три карты для оценки почвенного разнообразия: мелкомасштабная, среднемасштабная и крупномасштабная. В качестве мелкомасштабной карты (**ММК**) для всех регионов использовали фрагменты Почвенной карты РСФСР масштаба 1 : 2.5 млн, которая была составлена большой группой почвоведов Почвенного института им. В.В. Докучаева под руководством Фридланда [14]. Используемая в ней в качестве легенды группировка и номенклатура почв рассматривается как предшественница новой российской почвенной таксономической системы и является основой Государственного почвенного реестра [5, 13].

Среднемасштабной картой (**СМК**) для Карелии была карта масштаба 1 : 500000, созданная О.Н. Михайловской в 1950-е годы на основе имевшихся материалов, в том числе детальных геологических, и ее собственных почвенных исследований. Карта не была опубликована, но в дальнейшем использовалась при подготовке Государственной почвенной карты и других карт на территорию Карелии. Для Московской области был взят недавно выпущенный Алябиной с соавт. цифровой продукт “Цифровая среднемасштабная почвенная карта Московского региона” [2]. Поскольку карта исходно была составлена в цифровом формате, ее точный масштаб не определен, а разрешение соответствует масштабу в диапазоне 1 : 300000–1 : 500000. Для территории Респуб-

лики Дагестан использовали “Почвенную карту Дагестанской АССР” масштаба 1 : 300000 [12]. Легенды всех СМК различались: карта Карелии основана на авторской легенде, Московская область имела легенду в формате классификации почв России [5], а на карте Дагестана легенда была построена в соответствии с классификацией почв СССР [6].

Крупномасштабные карты (**КМК**) были составлены целенаправленно для данного исследования, следуя принципам классификации почв России [5, 13]. Легенды всех карт преобразовывали в международную классификацию почв – Мировую реферативную базу почвенных ресурсов (WRB) [22]. Области и границы картографических единиц сохраняли в том виде, в каком они имелись на исходных картах. Преобразование единиц легенд происходило путем переклассифицирования в систему WRB почв на основании наиболее типичных морфологических и химических признаков, свойственных каждой почве, имеющейся в легенде карты.

Почвенный покров регионов соответствует общим географическим закономерностям. В Карелии доминирует две группы почв: альфегумусовые подзолы (Albic Podzols) и олиготрофные торфяные почвы (Ombric Fibric Histosols); широтный градиент прослеживается довольно слабо. В Московской области, напротив, хорошо выражена широтная зональность: на севере и в центре преобладают дерново-подзолистые почвы (Albic Retisols), к югу же чаще встречаются серые почвы (Greyzemic Phaeozems), а на самом юге – иллювиально-глинистые черноземы (Luvic Chernozems). Территория Дагестана разделяется на две части: на севере в пределах Прикаспийской низменности преобладают каштановые и лугово-каштановые почвы (Kastanozems, Gleyic Kastanozems), солонцеватые каштановые (Kastanozems Sodic), солонцы (Solonetz), местами образующие комплексы, и солончаки (Solonchaks), в южной части горный рельеф определяет распределение почв в соответствии с законом вертикальной поясности. Каштановые почвы подгорной равнины сменяются с высотой горными коричневыми и буроземами темными (Cambisols), горными черноземами (Phaeozems), и перегнойно-темногумусовыми почвами верхнего пояса гор (Umbrisols).

Для сопоставления показателей почвенного разнообразия использовали индексы Шеннона–Винера, которые рассчитывали по формуле:

$$H = -\sum_{i=1}^{s} p_i \ln p_i,$$

где p – доля пощади, занятая классом i на определенной территории, s – общее количество классов, которое встречается в пределах почвенного ландшафта.

Помимо общих значений, проводили визуализацию распределения почвенного разнообразия на картах масштаба 1 : 2.5 млн. Значения разнообразия на картах получали с помощью программного обеспечения Fragstat в движущемся окне размером 100 × 100 пикселей (50 × 50 км) на основе оцифрованной почвенной карты масштаба 1 : : 2.5 млн с разрешением 500 × 500 м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для территории Карелии индексы почвенного разнообразия сложно изменялись при разном масштабе картографирования (табл. 1). Наибольшая пространственная неоднородность зафиксирована для СМК (4.18) с исходной авторской легендой, составленной в традициях факторно-генетических отечественных классификаций с повышенным вниманием к петрографическому составу пород. Для ключевого участка КМК (Вешкелицы) значения индекса Шеннона–Винера было 3.46, а наименьшее значение отмечено для ММК (3.24). При использовании в легенде системы WRB тенденция была несколько иной: минимальные значения зафиксированы для КМК (2.36), а для СМК и ММК результаты были близкими. Большее почвенное разнообразие на КМК с легендой в российской классификации обусловлено также особенностями гранулометрического состава и генезиса материнских пород. Два генетических варианта рыхлых отложений: водно-ледниковый и ледниковый – подразделяются на песчаные, супесчаные и суглинистые, и почвы, формирующиеся на этих отложениях, могут иметь разный гранулометрический состав. Следовательно, комбинаторика разновидностей почв и пород дает множество картографических единиц. На карте, выполненной в легенде WRB, генезис почвообразующих пород не выделяется явным образом, поэтому почвенный покров оказываются более однородным. Сходные причины обусловливают высокую дифференцированность СМК Карелии в исходной легенде, где материнские породы подразделяются не только в соответствии с гранулометрическим составом четвертичных отложений, но и с петрографическим составом плотных пород, включающих граниты, зеленокаменные и мафические породы, шунгитовые (графитоподобные) и слюдистые сланцы, известняк. Кроме того, четыре единицы в легенде представляют собой антропогенно-модифицированные почвы. Следует отметить, что участок Гомсельга, с которого начался анализ [10], отличается наиболее разнообразным почвенным покровом в Карелии из всех, для которых оценивали индексы разнообразия почв по картам масштаба 1 : 10000. Для него индекс Шеннона–Винера был равен 5.33. Как показано ранее [10], это только частично объясняется разнообразием почвообразующих пород на этом участке. Главным образом, повышенное педоразнообразие связано с размерами обследованной территории. Как показано в наших работах [9, 10], рост почвенного разнообразия в масштабе 1 : 10000 про-

Таблица 1. Величины индексов Шеннона–Винера для карт разных масштабов трех регионов

Модельный район	Площадь	Масштаб карт		
		1 : 2500000	1 : 300000–1 : 500000	1 : 10000
Карелия	149530	3.24*/3.17	4.16/3.32	3.46(1.00)**/2.36
Московская область	46650	3.48/2.51	3.55/3.36	1.49(0.81)/0.69
Дагестан	50060	4.03/3.90	5.52/5.00	2.00(0.18)/2.00

* Над чертой – карты с легендой в российской классификации, под чертой – с легендой в WRB.
** В скобках – площадь участка, км^2.

порционален увеличению площади обследования в степени 3/4. Физический смысл этой закономерности интуитивно ясен, но требует математического обоснования.

Сходство индексов разнообразия в разных масштабах является важным признаком, который характеризует многоуровневую организацию почвенного покрова Карелии. Поскольку почвенный покров территории в основе имеет двухкомпонентную структуру (подзолы + торфяные почвы), которая определяется ледниковым рельефом с соответствующими отложениями, пространственная организация почвенного покрова преимущественно определяется топографией местности. Дополнительные почвы на специфических породах и переходные полугидроморфные варианты почв только немного усложняют картину. В целом почвенный покров повторяет рельеф, который имеет признаки самоподобия в разных масштабах. Распределение разнообразия почв визуализировано на карте значений индекса разнообразия Шеннона–Винера (рис. 2). Наименьшее разнообразие наблюдалось в ландшафтах с хорошо выраженным сельговым рельефом, где почвенные комбинации оказались простыми: возвышенные участки заняты песчаными подзолами, а впадины – олиготрофными торфяными почвами, причем переходная зона между ними практически отсутствовала. Низкие показатели дифференцированности почвенного покрова наблюдались также в районах с преобладанием обширных флювиогляциальных песчаных равнин, с такими же подзолами. Напротив, высокое разнообразие отмечено в возвышенной северо-западной части Карелии (горный массив Маанселька) и в окрестностях Ладожского озера с частыми выходами разнообразных коренных пород, чередующихся с различными четвертичными отложениями. Наличие переходных почв, таких как торфяно-подзолы глеевые, торфяно-глеевые и маломощные торфяные, также увеличивает почвенное разнообразие. Важно отметить, что картографическое изображение отражает плотность почвенных полигонов на карте, а не реальное распределение почв. Карты мелкого и среднего масштаба составляются путем генерализации, что неизбежно приводит к потере информации. Наличие обширных полигонов не означает, что в его пределах присутствует только одна почвенная группа, а то, что почвенный ландшафт относительно однороден, и одна почвенная группа занимает основную площадь.

Для Московской области установлено, что индексы разнообразия для КМК (1.49) были существенно ниже, чем для СМК (3.55) и ММК (3.48), которые показали очень близкие значения. При использовании системы WRB в качестве легенды значения были несколько ниже для СМК (3.36) и существенно ниже (2.51) для ММК, чем в случаях исходных легенд. Разница объясняется тем, что в более генерализованной ММК общее богатство почв, среди которых преобладают дерново-подзолистые, в легенде международной классификации и в исходной легенде оказалось близким. В легенде СМК значительную долю занимают дерново-подзолистые почвы, дифференцированные по глубине оподзоливания, что никак не отражается в системе WRB. Также на СМК Московской области отмечены эродированные почвы разной степени смытости, что в международной системе не включается в название почвы, за исключением сравнительно редких в области сильносмытых почв, которые переходят в реферативную группу Regosols. Полученные в ходе полевых работ материалы свидетельствуют о крайне низком разнообразии почв на крупномасштабной карте (1.49); при расчетах с использованием WRB в качестве легенды педоразнообразие было еще ниже (0.69). Поскольку мы старались выбрать участки в одном типе ландшафта (местности ландшафтоведов), не выходя в области поймы или сильного расчленения овражно-балочной сетью, почвенный покров почти полностью состоял из серых почв, которые слегка различались по гранулометрическому составу и по присутствию или отсутствию второго гумусового горизонта. Наличие других почвенных ландшафтов в Московской области отражается на СМК и ММК, и их размеры достаточны для того, чтобы быть выделены на картах и среднего, и мелкого масштабов. По сути, разнообразие почвенного покрова Московской области

определяется несколькими разномасштабными факторами. С одной стороны, на территории области хорошо выражен градиент, связанный с широтной зональностью, в соответствии с которым происходит смена почв в автономных позициях от дерново-подзолистых на севере к серым и иллювиально-глинистым черноземам на юге области. С другой стороны, существует определенное разнообразие почвообразующих пород, которые включают отложения московской морены, покровные суглинки и свежие аллювиальные и торфяные отложения. В формировании почвенного покрова области существенную роль имеют также процессы линейной эрозии, создавшие сложную овражно-балочную сеть. Разнообразие почв в мелком и среднем масштабах отражает самоподобие овражной сети, но в то же время нельзя утверждать, что псевдофрактальная структура не распространяется на крупный масштаб. В исследовании мы умышленно выбрали наименее нарушенной эрозией участок. Вероятно, что при включении мелких оврагов в пробные участки получили бы существенно бóльшие значения почвенного разнообразия. Также надо отметить, что Московская область – регион с очень высокой степенью и разнообразием антропогенных нарушений почвенного покрова [3]. Локализация вокруг мегаполиса, большое количество поселений разного размера, застроенность дачами и интенсивное сельскохозяйственное освоение приводит к тому, что обширные территории заняты агрогенно- и техногенно-преобразованными почвами, что усиливает пестроту почвенного покрова, но не отражается на имеющихся почвенных картах. Пространственное распределение разнообразия природных почв для Московской области визуализировано на карте значений индекса разнообразия Шеннона–Винера (рис. 3). Максимальное разнообразие отмечается на северо-западе и на востоке-юго-востоке области. Вопреки ожиданиям, максимальное разнообразие соответствует не расчлененным возвышенным участкам, таким как Клинско-Дмитровская гряда и Среднерусская возвышенность, а Верхневолжской и Мещерской низменностям, что, очевидно, связано с неоднородностью водно-ледниковых отложений: песчаных, слоистых, с ортзандами, с суглинистыми прослойками и/или близким подстиланием моренными суглинками и глинами. Такое строение отложений определяет заболоченность местности и варьирование свойств оглеенных почв.

Для территории Дагестана получены следующие результаты: индекс почвенного разнообразия, рассчитанный по карте масштаба 1 : 2.5 млн (4.03), был существенно меньше индекса для карты масштаба 1 : 300000 (5.52). Последний имел наибольшее значение среди всех произведенных в данной работе определений по картам любого масштаба в обеих классификационных системах. Участок Прикаспийской низменности, для которого производилась оценка педоразнообразия в масштабе 1 : 10000, имел низкие значения (2.00) как при использовании российской классификации, так и в случае WRB. Низкие значения разнообразия почв на крупномасштабной карте связаны с тем, что Прикаспийская низменность относится к относительно однородным в почвенном отношении частям республики, что иллюстрируется картой распределения почвенного разнообразия Республики Дагестан (рис. 4). Кроме того, площадь КМК имеет наименьшие размеры по сравнению с другими объектами, так что при проведении почвенной съемки пришлось использовать очень плотную сетку заложенных разрезов.

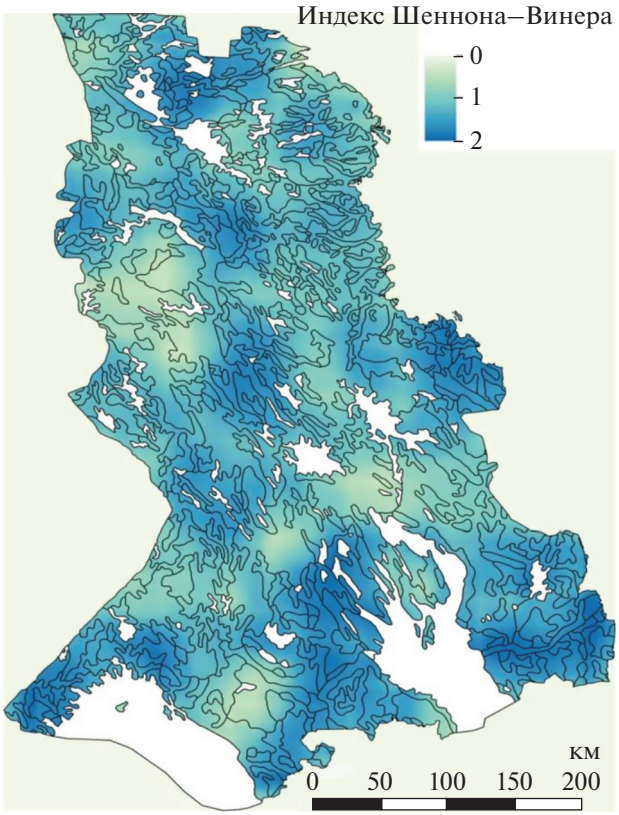


Рис. 2. Пространственное распределение величин индекса почвенного разнообразия в Республике Карелия [20].

Почвенный покров Прикаспийской низменности в пределах республики состоит из двух больших общностей почв: каштановых, часто с признаками гидроморфизма, и засоленных – солонцов и солончаков на глинистых и суглинистых, реже песчаных, морских отложениях. К последним приурочены слаборазвитые почвы (Arenosols) на эоловых песках и супесях.

На средне- и мелкомасштабных картах хорошо заметна разница в почвенном разнообразии Северного и Южного Дагестана, которая связана с разнообразием природы южных горных районов республики. Горные массивы отмечались как тер-

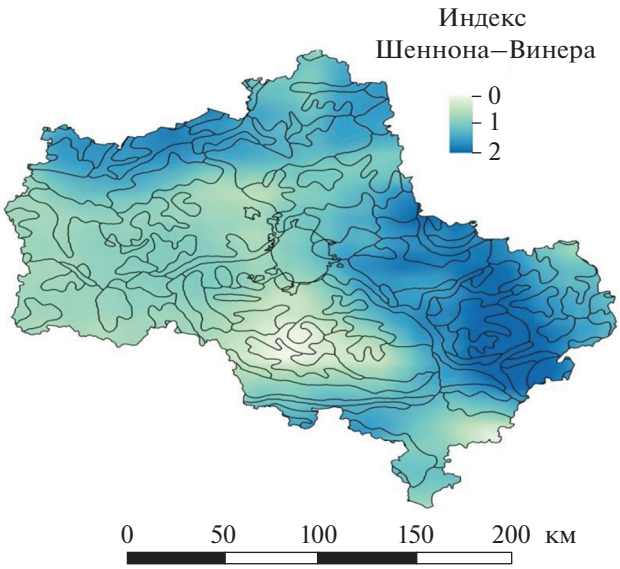


Рис. 3. Пространственное распределение величин индекса почвенного разнообразия в Московской области.

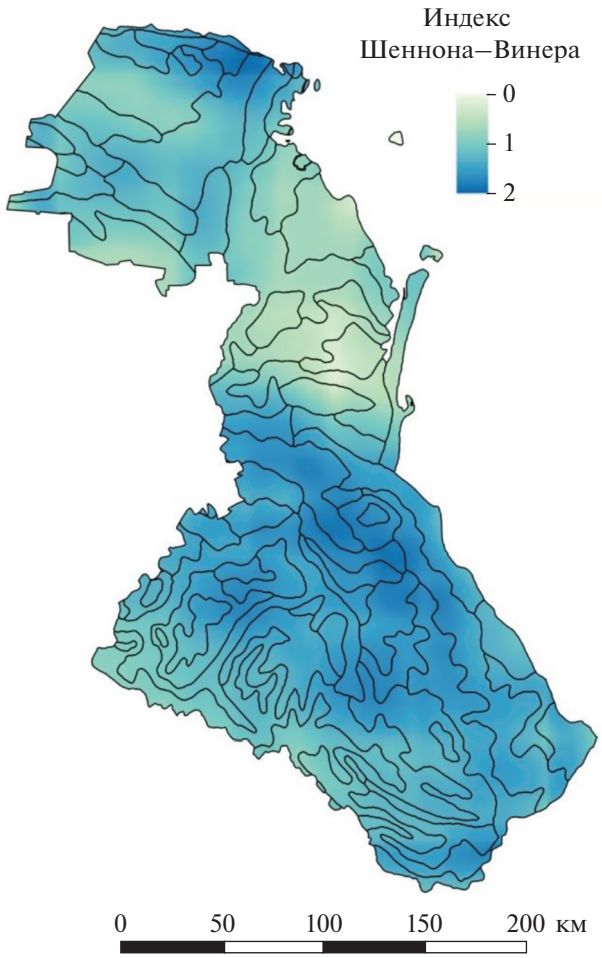


Рис. 4. Пространственное распределение величин индекса почвенного разнообразия в Республике Дагестан.

ритории с наиболее высоким педоразнообразием на всей территории России [1]. Это объясняется тем, что на вертикальную поясность накладываются эффекты экспозиции склонов и склоновых процессов, что определяет разнообразие почвенных профилей, в том числе за счет степени их развития. В горах Дагестана почвы формируются на плотных осадочных породах – песчаниках, сланцах, известняках [14], что вносит свою лепту в различия между почвами в пределах вертикальных поясов. На самом севере республики разнообразие почв увеличивается за счет сочетания гидроморфных, аллювиальных, слаборазвитых, засоленных и зональных почв сухих степей. Очевидно, что КМК небольшого участка, заложенного на Прикаспийской низменности, не отражает всего разнообразия почвенных ландшафтов Дагестана.

Пример исследования на детальном уровне в Дагестане особенно убедителен в плане выбора ключевых участков – их размера и местоположения, в системе почвенных ландшафтов более высокого уровня. Так, в Карелии, где почвенный покров относительно прост и состоит из небольших (малых) ареалов, значения индексов педоразнообразия, рассчитанные для КМК, варьировали в достаточно широких пределах [10]. В Московской области, и особенно в Дагестане, разница в значениях индексов для разных, выбранных для составления КМК участков могла бы быть больше. Другими словами, сложность почвенного покрова этих территорий настолько велика, что выбрать участок для крупномасшабного картографирования, который отражал бы количественно общую картину сложности почвенного покрова маловероятно. В случае Московской области существенны различия, определяемые зональным трендом (дерново-подзолистые – серые почвы), не говоря об антропогенном факторе, в Республике Дагестан – макрорельефом (горный массив с вертикальным спектром поясов и Прикаспийская низменность, с засоленными и местами с орошаемыми почвами). Очевидно, для получения более точной и объективной картины необходимо проводить оценку почвенного разнообразия для нескольких участков, заложенных в разных природных и антропогенно модифицированных ландшафтах.

Большая разница между значениями индексов разнообразия, вычисленных по СМК и ММК, частично объясняется размерами ареалов почв, а отчасти – субъективными причинами. Поскольку в Дагестане значительная часть разнообразия определяется наличием горных систем, а в них многие почвенные ареалы на ММК объединяются в процессе географической генерализации. Субъективный фактор находит отражение в диагностике почв вообще и в разделении горных и равнинных вариантов одних и тех же почв. При использовании WRB в качестве легенды для карты значение

индекса Шеннона–Винера было несколько меньше как для ММК (3.90), так и для СМК (5.00).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ индексов разнообразия в разных масштабах и их пространственного распределения продемонстрировал эффективность метода оценки педоразнообразия по разномасштабным почвенным картам для почвенно-географического анализа.

Сравнение индексов разнообразия почв для трех регионов европейской России на ММК показало, что они были близки и увеличивались с севера на юг: 3.24 для Карелии, 3.48 для Московской области и 4.03 для Дагестана. Близость показателей связана с тем, что все регионы имеют сходное таксономическое богатство почв, хотя оно обусловлено разными факторами. Градиент изменения разнообразия также имеет объяснение: в Карелии слабо выражен широтный градиент по сравнению с Московской областью в связи с преобладанием отложений легкого гранулометрического состава, менее сенсорных к климату как фактору почвообразования [17]. В почвенном покрове Республики Дагестан велик контраст между ее равнинной и горной частями, а в равнинной части определенный вклад вносят засоление и гидроморфизм.

Сравнение индексов, полученных для СМК, показывает большие различия в строении почвенного покрова Карелии, Московской области и Дагестана, чем аналогичные результаты, полученные для ММК. Одной из причин могут быть особенности методологии картографирования авторов сравниваемых нами карт: в отличие от карты масштаба 1 : 2.5 млн, которая разрабатывалась одним коллективом, все три СМК составлялись почвоведами разных научных школ и в разное время. Очевидно, карты среднего масштаба более адекватно отражают реальную ситуацию с разнообразием почвенного покрова исследованных регионов. То, что разнообразие почв Карелии оказалось больше, чем почв Московской области, объясняется тем, что в среднем масштабе отражается разнообразие почвообразующих пород Карелии, которое выше, чем в Московской области. Кроме того, на карте Карелии отражены антропогенно-трансформированные почвы, которые отсутствуют в легенде карты Московской области.

Индексы разнообразия, полученные на основании анализа КМК, оказались выше в Карелии, чем в Московской области и Дагестане. Следует отметить, что эти индексы не вполне достоверны, поскольку были получены для небольших участков, которые относились к конкретным почвенным ландшафтам с различным уровнем педоразнообразия. В одном регионе могут встречаться участки с разным уровнем таксономического богатства почв и ровностью распределения их площадей, что и определяют оценку почвенного разнообразия. Мы рекомендуем в каждом регионе использовать для анализа несколько КМК, отражающих разные почвенные ландшафты.

Использование двух классификационных систем выявило единый тренд независимо от объекта и масштаба исследования: более низкие значения почвенного разнообразия в случае использования системы WRB, что соответствует структуре классификации, ее задачам и объектам: почвы России и почвы мира.

Картографирование почвенного разнообразия позволяет выделить различающиеся по пространственной организации почвенные ландшафты. Создание подобных карт в мелком масштабе может послужить основой для уточнения границ для почвенно-географического районирования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 17-17-01293 “Многоуровневые региональные почвенно-географические модели как основа устойчивого управления почвенными ресурсами”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алябина И.О.* Картографическая оценка разнообразия почв России // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2018. № 1. С. 8–15. https://doi.org/10.3103/S0147687418010015
2. *Алябина И.О., Болдырева В.Э., Голозубов О.М., Литвинов Ю.А., Минаева Е.Н., Пулин А.В.* Цифровая среднемасштабная почвенная карта Московского региона. М., 2019.
3. *Герасимова М.И., Ананко Т.В., Савицкая Н.В.* Разработка подходов к введению антропогенно-измененных почв в содержание почвенной карты Российской Федерации (на примере Московской области) // Почвоведение. 2020. № 1. С. 19–30. https://doi.org/10.1134/S0032180X20010086
4. *Гумматов Н.Г., Жиромский С.В., Мироненко Е.В., Пачепский Я.А., Щербаков Р.А.* Геостатистический анализ пространственной изменчивости водоудерживающей способности серой лесной почвы // Почвоведение. 1992. № 6. С. 52–62.
5. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
6. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 223 с.
7. *Козлов Д.Н., Сорокина Н.П.* Традиции и инновации в крупномасштабной почвенной картографии // Цифровая почвенная картография: теоретические и экспериментальные исследования. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2012. С. 35–57.
8. *Красильников П.В.* Вариография дискретных почвенных свойств // Экология и география почв. Петрозаводск: Ин-т биологии КарНЦ РАН, 2009. С. 10–29.
9. *Красильников П.В., Герасимова М.И., Голованов Д.Л., Конюшкова М.В., Сидорова В.А., Сорокин А.С.* Поч-

венное разнообразие и его значение в контексте современной географии почв // Почвоведение. 2018. № 1. С. 3–16. https://doi.org/10.7868/S0032180X17010014
10. *Красильников П.В., Лантратова И.М., Старр М.* Количественная оценка почвенного разнообразия Фенноскандии // Экологические функции почв Восточной Фенноскандии / Под ред. Зверевой Т.С. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2000. С. 108–123.
11. *Красильников П.В., Таргульян В.О.* На пути к "новой географии почв": вызовы и решения (обзор) // Почвоведение. 2019. № 2. С. 131–139. https://doi.org/10.1134/S0032180X19020096
12. *Молчанов Э.Н., Можарова Н.В., Стасюк Н.В.* Почвенная карта Дагестанской АССР. М-б 1 : 300000 / Под ред. Добровольского Г.В. М., 1987.
13. Полевой определитель почв России. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева. 2008. 182 с.
14. Почвенная карта РСФСР масштаба 1 : 2500000 / Под ред. Фридланда В.М. М.: ГУГК, 1988. 16 листов.
15. *Смирнова М.А., Геннадиев А.Н.* Количественная оценка почвенного разнообразия: теория и методы исследования (обзор) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, география. 2017. № 4. С. 3–11.
16. *Смирнова М.А., Геннадиев А.Н.* Количественная оценка почвенного разнообразия Российской Арктики и Субарктики (по картографическим данным) // Почвоведение. 2019. № 1. С. 43–52. https://doi.org/10.1134/S0032180X19010143
17. *Соколов И.А., Таргульян В.О.* Взаимодействие почвы и среды: рефлекторность и сенсорность почвы // Вопросы географии. 1977. № 104. С. 153–170.
18. *Сорокина Н.П., Козлов Д.Н.* Возможности цифрового картографирования структуры почвенного покрова // Почвоведение. 2009. № 2. С. 198–210. https://doi.org/10.1134/S1064229309020094
19. *Costantini E.A.C., L'Abate G.* Beyond the concept of dominant soil: Preserving pedodiversity in upscaling soil maps // Geoderma. 2016. V. 271. № 1. P. 243–253.
20. *Gerasimova M.I., Golovleva I.A., Konyushkova M.V., Sorokin A.S.,* Krasilnikov P.V. Assessment of soil diversity using soil maps with different scales in Eastern Fennoscandia, Russia // Geoderma Regional. 2020. V. 21 (e00274). P. 1–7.
21. *Ibañez J.J., De-Alba S., Bermúdez F.F., García-Álvarez A.* Pedodiversity: concepts and measures // Catena. 1995. V. 24. № 3. P. 215–232.
22. 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 No. 106. FAO, Rome, 2014. 181 p.
23. *Krasilnikov P.V.* Metodología de la geografía de suelos // Geografía de Suelos de México. Tomo I. México, D.F.: UNAM, 2011. P. 133–145.
24. *Krasilnikov P.V., Sidorova V.A.* Pedodiversity and spatial variation in digital soil mapping // GlobalSoilMap – Digital Soil Mapping from Country to Globe / Eds. Arrouays D. et al. CRC Press, 2017. P. 75–80.
25. *McBratney A.B., Mendonça Santos M.L., Minasny B.* On digital soil mapping // Geoderma. 2003. V. 117. № 1–2. P. 3–52.
26. *McBratney A.B., Odeh I.O.A., Bishop T.F.A., Dunbar M.S., Shatar T.M.* An overview of pedometric techniques for use in soil survey // Geoderma. 2000. V. 97. P. 293–327.
27. *Saldana A., Ibáñez J.J., Zinck J.A.* Soilscape analysis at different scales using pattern indices in the Jarama-Henares interfluve and Henares River valley, Central Spain // Geomorphology. 2011. V. 135. № 3–4. P. 284–294.
28. *Zhu A.X., Hudson B., Burt J., Lubich K., Simonson D.* Soil mapping using GIS, expert knowledge, and fuzzy logic // Soil Sci. Soc. Am. J. 2001. V. 65. №. 5. P. 1463–1472.

Diversity and Spatial Organization of Soil Cover at Different Map Scales

P. V. Krasilnikov[1, 2, *], M. I. Gerasimova[1], D. L. Golovanov[1], Yu. A. Golovleva[1], M. V. Konyushkova[1], V. A. Sidorova[2], and A. S. Sorokin[1]

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

[2]*Institute of Biology, Karelian Research Centre RAS, Petrozavodsk, 185910 Russia*

**e-mail: krasilnikov@ecfs.msu.ru*

We summarized the results of studies of pedodiversity, contrast and variability of soil properties by analysing maps of different scales of the Republics of Karelia and Dagestan and the Moscow region. We used fragments of the soil map of the Russian Federation on a scale of 1 : 2500000 as a small-scale map and three different maps on a scale from 1 : 300000 to 1: 500000 as a medium-scale map. Large-scale maps (1 : 10000) were compiled for representative plots within the studied territories specifically for the study of pedodiversity. All maps were digitized, map legends were converted to the new Russian soil classification and the World Reference Base for Soil Resources (WRB), and Shannon–Wiener diversity indices were calculated. Comparison of indicators revealed the dependence of the values of the diversity indices on the map scale. The indicators for the large-scale map were relatively low and did not differ much when using Russian and international classification. We concluded that for the successful assessment of soil diversity at different scales, it is important to use several large-scale maps that reflect the heterogeneity of the region's soilscapes. Natural boundaries between soilscapes and soil regions can be found using the pedodiversity index map. In almost all cases, maps with a WRB-based legend had lower indicators of pedodiversity than maps with a legend based on the Russian soil classification. This confirms the fact that the international classification is less detailed than the Russian national classification, which was originally intended for large-scale mapping of soils.

Keywords: pedometrics, soil maps, European territory of Russia, soil classification, Karelia, Moscow region, Dagestan

ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2020, № 8, с. 921–933

ГЕНЕЗИС И ГЕОГРАФИЯ ПОЧВ

УДК 631.412:631.423.4:550.47

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И АЗОТА В ДЕРНОВО-ПОДБУРАХ ПРИОКСКО-ТЕРРАСНОГО ЗАПОВЕДНИКА И ЕГО СВЯЗЬ СО СТРУКТУРОЙ ЛЕСНЫХ ФИТОЦЕНОЗОВ[1]

© 2020 г. И. В. Припутина[a], *, Г. Г. Фролова[a], В. Н. Шанин[a, b], Т. Н. Мякшина[a], П. Я. Грабарник[a]

[a] *Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, ул. Институтская, 2, корп. 2, Московская область, Пущино, 142290 Россия*

[b] *Центр по проблемам экологии и продуктивности лесов РАН, ул. Профсоюзная, 84/32, Москва, 117997 Россия*

**e-mail: priputina@pbcras.ru*

Поступила в редакцию 26.11.2019 г.
После доработки 05.02.2020 г.
Принята к публикации 27.02.2020 г.

Анализ пространственной неоднородности распределения органического вещества в лесных почвах, связанной с влиянием видовой и пространственной структуры фитоценозов, актуален для многих экологических задач, включая оценки стока углерода и моделирование динамики лесных экосистем. На примере дерново-подбуров (Entic Podzols (Arenic)) Приокско-Террасного заповедника (54.89° N, 37.56° E) проанализированы данные о содержании углерода ($C_{орг}$) и азота ($N_{общ}$) в лесной подстилке (O) и серогумусовом (AY) горизонте почв под хвойно-широколиственным древостоем, сформировавшемся после зарастания вырубки на месте сосняков. Пробы отбирали вблизи стволов, под кроной и в межкроновом пространстве по трансектам между деревьями разных видов. Содержание $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в горизонте O варьировало в диапазонах 17.6–44.9 и 0.84–1.79%; в горизонте AY – 0.71–8.5 ($C_{орг}$) и 0.035–0.33% ($N_{общ}$). Более высокое варьирование показателей характерно для горизонта AY. Получена близкая к линейной зависимость между содержанием $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в горизонтах O и AY (коэффициенты корреляции Спирмена 0.72 и 0.96 соответственно). Мощность горизонта O и содержание в нем $N_{общ}$, а также содержание $C_{орг}$ в горизонте AY значимо ($P < 0.05$) различаются на разных участках трансект. Также значимо различаются мощность и содержание $C_{орг}$ в горизонте O под кронами разных видов деревьев. В пробах горизонта AY, отобранных в межкроновых пространствах, прослеживается зависимость между содержанием $N_{общ}$ и требовательностью видов напочвенного покрова к трофности почв. Полученные данные отражают влияние особенностей локализации поверхностного и внутрипочвенного опада многовидовых древостоев на пространственную неоднородность содержания $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в почвенном покрове хвойно-широколиственных лесов.

Ключевые слова: лесные почвы, пространственная неоднородность, многовидовые древостои, растительный опад

DOI: 10.31857/S0032180X20080122

ВВЕДЕНИЕ

Пространственная неоднородность почвенных условий и связанная с этим вариабельность физико-химических и биологических показателей почв присущи всем иерархическим уровням организации почвенного покрова и ярко проявляются в лесных экосистемах [10, 11, 17, 35, 45]. В частности, различия эдафических условий внутри биогеоценозов (**БГЦ**), благоприятные для разных видов растительности и почвенной биоты, обеспечивают высокое биоразнообразие лесов [21, 30, 53, 54].

В свою очередь, структура лесных фитоценозов – видовой состав древостоя и напочвенного покрова, взаимное расположение и размеры деревьев – во многом влияет на пространственное распределение почвенных запасов органического вещества и элементов питания, щелочно-кислотные условия и др. Это объясняется определенной локализацией в пространстве БГЦ поступающего в почву видоспецифичного напочвенного и внутрипочвенного (корневого) опада, а также трансформацией химического состава атмосферных осадков при их фильтрации сквозь кроны и по стволам деревьев [2, 14, 22, 24, 41, 52].

Не менее значимо формирование в почвах под пологом лесной растительности разных гидротермических условий [12, 40, 44], от которых за-

[1] К статье имеются дополнительные материалы, доступные для авторизированных пользователей по doi: 10.31857/S0032180X20080122.

висят активность почвенной биоты и связанные с этим процессы деструкции и минерализации растительных остатков и органического вещества почв. Как следствие, пространственное варьирование массы поступающего растительного опада и внутрипочвенных процессов углеродного и азотного циклов, находят отражение в распределении почвенных запасов органического вещества и азота в пределах лесных БГЦ, для которых характерны определенные закономерности [16, 26, 32, 42, 49]. При этом пространственная локализация фракций корневого опада, связанная с особенностями функционирования и морфологии корневых систем, прослеживается и на микроуровне, что отражают различия в показателях между ризосферной и неризосферной частью почвы [54, 60]. Естественно, что связи между пространственной мозаикой лесного фитоценоза и почвенными характеристиками более явно прослеживаются, когда сформирована относительно устойчивая структура видов-эдификаторов древесного яруса и доминантных видов напочвенного покрова.

Вопросы формирования пространственной неоднородности лесных почв в зависимости от структуры фитоценоза затронуты во многих отечественных публикациях. Например, для хвойных, хвойно-мелколиственных и мелколиственных лесов разных природных зон приводятся данные о значимых различиях в запасах подстилки, элементов питания или микробной активности в почвах прикомлевой зоны деревьев, под кронами разных пород и в межкроновых пространствах [2, 3, 16, 17, 23, 24, 26, 29]. В литературе этим относительно легко выделяемым в пространстве лесного БГЦ участкам соответствуют разные термины: (микро)парцелла, тессера, микросайт, микробиотоп и др. Вопросы терминологии детально обсуждаются в работе [17].

Наше внимание к теме вариабельности почвенных показателей в зависимости от приуроченности к участкам произрастания разных видов древесного яруса и доминант напочвенного покрова объясняется необходимостью получения данных для верификации и тестирования почвенной модели Romul_Hum [48] при моделировании динамики лесных экосистем с использованием системы моделей EFIMOD [4]. Как и другие биогеохимические почвенные модели (например, ForSAFE [59] или Forest-DNDC [50]), Romul_Hum представляет собой модель “почвенного профиля”. В подобных моделях описываются процессы и рассчитываются показатели, соответствующие разным генетическим горизонтам, но без учета их пространственной вариабельности.

В то же время моделирование динамики лесных фитоценозов развивается в направлении создания индивидуально-ориентированных пространственно-распределенных моделей древостоев и напочвенного покрова, в которых каждому растению соответствуют определенные координаты в пространстве условной решетки моделирования. Это позволяет рассчитывать, например, зоны корневого питания растений в зависимости от возраста, видоспецифичных размеров и условий произрастания [20, 36, 38, 55, 57]. Также развиваются подходы к моделированию динамики пространственных микрогруппировок растений лесного напочвенного покрова, в зависимости от эдафических условий местообитаний [37].

В этой связи возникает задача моделирования почвенного покрова как совокупности ячеек (клеток), которые в единой системе координат модельного участка связаны “потоками элементов” с индивидуальными растениями (моделями дерева или растений напочвенного покрова) через соответствующие им зоны корневого питания и поступления разных фракций опада. Такой подход согласуется с представлениями о сотовой структуре почвенного покрова лесных БГЦ как пространственного сочетания ячеек разной размерности [10, 26]. Но остается проблема недостатка экспериментальных данных для параметризации и верификации подобных моделей, а также определения необходимой и достаточной детальности пространственного описания почвенных эдафических условий и связей между потоками элементов в системе почва–растение с учетом пространственной неоднородности лесных БГЦ.

В настоящей статье представлены результаты анализа распределения содержания органического вещества ($C_{орг}$) и азота ($N_{общ}$) в дерново-подбурах Приокско-Террасного государственного природного биосферного заповедника (**ПТЗ**), расположенного на юге Московской области в подзоне хвойно-широколиственных лесов. Лесные фитоценозы заповедника имеют разнообразный видовой состав древостоев, подлеска и напочвенного покрова, что связано с их сукцессионной динамикой в условиях заповедного режима последних 70 лет. Сложная пространственная структура БГЦ определяется разнообразием сочетаний почвенного и растительного покрова [7, 25].

Целью исследований был анализ пространственной неоднородности почвенного покрова в многовидовых хвойно-широколиственных лесах по сравнению с лесами, имеющими более простой состав древостоя и напочвенного покрова, для которых в литературе имеется больше информации. Выбор показателей (содержание $C_{орг}$ и $N_{общ}$) объясняется тем, что в модели Romul_Hum моделируется динамика пулов органического вещества и азота.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводили на одной из постоянных пробных площадей (**ПП**) Приокско-Террасного заповедника, где с 2016 г. сотрудниками лаборатории моделирования экосистем ИФХиБПП РАН ведется мониторинг условий функционирования и анализ пространственной структуры лесных экосистем [40].

Краткая характеристика почв. Почвенный покров ПП относится к типу дерново-подбуров (Entic Podzols) [13, 47], которые сформировались на песчаных аллювиально-флювиогляциальных отложениях Приокской зандрово-аллювиальной равнины [34]. Мощность подстилочного горизонта O в исследуемых почвах в среднем составляет 3–7 см. Преобладает ферментативный тип подстилки [1]. Залегающий под лесной подстилкой серогумусовый горизонт AY имеет мощность от 7–8 до 12–15 см. Под ним выделяется альфегумусовый горизонт Bf, который на глубине 70–80 см переходит в горизонт BC и ниже – в горизонт C. По нашим более ранним неопубликованным исследованиям, гранулометрический состав дерново-подбуров ПТЗ слабо меняется в пределах минеральной части профиля: содержание физического песка в горизонте AY – 85–88%, в нижележащих горизонтах – 90–92%. Кислотность (pH_{KCl}) несколько возрастает с глубиной, изменяясь от 5.4 до 4.4. Содержание $C_{орг}$ в минеральной части почвенного профиля снижается от 1.5–3% в горизонте AY до 0.3–0.5% в горизонте Bf. Для соединений азота характерен аналогичный гумусово-аккумулятивный характер внутрипрофильного распределения. Максимум содержания обменных катионов также приурочен к горизонту AY и составляет около 5 смоль(экв)/кг почвы.

Видовой состав древостоя и напочвенного покрова. ПП заложена в лесном фитоценозе, сформировавшемся после вырубки сосновых древостоев в 1930–1940 гг. Начальное зарастание участка, на котором, по-видимому, были оставлены семенные деревья и тонкомеры, происходило преимущественно березой (*Betula* spp.), сохранившей численное доминирование в верхнем древесном ярусе при заметном участии сосны (*Pínus sylvéstris* L.) и ели (*Picea abies* (L.) H. Karst.). В этом же ярусе встречаются отдельные деревья липы (*Tília cordáta* Mill.). Второй ярус представлен елью, липой, дубом (*Quércus róbur* L.) и березой. В подросте преобладают ель, дуб и липа. По сумме площадей сечений формула древостоя первого яруса 4С4Б2Е + Лп, второго – 6Е2Лп1Д1Б; сумма площадей сечений – 27.02 м^2/га. Средний возраст сосны, по данным [40], составляет 115 лет (диапазон возрастов от 70 до 170 лет), березы – 100 лет (диапазон – от 45 до 165 лет), ели – 75 (диапазон – от 30 до 100, а отдельных деревьев – до 150 лет). Более детальная характеристика структуры и онтогенетических состояний древостоя дана в работе [40], где также представлены данные анализа пространственного распределения стволов и центроидов проекций крон деревьев верхнего яруса и динамика неоднородности гидротермических условий под пологом леса.

Мозаика напочвенного покрова в пределах ПП образована сочетанием участков разного размера (от 2–3 до 10 м^2 и более) с доминированием 1–2 видов или с сильноразреженным мохово-травяно-кустарничковым ярусом. Доминантными видами на момент проведения полевых исследований (середина вегетационного сезона 2018 г.) были черника (*Vaccínium myrtíllus* L.), брусника (*Vaccínium vítis-idaéa* L.), ландыш (*Convallária majális* L.), орляк (*Pterídium aquilínum* (L.) Kuhn), вейник (*Calamagrostis arundinácea* Roth), а также зеленые мхи (преимущественно, *Pleurozium schreberi (Willd. ex Brid.) Mitt.*). Согласно [28], практически все они относятся к видам нескольких экоценотических ниш; по условиям почвенного питания ландыш предпочитает эвтрофные местообитания, черника – преимущественно мезотроф, брусника, орляк и вейник – олигомезотрофы.

Полевые и химико-аналитические исследования. Оценки пространственного распределения органического вещества и азота в исследуемых почвах основаны на сопряженном анализе содержания $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в горизонтах O и AY, поскольку в них сосредоточена бóльшая часть суммарного почвенного пула этих элементов. Пробы из горизонтов отбирали по трансектам, заложенным между парами соседних деревьев первого яруса в виде серии из пяти точек опробования. На данном этапе исследований мы ограничились видами первого яруса (береза, сосна, ель), так как литературные данные имеются преимущественно для этих трех лесообразующих видов.

Было опробовано 7 трансект с разным сочетанием видов деревьев (табл. 1). При закладке трансект выбирали пары деревьев, проекции крон которых не пересекались и было явно выраженное межкроновое пространство, а напочвенный покров в пределах всей трансекты представлен одним доминантным видом (максимум – двумя), информация о которых также приведена в табл. 1. Каждая трансекта включала две точки опробования вблизи комля деревьев (**КО**), две – в средней части проекций крон с небольшим смещением к периферии (**ПК**), одну – в межкроновом пространстве (**МК**). Схожие схемы опробования встречаются во многих исследованиях по изучению пространственных аспектов влияния древостоя на условия под пологом леса [3, 9, 16, 26]. В частности, это позволяет косвенно учесть различия в количестве и соотношении фракций растительного опада [2, 15] или гидротермических условий в почвенных горизонтах [40]. Опробование прово-

Таблица 1. Геоботаническая характеристика трансект и их протяженность

Номер трансекты*	Расстояние между стволами деревьев, м	Виды	
		деревьев	доминанты напочвенного покрова
35	8.7	*P. ábies–B.* spp.	*C. arudinácea* Roth
57	5.7	*P. ábies–B.* spp.	*V. myrtíllus* L., *P. aquilínum* (L.) Kuhn
79	4.6	*P. ábies–B.* spp.	*V. vítis-idaéa* L., *P. schreberi*
75	9.5	*P. ábies–P. ábies*	*V. myrtíllus* L.
91	6.0	*P. ábies–P. sylvéstris*	*C. majális* L.
99	5.9	*P. sylvéstris–P. sylvéstris*	*V. myrtíllus* L.
95	9.2	*P. sylvéstris–B.* spp.	*P. aquilínum* (L.) Kuhn

* Номера трансект соответствуют номерам квадратов 20 × 20 м, на которые разбита территория ПП. Цифры в номерах квадратов означают расстояние (в десятках метров) от северо-западного угла ПП, который принят за нулевую отметку (первая цифра – направление с запада на восток, вторая цифра – с севера на юг).

дили на трансектах без явных признаков ветровальных комплексов или крупного валежа. В остальном, их расположение в пространстве ПП носит случайный характер.

Все пробы отобрали в течение одного дня, чтобы минимизировать влияние изменений предшествующих погодных условий на изучаемые показатели на разных участках опробования. Места отбора проб маркировали специальными метками с указанием номеров. При отборе проб из подстилочного горизонта фиксировали его мощность.

Подготовку проб для определения в них $C_{орг}$ и $N_{общ}$ проводили по стандартной методике (ГОСТ 17.4.4.02-84). Количественные определения выполняли методом газовой хроматографии на анализаторе EA-1100 (Carlo Erba) в соответствии с методикой исследований МИ № 88-17641-004-2016 (ФР.1.31.2016.23502) в ЦКП “Хроматография” на базе аккредитованной экоаналитической лаборатории Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Статистическую обработку данных проводили в среде статистического программирования R [55]. Значения переменных $C_{орг}$ или $N_{общ}$ в каждом из горизонтов (O или AY) рассматривали как сопряженные выборки. Еще одна выборка включала данные о мощности горизонта O, которую также считали связанной с другими, что не противоречит представлениям о процессах биохимической трансформации лесной подстилки и формирования гумусового профиля почв [19]. Для всех выборок рассчитывали показатели описательной статистики, выполняли проверку распределений на нормальность (использовали критерий Шапиро–Уилка), рассчитывали ранговые коэффициенты корреляции Спирмена (r_s). Анализ различий в распределении значений внутри выборок проводили относительно факторов: 1 – местоположение точки опробования в пределах трансекты (КО, ПК, МК); 2 – вид дерева (сосна, ель, береза). В случае фактора 2 анализировали подвыборки, включающие значения для точек опробования в КО и ПК зонах. Размеры выборок и подвыборок указаны в таблицах или в подписях к рисункам. Для оценки статистической значимости различий по каждому из факторов использовали критерий Уэлча (в случае нормального распределения параметра) или критерий Вилкоксона (в случае распределения, отличного от нормального). Уровень значимости принят равным 5% (т.е. различия считались значимыми при $P < 0.05$).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Содержание $C_{орг}$ в подстилочном горизонте изменяется от 17.6 до 44.9%, составляя в среднем 34–35% (рис. 1); коэффициент вариации (CV) – 20% (табл. 2). Минимальное значение определено для МК трансекты 57, заложенной между елью и березой с преобладанием брусники и зеленых мхов в напочвенном покрове (рис. S1). Максимальное содержание $C_{орг}$ – на той же трансекте 57, но под кроной ели, где напочвенный покров сильно разрежен, а подстилочный горизонт сформирован преимущественно еловой хвоей. Статистическое распределение исследуемой выборки значений соответствует нормальному, но характеризуется правосторонней асимметрией с преобладанием точек опробования, для которых $C_{орг} > 30\%$.

Содержание $C_{орг}$ в серогумусовом горизонте закономерно ниже, чем в подстилочном, но с бóльшим варьированием: CV = 68%. Максимальное содержание (8.5%) пространственно совпадает с максимумом $C_{орг}$ в горизонте O под кроной ели трансекты 57 (рис. S2). Минимальное значение $C_{орг}$ (0.71%) определено в МК трансекты 99, заложенной между двух сосен и с редкими кустиками черники в напочвенном покрове. Статистическое распределение величин содержания $C_{орг}$ в горизонте AY отличается от нормального; суммарно в выборке преобладают значения $C_{орг} < 3\%$.

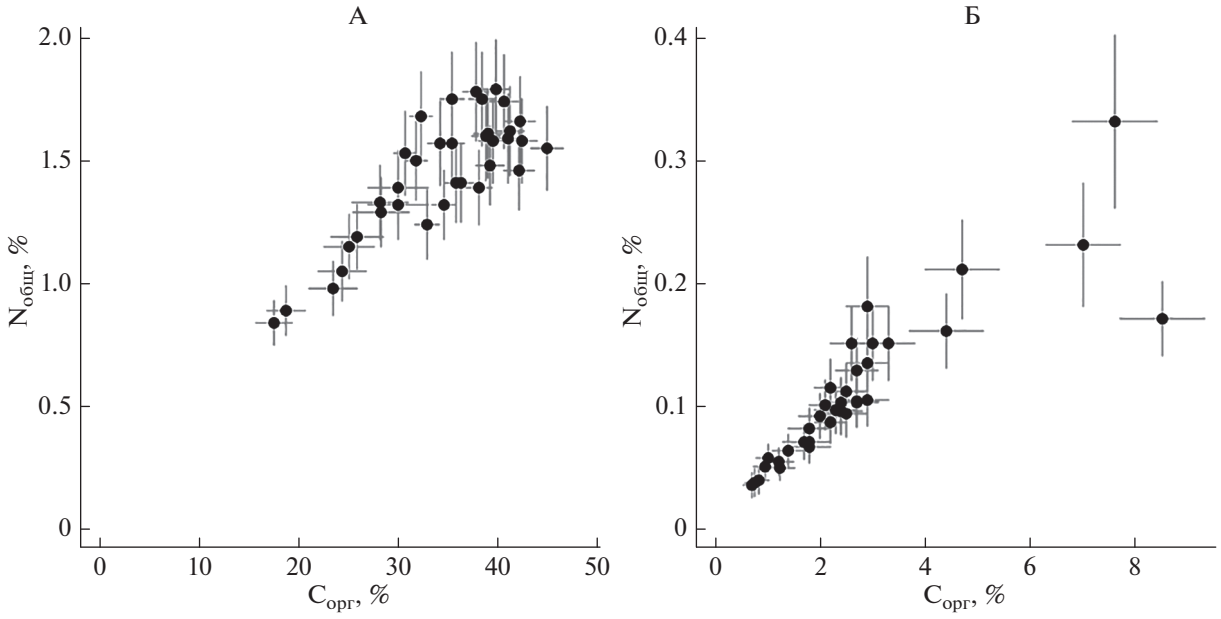


Рис. 1. Содержание $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в пробах из подстилочного (А) и серогумусового (Б) горизонтов дерново-подбуров ПТЗ; точки на графиках – измеренные значения, усы – ошибка метода.

Содержание $N_{общ}$ в подстилочном горизонте варьирует в диапазоне 0.84–1.79% при средних значениях 1.45–1.5% и CV = 17%. Как и в случае $C_{орг}$, минимальное значение получено для МК трансекты 57 (рис. S3). Максимальное – в МК трансекты 91, заложенной между елью и сосной с доминированием ландыша в напочвенном покрове. Статистическое распределение значений $N_{общ}$ в горизонте О суммарной выборки отличается от нормального.

Содержание $N_{общ}$ в серогумусовом горизонте заметно меньше, чем в подстилочном горизонте, и в среднем составляет 0.1% (CV = 56%). Минимальное значение (0.035%) определено в МК трасекты 99, где одновременно отмечен минимум $C_{орг}$ (рис. S4). Максимальное (0.33%) – в КО под елью трансекты 91. Статистическое распределение величин содержания $N_{общ}$ в горизонте AY для суммарной выборки отличается от нормального.

Сопряженный анализ данных о содержании $C_{орг}$ и $N_{общ}$ показывает наличие близкой к линейной зависимости между двумя показателями в каждом из горизонтов. Ранговый коэффициент корреляции Спирмена для горизонта О равен 0.72, для AY – 0.96. Следует отметить отсутствие корреляции в содержании $C_{орг}$ между горизонтами (r_s = = −0.037), то же самое для $N_{общ}$ (r_s = −0.026). Одновременно, результаты анализа свидетельствуют о корреляции между показателями мощности подстилки и содержанием в ней $C_{орг}$ (r_s = 0.56), но для $N_{общ}$ эта связь слабее (r_s = 0.40). Для горизонта AY связи между содержанием в нем $C_{орг}$ или $N_{общ}$ и

Таблица 2. Описательные выборочные статистики распределения содержания органического вещества ($C_{орг}$) и азота ($N_{общ}$) в подстилочном (О) и серогумусовом (AY) горизонтах дерново-подбуров ПТЗ (размер всех выборок n = 35)

Горизонт	Описательная статистика							
	минимум	1-й квартиль	медиана	среднее	3-й квартиль	максимум	σ, %	CV, %
				$C_{орг}$, %				
О	17.60	30.00	35.40	34.18	39.35	44.90	6.9	20
AY	0.71	1.75	2.40	2.68	2.90	8.50	1.8	68
				$N_{общ}$, %				
О	0.84	1.32	1.50	1.45	1.61	1.79	0.2	17
AY	0.035	0.068	0.10	0.11	0.14	0.33	0.1	56

Таблица 3. Содержание $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в подстилочном (O) и серогумусовом (AY) горизонтах под разными видами деревьев в зависимости от положения точки отбора (над чертой – среднее арифметическое, в скобках – минимальное и максимальное; КО – у комля, ПК – под кроной; *n* – размер выборки для соответствующего почвенного горизонта)

Вид	Горизонт	$C_{орг}$, %		$N_{общ}$, %		*n*
		КО	ПК	КО	ПК	
Betula spp.	O	30.98 (18.80–38.80)	31.23 (28.20–34.20)	1.31 (0.89–1.60)	1.48 (1.33 – 1.57)	4
	AY	3.29 (0.76–7.00)	3.23 (2.00–4.70)	0.14 (0.04–0.23)	0.15 (0.09–0.21)	4
Picea abies (L.) H. Karst.	O	38.80 (35.40–41.20)	33.05 (25.10–44.90)	1.68 (1.59–1.70)	1.38 (1.15–1.57)	6
	AY	3.28 (1.80–7.60)	3.04 (0.96–8.50)	0.14 (0.07–0.33)	0.10 (0.05–0.17)	6
Pínus sylvéstris L.	O	36.10 (23.50–42.20)	38.88 (32.90–42.40)	1.43 (0.98–1.66)	1.42 (1.24–1.58)	4
	AY	2.33 (1.22–3.00)	2.27 (0.84–4.40)	0.10 (0.05–0.15)	0.10 (0.04–0.16)	4

мощностью подстилочного горизонта выражены слабо и имеют обратную зависимость (коэффициенты корреляции −0.37 и −0.33).

Влияние древесного яруса на мощность лесной подстилки и содержание $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в горизонтах O и AY анализировали, исходя из положения мест отбора и вида деревьев. Пространственный аспект наиболее явно выражен в изменении мощности горизонта O (рис. 2), для которого характерно уменьшение максимальных и средних показателей в ряду КО > ПК > МК. Статистически значимые различия по фактору местоположения ($P = 0.030$) определены для мощности горизонта O между КО и МК, но по содержанию $C_{орг}$ различия не значимы. Одновременно в подстилочном горизонте значимо различается содержание $N_{общ}$ между КО и ПК ($P = 0.032$), с более высокими средними значениями в КО. В горизонте AY (рис. 3), напротив, значимо различается содержание $C_{орг}$ между КО и МК ($P = 0.018$), а для содержания $N_{общ}$ статистически значимых различий между разными местоположениями нет.

Влияние видов деревьев на содержание $C_{орг}$ и $N_{общ}$ наиболее заметно прослеживается в подстилочном горизонте (рис. 2). Значимые различия получены между березой и сосной для мощности подстилки ($P = 0.032$) и содержания в ней $C_{орг}$ ($P = 0.027$). В этой же подвыборке значений показано более высокое содержание $N_{общ}$ в горизонте O для ели, хотя значимые различия между видами отсутствуют.

При рассмотрении совместного влияния двух факторов (табл. 3) отмечается повышенное содержание $C_{орг}$ в подстилке под кронами хвойных видов с более высокими средними показателями у сосны (*P. sylvéstris* > *P. ábies* > *B.* spp.). Содержание $N_{общ}$ в горизонте O больше под кронами березы (*B.* spp. > *P. sylvéstris* > *P. ábies*). Для прикомлевых участков получена другая зависимость распределения средних значений $N_{общ}$ в подстилочном горизонте (*P. ábies* > *P. sylvéstris* > *B.* spp.). В пробах горизонта AY, отобранных вблизи комля, содержание $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в среднем выше для ели и сосны (*P. ábies* ≥ *P. sylvéstris* > *B.* spp.), но под кронами в этом горизонте повышенные средние значения содержания $N_{общ}$ получены для березы, а минимальные – для сосны (*B.* spp. ≥ *P. ábies* > *P. sylvéstris*).

Влияние доминантных видов напочвенного покрова на распределение исследуемых почвенных показателей анализировали по данным межкроновых участков, предполагая для них бóльший вклад растений напочвенного покрова в суммарный пул ежегодного опада по сравнению с ПК и КО. Содержание $C_{орг}$ в горизонте O изменяется от 17.6 до 40.6%, что практически совпадает с диапазоном значений этого показателя в суммарной выборке, а варьирование содержания $N_{общ}$ от 0.84 до 1.79% полностью соответствует диапазону значений “минимальное–максимальное” для исследуемой ПП (табл. 2). В горизонте AY, напротив, варьирование значений минимально по сравнению с аналогичными данными для КО и ПК. Следует отметить, что максимальные значения

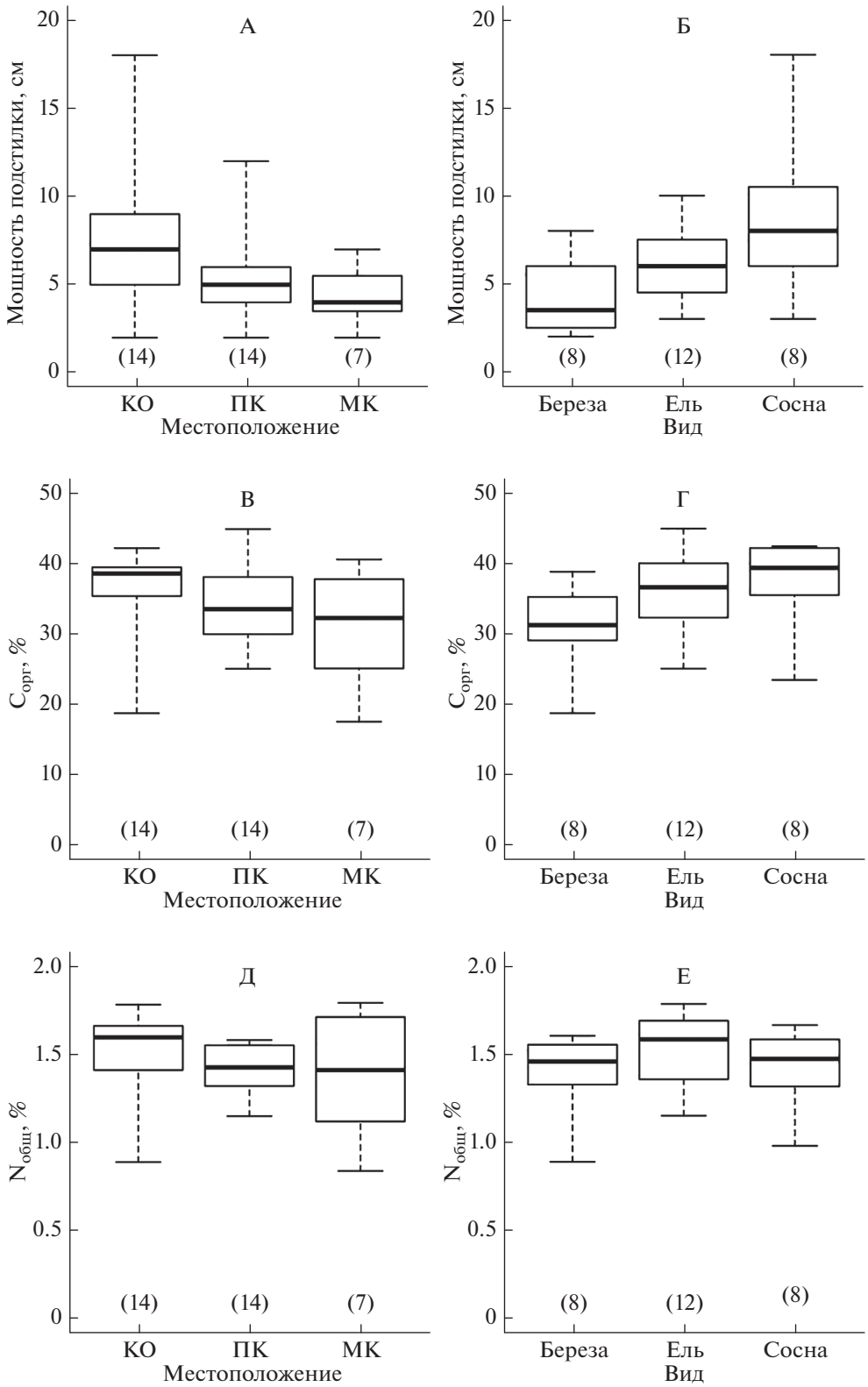


Рис. 2. Распределение значений мощности подстилочного горизонта О (А, Б), содержания в нем $C_{орг}$ (В, Г) и $N_{общ}$ (Д, Е) в зависимости от мест отбора проб (КО – вблизи комля, ПК – под кроной, МК – в межкроновом пространстве) и вида деревьев; на графиках отражены медиана, первый и третий квартили, минимальное и максимальное значения соответствующих выборок.

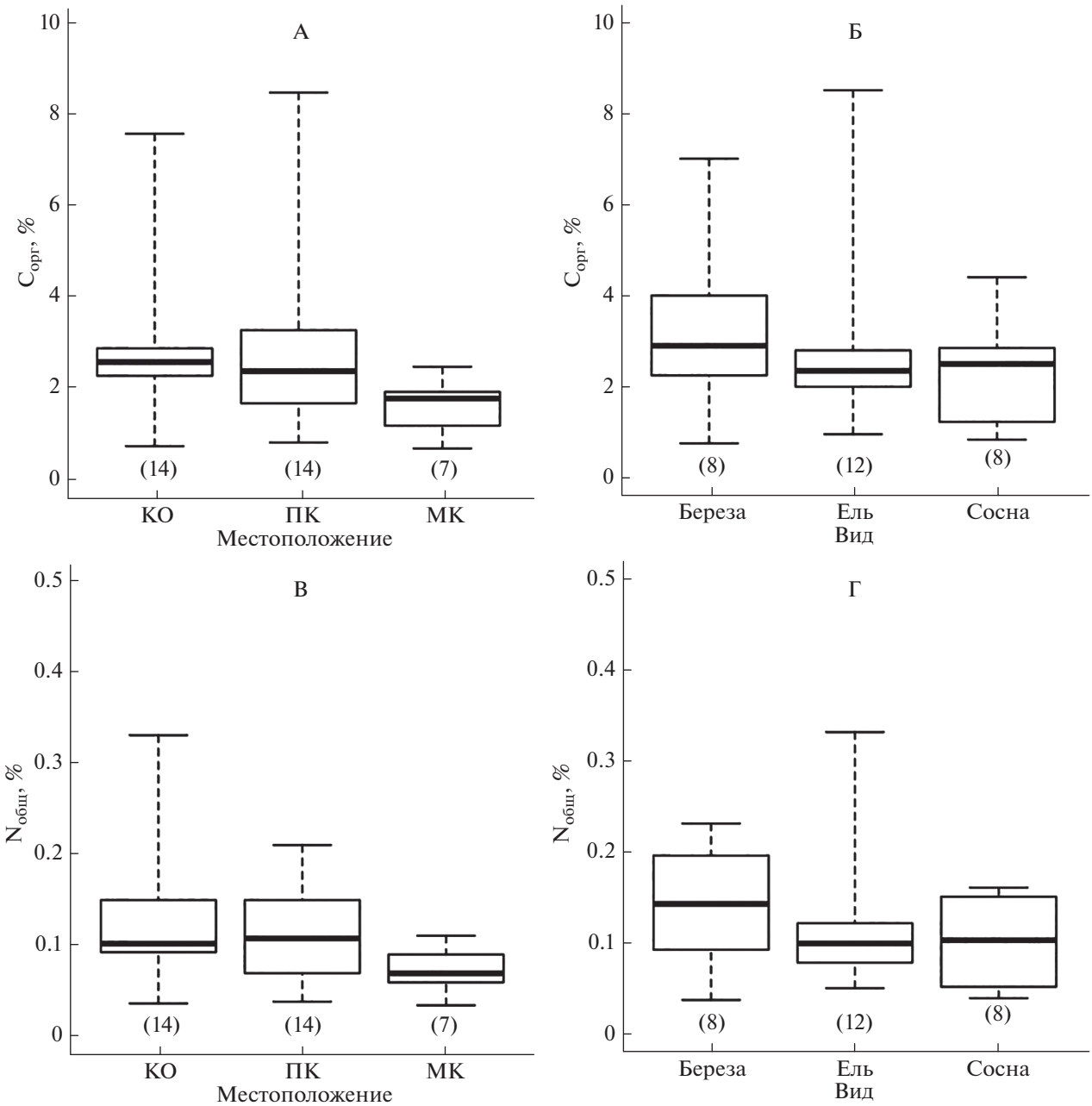


Рис. 3. Распределение значений содержания $C_{орг}$ (А, Б) и $N_{общ}$ (В, Г) в серогумусовом горизонте AY в зависимости от мест отбора проб (КО – вблизи комля, ПК – под кроной, МК – в межкроновом пространстве) и вида деревьев; на графиках отражены медиана, 1- и 3-й квартили, минимальное и максимальное значения соответствующих выборок.

$N_{общ}$ в обоих горизонтах получены для межкронового участка трансекты 91, где в напочвенном покрове доминирует ландыш – вид преимущественно эвтрофных местообитаний.

ОБСУЖДЕНИЕ

Пространственное распределение почвенных свойств как отражение структуры лесных фитоценозов. Принимая во внимание данные публикаций других авторов [2, 16, 17, 23, 24], мы ожидали получить для дерново-подбуров ПТЗ более явные связи между содержанием $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в почвенных горизонтах и пространственно-видовой структурой древесного полога. Результаты статистического анализа позволили выявить некоторые тенденции пространственной дифференциации содержания $C_{орг}$ и $N_{общ}$, которые отражаются в соотношении средних значений параметров в соответствующих выборках. Относительно небольшой размер выборок и высокая вариабельность анализируемых по-

казателей не исключают гипотетического характера наших интерпретаций полученных результатов.

Данные о статистически значимом уменьшении мощности подстилочного горизонта от прикомлевых к межкроновым участкам (КО > ПК > МК) хорошо согласуются с данными других авторов [2, 3, 26]. Вариабельность мощности горизонта О отражает различия в количестве опада, поступающего на поверхность почвы, и разные условия его деструкции и минерализации под кронами деревьев и в межкроновых пространствах. Схожий характер изменений с бóльшей или меньшей значимостью различий повторяется в распределении по трансектам содержания $C_{орг}$ и $N_{общ}$, что может рассматриваться как подтверждение ведущей роли древостоя в поступлении растительного опада и формировании органического вещества почв в исследуемом БГЦ.

В межкроновых участках заметное влияние на почвенные показатели может оказывать видоспецифичность опада травяно-кустарничкого яруса, что, по-видимому, отражает отмеченный нами широкий диапазон значений содержания $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в горизонте О соответствующих местоположений. Хотя нельзя исключать, что в исследуемом фитоценозе вариабельность этих данных может быть связана и с различным соотношением опада хвои и листвы разных видов деревьев (в том числе широколиственных), растущих вблизи условной линии трансект, что требует дополнительного исследования.

С видами деревьев связь пространственного распределения содержания $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в дерново-подбурах ПТЗ слабее, чем с положением мест отбора проб, и она по-разному проявляется для подстилочного и серогумусового горизонтов. Характерное для горизонта О уменьшение содержания $C_{орг}$ и мощности подстилки в ряду *P. sylvéstris* > > *P. ábies* > *B.* spp. согласуется с данными других авторов для этих видов [18, 26]. Но в нижележащем горизонте AY для $C_{орг}$ наблюдается обратное распределение *B.* spp. > *P. ábies* > *P. sylvéstris*. Схожая инверсия между горизонтами характерна и для содержания $N_{общ}$: в подстилочном горизонте максимальные средние значения определены под елью, в серогумусовом – под березой. Однако, учитывая разное содержание азота в хвое сосны и ели и в листьях березы [5], отмеченные различия между горизонтами не противоречат имеющимся представлениям и эмпирическим данным о процессах деструкции, гумификации и минерализации опада с разным соотношением C : N и перераспределения образующихся продуктов гумификации по профилю почв [19, 31, 33].

Возвращаясь к теме математических моделей, полагаем, что полученные данные подтверждают логичность пространственного моделирования биогенных циклов элементов в лесных БГЦ через подобие “мозаик” горизонтальной структуры древостоя и почвенного покрова. Но в горизонтальной структуре древостоя, формируемой взаимным расположением разных видов, отдельного рассмотрения и математического описания требует видоспецифичная архитектура корневых систем, на что указывают следующие результаты наших исследований.

Пространственная локализация фракций поверхностного и внутрипочвенного растительного опада в разных типах леса. Получена высокая вариабельность значений содержания $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в горизонте AY по сравнению с горизонтом О. Считаем, что эти различия могут быть объяснены разным характером условий формирования и локализации поверхностного и внутрипочвенного опада в многовидовых древостоях. Стволы деревьев разных видов в пространстве исследуемой ПП размещены нерегулярно [40], что способствует формированию в данном БГЦ поверхностного опада относительно схожего состава. Подобный эффект воздушного переноса опадающей листвы и хвои в БГЦ, показанный в работе [6], снижает пространственную контрастность показателей содержания $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в горизонте О, связанную с поступлением под кроны деревьев соответствующего им видоспецифичного поверхностного опада.

В горизонте AY, напротив, пространственная неоднородность поступления фракций опада больше. Помимо корней растений травяно-кустарничкового яруса (отличающихся разнообразием морфологических типов и соответствующего им пространственного расположения), в этом горизонте сосредоточены многочисленные тонкие корни деревьев. Повышенное содержание азота и высокая оборачиваемость фитомассы тонких корней сочетаются с их определенной локализацией в пространстве – с минимумом вблизи комля и увеличением их количества и суммарной массы к зоне, соответствующей периферии крон деревьев [27, 46, 51, 58]. Дополнительным фактором пространственного распределения корней в почвенных горизонтах служит корневая конкуренция между соседними растениями [43, 57]. Все это создает сложное внутрипочвенное распределение различных фракций корневого опада. Естественно, что формирование органического вещества горизонта AY тесно связано с перемещением растительных остатков и миграцией органических соединений из подстилочного горизонта [32]. Как следствие, пространственная неоднородность горизонта AY, связанная с локализацией фракций корневого опада, в изучаемых дерново-подбурах “сглаживается” поступлением на поверхность почвы относительно однородного по своим биохимическим характеристикам хвойно-листового опада и внутрипрофильной миграцией продуктов

его трансформации. Но это предположение требует дополнительного анализа и подтверждения.

Следует подчеркнуть, что предлагаемая интерпретация данных, по нашему мнению, отражает ситуацию для лесов с многовидовым составом древостоев при отсутствии группового размещения деревьев определенного вида. В лесах, где древостой представлен одним или двумя видами, пространственная неоднородность характеристик подстилочного горизонта может быть более выраженной, например, за счет мозаики напочвенного покрова [26, 29]. Или наоборот – в условиях относительно разреженного древостоя и при однородном напочвенном покрове (например, в зеленомошных или лишайниковых типах леса в северной тайге), видоспецифичный опад, аккумулирующийся под кронами отдельных деревьев (или групп деревьев одного вида), формирует в пространстве БГЦ контрастность почвенных характеристик лесной подстилки и верхних горизонтов почв [22].

Учет пространственной неоднородности почвенного покрова в лесных фитоценозах разного видового состава имеет важное значение при анализе масс-баланса C и N и связанных с этим оценок депонирования элементов в лесных почвах [26]. Для лесов России в подобных оценках [39] используются результаты изучения почвенных разрезов, которые обычно закладываются в межкроновых пространствах, реже под кронами деревьев. Полученные нами данные для дерново-подбуров ПТЗ показывают, что в многовидовых сообществах хвойно-широколиственных лесов почвенный покров межкроновых участков может отличаться высокой пространственной вариабельностью показателей. И что более важно, запасы углерода и азота в поверхностных горизонтах почв межкроновых участков в среднем ниже, чем под кронами деревьев. С учетом соотношения подкроновых и межкроновых участков в пространстве лесных БГЦ, недооценка почвенного стока биогенных элементов может быть весьма существенной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты исследований отражают частный случай пространственного распределения содержания $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в почвах конкретной лесной территории. Более того, полученные данные являются одномоментным “срезом” почвенно-биогеохимических условий, которые, как известно, определяются сложным (и часто случайным) сочетанием разнонаправленных процессов, характерных для лесных почв и фитоценозов. Тем не менее, анализ полученных данных позволяет обратить внимание на пространственные особенности почвенных циклов C и N в разных типах леса, которые ранее в литературе специально не акцентировались. Мы имеем в виду различия в пространственной локализации и соотношении фракций поверхностного и корневого опада в лесах разного видового состава и разных природно-климатических зон, которые определяют пространственную вариабельность почвенных характеристик.

В исследованных дерново-подбурах ПТЗ эти различия проявляются в сочетании относительно невысокой пространственной вариабельности содержания $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в горизонте лесной подстилки (формируемой поверхностным опадом с преобладанием в его составе хвои и листвы многих видов деревьев) и значительного варьирования показателей в нижележащем серогумусовом горизонте (для которого характерно сложное распределение корневых систем древостоя и растений травяно-кустарничкового яруса). На этом фоне выделяются межкроновые участки, где при относительно небольшой мощности подстилочного горизонта наблюдается широкий диапазон значений содержания в нем $C_{орг}$ и $N_{общ}$, а в серогумусовом горизонте, напротив, минимальный разброс значений тех же показателей.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность руководству Приокско-Террасного государственного природного биосферного заповедника за возможность проведения полевых исследований на его территории. Выражаем признательность всем коллегам по лаборатории моделирования экосистем ИФХиБПП РАН за участие в совместных полевых исследованиях на ПП.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данные пространственного распределения $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в дерново-подбурах ПТЗ получены в рамках исследований по гранту РНФ № 18-14-00362. Данные распределения физико-химических показателей по профилю почв получены И.В. Припутиной и Т.Н. Мякшиной в рамках выполнения НИР по теме госзадания ИФХиБПП РАН (№ АААА-А18-118013190176-2).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Содержание $C_{орг}$ в горизонте O дерново-подбуров Приокско-Террасного заповедника.

Рис. S2. Содержание $C_{орг}$ в горизонте AY дерново-подбуров Приокско-Террасного заповедника.

Рис. S3. Содержание $N_{общ}$ в горизонте O дерново-подбуров Приокско-Террасного заповедника.

Рис. S4. Содержание $N_{общ}$ в горизонте AY дерново-подбуров Приокско-Террасного заповедника.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бирюков М.В., Рыжова И.М., Гунина А.А., Богатырев Л.Г., Погожева Е.А.* Оценка уровня стабилизации органического вещества в условиях почвенных лизиметров // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2014. № 2. С. 9–15. https://doi.org/10.3103/S0147687414020021
2. *Ведрова Э.Ф.* Модельные опыты по выявлению роли сосны в формировании почвенной пестроты в лесу // Исследование и моделирование почвообразования в лесных биогеоценозах. Новосибирск: Наука, 1979. С. 30–42.
3. *Воробейчик Е.Л., Пищулин П.Г.* Промышленное загрязнение и формирование структуры полей концентраций тяжелых металлов в лесной подстилке // Экология. 2016. № 3. С. 323–334.
4. *Грабарник П.Я., Шанин В.Н., Чертов О.Г., Припутина И.В., Быховец С.С., Петропавловский Б.С., Фролов П.В., Зубкова Е.В., Шашков М.П., Фролова Г.Г.* Моделирование динамики лесных экосистем как инструмент прогнозирования и управления лесами // Лесоведение. 2019. № 6. С. 488–500.
5. *Дымов А.А., Бобкова К.С., Тужилкина В.В., Ракина Д.А.* Растительный опад в коренном ельнике и лиственно-хвойных насаждениях // Известия ВУЗов. Лесной журнал. 2012. № 3. С. 7–18.
6. *Земсков Ф.И., Галкин В.С., Анохина Н.А., Богатырев Л.Г., Демидова А.Н., Прилепский Н.Г., Жилин Н.И., Бенедиктова А.И.* Методические особенности исследования динамики поступления опада в условиях стационарных почвенных лизиметров // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2017. № 1. С. 9–15. https://doi.org/10.3103/S0147687417010082
7. *Иванов И.В., Шадриков И.Г., Асаинова Ж.С., Дмитраков Л.М.* Пространственно-временные аспекты соотношения почвенного и растительного покрова на границе южной тайги и смешанных лесов в условиях антропогенного воздействия // Почвенные процессы и пространственно-временная организация почв. М.: Наука, 2006. С. 78–97.
8. *Иванова Е.А., Лукина Н.В.* Варьирование массы и фракционного состава дрвесного опада в сосняках кустарничково-лишайниковых при аэротехногенном загрязнении // Лесоведение. 2017. № 5. С. 47–58.
9. *Ипатов В.С., Кирикова Л.А.* К характеристике фитогенного поля *Picea abies (Pinaceae)* в зеленомошных сосняках // Ботанический журн. 2001. Т. 86. № 5. С. 94–103.
10. *Карпачевский Л.О.* Лес и лесные почвы. М.: Лесная промышленность, 1981. 262 с.
11. *Карпачевский Л.О.* Пестрота почвенного покрова в лесном биогеоценозе. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977. 312 с.
12. *Карпачевский Л.О., Зубкова Т.А., Ташнинова Л.Н., Руденко Р.Н.* Почвенный покров и парцеллярная структура лесного биогеоценоза // Лесоведение. 2007. № 6. С. 107–113.
13. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
14. *Кузнецов М.А.* Влияние условий разложения и состава опада на характеристики и запас подстилки в среднетаежном чернично-сфагновом ельнике // Лесоведение. 2010. № 6. С. 54–60.
15. *Лебедева В.Х., Тиходеева М.Ю., Ипатов В.С.* Влияние древесного полога на виды напочвенного покрова в ельнике чернично-зеленомошном // Ботанический журнал. 2005. Т. 90. № 3. С. 400–410.
16. *Лукина Н.В., Орлова М.А.* Питательный режим почв старовозрастных лесов Кольского полуострова // Лесоведение. 2008. № 1. С. 11–22.
17. *Лукина Н.В., Орлова М.А., Исаева Л.Г.* Плодородие лесных почв как основа взаимосвязи почва-растительность // Лесоведение. 2010. № 5. С. 45–56.
18. *Мамай А.В., Федорец Н.Г., Степанов А.Л.* Процессы азотфиксации и денитрификации в подзолистых почвах хвойных и мелколиственных лесов таежной подзоны Карелии // Лесоведение. 2013. № 1.С. 66–74.
19. *Милановский Е.Ю., Шеин Е.В.* Функциональная роль амфифильных компонентов гумусовых веществ в процессах гумусо-структурообразования и в генезисе почв // Почвоведение. 2002. № 10. С. 1201–1213.
20. Моделирование динамики органического вещества в лесных экосистемах / Отв. ред. Кудеяров В.Н. М.: Наука, 2007. 380 с.
21. Мониторинг биоразнообразия лесов: методология и методы / Отв. ред. Исаев А.С. М.: Наука, 2008. 453 с.
22. *Орлова М.А., Лукина Н.В., Камаев И.О., Смирнов В.Э., Кравченко Т.В.* Мозаичность лесных биогеоценозов и плодородие почв // Лесоведение. 2011. № 6. С. 39–48.
23. *Орлова М.А., Лукина Н.В., Смирнов В.Э., Артемкина Н.А.* Влияние ели на кислотность и содержание элементов питания в почвах северотаежных ельников кустарничково-зеленомошных // Почвоведение. 2016. № 11. С. 1355–1367. https://doi.org/10.1134/S1064229316110077
24. *Орлова М.А., Лукина Н.В., Смирнов В.Э., Краснов Д.А., Камаев И.О.* Плодородие еловых лесов Хибинских гор // Почвоведение. 2012. № 6. С. 682–694. https://doi.org/10.1134/S1064229312060087
25. Оценка и сохранение биоразнообразия лесного покрова в заповедниках европейской России. Гл. 4. Приокско-Террасный заповедник. М.: Научный мир, 2000. С. 73–103.
26. *Подвезенная М.А., Рыжова И.М.* Зависимость вариабельности запасов углерода в почве от пространственной структуры растительного покрова лесных биогеоценозов // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2010. № 4. С. 3–9. https://doi.org/10.3103/S0147687410040010
27. *Разгулин С.М., Воронин Л.В.* Роль тонких корней деревьев в бореальных лесах // Лесоведение. 2018. № 3. С. 225–235. https://doi.org/10.7868/S00241148030051

28. *Разумовский С.М.* Труды по экологии и биогеографии (полное собрание сочинений). Товарищество научных изданий. КМК. 2011. 722 с.

29. *Семенюк О.В., Ильяшенко М.А.* Пространственная изменчивость почвенных свойств разновозрастных сосняков пейзажной части паркового комплекса “Архангельское” // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2013. № 1. С. 23–29.

30. *Смирнова О.В., Алейников А.А., Семиколенных А.А., Бовкунов А.Д., Запрудина М.В., Смирнов Н.С.* Пространственная неоднородность почвенно-растительного покрова темнохвойных лесов в Печоро-Илычском заповеднике // Лесоведение. 2011. № 6. С. 67–78.

31. *Телеснина В.М., Семенюк О.В., Богатырёв Л.Г.* Свойства лесных подстилок во взаимосвязи с напочвенным покровом в лесных экосистемах Подмосковья (на примере УОПЭЦ “Чашниково”) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2017. № 4. С. 11–20. https://doi.org/10.3103/S0147687419040082

32. *Титлянова А.А., Шибарева С.В.* Подстилки в лесных и травяных экосистемах. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 137 с.

33. *Трофимов С.Я., Дорофеева Е.И., Тарко А.М., Фокин А.Д., Смолина Г.А., Соколова Т.А., Толпешта И.И., Лузиков А.В.* Органическое вещество почв как характеристика функциональной организации почвенной системы // Регуляторная роль почвы в функционировании таежных экосистем. М.: Наука, 2002.

34. *Учватов В.П.* Ландшафты Приокско-Террасного биосферного заповедника // Ландшафтно-геохимические основы фонового мониторинга. М.: Наука, 1989. С. 103–117.

35. *Фридланд В.М.* Проблемы географии, генезиса и эволюции почвенного покрова. М.: Наука, 1986. 243 с.

36. *Фролов П.В., Зубкова Е.В., Комаров А.С.* Клеточно-автоматная модель сообщества двух видов растений разных жизненных форм // Известия РАН. Сер. биологическая. 2015. № 4. С. 341–349.

37. *Ханина Л.Г., Грозовская И.С., Смирнов В.Э.* Анализ базы данных по биомассе лесного напочвенного покрова для моделирования его динамики в круговоротных моделях лесных экосистем // Хвойные бореальной зоны. 2013. Т. 31. № 1–2. С. 22–29.

38. *Чертов О.Г., Грабарник П.Я., Шанин В.Н., Быховец С.С., Петропавловский Б.С., Припутина И.В., Фролов П.В., Зубкова Е.В.* Динамические модели наземных экосистем для количественной оценки продуктивности растительности // Растительные ресурсы. 2019. № 2. С. 151–169.

39. *Честных О.В., Замолодчиков Д.Г., Уткин А.И.* Общие запасы биологического углерода и азота в почвах лесного фонда России // Лесоведение. 2004. № 4. С. 30–42.

40. *Шанин В.Н., Шашков М.П., Иванова Н.В., Быховец С.С., Грабарник П.Я.* Исследования структуры древостоев и микроклиматических условий под пологом леса на постоянной пробной площади в Приокско-Террасном заповеднике // Труды Приокско-Террасного заповедника. Вып. 7. М., Товарищество научных изданий КМК, 2018. С. 72–85.

41. *Augusto L., Ranger J., Binkley D., Rothe A.* Impact of several common tree species of European temperate forests on soil fertility // Annals Forest Sci. 2002. V. 59. P. 233–253. https://doi.org/10.1051/forest:2002020

42. *Bengston B., Falkengren-Grerup U., Bengtsson G.* Spatial distributions of plants and gross N transformation rates in a forest soil // J. Ecology. 2006. V. 94(4). P. 754–764. https://doi.org/10.1111/j.1365-2745.2006.01143.x

43. *Bolte A., Villanueva I.* Interspecific competition impacts on the morphology and distribution of fine roots in European beech (*Fagus sylvatica* L.) and Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) // Europ. J. Forest Res. 2006. V. 125. P. 15–26. . https://doi.org/10.1007/s10342-005-0075-5

44. *Bruckner A., Kandeler E., Kampichler C.* Plot-scale spatial patterns of soil water content, pH, substrate-induced respiration and N mineralization in a temperate coniferous forest // Geoderma. 1999. V. 93. P. 207–223. https://doi.org/10.1016/S0016-7061(99)00059-2

45. *Gömöryová E., Gregor J., Pichler V., Gömöry D.* Spatial patterns of soil microbial characteristics and soil moisture in a natural beech forest // Biologia. 2006. V. 61. Suppl. 19. P. 329–333.

46. *Gordon W.S., Jackson R.B.* Nutrient concentrations in fine roots // Ecology. 2000. V. 81(1). P. 275–280.

47. 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 No. 106. FAO, Rome.

48. *Komarov A., Chertov O., Bykhovets S., Shaw C., Nadporozhskaya M., Frolov P., Shashkov M., Shanin V., Grabarnik P., Priputina I., Zubkova E.* Romul_Hum model of soil organic matter formation coupled with soil biota activity. I. Problem formulation, model description, and testing // Ecological Modelling. 2017. V. 345. P. 113–124. https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2016.08.007

49. *Kooch Y., Bayranvand M.* Composition of tree species can mediate spatial variability of C and N cycles in mixed beech forests // Forest Ecology and Management. 2017. V. 401. P. 55–64. https://doi.org/10.1016/j.foreco.2017.07.001

50. *Lamers M., Ingwersen J., Streck T.* Modelling N_2O emission from a forest upland soil: A procedure for an automatic calibration of the biogeochemical model Forest-DNDC // Ecological Modelling. 2007. V. 205. P. 52–58. https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2007.02.007

51. *Lawrence D.J., Luckai N., Meyer W.L., Shahi C., Fazekas A.J., Kesanakurti P., Newmasterb S.* Distribution of white spruce lateral fine roots as affected by the presence of trembling aspen: root mapping using simple sequence repeat DNA profiling // Can. J. Forest Res. 2012. V. 42(8). P. 1566–1576. https://doi.org/10.1139/x2012-082

52. *Levia D.F., Germer S.* A review of stemflow generation dynamics and stemflow-environment interactions in

forests and shrublands // Rev. Geophys. 2015. V. 53. № 3. P. 673–714.

53. *Levine J.M., HilleRisLambers J.* The importance of niches for the maintenance of species diversity // Nature. 2009. V. 461. P. 254–257. https://doi.org/10.1038/nature08251
54. *Martiny J.B., Eisen J.E., Penn K., Allison S.D., Horner-Devine M.C.* Drivers of bacterial β-diversity depend on spatial scale // PNAS. 2011. V. 108. P. 7850–7854. https://doi.org/10.1073/pnas.1016308108
55. *Pommerening A., Grabarnik P.* Individual-based Methods in Forest Ecology and Management. Springer Nature, 2019. 411 p. https://doi.org/10.1007/978-3-030-24528-3
56. R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. 2015.
57. *Shanin V., Mäkipää R., Shashkov M., Ivanova N., Shestibratov K., Moskalenko S., Rocheva L., Grabarnik P., Bobkova K., Manov A., Osipov A., Burnasheva E., Bezrukova M.* New procedure for the simulation of belowground competition can improve the performance of forest simulation models // Europ. J. Forest Res. 2015. V. 134. P. 1055–1074. https://doi.org/10.1007/s10342-015-0909-8
58. *Strong W.L., La Roi G.H.* Root-system morphology of common boreal forest trees in Alberta, Canada // Can. J. Forest Res. 1983. V. 13(6). P. 1164–1173. https://doi.org/10.1139/x83-155
59. *Wallman P., Svensson M., Sverdrup H., Belyazid S.* ForSAFE – an integrated process-oriented forest model for long-term sustainability assessments // Forest Ecol. Managem. 2005. V. 207(1–2). P. 19–36. https://doi.org/10.1016/j.foreco.2004.10.016
60. *Yang F., Tian J., Fang H., Gaoa J., Zhang X., Yu G., Kuzyakov Y.* Spatial heterogeneity of microbial community and enzyme activities in a broad-leaved Korean pine mixed forest // Europ. J. Soil Biol. 2018. V. 88. P. 65–72. https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2014.12.001

Spatial Distribution of Organic Matter and Nitrogen in the Entic Podzols of the Prioksko-Terrasny Reserve and Its Relationship with the Structure of Forest Phytocenoses

I. V. Priputina[1, *], G. G. Frolova[1], V. N. Shanin[1, 2], T. N. Myakshina[1], and P. Ya. Grabarnik[1]

[1]*Institute of Physicochemical and Biological Problems of Soil Science, Pushchino, 142290 Russia*

[2]*Center for Forest Ecology and Productivity of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117997 Russia*

**e-mail: priputina@pbcras.ru*

Analysis of the spatial heterogeneity of the distribution of organic matter in forest soils determined by the influence of the species and spatial structure of phytocenoses are relevant for many environmental problems, including estimations of carbon sinks and modeling the dynamics of forest ecosystems. We analyzed the data on the contents of organic carbon (C_{org}) and nitrogen (N_{tot}) in O (forest litter) and AY horizons of Entic Podzols of the Prioksko-Terrasnyi Reserve (54.89° N, 37.56° E). The studied site is located in the coniferous-deciduous forest formed after overgrowing of the cutting area of pine stands. We sampled the O and AY horizons along presumptive lines (below named as transects) between trees of different species, i.e., near the trunks, under the crown, and in the intercrown space. The contents of C_{org} and N_{tot} in the O horizon varied in the ranges of 17.6–44.9 and 0.84–1.79%, respectively. The ranges for the AY horizon were 0.71–8.5 (C_{org}) and 0.035–0.33% (N_{tot}). A higher variation of values was in the AY horizon. A close to linear relationship between the contents of C_{org} and N_{tot} in both the O horizon ($r_s = 0.72$) and the AY horizon ($r_s = 0.96$) was revealed. We also obtained similar C : N values for both horizons. We obtained statistically significant differences ($P < 0.05$) between different sampling subplots for values of litter thickness and the content of N_{tot} in the O horizon, as well as for the content of C_{org} in the AY horizon. The litter thickness and the content of C_{org} in the O horizon under the crowns of different tree species differed significantly. For samples from the AY horizon taken in intercrown spaces, we obtained a correlation between the content of N_{tot} and the demand of ground vegetation species in soil fertility. The data obtained reflect the influence of the difference in spatial localization of surface litter and root residues in multi-species communities of coniferous–deciduous forests on the spatial variability of the contents of C_{org} and N_{tot} in the soil.

Keywords: forest soils, spatial heterogeneity, multi-species tree stands, plant litter

ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2020, № 8, с. 934–947

ГЕНЕЗИС И ГЕОГРАФИЯ ПОЧВ

УДК 631.4

ИЗМЕНЕНИЕ ЛЕСОСТЕПНЫХ ЧЕРНОЗЕМОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЛЕСОПОЛОС НА ЮГЕ СРЕДНЕРУССКОЙ ВОЗВЫШЕННОСТИ

© 2020 г. Ю. Г. Чендев[a, *], А. Н. Геннадиев[b], С. В. Лукин[c], Т. Д. Соэр[d], Е. А. Заздравных[c], В. Г. Белеванцев[a], М. А. Смирнова[b]

[a] *Белгородский государственный университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия*

[b] *МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия*

[c] *Центр агрохимической службы "Белгородский", ул. Щорса, 8, Белгород, 308027 Россия*

[d] *Национальная лаборатория сельского хозяйства и окружающей среды департамента сельского хозяйства США, Норд Юниверсити бульвар, 1015, Эймс, 50011-3611 США*

**e-mail: Chendev@bsu.edu.ru*

Поступила в редакцию 20.01.2020 г.
После доработки 31.01.2020 г.
Принята к публикации 27.02.2020 г.

Проведено комплексное исследование почв полезащитной 5-рядной (30 м) дубовой лесополосы с меридиональной ориентировкой на ровном водоразделе агролесомелиоративного ландшафта (типичная лесостепь Белгородской области). Фоновые почвы – выщелоченные среднемощные легкоглинистые черноземы на тяжелых карбонатных лёссовидных суглинках (Luvic Chernozems). За 50 лет произрастания лесополосы произошла дифференциация направленности и интенсивности почвообразовательного процесса как внутри лесонасаждения, так и на участках прилегающих пахотных угодий. В почвах под лесополосой обнаружены признаки процесса текстурной дифференциации профиля по содержанию и запасам ила и мелкой пыли; в слое 200–400 см выявлено накопление натрия и магния в составе водной вытяжки. Пахотные почвы, прилегающие к лесополосе, содержат меньше карбонатов, чем почвы под лесополосой (в слое 0–200 см вынос карбонатов в почвах пашни в среднем составил 57 т/га, а в слое 0–300 см – 84 т/га). Почвы лесополосы в слое 0–20 см достоверно отличаются от почв прилегающих пашен меньшей плотностью сложения, меньшими запасами ила и физической глины, большими запасами $C_{орг}$ Влияние изученной лесополосы на свойства почв прилегающих пашен прослеживается на расстояние до 50–60 м от ее краев. При этом явные отличия по количественным показателям отмечаются для запасов ила.

Ключевые слова: Белгородская область, агролесомелиорация, органический углерод, плотность почв, азот, фосфор калий, Chernozems, трансформация почв

DOI: 10.31857/S0032180X20080031

ВВЕДЕНИЕ

Деградация почв агроландшафтов остается одной из наиболее актуальных экологических и экономических проблем современности [23, 29]. Ее решение определяется целым комплексом мероприятий, в числе которых одно из важных мест принадлежит агролесомелиоративному обустройству территории. Агролесомелиорация считается одним из наиболее эффективных способов борьбы с ветровой и водной эрозией на пахотных почвах, а также действенной мерой повышения урожайности сельскохозяйственных культур [1, 4, 5, 14]. Практика агролесомелиорации на территории Северной Евразии имеет длительную и успешную историю внедрения в сельскохозяйственную деятельность в разных природных зонах. В настоящее время изучению роли агролесомелиорации в повышении продуктивности земель уделяется недостаточно внимания, причем особенно большой спад интереса отмечается в постсоветсткий период развития страны [5].

Одной из актуальных задач остается оценка влияния лесополос на изменение морфологических, химических, физических и других свойств почв [1, 5, 9, 14, 17, 21, 22, 24, 30, 32].

Начиная с работ Тумина [20] в Каменной степи, мнения исследователей о характере воздействия лесополос на почвы разделились. В частности, высказываются доводы в пользу роста гумусированности черноземов и моллисолей под лесополосами [20, 27, 34], но в то же время приводятся факты не столь заметных преобразований черноземов в зонах влияния лесополос [6, 7, 14, 16]. В некоторых публикациях, наряду с положительным, от-

мечается негативное влияние лесополос на почвы и окружающую среду. Так, по мнению ряда авторов, лесополосы, как на водораздельных поверхностях, так и в понижениях балочной сети, вызывают переувлажнение ландшафтов и даже возникновение мочаров [17, 22]. Имеется дефицит сведений либо существуют разноречивые суждения и по ряду других аспектов реакции черноземов на агролесомелиорацию: по вопросу ширины пространства, на которое лесополосы распространяют свое влияние на почвы [1, 4, 9, 11], по характеру изменения физических свойств, включая гранулометрический состав черноземов под лесополосами [10, 15, 19], по вопросу влияния лесополос на солевой баланс черноземов [24, 25]. В этой связи представляется актуальным продолжение исследований, направленных на выявление и анализ изменений черноземов, обусловленных влиянием длительного функционирования лесонасаждений. При этом наиболее перспективным, по нашему мнению, должно стать комплексное исследование широкого спектра свойств почв, находящихся в зоне влияния мелиоративных лесопосадок.

В этой связи цель настоящей работы заключается в выявлении и анализе направленности и пространственных параметров влияния лесополос на свойства лесостепных черноземов на территории Среднерусской возвышенности.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводили на территории центральной части Восточно-Европейской равнины – в Яковлевском районе Белгородской области. Климат территории умеренно континентальный. Среднегодовая температура воздуха составляет плюс 7°С, температура июля – плюс 20°С, января – минус 6°С. Годовое количество осадков составляет 550–600 мм [12]. Показатель увлажнения по Сапожниковой соответствует 0.9 [13].

Для исследования выбрана полезащитная лесополоса, граничащая с двух сторон с пашней и ориентированная с юга на север для того, чтобы было достигнуто ее равноэкспозиционное влияние на прилегающие почвы пашни. Лесополоса расположена на ровной водораздельной поверхности с высотой над уровнем моря 208–209 м. Она представляет собой пятирядное дубовое насаждение шириной 30 м, возраст которого, по подсчетам годичных колец в кернах деревьев (экстрагированных с помощью бура Haglof), оценивается в 50 лет.

Лесополоса была высажена в конце 1960-х гг. на распахивавшемся ранее участке, на что указывают признаки изученных под лесополосой почв. Это остатки старопахотного горизонта, сохраняющиеся в профилях почв – повышенное уплотнение в слое существовавшей ранее подплужной подошвы на глубине 20–40 см, ухудшение в этом слое структурного состояния почвенной массы с появлением элементов крупной комковатости, ореховатости и даже глыбистости.

Агротехнические приемы обработки почв и выращивания сельскохозяйственных культур претерпевали определенные изменения во времени. Согласно данным Центра агрохимической службы “Белгородский”, в почвы пашни до 2014 г. вносили небольшие (в среднем 4–5 т/га в год) дозы органических удобрений с явной тенденцией роста показателя до 12–17 т/га в год после 2014 г. По внесению минеральных удобрений отмечаются максимальные дозы с 1982 по 1993 гг. (в среднем 150 кг/га в год в действующем веществе) с дальнейшим снижением показателя до 50–100 кг/га в год. В момент проведения полевых исследований пахотные угодья с двух сторон изучаемой лесополосы принадлежали разным фермерским хозяйствам, специализация которых ориентирована на выращивание паропропашных и зерновых культур.

Жизненность дубового насаждения оценивается высоким баллом бонитета, деревья хорошо развиты, внутри дубового насаждения присутствует подрост и кустарниковый подлесок – атрибуты нормально развивающегося лесного биоценоза. От крайних рядов деревьев в лесополосе до смежных с ними участков пашни по сравнению с центральной частью лесополосы заметно увеличивается концентрация молодых деревьев подлеска, а также проективное покрытие поверхности почвы травами. Это, вероятно, связано с различиями в освещенности центральной и краевых частей лесополосы – зон, отличающихся по экологическим условиям произрастания растительности.

Пахотные угодья, с двух сторон прилегающие к лесополосе, представлены черноземами выщелоченными среднемощными легкоглинистыми (Luvic Chernozems (Loamic, Aric, Pachic)), формирующимися на карбонатных тяжелых лёссовидных суглинках с содержанием в них физической глины в диапазоне 50–60% от массы минеральной основы пород. Под лесополосой формируются черноземы, в большей степени перерытые землероями (слепышами), которые по глубине вскипания были идентифицированы как черноземы типичные среднемощные легкоглинистые (Haplic Chernozems (Loamic, Aric, Pachic)) на карбонатных тяжелых лессовидных суглинках.

Почвы морфологически изучали в нескольких глубоких почвенных разрезах, два из которых были заложены в центре лесополосы и по три – с каждой стороны лесополосы на удалении 10, 30 и 60 м от ее краев. Морфологические описания почвенных профилей дополняли зарисовками визуально определяемых включений по ходам крупных

землероев, слепышей, на передних стенках разрезов – для дальнейшего расчета площадей, занятых слепышинами. Образцы почв отбирали с противоположных боковых стенок с последующим усреднением проб. Послойный отбор проб проводили до глубины 180 см (днища разрезов), а в более глубоких слоях (до глубины 4 м) – с помощью бура – также с усреднением парных проб, извлеченных из двух почвенных скважин. Во всех разрезах в трехкратной повторности отбирали пробы для определения плотности сложения почвы с помощью стальных колец известного объема.

Кроме изучения почв в разрезах, исследовали верхний слой 0–20 см почв вдоль линий трех трансект, заложенных перпендикулярно лесополосе на удалении 10 м друг от друга. Трансекты пересекали лесополосу и пахотные угодья с двух ее сторон до удаления 100 м от краев лесополосы. Вдоль трансект пробоотбор почв на пашнях осуществляли через каждые 10 м, а под лесополосой – через каждые 6 м. В общей сложности для лабораторных анализов отобрано по 30 проб на каждом поле к западу и к востоку от лесополосы, и 15 проб под лесополосой (всего 75 проб). В каждой точке отбора отбирали две дублирующие пробы (всего 150 проб) на определение плотности сложения с помощью стальных колец известного объема. Каждая проба представляла собой усредненную навеску почвы, отобранную стальным кольцом в приповерхностной и нижней частях слоя 0–20 см почв.

Лабораторные анализы включали определение гранулометрического состава почв методом Качинского (ГОСТ 12536), содержания углерода органического вещества почв по методу Тюрина (ГОСТ 26213-91), содержания легкогидролизуемого азота (ГОСТ 26212-91), подвижных форм фосфора и калия по методу Чирикова (ГОСТ 26205-91), состава солевой вытяжки (содержание ионов CO_3, HCO_3, Cl, SO_4, Ca, Mg, Na, K) (ГОСТ 26424-85, ГОСТ 26425-85, ГОСТ 26426-85, ГОСТ 26427-85, ГОСТ 26428-85). CO_2 карбонатов определяли ацидиметрическим методом. При анализе и интерпретации полученных данных использовали методы математической статистики с помощью программного комплекса Statistica.

Графическую интерпретацию результатов исследования выполняли разными способами – изолинейным отображением радиального и латерального распределения показателей (рис. 1), графиками пространственного хода усредненных показателей от центра лесополосы в сторону пашни (рис. 2, А, Б), пространственными изменениями характеристик вдоль трансект (рис. 2, В–2, Д), полигонами статистического распределения показателей (рис. 3), способом диаграмм (рис. 4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее общими морфометрическими характеристиками изученных почв оказались следующие. Под лесополосой суммарная мощность горизонтов A1, A1B и BA1 (мощность гумусовых профилей) составила 76 см, а глубина вскипания – 78 см. В почвах пашни средние значения рассматриваемых показателей оказались равными 68 и 84 см соответственно. Таким образом, черноземы под лесополосой характеризуются несколько более мощными гумусовыми профилями и более высокой линией вскипания по сравнению с пахотными аналогами.

По результатам анализа найденных средних значений различия по плотности сложения почв в слое 0–20 см достоверны на всех трех сравниваемых угодьях (на пашнях к западу и к востоку от лесополосы и под лесополосой): минимальными значениями характеризуется плотность почв под лесополосой – 1.02 г/см^3, тогда как на пашнях она составляет 1.16–1.20 г/см^3 (табл. 1). Максимальные значения показателя выявлены на пахотном поле к востоку от лесополосы (1.20 г/см^3), которое в момент полевых исследований было занято кукурузой (на пашне к западу от лесополосы произрастала озимая пшеница).

Учитывая имеющиеся различия в средней плотности сложения почв под лесом (1.02 г/см^3) и на пашне (1.18 г/см^3), определено, что масса верхнего слоя 0–20 см почв под лесонасаждениями составляет 86.4% от массы идентичного слоя почв на пашне. Поэтому для корректного сравнения почвенных свойств под лесополосой и на пашне, средние значения запасов изучаемых показателей (в нашем случае, илистой фракции и углерода органического вещества почв) на пахотных угодьях умножали на коэффициент 0.864.

На рис. 1 представлено профильное распределение ряда почвенных характеристик, включающих плотность почв (рис. 1, А), которые имеют тенденцию к зеркальному пространственному отображению в почвах к востоку и к западу от лесополосы относительно ее центральной (осевой) части. На наш взгляд, указанное распределение свойств генетически связано с функционированием лесополосы и теми изменениями, которые происходили в почвах за весь период ее существования. В числе вероятных причин, вызвавших появление симметрии в распределении почвенных свойств на пашнях к востоку и к западу от лесополосы, могли быть сходные тенденции в формировании микроклиматических условий почвообразования. В частности, вызывают интерес зоны пониженных значений плотности сложения черноземов в профилях, удаленных от краев лесополосы на расстояние 30 м. Подсчет площади распространения слепышин в профилях изученных почв (табл. 2) показал, что именно в разрезах, удаленных на рассто-

Таблица 1. Статистические характеристики плотности сложения, запасов ила и $C_{орг}$ почв на участке исследования (слой 0–20 см)

Угодье	*n*	*Lim*	$X \pm \delta_X$	δ	*V*, %
Плотность сложения, г/см^3					
Западная пашня	30	1.0–1.23	1.16 ± 0.01	0.053	4.6
Восточная пашня	30	1.07–1.29	1.20 ± 0.01	0.044	3.7
Лесополоса	15	0.84–1.22	1.02 ± 0.03	0.106	10.4
Запасы ила, т/га					
Западная пашня	30	769–1029	904 ± 10	53	5.9
Восточная пашня	30	639–1128	854 ± 17	92	10.8
Лесополоса	15	471–686	605 ± 25	96	15.9
Запасы $C_{орг}$ почв, т/га					
Западная пашня	30	51.0–65.15	58.44 ± 0.71	3.87	6.6
Восточная пашня	30	56.77–71.98	64.89 ± 0.74	4.08	6.3
Лесополоса	15	50.90–87.08	69.17 ± 2.7	10.46	15.1

Таблица 2. Распределение слепышин в профилях почв участка исследований, % от площади слоя

Слой, см	Почвы			
	лесополосы, *n* = 2	пашни в 10 м от края, *n* = 2	пашни в 30 м от края, *n* = 2	пашни в 60 м от края, *n* = 2
0–40	10.0	0.3	3.6	0.8
40–80	66.4	44.2	50.8	50.1
80–120	46.6	35.4	57.5	36.3
120–160	18.7	7.2	23.7	10.5
0–160	35.4	21.8	33.9	24.4

яние 30 м от лесополосы, наблюдается максимальная перерытость почв слепышами. Для точного обоснования причин требуется проведение дополнительных исследований. Можно предположить, что здесь складываются оптимальные по режиму влажности почв условия, на которые реагируют землерои, – с учетом формирования здесь теневого воздействия определенной длительности от рядом расположенной лесополосы.

Под лесополосой заметно снижена плотность сложения во всем почвенном профиле вплоть до глубины 180–200 см. В числе причин этого явления следует указать на вероятное разрыхляющее воздействие корней деревьев, которые распространяются до глубины >2.5 м (древесные корни встречались в отбираемых с большой глубины образцах из кернов скважин), а также на активность почвенных животных. В частности, при анализе степени перерытости почв слепышами выявлена большая доля перерытой площади передних стенок почвенных разрезов именно в почвах под лесополосой. Учитывая, что слепышины в почвенных профилях сохраняются длительное время, можно предположить, что сразу после создания лесополосы был период активизации деятельности этих животных в почвенном пространстве, отведенном под лесополосу. Полагаем, что это происходило в течение первых лет после высаживания молодых деревьев, когда участок мог еще функционировать в режиме залежного, задернованного травами, угодья, на которое могли мигрировать землерои. Это согласуется с представлениями Александровского [2], который установил высокую перерытость слепышами почв окраинных участков старых пашен рядом с межами на территории Куликова поля в древнерусский период.

Повышенные уровни вскипания почв на удалении 30 м от краев лесополос, а также хорошая сформированность в этих местах иллювиально-карбонатных горизонтов с относительно высоким содержанием карбонатов (рис. 1В), вероятно, объясняются своеобразием режимов миграции карбонатных соединений почв в местах их интенсивной переработки слепышами. Тенденция к накоплению обменного натрия в слое 60–120 см почв указанных местоположений достаточно очевидна (рис. 1Г), и эта особенность, вероятно, также отражает своеобразие складывающихся здесь почвенно-климатических режимов, способствующих подтяжке снизу почвенных растворов, содержащих натрий, а также их латеральному растеканию.

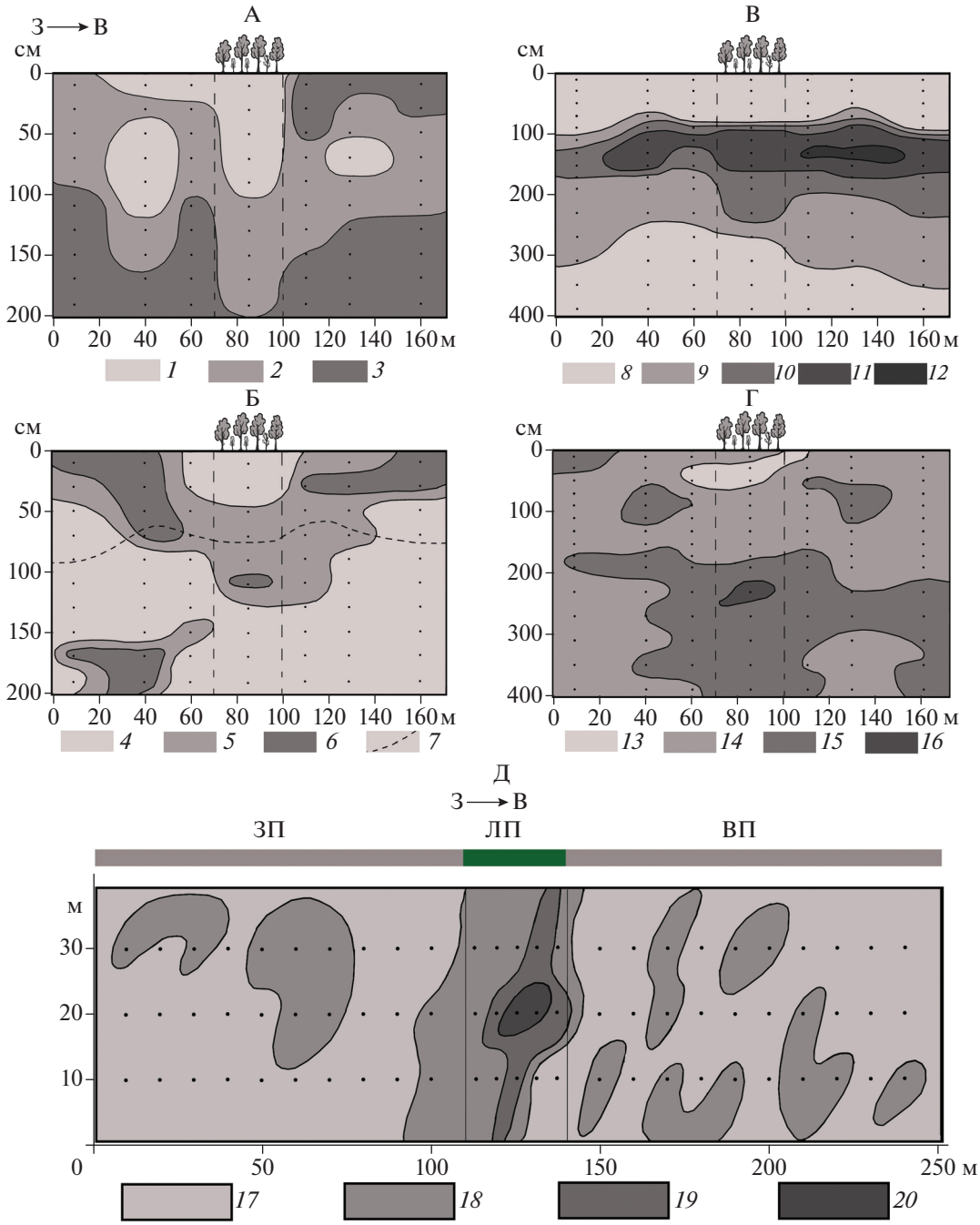


Рис. 1. Распределение ряда почвенных признаков под лесополосой и на смежных участках пахотных полей: А – плотность сложения, г/см^3 (*1* – <1.2, *2* – 1.2–1.4, *3* – >1.4); Б – суммарное содержание гранулометрических фракций ила и мелкой пыли (<0.005 мм), % (*4* – <50, *5* – 50–54, *6* – >54; на схеме условным знаком *7* отображена верхняя граница вскипания); В – содержание CO_2 карбонатов, % (*8* – <1, *9* – 1–3, *10* – 3–5, *11* – 5–7, *12* – >7); Г – содержание обменного натрия, смоль(экв)/кг (*13* – <0.16, *14* – 0.16–0.24, *15* – 0.24–0.28, *16* – >0.28); Д – содержание песчаной фракции (>0.05 мм) в слое 0–20 см почв участка исследования (места отбора проб отмечены точками); ЗП – пахотный участок к западу от лесополосы; ЛП – лесополоса; ВП – пахотный участок к востоку от лесополосы. Содержание песка, %: *17* – <4, *18* – 4–6, *19* – 6–8, *20* – >8. На схемах А–Г вертикальное распределение точек соответствует месту и глубинам отбора почвенных проб в разрезе; в центре лесополосы приводятся усредненные данные по двум почвенным разрезам.

Облегчение по гранулометрическому составу верхних слоев почвы под лесополосой (рис. 1Б) можно трактовать как результат выноса частиц тонких гранулометрических фракций в нижележащие слои в результате лессиважа – одного из наиболее важных элементарных почвообразовательных процессов в почвах, формирующихся под широколиственно-лесной растительностью [3].

Пространственное распределение гранулометрических фракций, способных к лессиважу, т.е. частиц ила и тонкой пыли размером <0.005 мм [18] свидетельствует о том, что верхний слой почв мощностью 50–55 см оказался обедненным данной фракцией (содержится <50% от общей массы минеральной основы), а слой 50(55)–130 см – обогащенным илом и крупной пылью.

Коэффициент текстурной дифференциации (т.е. отношение содержания частиц <0.005 мм в гор. BC – 54.2% – к их содержанию в гор. A1B – 45%) в почвах под лесополосой составляет 1.2. Дифференциация профиля почв по содержанию фракции <0.005 мм не выявлена в почвах, удаленных от края лесополосы на расстояние 60 м. В профилях почв, расположенных ближе к краю лесополосы (на удалении 30 и 10 м), уже намечаются признаки элювиально-иллювиального перераспределения частиц с величиной коэффициента текстурной дифференциации профилей от 1.05 до 1.14. Согласно представленной на рис. 1Б схеме, глубина почвенного слоя, обогащенного фракцией частиц <0.005 мм (50–54% от общей массы минеральной основы почв), закономерно возрастает от краевых участков, расположенных в 60 м от лесополосы, к почвам под лесополосой, что, на наш взгляд, подтверждает установленную закономерность усиления вертикальной миграции глинистых частиц в почвах лесополосы и на близлежащих участках. Эти участки получают дополнительное увлажнение при таянии снега весной, который в зимний период накапливается под лесополосой и в непосредственной близости от нее. Кроме того, теневой эффект лесополосы может снижать потери влаги на испарение и формировать лучшие условия для просачивания в почву атмосферных осадков в теплое время года.

Пространственные различия по содержанию и запасам тонкодисперсных гранулометрических фракций подтверждаются результатами исследования слоя 0–20 см в выборках почвенных проб под лесополосой и на прилегающих пашнях, а также по изменению признака от центра лесополосы в сторону пашни (рис. 2А).

Согласно проведенным расчетам, средние запасы ила в почве под лесополосой в слое 0–20 см составляют 605 т/га, тогда как на пашне в аналогичном слое (при усреднении характеристик двух прилегающих к лесополосе пахотных участков) – 879 т/га. С учетом использования обоснованного ранее коэффициента 0.864, запасы ила на пашне, приведенные к массовой доле почв под лесополосой, будут равны 879 × 0.864 = 759 т/га. Таким образом, разница по запасам ила в верхних 20 см почв под лесополосой по сравнению с идентичным по массе слоем на пашне составляет 154 т/га или 15.4 кг/м^2.

Запасы физической глины в слое 0–20 см почв имеют тенденцию увеличения от центра лесополосы в сторону пахотного угодья, и на пашне, на удалении >10 м от края лесополосы, данный показатель уже изменяется незакономерно, варьируя в диапазоне значений 1300–1450 т/га (рис. 2А). Запасы ила имеют более сложный характер пространственного распределения – выявляется рост значений в пространстве от центра лесополосы к ее краям с продолжением роста на пашне до удаления 20 м от лесополосы, после чего происходит постепенный спад показателя и на расстоянии >50 м от края лесополосы запасы ила уже практически не изменяются.

С учетом возраста лесопосадки (50 лет) средняя интенсивность выноса ила за весь период произрастания лесополосы в слое 0–20 см почв под центральной частью лесонасаждения могла составить 3.1 кг/м^2 за 10 лет. Подтверждают протекание лессиважа в почвах под лесополосой также следующие наблюдения. В верхней части профилей черноземов в разрезах под лесополосой по трещинной сети местами уже отмечалась слабая седоватость из-за наличия налета отбеленных пылеватых частиц кварца и полевых шпатов (скелетан). На поверхности почв под опадом листьев и веток, особенно на участках прикорневых микроповышений рядом со стволами деревьев, во многих местах была хорошо выражена седоватость, обусловленная скоплениями скелетан.

Учитывая вероятный вынос тонкодисперсных гранулометрических фракций в почвах под лесополосой, логично ожидать, что в верхних слоях данных почв будет наблюдаться относительное накопление крупнозема, в первую очередь, песчаной фракции. Действительно, такая закономерность выявляется (рис. 1Д).

Средние запасы $C_{орг}$ в слое 0–20 см изученных почв под лесополосой (n = 15) составили 69 т/га, тогда как величина данного показателя в почвах прилегающих пашен (n = 60) оказалась равной 62 т/га. С учетом коэффициента уравнивания масс между почвами лесополосы и пашни (0.864), реальные запасы $C_{орг}$ в почвах пашни составляют 62 × 0.864 = = 54 т/га.

При изучении пространственных различий между угодьями по плотности сложения почв, запасам ила и углерода гумуса закономерным представляется уменьшение коэффициента вариации по направлению от лесополосы к пашне: при регулярном перемешивании почв при вспашке происходит выравнивание пространственных различий почвенных свойств, тогда как под лесополосой условия почвообразования могут быть детерминированы различиями микроклиматических условий, формируемых лесной растительностью в центре лесополосы и на ее периферии.

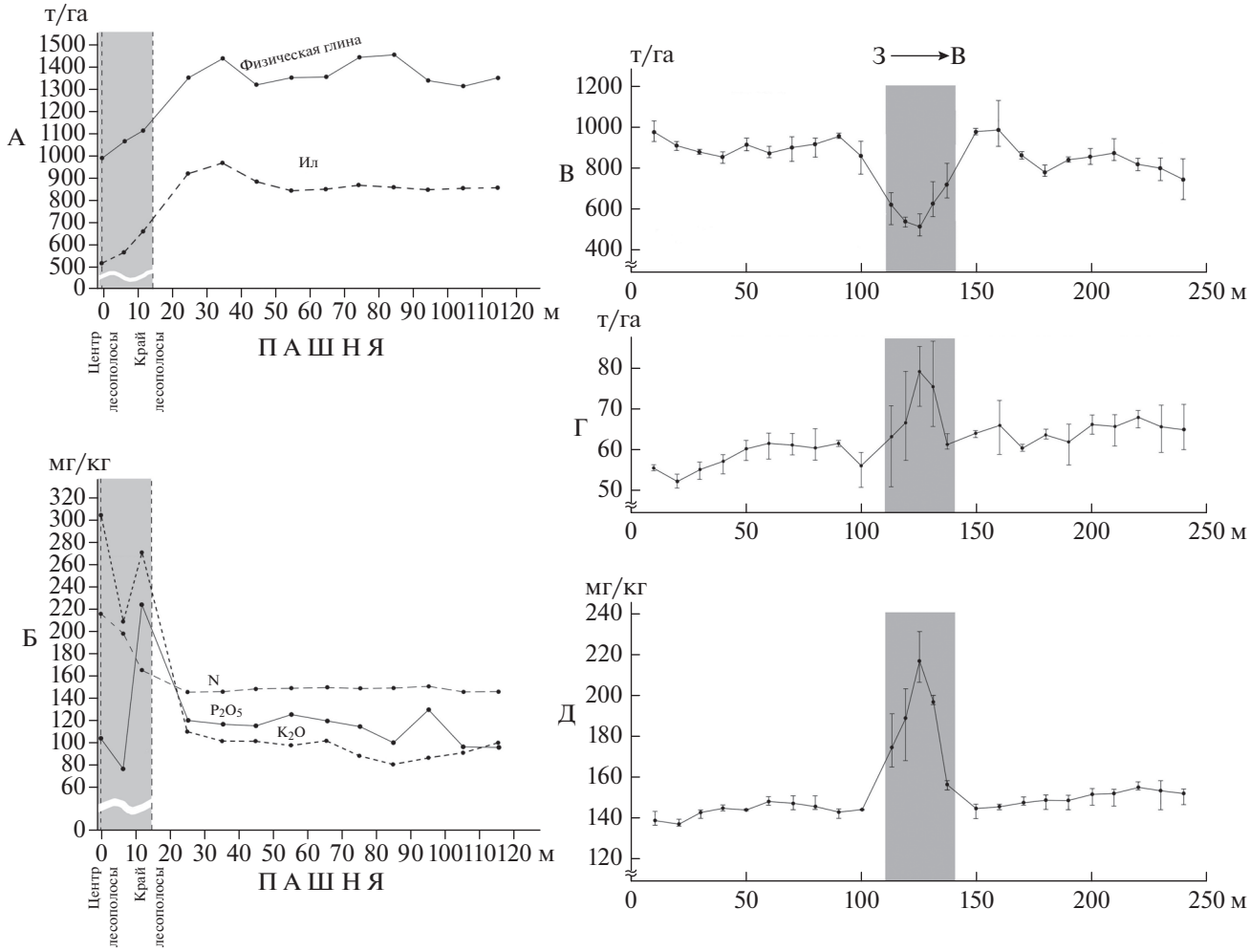


Рис. 2. Запасы физической глины (<0.01 мм) и ила (<0.001 мм) (А), содержание гидролизуемого азота и подвижных соединений фосфора и калия (Б) в почвах от центра лесополосы в сторону пашни, слой 0–20 см; пространственный ход распределения почвенных свойств под лесополосой (отмечена серым тоном) и на прилегающих пашнях, слой 0–20 см: В – запасы ила; Г – запасы $C_{орг}$; Д – содержание легкогидролизуемого азота. На схемах А, Б каждая точка кроме точки в центре лесополосы обеспечена данными шести измерений – по три измерения в трансектах к востоку и к западу от центра лесополосы; точка в центре лесополосы обеспечена тремя измерениями. На схемах В–Д каждая точка обеспечена данными трех измерений.

Выявленные достоверные отличия по плотности сложения, запасам ила и органического углерода в почвах под лесополосой и на прилегающих пахотных угодьях дополняются результатами статистического распределения рассматриваемых показателей, которые, по нашему мнению, отражают тенденции развития во времени процессов почвообразования (рис. 3).

На пашнях к западу и к востоку от лесополосы (на рис. 3 обозначены как ЗП и ВП соответственно) гистограммы распределения плотности сложения почв в слое 0–20 см показывают рост частоты встречаемости признака в области бóльших значений по сравнению с медианой, т.е. формируются правосторонние асимметрии распределения показателя (рис. 3А). Это свидетельствует о закономерном развитии во времени уплотнения в пахотных почвах. В почве под лесополосой (на рис. 3А, ЛП), наоборот, выявлена тенденция смещения частоты встречаемости признака в сторону меньших значений по отношению к медиане, т.е. лесная растительность производит на почвы разуплотняющий эффект, тренд которого, вероятно, не изменится в ближайшие годы и десятилетия.

По формированию запасов ила прослеживается следующая особенность: в почвах под лесополосой левосторонняя асимметрия признака (рост частоты встречаемости показателя в области меньших значений) свидетельствует о направленном обеднении верхнего почвенного слоя илом, тогда как на пахотных участках, напротив, имеет место обратная тенденция (рис. 3Б).

Если вынос ила в верхней части почв под лесополосой можно объяснить складывающимися

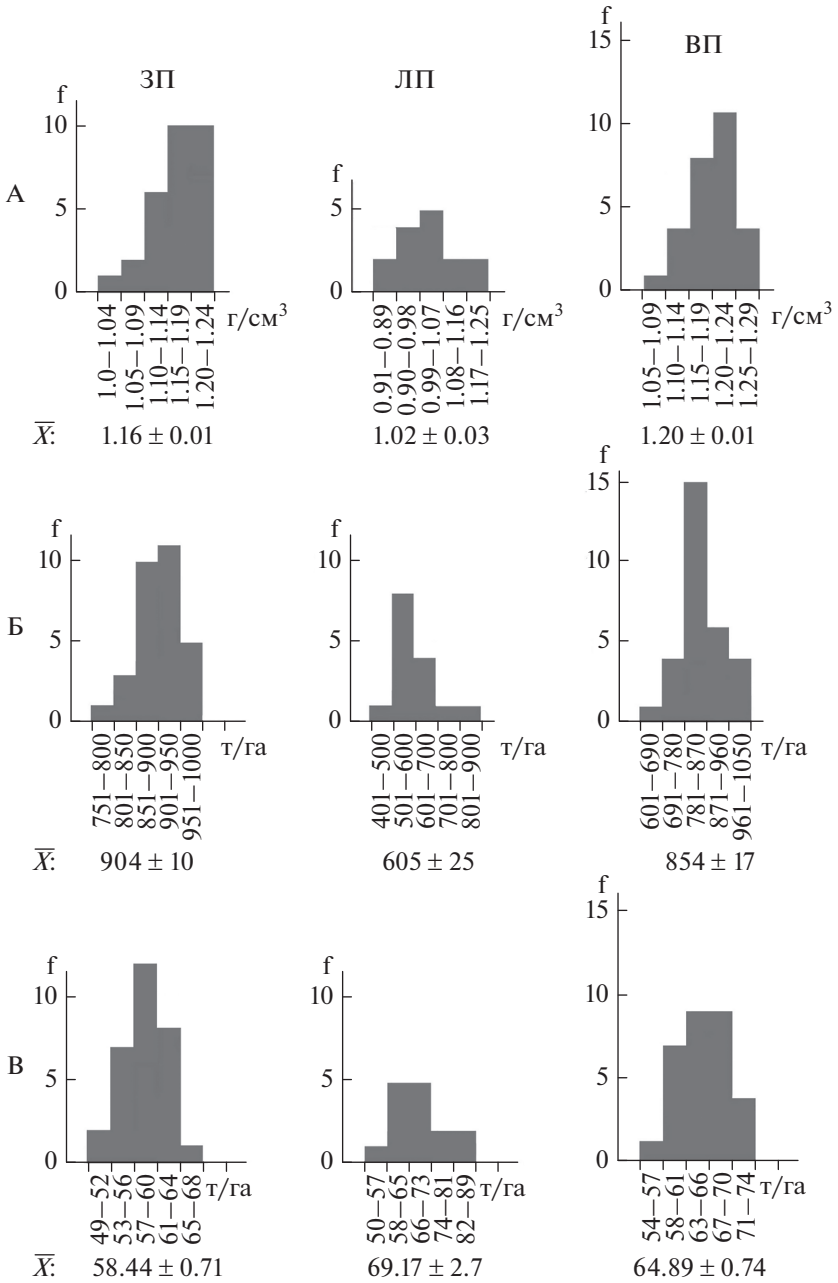


Рис. 3. Гистограммы распределения признаков в изученных почвах (слой 0–20 см): А – плотность сложения; Б – запасы ила (фракция <0.001 мм); В – запасы $C_{орг}$ почв. Обозначения столбцов: ЗП – пахотный участок к западу от лесополосы ($n = 30$); ЛП – лесополоса ($n = 15$); ВП – пахотный участок к востоку от лесополосы ($n = 30$).

здесь относительно влажными и прохладными микроклиматическими условиями, то процесс накопления во времени илистой фракции в верхних слоях пахотных черноземов (рис. 3Б) и особенно в 20-метровой полосе пашен рядом с лесополосами (рис. 2А) требует специального рассмотрения. Согласно высказанному ранее предположению, утяжеление гранулометрического состава пахотных горизонтов лесостепных черноземов происходит вследствие физического дробления мелкозема при распашке, в результате чего возрастает доля почвенных микроагрегатов, что отражается на увеличении содержания илистой фракции [28]. Также следует учесть и вероятность более частого прохождения сельскохозяйственной техники вдоль границ рабочих участков пахотных полей (в нашем случае – рядом с лесополосами), что в совокупности с перепашкой почв также могло отразиться на возрастании в пахотных горизонтах доли почвенных микроагрегатов и утяжелении гранулометрического состава.

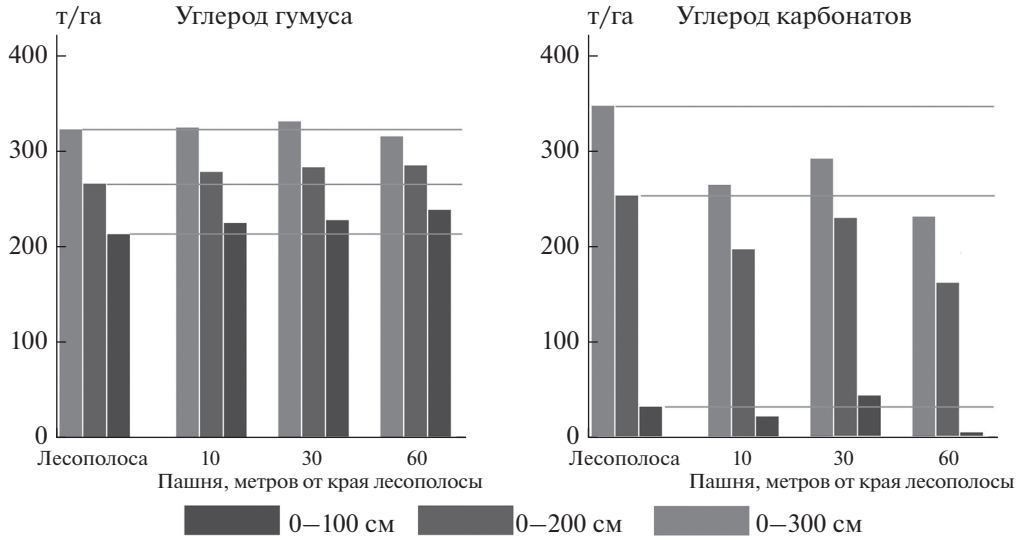


Рис. 4. Запасы $C_{орг}$ и карбонатов в слоях 0–100, 0–200 и 0–300 см изученных почв.

Полигоны распределения запасов $C_{орг}$ в почвах пашни передают тенденцию формирования правосторонней асимметрии признака, а под лесополосой – левосторонней асимметрии (рис. 3В). Это происходит несмотря на то, что в почвах лесополосы запасы органического вещества достоверно выше, чем на пашнях. Как показали проведенные ранее исследования, в первые десятилетия (50–70 лет) произрастания лесополос в лесоаграрных ландшафтах как на территории Среднерусской возвышенности, так и на территории Великих равнин США, в почвах под лесополосами происходит накопление почвенного органического вещества [26, 27]. По уточненным сведениям американских исследователей, изучавших моллисоли штата Айова США, пик накопления гумуса в поверхностных горизонтах почв под лесополосами наблюдается примерно к 30-му году произрастания лесополос, а затем интенсивность этого процесса начинает снижаться [34]. Поэтому устанавливаемые тенденции роста гумусированности почв под лесополосами в первые десятилетия их произрастания на черноземах могут отражать стадийность их эволюции и смену проградационного тренда изменения их гумусного состояния на деградационный. Установленная под лесополосой левосторонняя асимметрия распределения запасов $C_{орг}$ почв (рис. 3В, ЛП) может свидетельствовать о данной смене стадий.

Внутрипрофильный характер распределения в изученных почвах углерода органического вещества и карбонатов был проанализирован на основе расчета его послойных запасов в профилях почв до глубины 3 м (табл. 3, рис. 4). Как следует из результатов анализа (сравнивали усредненные характеристики парных профилей) в почвах под центральной частью лесополосы запасы органического углерода оказались больше, чем в почвах пашен на удалении 10 и 30 м от края лесополосы лишь в самом верхнем слое 0–20 см. В слое 20–60 см наблюдается обратная тенденция – запасы органического углерода в почвах лесополосы меньше (в среднем на 19 т/га), чем в почвах прилегающих пахотных участков, причем особенно заметные различия отмечены для слоя 20–40 см. В более глубоколежащих слоях различия по изучаемому показателю оказались несущественными. Можно предположить, что в слое 20–60 см пахотных почв в зоне влияния лесополосы складываются благоприятные условия для гумусонакопления, в том числе учитывая поступление в почвы органического вещества в виде опада листьев и веток, разносимых ветром от лесополосы на прилегающие участки пашни. Дополнительным источником гумуса также могут быть периодически отмирающие части корневых систем деревьев, включая тонкие корни, распространяющиеся на расстояние >10 м от края лесополосы. В пахотных почвах, которые изучали на ближайшем удалении от лесополосы, в передней и боковых стенках разрезов в заметном количестве идентифицированы мелкие (1–6 мм) корни дуба, концентрирующиеся, главным образом, в слое 30–60 см почв.

При сравнении с почвой лесополосы относительное накопление гумуса в прилегающих почвах пашни в слое 20–60 см, вероятно, можно также объяснить внутрипрофильной миграцией гумусовых веществ в сравнительно прохладных микроклиматических условиях, формирующихся под влиянием лесополосы.

Однако можно дать и другое объяснение – начавшуюся дегумификацию черноземов под лесной растительностью, особенно интенсивно раз-

Таблица 3. Послойные запасы углерода в изученных почвах (по усредненным значениям парных профилей)

Слой, см	Запасы $C_{орг}$, т/га							
	под лесополосой		в 10 м от края лесополосы		в 30 м от края лесополосы		в 60 м от края лесополосы	
	$C_{орг}$	$C_{карб}$	$C_{орг}$	$C_{карб}$	$C_{орг}$	$C_{карб}$	$C_{орг}$	$C_{карб}$
0–20	71.19	0	66.40	0	64.24	0	74.71	0
20–40	50.04	0	62.65	0	60.94	0	66.56	0
40–60	40.96	0	45.17	0	48.47	2.66	45.21	0
60–80	30.26	1.82	31.75	0	32.27	12.35	31.06	0
80–100	24.17	29.40	20.20	23.12	24.36	30.17	22.48	2.97
100–120	15.63	37.87	15.17	40.36	18.17	40.57	13.23	27.65
120–140	11.81	40.83	11.10	42.54	8.07	50.23	9.30	39.71
140–160	7.99	39.09	9.96	36.99	6.51	42.99	7.34	35.09
160–180	6.12	32.64	7.62	29.87	9.05	29.94	6.03	33.43
180–200	9.03	24.75	9.17	26.14	11.35	23.81	8.46	23.54
200–220	9.51	24.07	9.39	22.19	10.93	18.71	7.79	18.23
220–240	9.99	23.38	9.61	18.24	10.50	13.61	7.11	12.92
240–260	11.33	19.39	8.65	10.82	9.85	10.82	6.46	13.58
260–280	12.67	15.40	7.67	9.12	9.19	8.03	5.81	14.24
280–300	10.07	10.01	8.68	8.14	8.63	7.50	5.99	12.11

вивающуюся в слое 20–60 см. Для окончательных выводов по данному вопросу необходимо проведение дополнительных исследований.

Анализ послойного распределения запасов углерода в 1-, 2- и 3-метровой толщах изученных почв (рис. 4) показывает, что различия по органическому веществу обнаруживаются в верхней метровой толще почв и нивелируются при рассмотрении запасов органического углерода в 3-метровой почвенной толще.

По запасам углерода карбонатов очевидной выступает тенденция выщелачивания карбонатов из почв пашни по сравнению с рядом расположенной лесополосой. Так, в 3-метровой толще почв на удалении 10 м от лесополосы в почвенных профилях утрачивается примерно 100 т/га углерода карбонатов, а на удалении 60 м – еще дополнительно около 30 т/га. В почвах, удаленных от края лесополосы на расстояние 30 м, происходит некоторое увеличение запасов карбонатов по сравнению с близлежащими к лесополосе, и более удаленными пахотными почвами. Но и в этом случае запасы углерода карбонатов в 2- и 3-метровой толще почв оказываются меньшими по сравнению с почвами под лесополосой. Активизация окарбоначивания почв на удалении 30 м от края лесополосы нами ранее обсуждалась в контексте складывающихся здесь микроклиматических условий и роста перерытости данных профилей землероями.

Причины установленного выщелачивания карбонатов из профилей пахотных почв (в слое 0–200 см потеря углерода карбонатов в среднем составила 57 т/га, а в слое 0–300 см – 84 т/га) видятся в следующем. После уборки урожая в конце лета или в начале осени на пашне прекращается корневая десукция, что приводит к большему промачиванию почвы атмосферными осадками и выносу карбонатов – в соответствии с представлениями о гумидизации водного режима пахотных черноземов [8]. В почвах под лесополосой иссушение профиля в результате корневой десукции в конце лета и в начале осени еще остается. Поэтому здесь складываются лучшие условия для сохранения почвенных карбонатов по сравнению с прилегающими пашнями.

Не выявлено явных закономерностей в пространственном изменении на пахотных угодьях таких показателей как содержание легкогидролизуемого азота, подвижного фосфора и калия (рис. 2Б). Вместе с тем отмечаются явные максимумы содержания данных показателей в почвах лесополосы, что логично объяснить их накоплением в верхних слоях почв вне сферы сельскохозяйственной деятельности. На пашнях уровень содержания данных показателей контролируется внесением в почвы минеральных удобрений (азотных, фосфорных, калийных) и их отчуждением с урожаем.

Заметное увеличение содержания подвижного фосфора и калия в почвах под лесополосой наблюдается не в центре, а в краевых зонах лесополосы – ближе к ее границе с пашней. Мы полагаем, что это результат “перекачки” части фосфора и калия с пашни, которая регулярно получает минеральные удобрения, в приграничные участки почв лесополосы: данные элементы усваиваются корнями деревьев рядом с пашней, а затем с опадом листьев и веток – попадают в почву. Таким образом, осуществляется функционирование лесополос как биогеохимических барьеров, аккумулирующих в верхнем слое почв краевых частей продукты химизации сельскохозяйственного производства и, в частности, фосфор и калий.

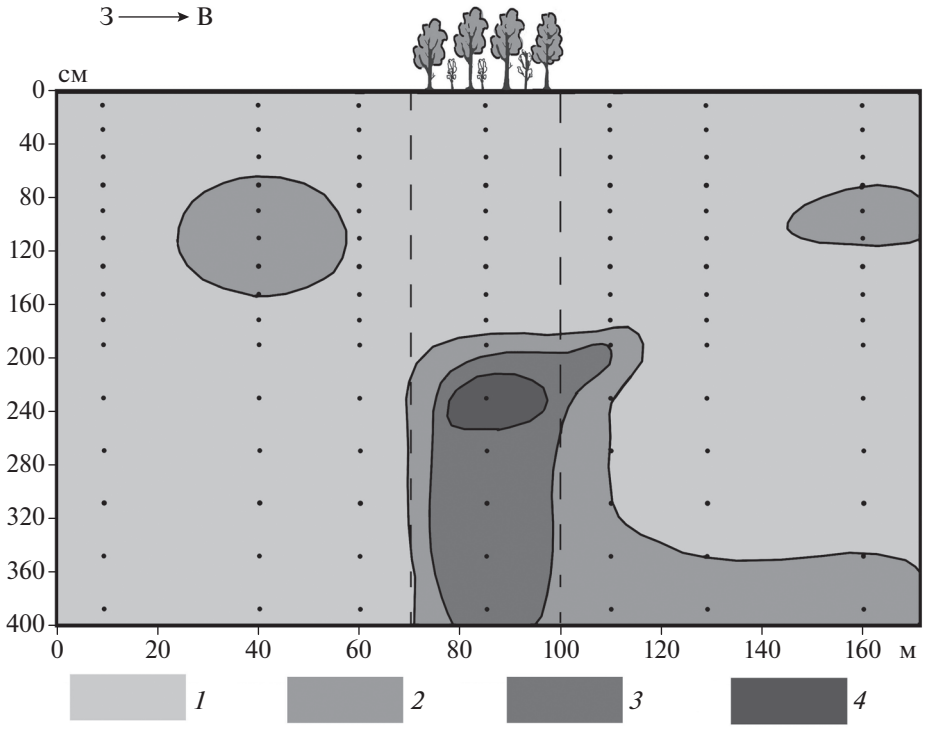


Рис. 5. Распределение содержания иона натрия в составе солевой вытяжки почв в зоне влияния лесополосы. Содержание натрия, смоль(экв)/кг: *1* – <0.06; *2* – 0.06–0.08; *3* – 0.08–0.1; *4* – >0.1.

Среди закономерно изменяющихся признаков в почвенном пространстве под лесополосой, выделяются профили распределения запасов илистой фракции, углерода органического вещества почв и содержания легкогидролизуемого азота (рис. 2, В, Г, Д). Три указанных показателя выбраны как примеры ярко выраженной пространственной дифференциации почвенных свойств от центра лесополосы к ее краям. Эти изменения доказывают закономерный характер пространственных переходов почвенных свойств как следствие разной интенсивности протекания почвообразовательных процессов в различных местоположениях внутри лесополосы. Ранее на такие закономерные смены почвенных свойств обратили внимание американские исследователи [33].

На наш взгляд, минимальные запасы ила в верхнем слое почв в центральной части изученной лесополосы являются результатом более интенсивного промачивания почв атмосферными осадками в наиболее затененной ее части, с хорошо развитыми кронами деревьев. Здесь же наблюдаются максимальные запасы почвенного органического вещества и легкогидролизуемого азота – индикаторы активной гумификации растительных остатков. Вероятно, это обусловлено особенностями микроклимата и складывающегося здесь благоприятного гидрологического режима почв.

Теоретический и прикладной интерес представляет анализ солевого режима почв, сопряженных с лесополосами. Например, в почвах Каменной степи исследования солевой вытяжки почв, формирующихся под старовозрастными лесополосами, выявили увеличение концентрации солей непосредственно под древесными культурами, причем особенно интенсивно в центральных (осевых) частях широких лесополос [24, 25].

Специально проведенное исследование состава солевой вытяжки почв в зоне влияния изученной лесополосы не обнаружило явных признаков аккумуляции солей в почвах лесополосы.

Содержание плотного остатка в пробах почв, отобранных до глубины 4 м под лесополосой и на смежных участках пашен, нигде не превышало 0.2% (что эквивалентно минерализации 2 г/л) и в большинстве проб находилось в пределах 0.05–0.1% (0.5–1 г/л). По некоторым показателям намечающаяся тенденция роста концентрации легкорастворимых солей в почвах под лесополосой нами все же была выявлена. В почвах центральной части лесополосы на глубине 2 м и более отмечана локальная область повышенных концентраций иона магния (0.3–0.45 смоль(экв)/кг) – в отличие от содержания иона на идентичных глубинах с обеих сторон лесополосы на пашнях (0.1–0.3 смоль(экв)/кг). Также выявляется тенденция к накоплению натрия на тех же глубинах (рис. 5). По мере увеличения возраста лесопосадки и продолжения развития корневых систем дуба тренд

соленакопления в почвах лесополосы, возможно, будет усиливаться.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований установлено, что лесополосы характеризуются своей структурной организацией и своеобразием развития во времени. Лесополосы оказывают влияние на направленность и интенсивность почвообразовательного процесса как внутри лесонасаждений, так и на участках прилегающих пахотных угодий.

1. Дубовые полезащитные лесополосы в лесостепной зоне, приуроченные к абсолютно ровным водоразделам и ориентированные с юга на север в ареале распространения среднемощных черноземов на тяжелых карбонатных лёссовидных суглинках, за 50 лет произрастания привели к формированию пространственных различий почв под лесополосами и на прилегающих пашнях. Закономерные изменения почвенных свойств идентифицируются по статистическим рядам распределения показателей, их пространственным трендам вдоль трансект, по изолинейным интерпретациям латерального и радиального распределения признаков почв относительно центра лесополосы к западу и востоку от нее.

2. Почвы дубовых лесополос в слое 0–20 см достоверно отличаются от почв прилегающих пашен меньшей плотностью сложения, меньшими запасами ила и физической глины, большими запасами органического вещества.

3. На основании анализа асимметрии полигонов распределения статистических выборок показателей выявлено, что процессы уплотнения почв на пашнях рядом с лесополосой имеют тенденцию к дальнейшему развитию, тогда как в почвах лесополосы прогнозируется дальнейшее разуплотнение верхних почвенных слоев. Аналогичным образом обоснованы дальнейшие тренды развития таких почвенных процессов как вынос ила из слоя 0–20 см и уменьшение интенсивности накопления гумуса в почвах под лесополосой.

4. Длительное произрастание дубовой лесополосы оказало влияние на профильные признаки черноземов. В течение первых лет после высаживания молодых деревьев в месте проектирования лесополосы, когда участок еще функционировал в режиме задернованного травами угодья, чернозем под лесополосой подвергался заметной переработке слепышами, что нашло отражение в увеличении площади, занятой ходами этих животных, особенно в интервале глубин 0–80 см. В современных почвах лесополосы по сравнению с окружающими пространствами заметно снижена плотность сложения до глубины 180–200 см. На пашнях в 30 м от краев лесополосы к западу и востоку также сформированы участки с пониженной плотностью почв, соответствующие зонам максимальной перерытости профилей землероями (слепышами), что объясняется своеобразием формирующихся здесь микроклиматических условий почвообразования. На указанных участках обнаружены повышенные уровни вскипания, а также хорошо сформированные иллювиально-карбонатные горизонты черноземов с относительно высоким содержанием в них карбонатов. Тенденция к накоплению обменного натрия в слое 60–120 см указанных почв также отражает своеобразие формирующихся здесь почвенных климатических режимов, способствующих подтяжке из материнских пород почвенных растворов, содержащих натрий. В почвах под лесополосой протекает процесс текстурной дифференциации профиля по содержанию и запасам ила и мелкой пыли (частиц <0.005 мм). Вынос данных фракций наблюдался в слое 0–50 см, а их накопление происходило в слое 50–130 см. За 50 лет произрастания лесополосы коэффициент текстурной дифференциации профиля составил 1.2 против 1 на пашнях до посадки лесополосы. Пахотные почвы, прилегающие к лесополосе, содержат меньше карбонатов, чем почвы под лесополосой: в слое 0–200 см вынос карбонатов в почвах пашни в среднем составил 57 т/га, а в слое 0–300 см – 84 т/га. В почвах под лесополосой обнаружена начальная стадия аккумуляции легкорастворимых солей по тенденции накопления в слое 200–400 см натрия и магния в составе солевой вытяжки почв.

5. Внутри лесополосы сформирована зональность, обусловленная различиями в специфичности и интенсивности протекания почвообразовательных процессов на разных участках вдоль поперечного профиля лесонасаждения: в центре лесополосы выявлена максимальная интенсивность выноса ила, накопления $C_{орг}$ и легкогидролизуемого азота; в краевых частях лесополосы в почвах установлены максимумы содержания подвижных форм фосфора и калия.

6. Влияние изученной лесополосы на свойства почв прилегающих пашен прослеживается на расстояние до 50–60 м от ее краев. При этом явные отличия по количественным показателям отмечаются для запасов ила в слое 0–20 см почв. По ряду других признаков (запасам $C_{орг}$, содержанию подвижных азота, фосфора, калия) пространственных трендов изменения почвенных свойств в пахотном горизонте почв рядом с лесополосой не выявлено.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 19-17-00056.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агролесомелиорация и плодородие почв / Под ред. Павловского Е.С. М.: Агропропиздат, 1991. 288 с.
2. *Александровский А.Л.* Палеопочвенные исследования на Куликовом поле // Куликово поле. Материалы и исследования. М., 1990. С. 54–71.
3. *Геннадиев А.Н., Глазовская М.А.* География почв с основами почвоведения. М.: Высш. шк., 2005. 461 с.
4. *Данилов Г.Г., Лобанов Д.А.* Агролесомелиорация лесостепи. М.: Лесная промышленность, 1973. 125 с.
5. *Ерусалимский В.И., Рожков В.А.* Многофункциональная роль защитных лесных насаждений // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2017. № 88. С. 121–137.
6. *Каганов В.В.* Изменение экосистемных запасов углерода при облесении в степной и полупустынной зонах европейской части России // Проблемы региональной экологии. 2012. № 4. С. 7–12.
7. *Когут Б.М., Титова Н.А., Булеева В.С.* Антропогенная трансформация качественного состава гумуса черноземов Каменной степи // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2009. № 64. С. 41–49.
8. *Коковина Т.П., Лебедева И.И.* Современные гидротермические режимы и генетико-географические особенности черноземов ЕТС // Успехи почвоведения. Советские почвоведы к XIII Междунар. конгр. почвоведов. Гамбург, 1986. М.: Наука, 1986. С. 148–153.
9. *Колесникова Л.В.* Лесные полосы и их влияние на плодородие чернозема обыкновенного и продуктивность угодий в степи Приволжской возвышенности. Дис. ... канд. с.-х. наук. Саратов, 2006. 238 с.
10. *Королев В.А., Громовик А.И., Йонко О.А.* Изменение физических свойств почв Каменной степи под влиянием полезащитных лесных полос // Почвоведение. 2012. № 3. С. 299–308. https://doi.org/10.1134/S1064229312030064
11. *Кретинин В.М.* Мониторинг плодородия почв лесоаграрных ландшафтов лесостепной зоны // Докл. ВАСХНИЛ. 1992. № 3. С. 16–20.
12. *Лебедева М.Г., Крымская О.В.* Климатические условия // Географический атлас Белгородской области: природа, общество, хозяйство. Белгород: КОНСТАНТА, 2018. С. 70–72.
13. *Лебедева М.Г., Крымская О.В.* Показатель увлажнения территории за период 2001–2015 гг. // Географический атлас Белгородской области: природа, общество, хозяйство. Белгород: КОНСТАНТА, 2018. С. 80–82.
14. *Мильков Ф.Н., Нестеров А.И., Петров П.Г. и др.* Каменная степь: Лесоаграрные ландшафты. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1992. 224 с.
15. *Накаряков А.В., Чирков Ф.Н., Филькин Т.Г.* О детальной дифференциации почв под лесополосами в Троицком лесостепном заказнике Пермского университета. [Электронный ресурс], 2005. URL:http://nakaryakov.narod.ru/articles/a_2005/solonec.htm
16. *Приходько В.Е., Чевердин Ю.И., Титова Т.В.* Изменение форм органического вещества черноземов Каменной степи при разном использовании, местоположении и увеличении степени гидроморфизма // Почвоведение. 2013. № 12. С. 1494–1504. https://doi.org/10.1134/S1064229313120065
17. *Рухович Д.И., Симакова М.С., Кулянница А.Л., Брыжев А.В., Королева П.В., Калинина Н.В., Вильчевская Е.В., Долинина Е.А., Рухович С.В.* Влияние лесополос на фрагментацию овражно-балочной сети и образование мочаров // Почвоведение. 2014. № 11. С. 1293–1307. https://doi.org/10.1134/S106422931411009X
18. *Тонконогов В.Д.* Глинисто-дифференцированные почвы Европейской России. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1999. 156 с.
19. *Трофимов И.Т., Беховых Ю.В., Болотов А.Г., Сизов Е.Г.* Физические свойства черноземов под хвойными лесополосами // Вестник Алтайского гос. аграрного ун-та. 2013. № 9(107). С. 23–27.
20. *Тумин Г.М.* Влияние лесных полос на почву в Каменной Степи. Воронеж: Коммуна, 1930. 40 с.
21. *Федоров С.И., Гумеров Ф.Р.* Влияние лесополос на морфологические и агрохимические свойства черноземов // Севооборот, обработка почв и удобрение при возделывании сельскохозяйственных культур по интенсивной технологии. Уфа, 1990. С. 16–20.
22. *Хитров Н.Б., Чевердин Ю.И.* Почвы Каменной степи от времени В.В. Докучаева до наших дней // Живые и биокосные системы. 2016. № 16. http://www.jbks.ru/archive/issue-16/article-2
23. *Цветнов Е.В., Марахова Н.А., Макаров О.А., Строков А.С., Абдулханова Д.Р.* Апробации подхода к определению общественной ценности земель в качестве основы для проведения эколого-экономической оценки ущерба от их деградации // Почвоведение. 2019. № 10. С. 1269–1277. https://doi.org/10.1134/S1064229319100168
24. *Чевердин Ю.И., Вавин В.С., Ахтямов А.Г., Воронин Д.А.* Роль лесных насаждений в изменении свойств черноземов // Достижения науки и техники АПК. 2014. № 2. С. 11–14.
25. *Чевердин Ю.И., Вавин В.С., Ахтямов А.Г.* Формирование солевого режима почв под влиянием лесных полос // Современные тенденции развития аграрного комплекса: материалы международной научно-практической конференции. Соленое Займище, 2016. С. 352–355.
26. *Чендев Ю.Г., Соэр Т.Д., Холл Р.Б., Петин А.Н., Новых Л.Л., Заздравных Е.А., Чевердин Ю.И., Тищенко В.В., Филатов К.И.* Оценка запасов и баланса органического углерода в экосистемах лесополос Восточно-Европейской лесостепи // Проблемы региональной экологии. 2013. № 4. С. 7–13.
27. *Чендев Ю.Г., Соэр Т.Д., Геннадиев А.Н., Новых Л.Л., Петин А.Н., Петина В.И., Заздравных Е.А., Бурас С.Л.* Накопление органического углерода в черноземах (моллисолях) под полезащитными лесными насаждениями в России и США // Почвоведение. 2015. № 1. С. 49–60. https://doi.org/10.1134/S1064229315010032
28. *Чендев Ю.Г., Хохлова О.С., Александровский А.Л.* Агрогенная эволюция автоморфных черноземов лесостепи (Белгородская область) // Почвоведение. 2017. № 5. С. 515–531. https://doi.org/10.1134/S1064229317050040

29. *Яковлев А.С., Макаров О.А., Евдокимова М.В., Огородников С.С.* Деградация земель и проблемы устойчивого развития // Почвоведение. 2018. № 9. С. 1167–1174.
30. *Brandle J.R., Hodges L., Zhou X.H.* Windbreaks in North American agricultural systems // Agroforestry Systems. 2004. № 61. P. 65–78.
31. *Maryganova V., Szajdak L.W., Tychinskaya L., Parmon S.* Chemical composition and hydrophobic-hydrophilic properties of humic acids from soils under shelterbelts of different age // Physical, chemical and biological processes in soils / Eds. Szajdak L.W., Karabanov A.K. Poznan'. 2010. P. 359–372.
32. *Pinho R.C., Miller R.P., Alfaia S.S.* Agroforestry and the improvement of soil fertility: a view from Amazonia // Appl. Environ. Soil Sci. 2012. V. 2012. P. 1–11. https://doi.org/10.1155/2012/616383
33. *Sauer T.J., Cambardella C.A., Brandle R.B.* Soil carbon and tree litter dynamics in a red cedar-scotch pine shelterbelt // Agrofor. Syst. 2007. V. 71. P. 163–174.
34. *Sauer T.J., James D.E., Cambardella C.A., Hernandez-Ramirez G.* Soil properties following restoration or afforestation of marginal cropland // Plant and Soil. 2012. V. 360. № 1–2. P. 375–390.

Change of Forest-Steppe Chernozems under the Influence of Shelterbelts in the South of the Central Russian Upland

Yu. G. Chendev[1, *], A. N. Gennadiev[2], S. V. Lukin[3], T. J. Sauer[4], E. A. Zazdravnykh[3], V. G. Belevantsev[1], and M. A. Smirnova[2]

[1]*Belgorod State University, Belgorod, 308015 Russia*
[2]*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*
[3]*State Center of Agrochemical Service "Belgorodskiy", Belgorod, 308027 Russia*
[4]*USDA-ARS National Laboratory for Agriculture and the Environment, North University Boulevard, Ames, 50011-3611 USA*
**e-mail: Chendev@bsu.edu.ru*

This research is aimed at a comprehensive study of the soils of the 5-row (30 m) oak shelterbelt with meridional orientation located on the interfluve of the agroforestry landscape (typical forest-steppe of Belgorod oblast). Background soils are leached medium-deep light clayey chernozems on heavy carbonate loesslike loams (Luvic Chernozems). We found changes in the intensity and direction of soil-forming processes in soils of both the shelterbelt and the adjacent arable land as a result of tree growth during the past 50 years (age of the shelterbelt). Data on the contents and stocks of the clay and fine silt fractions in the soil profile under the shelterbelt attest to the development of its textural differentiation. The accumulation of sodium and magnesium in soil water extracts is detected in the layer of 200–400 cm of this soil. Adjacent arable soils contain less carbonates than soils under the shelterbelt; the removal of carbonates from the layers of 0–200 and 0–300 cm is estimated at 57 and 84 t/ha, respectively. The topsoil (0–20 cm) under the shelterbelt significantly differs from the topsoil of the adjacent arable land in a lower bulk density, lower storage of clay (<0.001 mm) and physical clay (<0.01 mm), and higher storage of C_{org}. The influence of the shelterbelt on the properties of adjacent arable soils can be traced to a distance of 50–60 m from the shelterbelt edges. In quantitative indicators, the significant differences are seen in the clay storage.

Keywords: Belgorod oblast, agroforestry, bulk density, organic carbon, nitrogen, potassium, phosphorus, Chernozems, soil transformation

ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2020, № 8, с. 948–958

ХИМИЯ ПОЧВ

УДК 631.4

ВЛИЯНИЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И АЦЕТАТ-ИОНОВ НА СОРБЦИЮ–ДЕСОРБЦИЮ СМЕСИ ФЕНОЛЬНЫХ КИСЛОТ МОДИФИЦИРОВАННЫМ КАОЛИНИТОМ

© 2020 г. А. Г. Заварзина[a, b, *], М. С. Ермолин[a, c], В. В. Демин[a], П. С. Федотов[a, c]

[a]МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119191 Россия

[b]Палеонтологический институт им. А.А. Борисяка РАН, ул. Профсоюзная, 23, Москва, 117647 Россия

[c]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: zavarzina@mail.ru

Поступила в редакцию 05.11.2019 г.
После доработки 11.12.2019 г.
Принята к публикации 13.12.2019 г.

Исследована сорбция и десорбция смеси фенольных кислот каолинитом, модифицированным гидроксидом алюминия, в присутствии компонентов ацетатного буферного раствора. Эксперименты проводили в проточной микроколонке объемом 1 мл в 5 и 50 мМ Na-ацетатном буферном растворе (pH 4.5) при скорости потока 0.5 мл/мин. Общая концентрация раствора кислот составляла 0.01 мг/мл (0.06 мМ), концентрация каждой кислоты – 0.01 мМ. Десорбцию проводили 5 и 50 мМ Na-ацетатным буфером (pH 4.5), а также 50 мМ Na-ацетатным буфером в присутствии 0.1 мМ щавелевой кислоты. Концентрацию фенольных кислот определяли методом обращеннофазовой жидкостной хроматографии высокого давления. Установлен следующий порядок сорбции: галловая > протокатеховая ≫ *n*-гидроксибензойная ~ ванилиновая ~ феруловая ~ сиреневая кислоты. Сорбция кислот в 50 мМ буфере составила 18–35% от их сорбции в 5 мМ буфере, что свидетельствует о конкуренции ацетат-ионов и фенольных кислот за центры связывания на минерале. Ряд по десорбции кислот был противоположен ряду по сорбции и в целом коррелировал с константами устойчивости комплексов кислот с гидроксидом алюминия. Все кислоты, кроме галловой и протокатеховой, слабо связывались с минералом и почти полностью (на 88–98%) десорбировались 5 мМ ацетатным буфером. Общая десорбция галловой и протокатеховой кислот всеми элюентами составила соответственно 25 и 45% от их сорбированного количества, и была значительной только в 50 мМ ацетатном буфере (12 и 23%) и в том же буфере с добавлением 0.1 мМ щавелевой кислоты (10 и 15%). Таким образом, показано, что распределение фенольных кислот в системе твердая фаза–раствор в значительной степени определяется присутствием конкурирующих алифатических соединений. На основе экспериментов по десорбции рассмотрены предполагаемые типы образующихся поверхностных комплексов.

Ключевые слова: фенольные соединения, органическое вещество почв, конкурентное связывание, органо-минеральные взаимодействия, гидроксид алюминия, комплексообразование

DOI: 10.31857/S0032180X20080171

ВВЕДЕНИЕ

Фенольные кислоты – лабильные ароматические соединения, поступающие в почву в виде микробных и растительных метаболитов и продуктов деструкции компонентов растительных тканей, в первую очередь, лигнина [12]. Обладая высокой реакционной способностью, они участвуют в реакциях комплексообразования с ионами металлов, в свободнорадикальной конденсации и в сорбционных взаимодействиях с органо-минеральными фазами почв [21]. Сорбция фенольных кислот почвенными минералами является важным фактором стабилизации и накопления ароматического углерода в почвах [20, 22, 26]. Этот процесс контролирует распределение фенольных кислот между жидкой и твердой фазами почв, их участие в окислительных реакциях [19], а также биодоступность как агентов аллелопатических взаимодействий [30].

В модельных лабораторных экспериментах установлена быстрая и эффективная сорбция фенольных кислот глинистыми минералами и гидроксидами Fe и Al [11, 25, 30]. Сорбция может быть одной из причин низких концентраций фенольных кислот в почвенных растворах и водных вытяжках из почв – от долей до десятков микромолей в литре [4, 6, 24]. В природных условиях на сорбционные взаимодействия влияет множество факторов – не только pH раствора, структурные особенности минеральных фаз и самих

кислот [3, 14], но и конкуренция фенольных кислот за центры связывания. Фенольные кислоты конкурируют как между собой [14, 25, 30], так и с другими органическими и неорганическими соединениями. Установлено, что аминокислоты в смеси с фенольными кислотами снижают сорбцию последних [14], на сорбцию фенольных кислот влияют пленки природного органического вещества на поверхности минералов [15, 17]. Таким образом, не только совместная сорбция, но и "кондиционирование" поверхности одним видом соединений влияет на сорбцию других [14, 15].

В почвах широко распространены алифатические кислоты: уксусная, лимонная, щавелевая и др. – которые продуцируются как микробные и растительные метаболиты. Концентрация этих соединений в почвенных растворах сравнима или превышает концентрацию фенольных кислот, составляя от 0.1–100 мкМ до 1–10 мМ [5, 8] и может быть очень высокой вблизи корней или грибных гифов [29]. Поэтому сорбция фенольных кислот в присутствии алифатических органических соединений является характерным для почв явлением. Установлено, что органо-минеральные соединения в почвах обеднены ароматическими структурами по сравнению с их содержанием в растительной биомассе, а алкильный и O/N алкильный углерод (алифатические кислоты) является важным компонентом органического вещества в комплексах с гидроксидами и оксидами Fe в кислых почвах [22]. Эти данные свидетельствуют о высокой конкуренции ароматических и алифатических кислот за центры связывания в почвах. Однако влияние алифатических карбоновых кислот на сорбцию ароматических соединений при природных соотношениях веществ остается малоизученным. Кроме того, большинство экспериментов по изучению совместной или индивидуальной сорбции органических соединений минералами проведено в статических условиях, при длительном времени взаимодействия и концентрациях веществ, превышающих таковые в почвенных растворах [11, 13, 30]. В то же время в почвах процессы протекают при постоянном обновлении жидкой фазы за счет миграции растворов. Нами ранее показано, что использование в сорбционных экспериментах проточных микроколонок позволяет имитировать почвенные условия и исследовать конкурентную сорбцию смесей фенольных кислот при их очень низких концентрациях [2].

Целью настоящей работы было изучение влияния уксусной кислоты и ацетат-ионов на сорбцию-десорбцию смеси фенольных кислот модифицированным каолинитом в динамических проточных условиях. Выбор минеральной фазы, использованной нами ранее [2], обусловлен тем, что каолинит и гидроксиды Al (например, гиббсит) типичны для кислых почв, а осаждение гидроксида Al на глинистых минералах является широко распространенным в почвах явлением [21, 28]. Конкурентное взаимодействие ароматических и алифатических кислот и их анионов с комплексом каолинит– гидроксид алюминия может служить адекватной моделью протекающих в почвах процессов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

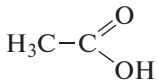
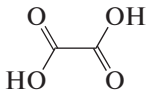
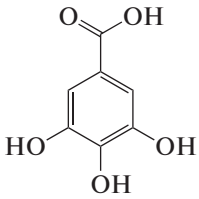
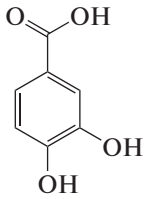
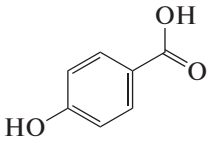
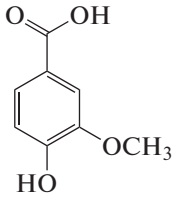
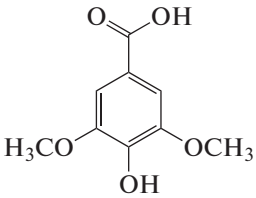
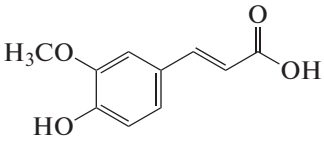
Минерал. В работе использовали каолинит (Просяновское месторождение, Украина), модифицированный аморфной гидроокисью алюминия (каол-$Al(OH)_x$) и содержащий 2.5 ммоль Al/г глины. Некоторые физико-химические свойства минерала описаны ранее [2]. Площадь поверхности минерала, определенная по адсорбции паров воды, составляет 47.8 $м^2$/г [2].

Фенольные кислоты. В экспериментах использовали галловую (Gal), протокатеховую (PCat), *n*-гидроксибензойную (HDB), ванилиновую (Van), феруловую (Fer) и сиреневую (Syr) кислоты (Sigma-Aldrich, США). Некоторые свойства кислот приведены в табл. 1. Готовили исходный раствор кислот с общей концентрацией 0.5 мг/мл в 5 мМ или 50 мМ Na-ацетатном буфере (pH 4.5). Для растворения кислот использовали обработку ультразвуком (2 раза по 10 мин) на ультразвуковой бане (Bandelin Sonorex DT 50, Германия). Рабочий раствор кислот с общей концентрацией 0.01 мг/мл (0.06 мМ) и концентрацией каждой кислоты 0.01 мМ готовили из исходного раствора путем разведения соответствующим буфером.

Проточная микроколонка. В экспериментах использовали тефлоновую микроколонку со следующими параметрами: внутренний диаметр 7 мм, высота 28 мм, объем 1 мл. Принципиальная схема колонки приведена в работе [1]. От колонки, использованной ранее [2], настоящая модификация отличается соотношением диаметра к высоте, равным 1 : 4, которое считается оптимальным в почвенных исследованиях [23]. Кроме того, предполагается, что диаметр входного отверстия, равный диаметру колонки, обеспечивает лучшее взаимодействие подвижной фазы с образцом. Для удерживания образца минерала в колонке использовали фильтры "синяя лента" (Апекслаб, Россия).

Эксперименты по динамической сорбции фенольных кислот в присутствии уксусной кислоты и ацетат-ионов. Эксперименты по сорбции фенольных кислот проводили в 5 или 50 мМ Na-ацетатном буфере (pH 4.5). Установлено, что концентрация буфера 5 мМ была достаточной для поддержания pH раствора на постоянном уровне в ходе экспериментов. Образец минерала массой 20 мг помещали в колонку и прокачивали через нее в направлении снизу вверх 5 мл элюирующего Na-ацетатного буфера (5 или 50 мМ) с помощью перистальтического насоса (Watson Marlow

Таблица 1. Некоторые свойства кислот, использованных в работе

Кислота	Обозначение	Формула	pK_a COOH-группы	α_{COOH}*, % (pH 4.5)	$S_{p.a}$**, Å min–max	$lg\beta_1$*** по [stepn]
Уксусная	Ac		4.76	35	–	1.57
Щавелевая	Ox		1.25 4.14	100 70	–	6.10
Галловая	Gal		4.38	57	26.5–31.6	14.24
Протокатеховая	PCat		4.16	69	23.5–49.1	15.33
n-Гидроксибензойная	HDB		3.92	79	22.6–47.1	1.66
Ванилиновая	Van		4.16	69	26.3–53.8	–
Сиреневая	Syr		3.93	79	35.4–62.2	–
Феруловая	Fer		3.58	89	27.3–64.1	–

* Степень диссоциации карбоксильных групп, рассчитанная по формуле $\alpha = 10^{pH-pKa}/(1 + 10^{pH-pKa})$.
** Проекционная поверхность (www.chemicalize.org).
*** Константа устойчивости комплексов кислот с гидроксокомлексами Al для реакции Al + L = AlLβ = [AlL]/[Al][L] (цит. по [29]), соотношение металл : лиганд 1 : 1; прочерк означает отсутствие данных.

120U/DV, Великобритания) для того, чтобы уравновесить минерал с элюентом. Затем остатки буфера откачивали и прокачивали через колонку 50 мл раствора кислот в 5 или 50 мМ Na-ацетатном буфере (pH 4.5) при скорости потока 0.5 мл/мин. Общее количество каждой кислоты, пропущенной через колонку, составляло 0.49 мкмоль (в 50 мл раствора). Раствор на выходе из колонки собирали фракциями по 2–5 мл.

Десорбция фенольных кислот. Эксперимент по десорбции проводили сразу после опыта по сорбции в 5 мМ Na-ацетатном буфере (pH 4.5). Минерал после опыта по сорбции оставляли в колонке, откачивали раствор фенольных кислот, затем прокачивали 25 мл 5 мМ Na-ацетатного буфера (pH 4.5), 15 мл 50 мМ Na-ацетатного буфера (pH 4.5) и, наконец, 15 мл 50 мМ Na-ацетатного буфера (pH 4.5) с добавлением 0.1 мМ щавелевой кислоты. На выходе собирали фракции по 3–5 мл. Известно, что щавелевая кислота является сильным комплексообразователем, присутствие ее в почвенных растворах приводит к мобилизации ионов Al, входящих в состав аморфных гидроксидов [29]. Нами установлено (данные ICP-MS), что существенного изменения минеральной фазы в присутствии 0.1 мМ щавелевой кислоты не происходило и процессом растворения гидроксида Al можно пренебречь.

Анализ фенольных кислот. Кислоты анализировали методом обращеннофазовой жидкостной хроматографии на хроматографе Agilent 1100 с диодно-матричным детектором, насосом (Quat-Pump), термостатом для колонок и инжектором (Rheodyne, Cotati, США). Для разделения фенольных кислот использовали колонку SunergiHydro-RP (150 × 4.6 мм, 4 мкм, Phenomenex, США). Кислоты определяли как описано ранее [2].

Параметры сорбции–десорбции фенольных кислот. Для количественного описания сорбции кислот минералом использовали следующие параметры:

1) количество сорбированных кислот (мкмоль/г) при минимальном (0.02 мкмоль) и максимальном (0.49 мкмоль) количестве вещества, пропущенного через колонку.

2) количество каждой кислоты, сорбированное минералом в процентах от ее общего внесенного количества (0.49 мкмоль).

3) доля поверхности минерала, занятая молекулами каждой кислоты ($S_{уд(с)}$, %) при максимальном количестве внесенного вещества, рассчитанная, как описано ранее [2] с учетом средней проекционной поверхности молекул (табл. 1).

4) абсолютное количество кислот, десорбированное различными элюентами (мкмоль/г, мкмоль/л), а также десорбция кислот в процентах от их сорбированного количества.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Сорбция фенольных кислот модифицированным каолинитом в присутствии компонентов ацетатного буфера. Установлены существенные различия в сорбции фенольных кислот в присутствии различных концентраций Na-ацетатного буфера. Общее количество кислот, сорбированных в присутствии 50 мМ Na-ацетатного буфера, составляло около 30% от количества кислот, сорбированных в присутствии 5 мМ Na-ацетатного буфера (рис. 1, табл. 2). При этом с увеличением степени заполнения активных центров на минерале конкурирующее влияние компонентов ацетатного буфера увеличивалось. При минимальном количестве веществ, пропущенных через колонку, сорбция фенольных кислот в 50 мМ ацетатном буфере составляла 37–59% от сорбции в 5 мМ ацетатном буфере (рис. 2), а при максимальном – 18–35%. Присутствие ацетат-ионов оказывало наибольшее влияние на сорбцию моногидроксибензойных кислот: *п*-гидроксибензойной, ванилиновой, сиреневой и феруловой. При 10-кратном увеличении концентрации буфера их сорбция снижалась примерно на 60 и 80%, а сорбция галловой и протокатеховой кислот – на 45 и 65% (при минимальном и максимальном количестве вещества, пропущенного через колонку соответственно).

Независимо от концентрации ацетатного буфера, порядок сорбции кислот был следующий: галловая > протокатеховая ≫ *п*-гидроксибензойная ~ ванилиновая ~ сиреневая ~ феруловая кислоты. Сорбция галловой и протокатеховой кислот более, чем на порядок превышала сорбцию остальных кислот и максимума не достигала (рис. 1А, 1В). В варианте с 5 мМ Na-ацетатным буфером кривая сорбции имела почти линейный вид (рис. 1Б). Моногидроксибензойные кислоты сорбировались примерно в равных количествах. Около 40–50% (50 мМ ацетатный буфер) и 30–40% (5 мМ ацетатный буфер) от общего количества *п*-гидроксибензойной, ванилиновой, сиреневой и феруловой кислот сорбировалось при пропускании первых 2 мл раствора (0.02 мкмолей каждой кислоты, рис. 1Б, 1В). Сорбция этих кислот достигала максимума при пропускании 0.25–0.35 мкмолей каждой кислоты (25–35 мл раствора) и далее в 50 мМ буфере наблюдали их десорбцию (рис. 1Г). В 5 мМ буфере вытеснения кислот не наблюдали. Площадь поверхности минерала, заполненная молекулами фенольных кислот, составляла 3 и 10% от общей площади минерала при сорбции в присутствии 50 и 5 мМ ацетатного буфера, соответственно.

Десорбция фенольных кислот, сорбированных в присутствии 5 мМ ацетатного буфера. Ряд по десорбции фенольных кислот: галловая < протокатеховая ≪ *п*-гидроксибензойная ~ ванилиновая ~ ~ сиреневая ~ феруловая был противоположен

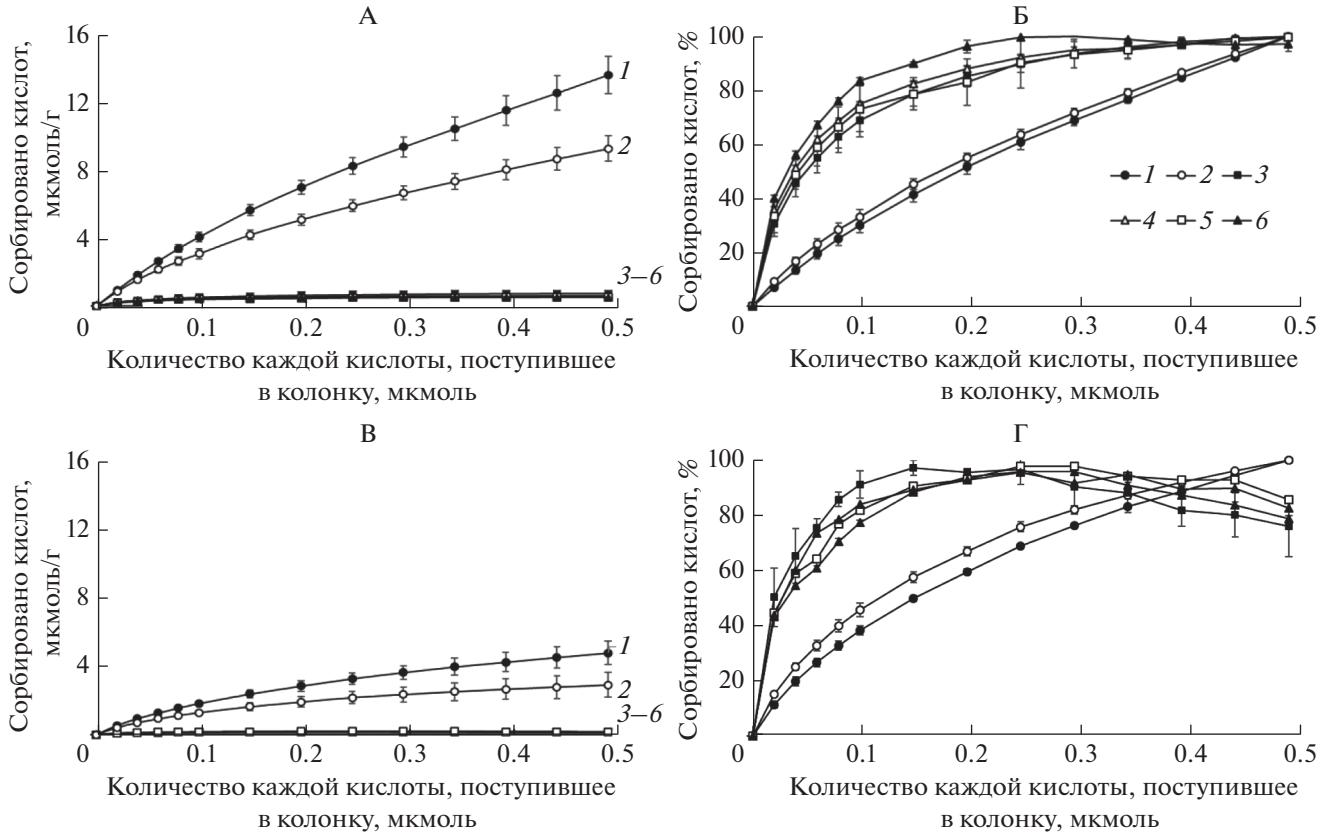


Рис. 1. Сорбция фенольных кислот: А – в 5 мМ Na-ацетатном буфере (pH 4.5), В – в 50 мМ Na-ацетатном буфере (pH 4.5), Б – в 5 мМ ацетатном буфере, % от максимального количества каждой кислоты, сорбированной минералом, Г – то же в 50 мМ буфере: *1* – галловая кислота, *2* – протокатеховая кислота, *3* – *n*-гидроксибензойная кислота, *4* – ванилиновая кислота, *5* – сиреневая кислота, *6* – феруловая кислота.

ряду по их сорбции (табл. 3, рис. 3). Установлено, что *n*-гидроксибензойная кислота, ванилиновая, сиреневая и феруловая, помимо их низкой сорбции минералом, сорбируются непрочно, так как почти полностью (на 88–98%) смывались 5 мМ Na-ацетатным буфером. При этом десорбция первой порцией элюата (5 мл) составила около 60% от сорбированного количества для *n*-гидроксибензойной и ванилиновой кислот, и около 70% – для сиреневой и феруловой кислот (рис. 3Б).

Таблица 2. Сорбция фенольных кислот в 5 и 50 мМ Na-ацетатном буфере (pH 4.5)

Кислота	5 мМ Na-ацетатный буфер			50 мМ Na-ацетатный буфер			
	сорбировано, мкмоль/г	сорбировано, % от общего количества	$S_{(уд)}$с, %	сорбировано, мкмоль/г	сорбировано, % от общего количества	сорбировано, % от 5 мМ буфера	$S_{(уд)}$с, %
Gal	13.6 (1.09)*	55.5**	4.98	4.72 (0.12)	19.3	35	1.73
PCat	9.26 (0.74)	37.8	4.23	2.86 (0.19)	11.7	31	1.31
HDB	0.74 (0.06)	3.0	0.32	0.13 (0.02)	0.5	18	0.06
Van	0.59 (0.02)	2.4	0.30	0.15 (0.02)	0.6	25	0.07
Syr	0.51 (0.04)	2.1	0.32	0.14 (0.02)	0.6	27	0.09
Fer	0.48 (0.01)	2.0	0.28	0.15 (0.02)	0.6	31	0.09
Все кислоты	25.18	17.1***	10.42	8.14	5.5	32	3.34

* В скобках даны стандартные отклонения.
** Общее количество каждой кислоты, пропущенное через колонку, содержащую 20 мг минерала, составляет 0.49 мкмоль.
*** Общее количество всех кислот, пропущенных через колонку, составляет 2.94 мкмоль.

Остаточное количество моногидроксибензойных кислот (2–12%) было десорбировано 50 мМ Na-ацетатным буфером. Галловая и протокатеховая кислоты удерживались более прочно, десорбция 5 мМ Na-ацетатным буфером составила только 3 и 7%, соответственно, от их общего сорбированного количества. Однако абсолютные величины десорбции этих кислот 5 мМ Na-ацетатным буфером (мкмоль/г) были сходны с таковыми для моногидроксибензойных кислот. Увеличение концентрации элюирующего Na-ацетатного буфера в 10 раз резко увеличило десорбцию галловой и протокатеховой кислот – примерно в 20 раз в первых 3 мл элюата (рис. 3А). Введение в раствор 0.1 мМ щавелевой кислоты привело к двукратному увеличению десорбции этих кислот в первой порции элюата. Десорбция галловой и протокатеховой кислот всеми растворами составила, соответственно, 25 и 45% от сорбированного количества, из них 12 и 23% было десорбировано 50 мМ ацетатным буфером и 10, и 15% – тем же буфером с добавлением 0.1 мМ щавелевой кислоты.

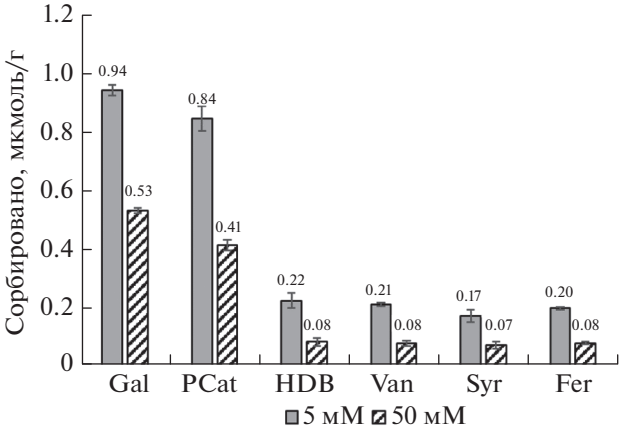


Рис. 2. Сравнение сорбции фенольных кислот в 5 и 50 мМ Na-ацетатном буфере (pH 4.5) при минимальном количестве кислот, поступивших на колонку (0.02 мкмоль).

ОБСУЖДЕНИЕ

В динамических экспериментах по сорбции смеси фенольных кислот на модифицированном каолините в присутствии уксусной кислоты и ацетат ионов при близких к природным соотношениях и концентрациях веществ, показана конкуренция между алифатическими и ароматическими кислотами за центры связывания. Установлено, что высокие (~1000-кратные в случае 50 мМ ацетатного буфера) количества уксусной кислоты и ацетат-ионов существенно снижают сорбцию фенольных кислот, в первую очередь моногидроксибензойных. Сорбция кислот может происходить как на самом каолините, так и на осажденном на нем гидроксиде алюминия. Однако ранее нами показано, что количество галловой кислоты, сорбированное на “чистом” каолините при pH 4.5, составляет примерно 5% от сорбции на модифицированном минерале [2]. Таким образом, можно считать, что связывание органических кислот модифицированным каолинитом осуществляется в основном за счет гидроксида алюминия, который при pH 4.5 заряжен положительно (pH точки нулевого заряда составляет от 8.2 до 9.5) [16]. Помимо заряда, способствующего притяжению анионов органических кислот (например, за счет группировок $[Al(OH)]^{2+}$ или $[Al(OH)_2]^{+}$), гидроксид алюминия существенно (в 3 раза) увеличивает площадь

Таблица 3. Десорбция фенольных кислот, сорбированных минералом в присутствии 5 мМ Na-ацетатного буфера (pH 4.5)

Кислота	Сорбция, всего, мкмоль/г	Десорбция, мкмоль/г				Десорбция, % от общего сорбированного количества			
		всего	5 мМ буфер		50 мМ буфер и 0.1 мМ щавелевая кислота (15 мл)	всего	5 мМ буфер		50 мМ буфер и 0.1 мМ щавелевая кислота (15 мл)
			25 мл	15 мл			25 мл	15 мл	
Gal	13.6 (1.09)	3.45 (0.09)	0.43 (0.09)	1.61 (0.30)	1.42 (0.26)	25	3	12	10
PCat	9.26 (0.74)	4.18 (0.14)	0.65 (0.14)	2.16 (0.38)	1.37 (0.26)	45	7	23	15
HDB	0.74 (0.06)	0.73 (0.07)	0.65 (0.07)	0.07 (0.02)	0.01	99	88	10	1
Van	0.59 (0.02)	0.59 (0.06)	0.54 (0.07)	0.05 (0.01)	0.00	100	92	8	0
Syr	0.51 (0.04)	0.51 (0.05)	0.48 (0.05)	0.03	0.00	100	94	6	0
Fer	0.48 (0.01)	0.48 (0.02)	0.47 (0.02)	0.01	0.00	100	98	2	0
Все кислоты	25.18	9.94	3.22	3.93	2.79	39	13	16	11

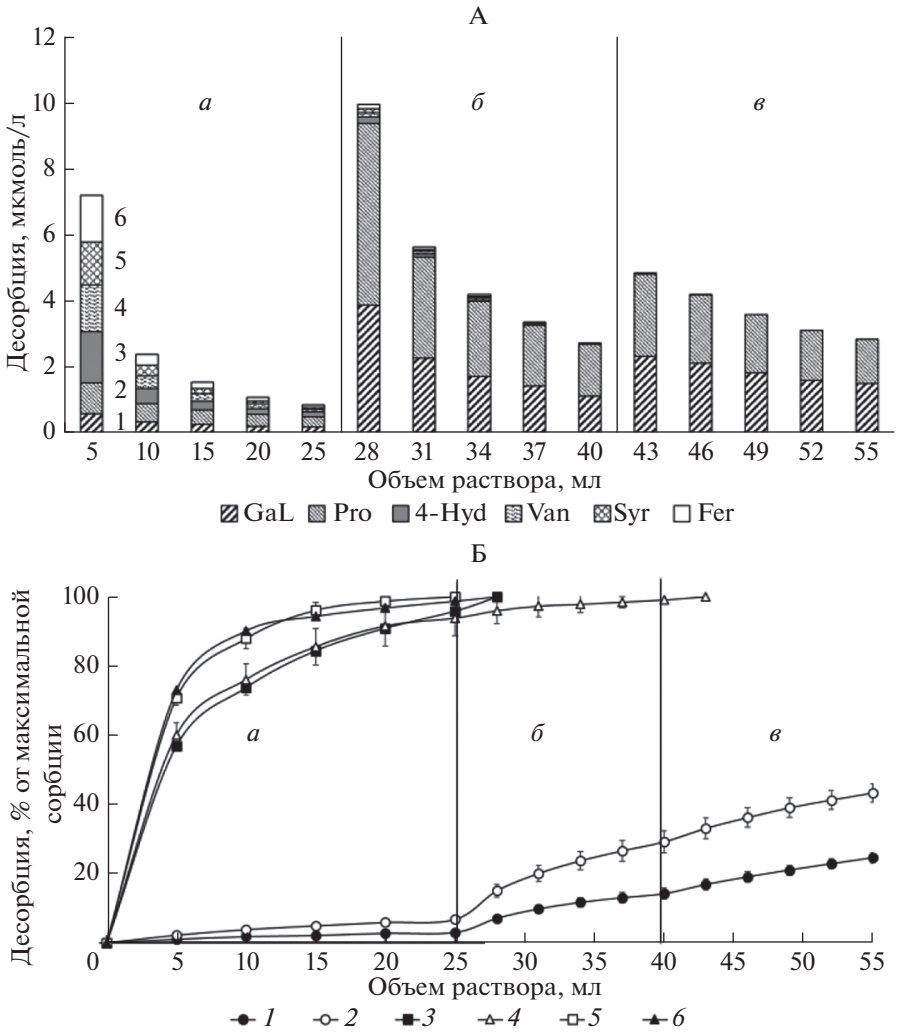


Рис. 3. Десорбция фенольных кислот: А – абсолютные количества, мкмоль/л; *а* – 5 мМ Na-ацетатный буфер (pH 4.5); *б* – 50 мМ Na-ацетатный буфер (pH 4.5); *в* – 50 мМ Na-ацетатный буфер (pH 4.5) с добавлением 0.1 мМ щавелевой кислоты. Б – доля от максимальной сорбции (мкмоль/г) каждой кислоты. *1* – галловая кислота, *2* – протокатеховая кислота, *3* – *п*-гидроксибензойная кислота, *4* – ванилиновая кислота, *5* – сиреневая кислота, *6* – феруловая кислота.

поверхности минерала [2], увеличивая тем самым и количество сорбционных центров.

Известно, что сорбция фенольных кислот группировками $Al(OH)_x^n$ может осуществляется за счет водородных связей, электростатических взаимодействий и лигандного обмена с участием OH-групп, в результате чего образуются внешнесферные и внутрисферные комплексы [21, 28, 29]. Тип образующейся связи определяет ее устойчивость в условиях конкурентной сорбции. Электростатические и водородные связи относятся к слабым взаимодействиям. Наиболее устойчивыми считаются хелатные комплексы с участием OH- и COOH-групп в орто-положении друг к другу [7, 10, 13, 14, 18]. На рис. 4 представлены типы поверхностных комплексов фенольных кислот, образование которых возможно в условиях наших экспериментов. Электростатические взаимодействия могут осуществляться за счет карбоксильных групп, существенная часть которых при pH 4.5 ионизирована (57–89%). Возможно образование внешнесферных комплексов типа $\{[Al(OH)_2]^+\}^-OOC–R$ или $\{Al(OH)_2OH_2^+\}^-OOC–R$ (рис. 4, структура 1). Образование водородных связей возможно за счет неионизированных COOH и OH-групп (рис. 4, структуры 2, 4, 5). Реакции лигандного обмена возможны за счет карбоксильных групп. В результате образуются моно- и бидентатные комплексы (рис. 4, структуры 3, 7). Вероятны также взаимодействия при участии карбоксильной и фенольной групп не в орто-положении (рис. 4, структура 8) и образование хелатных комплексов за счет орто-фенольных групп (рис. 4, структуры 9, 10). При этом пятичленные циклы

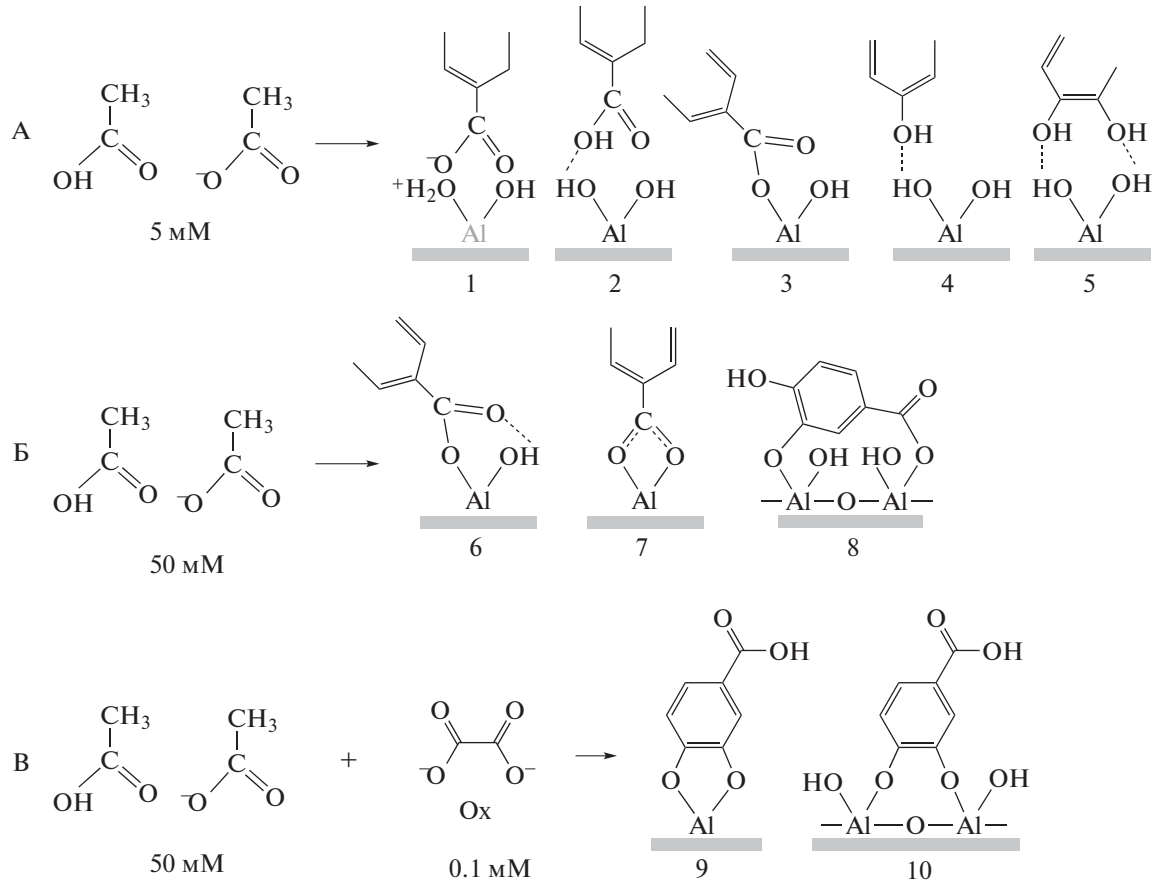


Рис. 4. Возможные типы поверхностных комплексов фенольных кислот с группами $Al(OH)_x$ на поверхности модифицированного каолинита, подвергающиеся разрушению в присутствии: А – 5 мМ Na-ацетатного буфера (pH 4.5), Б – 50 мМ Na-ацетатного буфера (pH 4.5), В – 50 мМ Na-ацетатного буфера (pH 4.5) и 0.1 мМ щавелевой кислоты (буквы соответствуют обозначению элюентов на рис. 3). 1–3, 6, 7 – связывание за счет карбоксильной группы; 4, 5, 9, 10 – связывание за счет фенольных групп; 8 – связывание за счет карбоксильной и фенольной группы. 1 – внешнесферный комплекс (электростатические взаимодействия); 2, 4, 5 – связывание за счет водородных связей; 3 – монодентатный внутрисферный комплекс за счет лигандного обмена, 6 – то же и стабилизация водородной связью, 7 – бидентатный внутрисферный комплекс (4-членный цикл) за счет лигандного обмена, 8 – бидентатный внутрисферный мостиковый комплекс, 9 – бидентатный внутрисферный хелатный комплекс (5-членный цикл) за счет лигандного обмена, 10 – бидентатный внутрисферный хелатный мостиковый комплекс (7-членный цикл).

(структура 9) более устойчивы, чем семичленные “мостиковые” комплексы (рис. 4, структура 10). Образующиеся структуры могут быть дополнительно стабилизированы за счет водородных связей (рис. 4, структура 6).

Проведенные эксперименты по десорбции фенольных кислот в присутствии различных концентраций ацетатного буфера, а также ацетатного буфера и щавелевой кислоты позволяют сделать выводы о преимущественном типе конкурентных взаимодействий изученных кислот с минералом и о прочности связи. Известно, что уксусная кислота и ацетат-ион сорбируются глинистыми минералами и гидроксидами за счет карбоксильной группы [9, 21]. Согласно Клеберу с соавт. [21], для уксусной кислоты и ее аниона в основном характерно образование слабых внешнесферных комплексов (примером может служить тип связи 1, рис. 4). При связывании с алюмогидроксильными группировками на поверхности каолинита показано также образование внутрисферных комплексов: монодентатных за счет –OH карбоксильных групп и одного атома Al (рис. 4, тип связи 3), бидентатных с участием двух кислородов карбоксильной группы и одного атома Al (рис. 4, тип связи 7) и бидентатных “мостиковых” комплексов с участием двух соседних атомов Al [9]. При этом из трех вышеуказанных структур вклад первых в связывание ацетат-ионов, согласно [9], наиболее высокий. В целом, уксусная кислота и ацетат-ион образуют поверхностные комплексы с низкой энергией связывания. Монофенольные кислоты в наших экспериментах почти полностью десорбировались первыми порциями 5 мМ ацетатного буфера. Из этого следует, что связывание этих кислот группировками $Al(OH)_x^n$ было

непрочным и осуществлялось за счет тех же механизмов, что и уксусной кислоты. Действительно, спектральными методами показано, что карбоксильные группы играют ключевую роль в связывании фенольных кислот гидроксидом Al при низких значениях pH, если фенольные кислоты не содержат *o*-OH групп [11, 18]. Наблюдаемое эффективное вытеснение монофенольных кислот (и их анионов) компонентами ацетатного буфера хорошо объясняется также близкими значениями констант устойчивости комплексов уксусной и *n*-гидроксибензойной кислот с гидроксидом Al. Возможные типы конкурентных взаимодействий в присутствии 5 мМ ацетатного буфера показаны на рис. 4А (структуры 1–4). Небольшую долю (до 10%) в связывании монофенольных кислот могут составлять относительно более устойчивые структуры 6 и 7 (рис. 4), разрушение которых может требовать более высоких концентраций Na-ацетатного буфера. Образование поверхностных комплексов с низкой энергией связывания объясняет не только наблюдаемое явление конкуренции монофенольных кислот и уксусной кислоты за сорбционные центры, но и вытеснение монофенольных кислот орто-дифенольными при высоких концентрациях Na-ацетатного буфера (рис. 1В), показанное ранее [2].

Сорбция галловой и протокатеховой кислот более, чем на порядок превышала сорбцию монофенольных кислот, что согласуется с нашими более ранними данными [2]. Кроме того, эти кислоты более прочно связывались с минералом. Отличительной структурной особенностью галловой и протокатеховой кислот является наличие *o*-OH групп, за счет которых возможно образование хелатных комплексов (рис. 4, структуры 9, 10). Кроме того, возможно образование бидентатных хелатных комплексов этих кислот с участием фенольной и карбоксильной групп не в орто-положении (рис. 4, структура 8). Таким образом, для орто-дифенольных кислот наиболее широк спектр возможных взаимодействий, включающий все структуры, представленные на рис. 4. Это увеличивает вероятность связывания в условиях конкуренции за сорбционные центры. Абсолютное количество структур, неустойчивых в присутствии 5 мМ ацетатного буфера, было практически одинаковым для всех фенольных кислот, но относительный вклад их для монофенольных кислот составлял 88–98%, а для галловой и протокатеховой кислот всего 3–7%. Это свидетельствует о том, что основную роль в сорбции последних играли другие механизмы. Десорбция галловой и протокатеховой кислот 50 мМ Na-ацетатным буфером (вытесняющим 10–12% сорбированных кислот) может быть объяснена разрушением бидентатных комплексов этих кислот, образованных за счет фенольной и карбоксильной групп (рис. 4, структура 8). Наличие связей с участием *o*-OH групп (рис. 4, структуры 9 и 10) подтверждают данные по десорбции галловой и протокатеховой кислот в присутствии щавелевой кислоты, образующей с гидроксидом алюминия внутрисферные комплексы аналогичного типа (рис. 4В): при введении в 50 мМ буфер щавелевой кислоты десорбция кислот увеличилось в 2 раза. Однако существенного эффекта вытеснения галловой и протокатеховой кислот в присутствии щавелевой кислоты не наблюдали. Это может указывать на прочность хелатных комплексов этих кислот с Al, что подтверждается литературными данными по величинам констант устойчивости (табл. 1).

В целом, установленные закономерности сорбции–десорбции исследованных фенольных кислот хорошо согласуются с константами устойчивости комплексов этих кислот с Al. Устойчивость гидроксокомплексов Al с орто-дифенольными кислотами (галловой и протокатеховой) намного выше, чем с монофенольными кислотами, например, *n*-гидроксибензойной, которая образует комплексы, близкие по устойчивости к комплексам с уксусной кислотой. Слабое связывание *n*-гидроксибензойной, ванилиновой, сиреневой и феруловой кислот минеральными фазами и конкуренция с распространенными в почвах алифатическими кислотами могут объяснить присутствие этих фенольных кислот в вытяжках из минеральных горизонтов почв, тогда как орто-дифенольные кислоты в них не обнаруживаются [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В динамических экспериментах, максимально приближенных к природным условиям по концентрациям и соотношениям веществ, показана конкуренция между алифатическими и ароматическими кислотами за центры связывания на модифицированном гидроксидом алюминия каолините. Сорбция всех исследованных фенольных кислот в 50 мМ ацетатном буфере составляла 30–40% от сорбции в 5 мМ ацетатном буфере. Наибольшее влияние компоненты ацетатного буфера оказывали на сорбцию *n*-гидроксибензойной, ванилиновой, сиреневой и феруловой кислот. Эти кислоты связывались непрочно и полностью десорбировались в присутствии 5 мМ ацетатного буфера. Установлено, что галловая и протокатеховая кислоты, помимо на порядок более эффективной сорбции, удерживались более прочно, общая десорбция всеми растворами, включая 0.1 мМ щавелевую кислоту, составила 25 и 45% соответственно. Закономерности сорбции–десорбции фенольных кислот на каолините, модифицированном $Al(OH)_3$, хорошо согласуются с литературными данными по константам устойчивости комплексов этих кислот с гидроксокомплексами Al.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 17-14-01207.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ермолин М.С., Федюнина Н.Н., Карандашев В.К., Федотов П.С.* Изучение подвижности наночастиц оксида церия в почвах с использованием динамического экстрагирования в микроколонке и вращающейся спиральной колонке // Журнал аналит. химии. 2019. Т. 74. № 8. С. 624–633. . https://doi.org/10.1134/S1061934819080070
2. *Заварзина А.Г., Ермолин М.С., Демин В.В., Федотов П.С.* Взаимодействие смеси фенольных кислот с модифицированным каолинитом в статических и динамических условиях // Почвоведение. 2018. № 8. С 1004–1013. https://doi.org/10.1134/S0032180X18080129
3. *Караванова Е.И.* Водорастворимые органические вещества: фракционный состав и возможности их сорбции твердой фазой лесных почв (обзор литературы) // Почвоведение. 2013. № 8. С. 924–936. https://doi.org/10.7868/S0032180X13080042
4. *Малинина М.С., Иванилова С.В.* Фенольные соединения в растворах различных типов почв Центрального лесного заповедника // Почвоведение. 2008. № 4. С. 421–430. https://doi.org/10.1134/S1064229308040030
5. *Шамрикова Е.В., Пунегов В.В., Груздев И.В., Ванчикова Е.В., Ветошкина А.А.* Индивидуальные органические соединения водных вытяжек из подзолистых почв Республики Коми // Почвоведение. 2012. № 10. С. 1068–1076. https://doi.org/10.1134/S1064229312100080
6. *Шамрикова Е.В., Кубик О.С., Денева С.В., Пунегов В.В.* Состав водорастворимой фракции почв побережья Баренцева моря: органический углерод и азот, низкомолекулярные компоненты // Почвоведение. 2019. № 11. С. 1322–1338. https://doi.org/10.1134/S0032180X19110108
7. *Adams M.L., O'Sullivan B., Downard A.J., Powell K.J.* Stability constants for Aluminum(III) Complexes with the 1,2-dihydroxyaryl ligands caffeic acid, chlorogenic acid, DHB, and DASA in aqueous solution // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. P. 289–296.
8. *Adeleke R., Nwangburuka C., Oboiriend B.* Origins, roles and fate of organic acids in soils: A review // South Afr. J. Bot. 2016. https://doi.org/10.1016/j.sajb.2016.09.002
9. *Alstadt V.J., Kubicki J.D., Freedman M.A.* Competitive adsorption of acetic acid and water on kaolinite // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. № 42. P. 8339–8346. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b06968
10. *Beneduci A., Furia E., Russo N, Marino T.* Complexation behaviour of caffeic, ferulic and p-coumaric acids towards aluminium cations: a combined experimental and theoretical approach // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 5182.
11. *Cecchi A.M., Koskinen W.C., Cheng H.H., Haider K.* Sorption-desorption of phenolic acids as affected by soil properties // Biol. Fert. Soils. 2004. V. 39. P. 235–242.
12. *Croteau R., Kutchan T.M., Lewis N.G.* Natural products (secondary metabolites) // Biochemistry and Molecular Biology of Plants / Eds. Buchanan B. et al. Rockville: American Society of Plant Physiologists, 2000. P. 1250–1318.
13. *Evanko C., Dzombak, D.* Influence of structural features on sorption of NOM-analogue organic acids to goethite // Environ. Sci. Technol. 1998. V. 32. P. 2846–2855.
14. *Gao J., Jansen B., Cerli R., Helmus A., Mikutta R., Dultz S., Guggenberger G., Kalbitz K.* Competition and surface conditioning alter the adsorption of phenolic and amino acids on soil minerals // Eur. J. Soil Sci. 2017. P. 1–11. https://doi.org/10.1111/ejss.12459
15. *Gao J., Jansen B., Cerli C., Helmus R., Mikutta R., Dultz S., Guggenberger G., Vogel C., Kalbitz K.* Organic matter coatings of soil minerals affect adsorptive interactions with phenolic and amino acids // Eur. J. Soil Sci. 2018. V. 69(4). P. 613–624. https://doi.org/10.1111/ejss.12562
16. *Goldberg S., Davis J.A., Hem J.D.* The surface chemistry of aluminum oxides and hydroxides. In: The Environmental Chemistry of Aluminum / Ed. Sposito G. CRC Press LLC, 1996. P. 271–332.
17. *Gu B., Mehlhorn T.L., Liang L., McCarthy J.F.* Competitive adsorption, displacement, and transport of organic matter on iron oxide: II. Displacement and transport // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. № 16. P. 2977–2992.
18. *Guan X.H., Shang C., Chen G.-H.* ATR-FTIR investigation of the role of phenolic groups in the interaction of some NOM model compounds with aluminum hydroxide // Chemosphere. 2006. V. 65. P. 2074–2081.
19. *Kaiser K., Guggenberger G.* The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils // Org. Geochem. 2000. V. 31. P. 711–725.
20. *Kalbitz K., Schwesig D., Rethemeyer J., Matzner E.* Stabilization of dissolved organic matter by sorption to the mineral soil // Soil Biol. Biochem. 2005. V. 37. P. 1319–1331.
21. *Kleber M., Eusterhues K., Keiluweitk M., Mikutta C., Mikutta R., Nico P.S.* Mineral-organic associations: formation, properties, and relevance in soil environments // Adv. Agron. 2015. V. 130. P. 1–140.
22. *Kögel-Knabner I., Guggenberger G., Kleber M., Kandeler E., Kalbitz K., Scheu S. et al.* Organo-mineral associations in temperate soils: integrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry // J. Plant Nutr. Soil Sci. 2008. V. 171. P. 61–82.
23. *Lewis J., Sjöstrom J.* Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments // J. Contam. Hydrol. 2010. V. 115. P. 1.
24. *Olofsson M.A., Norström S.H., Bylund D.* Evaluation of sampling and sample preparation procedures for the determination of aromatic acids and their distribution in a podzol soil using liquid chromatography-tandem mass spectrometry // Geoderma. 2014. V. 23. P. 373–380.

25. *Polubesova T., Eldad S., Chefetz B.* Adsorption and oxidative transformation of phenolic acids by Fe(III)-montmorillonite // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. P. 4203–4209.
26. *Schmidt M.W.I., Torn M.S., Abiven S., Dittmar T., Guggenberger G., Janssens I.A. et al.* Persistence of soil organic matter as an ecosystem property // Nature. 2011. V. 478. P. 49–56.
27. *Sposito G.* (Ed.) The Environmental Chemistry of Aluminum. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 1996.
28. *Sposito G.* The Chemistry of Soil. N.Y.: Oxford University Press, 2008.
29. *Stepniewski W., Dudzinska R., Pawlowski L.* Aluminium transport in soil with particular emphasis on the role of organic matter // J. Ecol. Chem. 1994. V. 3. № 3. P. 195–232.
30. *Tharayil N., Bhowmik P.C., Xing B.* Preferential sorption of phenolic phytotoxins to soil: implications for altering the availability of allelochemicals // J. Agric. Food Chem. 2006. V. 54. P. 3033–3040.

The Effect of Acetic Acid and Acetate Ions on Sorption–Desorption of a Mixture of Phenolic Acids by Modified Kaolinite

A. G. Zavarzina[1, 2, *], M. S. Ermolin[1, 3], V. V. Demin[1], and P. S. Fedotov[1, 3]

[1]*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119191 Russia*

[2]*Borisyak Paleontological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117647 Russia*

[3]*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

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

Abstract—Sorption of phenolic acids by mineral phases is one of the key processes leading to the stabilization of aromatic carbon in soils. Sorption processes under conditions close to natural ones (low concentrations of substances, flow-through regime, presence of excess of aliphatic compounds) are poorly understood. We have studied the sorption and desorption of a mixture of phenolic acids by kaolinite modified with aluminum hydroxide in the presence of components of an acetate buffer solution. The experiments were carried out in a 1-mL flow-through microcolumn in 5 mM and 50 mM Na-acetate buffers (pH 4.5) at a flow rate of 0.5 mL/min. The total concentration of phenolic acids solution was 0.01 mg/mL (0.06 mM), the concentration of each acid was 0.01 mM. Desorption was carried out with 5 mM and 50 mM Na-acetate buffer (pH 4.5), as well as with 50 mM Na-acetate buffer in the presence of 0.1 mM oxalic acid. The concentration of phenolic acids was determined by high-pressure reverse phase liquid chromatography. The following order of sorption has been established: gallic > protocatechuic ≫ *p*-hydroxybenzoic ~ vanillic ~ ferulic ~ syringic acid. The sorption of acids in 50 mM buffer was 18–35% of their sorption in 5 mM buffer, which indicates the competition of acetate ions and phenolic acids for binding sites on the mineral. The order of desorption of phenolic acids was opposite to the order of sorption and generally correlated with the stability constants of phenolic acid complexes with aluminum hydroxide. All acids, except for gallic and protocatechuic acids, were weakly bound to the mineral and were almost completely (88–98%) desorbed with 5 mM acetate buffer. The total desorption of gallic and protocatechuic acids by all eluents was 25 and 45% of their sorbed amount, respectively. Desorption was significant only in 50 mM acetate buffer (12 and 23%) and in the same buffer with 0.1 mM oxalic acid (10 and 15%). Thus, it has been shown that the distribution of phenolic acids between the solid phase and solution is largely determined by the presence of competing aliphatic compounds. Based on desorption experiments, we have proposed possible types of phenolic acids complexes with aluminum hydroxide on the surface of the mineral.

Keywords: phenolic acids, soil organic matter, competitive binding, organic-mineral interactions, aluminum hydroxide, complex formation

ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2020, № 8, с. 959–969

ХИМИЯ ПОЧВ

УДК 631.4

ЗАПАСЫ УГЛЕРОДА В ПЕСЧАНЫХ ПОЧВАХ СОСНОВЫХ ЛЕСОВ НА ЗАПАДЕ РОССИИ

© 2020 г. А. И. Кузнецова[a, *], Н. В. Лукина[a], А. В. Горнов[a], М. В. Горнова[a], Е. В. Тихонова[a], В. Э. Смирнов[a], М. А. Данилова[a], Д. Н. Тебенькова[a], Т. Ю. Браславская[a], В. А. Кузнецов[b], Ю. Н. Ткаченко[c], Н. В. Геникова[c]

[a]Центр по проблемам экологии и продуктивности лесов РАН, ул. Профсоюзная, 84/32, стр. 14, Москва, 117997 Россия

[b]МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

[c]Институт леса Карельского научного центра РАН, ул. Пушкинская, 11, Республика Карелия, Петрозаводск, 185910 Россия

*e-mail: nasta472288813@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.11.2019 г.
После доработки 25.02.2020 г.
Принята к публикации 27.02.2020 г.

Дана сравнительная оценка аккумуляции углерода в почвах сосновых лесов в Республике Карелия, на Карельском перешейке, Брянской области, формирующихся на почвообразующих породах легкого гранулометрического состава. Общие запасы углерода в слое 0–50 см, включая подстилку, варьировали от 47 т/га в почвах сосняков Брянского полесья до 116 т/га в почвах сосняков Карельского перешейка. Показано, что основными факторами аккумуляции углерода в почвах сосновых лесов на западе России являются климат, почвообразующие породы, состав растительности, хозяйственная деятельность и пожары. Влияние климатических условий ярко проявляется в уровнях аккумуляции углерода в подстилке и верхних гумусово-аккумулятивных горизонтах почв. В подстилке сосняков хвойно-широколиственных лесов (Брянская область) уровень аккумуляции углерода оказался самым низким, а в сосняках северной тайги (Республика Карелия) – самым высоким. При этом в верхних минеральных слоях почв северотаежных лесов, где отсутствует гумусово-аккумулятивный минеральный горизонт, отмечены наименьшие запасы углерода. Значительный вклад в вариабельность запасов подстилки вносит отношение C/N, а также доля лиственного подроста и трав, отличающихся высоким качеством опада (соотношением элементов питания и вторичных метаболитов). Влияние хозяйственной деятельности на запасы почвенного углерода в сосновых лесах особенно выражено на Карельском перешейке, территория которого в прошлом активна использовалась, а также в Брянском полесье, где леса формируются из культур сосны. Влияние пожаров на запасы почвенного углерода наиболее выражено в вересковых и брусничных сосняках тайги Карелии.

Ключевые слова: хвойно-широколиственные леса, таежные леса, качество опада, почвообразующие породы, Albic Podzols (Arenic), Entic Podzols, Брянское полесье, Карелия, Карельский перешеек

DOI: 10.31857/S0032180X20080109

ВВЕДЕНИЕ

Леса имеют ключевое значение в регулировании циклов углерода, так как являются самыми распространенными наземными экосистемами. На долю России приходится 22% всех мировых лесных ресурсов и более половины бореальных лесов планеты. Сосновые леса имеют широкое распространение на северо-западе европейской части России [21] и занимают до 20% от покрытой лесом площади [26]. Широкое распространение сосновых лесов обусловлено как биологическими особенностями вида, так и ценными в лесохозяйственном отношении свойствами этой породы. Сосна, как раннесукцессионный вид, успешно возобновляется после рубок и пожаров естественным путем [21, 27]. Однако в последние десятилетия на северо-западе европейской части России площади сосновых лесов сокращаются [7, 27], что объясняется уменьшением частоты и интенсивности пожаров из-за увеличения количества осадков [6, 39]. Одновременное повышение температуры воздуха и участившиеся засухи в других регионах могут, напротив, приводить, к увеличению частоты пожаров, поэтому доля сосновых лесов там может возрастать. Для прогноза динамики биогеохимических циклов углерода и разработки мер по смягчению изменений климата необходимо идентифицировать факторы накопления углерода в почвах. Полагают, что на региональном уровне ведущую роль в формировании запасов почвен-

Таблица 1. Характеристика почвообразующих пород почв сосновых лесов на западе России, %

Подзона	Регион	<0.002 мм	Ca	Fe	Al
Северная тайга	Карелия $n = 26$	1.46 / 0.68	1.68 / 0.44	1.83 / 0.86	4.08 / 0.61
Средняя тайга	Карелия $n = 11$	0.74 / 0.79	1.18 / 0.21	1.72 / 1.08	3.49 / 0.48
	Карельский перешеек $n = 24$	0.59 / 0.57	1.01 / 0.69	1.48 / 0.63	3.79 / 0.96
Хвойно-широколисвенные леса	Брянское полесье $n = 6$	1.87 / 1.05	0.39 / 1.05	0.17 / 0.11	0.61 / 0.40

Примечание. Здесь и в табл. 2 над чертой среднее, под чертой – стандартное отклонение.

ного углерода играют климатические условия [40]. Климатические факторы оказывают влияние на скорость разложения органического вещества, продуктивность и видовой состав растений, от которых зависит количество и качество растительного опада [30], регулирующего функционирование почвенной биоты. На уровень аккумуляции углерода влияет гранулометрический и валовой состав почвообразующих пород. Показано, что высокая доля тонких частиц способствует увеличению содержания почвенного углерода [33]. При более высоком содержании полуторных оксидов, в иллювиальных горизонтах почв фиксируется больше органического углерода [17]. В настоящее время на уровень аккумуляции почвенного углерода существенное воздействие оказывает хозяйственная деятельность, а также пожары [37].

Цель работы – оценить запасы углерода в песчаных почвах сосновых лесов на западе России (Республика Карелия, Карельский перешеек, Брянская область) и выявить возможные причины их варьирования.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Данные о почвах сосновых лесов таежных лесов получены в ходе работ в рамках международной программы ICP Forests в 2009–2010 гг. [2]. Данные о почвах сосновых лесов хвойно-широколиственной зоны получены в ходе полевых исследований 2015–2018 гг. Пробные площади в таежной зоне заложены в узлах регулярной сети 16 × 16 км на Карельском перешейке ($n = 24$) и 32 × 32 км в Республике Карелия ($n = 26$ в северной тайге, $n = 11$ в средней тайге). Пробные площади в Брянском полесье заложены на ключевых участках ($n = 25$), расположенных в южной части Брянского полесья в пределах заповедника “Брянский лес”. Среди сосняков выделены сосняки с преобладанием в напочвенном покрове неморального разнотравья (сосняки сложные) и разнотравно-кисличные, среди сосняков кустарничково-зеленомошных выделены сосняки с преобладанием черники, брусники, вереска.

Средняя годовая температура воздуха в северной тайге Карелии – около 0°C, в средней тайге Карелии и Карельского перешейка – 2.8 и 5.4°C соответственно, в Брянском полесье – 5.9°C. Количество осадков в северной тайге составляет 525 мм, в средней тайге Карелии возрастает до 566 мм и достигает максимума на Карельском перешейке и в Брянском полесье – 633 и 644 мм соответственно. Продолжительность вегетационного периода ($t > 5$°C) в подзоне северной тайги Карелии составляет 131 суток, в подзоне средней тайги Карелии – 159 суток, в средней тайге Карельского перешейка – 179 суток, в Брянском полесье – 199 суток [11].

Сосновые леса формируются на почвах легкого гранулометрического состава, бедных элементами питания (табл. 1) [15, 23]. Эти леса значительно преобразованы хозяйственной деятельностью. На преобладающей части Карельского перешейка в прошлом финнами проводилась сельскохозяйственная обработка земель [20, 37]. В Карелии и особенно на Карельском перешейке до начала XX в. широко применялась подсечно-огневая система земледелия [4]. В настоящее время одним из основных факторов, определяющих распространение, структуру и состав лесов остаются пожары, а также рубки [8].

Современный лесной покров Брянского полесья представлен вторичными древостоями, где широко распространены различные сосняки [21, 22]. Среди сосновых лесов на исследуемой территории наиболее распространены сосняки кустарничково-зеленомошные [3]. Из этих сообществ со временем могут сформироваться сложные сосняки [5, 32].

Объектами исследования в сосновых лесах северной тайги Карелии являлись подзолы [10]: Albic Podzols [40], в средней тайге Карелии, наряду с альфегумусовыми подзолами, встречаются подбуры [10] (Entic Podzols [40]). Для сосняков Брянского полесья и Карельского перешейка характерны дерново-подзолы [10]: Albic Podzols (Arenic) [41], с выраженным гумусовым горизонтом.

При описании сообществ заложены квадратные площадки по 400 м^2. На всех площадках составлен полный флористический список с учетом ярусной структуры леса. В каждом ярусе

определено проективное покрытие видов по шкале Ж. Браун-Бланке (Braun-Blanquet, 1964, цит. по [14]). Классификация функциональных групп растений основана на делении видов растений по их таксономической принадлежности и жизненным формам [38]: 1) злаки и осоки; 2) травы – все травянистые растения, за исключением п. 1; 3) кустарнички – низкорослые, не имеющие главного ствола многолетники с одревесневшими побегами; 4) зеленые мхи; 5) лишайники.

В северной тайге Карелии сосновые леса доминируют в лесном покрове (более 70%), в средней тайге Карелии и на Карельском перешейке их участие значительно меньше – 42–53% [13]. В типологической структуре сосновых лесов северной и средней тайги Карелии доминируют черничники (38 и 36% соответственно) и брусничники (46 и 45%). Участие сосняков вересковых незначительно (12% в северной тайге и отсутствуют в средней), как и сосняков лишайниковых (4% в северной и 18% в средней), сосняки кисличные отсутствуют. На Карельском перешейке преобладают сосняки черничные (62.5%), доля сосняков брусничных мала (12.5%), заметно участие сосняков кисличных (25%).

В таежных лесах в составе верхнего яруса, помимо сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), характерно участие березы (*Betula* sp.) и примерно на половине площадок присутствует ель. На Карельском перешейке в сосняках часто (встречаемость 33%) присутствует рябина (*Sorbus aucuparia*), реже (встречаемость 13%) – ольха серая (*Alnus incana*), единично в древостое отмечен клен остролистный (*Acer platanoides*).

В ярусе подлеска и подроста, как и в древесном ярусе, покрытие лиственных видов в средней тайге Карелии минимально в сосняках лишайниковых. В средней тайге Карельского перешейка отмечается самый разнообразный видовой состав яруса подроста и подлеска (18 видов) и максимальная доля лиственных видов в проективном покрытии (**ПП**) яруса – 54.6%. В нем доминирует рябина (встречаемость 67%, ПП 8.1%) и крушина (*Frangula alnus*) (встречаемость 42%, ПП 2.9%), в подросте обычно присутствует ель (встречаемость 79%, ПП 3.4%).

В Брянском полесье доля сосняков составляет более 30% от всего лесного фонда [24]. Среди них наиболее распространены сосняки кустарничково-зеленомошные (70%), доля сосняков сложных 20% [3].

Сосняки кустарничково-зеленомошные представлены культурами сосны, которые возникли на месте сплошных рубок. Сомкнутость яруса деревьев составляет 50–70%. В древостое доминирует сосна обыкновенная, реже встречается (50%) береза (*Betula pubescens*), единично отмечены (5%) особи дуба (*Quercus robur*). Доля лиственных видов в древесном ярусе составляет менее 10%. Сложные сосняки рассматриваются как продвинутая стадия развития сосняков кустарничково-зеленомошных [5]. Сосна по-прежнему доминирует (60%) в древостое. В ярусе деревьев встречаются ель, дуб, береза, липа (*Tilia cordata*), клен (*Acer platanoides*) и осина (*Populus tremula*).

В сосняках кустарничково-зеленомошных подрост (сомкнутость 10–50%) формируют светолюбивые дуб и береза, теневыносливая ель. Под пологом сложных сосняков в подросте (сомкнутость 30–65%) представлены преимущественно теневыносливые деревья: липа, клен, ель, вяз (*Ulmus glabra*).

В напочвенном покрове сосняков кустарничково-зеленомошных преобладают (45% проективного покрытия) кустарнички: черника обыкновенная (*Vaccinium myrtillus*), брусника обыкновенная (*Vaccinium vitis-idaea*), вереск обыкновенный (*Calluna vulgaris*) и др. Покрытие трав составляет 27%, злаков – 23%, папоротников – 5. Видовая насыщенность в исследуемых лесах варьирует от 10 до 19 видов сосудистых растений на 400 м^2. В сложных сосняках доминируют неморальные травы – 55%. Доля злаков и папоротников в сосняках кустарничково-зеленомошных и сосняках сложных сопоставима, а доля кустарничков в 4 раза меньше в сосняках сложных. По сравнению с сосняками кустарничково-зеленомошными в сосняках сложных видовая насыщенность существенно выше: на 400 м^2 насчитывается от 20 до 26 видов сосудистых растений. Покрытие яруса мхов в сосняках кустарничково-зеленомошных достигает 90%. В связи с увеличением сомкнутости верхних ярусов в сосняках сложных покрытие мохообразных уменьшается до 1–15%.

В Республике Карелия и на Карельском перешейке на каждой пробной площади отбирали образцы из четырех опорных разрезов по горизонтам (FH, E/A, B, BC), из которых путем смешивания готовили усредненные с учетом горизонтов почв образцы. В Брянском полесье закладывали опорные разрезы, из которых отбирали образцы подстилки и минеральных горизонтов почв (каждые 10 см) до почвообразующей породы. Кроме того, на каждой пробной площади отобрали по 25 единичных проб из горизонтов L, FH, AY, E, BF, которые смешивали с получением трех усредненных образцов для каждого горизонта.

В лабораторных условиях почвенные образцы высушивали, просеивали через сито 2 мм. Анализировали фракцию <2 мм. Во всех образцах определяли pH водной вытяжки потенциометрически. Гранулометрический состав почв определяли по методу ISO/DIS 11277 – для таежных образцов, по ГОСТ 12536-2014 – для образцов Брянского полесья. Валовое содержание металлов в горизонте BC: методом ААС – для образцов из таежных лесов, рентгенофлюоресцентного анализа – для образцов Брянского полесья. Содержание углерода и азота исследовали на CHNS-анализаторе PE-2040

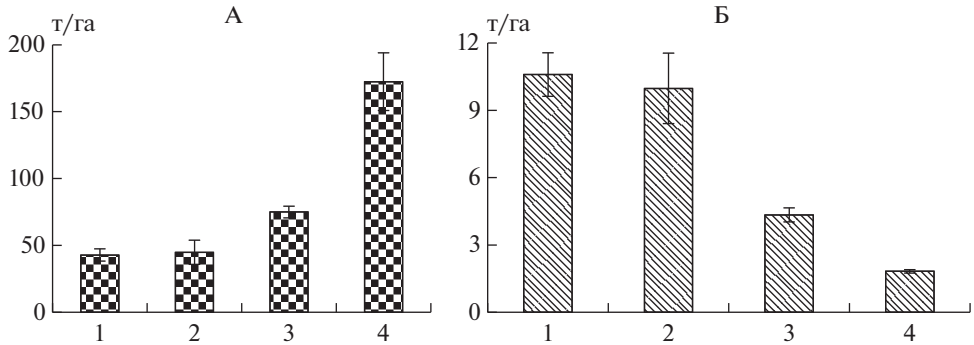


Рис. 1. Запасы (А) сосновых древостоев и запасы (Б) подстилки (т/га) в таежных и хвойно-широколиственных лесах (1 – северная тайга Карелии; 2 – средняя тайга Карелии; 3 – средняя тайга Карельского перешейка; 4 – хвойно-широколиственная зона Брянского полесья).

фирмы Perkin Elmer (США) для таежных образцов, на CHN-анализаторе (EA 1110 (CHNS-O)) для образцов Брянского полесья.

Для определения массы подстилки и запасов углерода в ней на каждой пробной площади дополнительно производили отбор подстилки с использованием рамки размером 0.25 × 0.25 м в трехкратной повторности. Определение плотности сложения почвы проводили в опорных разрезах. В лабораторных условиях образцы почв и подстилки высушивали до сухого состояния при 105°С и взвешивали. При расчете запасов углерода использовали методические указания по количественному определению объема поглощения парниковых газов [18]. Запасы углерода подстилки рассчитывали путем умножения веса пробы на содержание углерода. Запасы углерода в минеральных слоях рассчитывали путем умножения плотности почвы (г/см^3), содержания углерода и мощности слоя.

Провели анализ влияния нескольких биотических факторов на запасы подстилки, определяющих запасы органического углерода в ней, с использованием модели множественной регрессии. В качестве независимых переменных выбрали отношение C/N в подстилке; долю древесных растений яруса B с быстроразлагаемым (лиственным) опадом, долю трав в ярусе C (по проективному покрытию) и число видов в ярусе C.

С помощью *v*-критерия [34] проверяли следующая нулевую гипотезу в отношении каждой переменной отдельно: среднее переменной в группе образцов равно среднему для всей выборки. Если нулевая гипотеза отклонена на принятом (5%-ном) уровне значимости, то можно говорить о том, что переменная отличается значимо высокими или низкими значениями для определенной группы и таким образом характеризует ее. Кроме того, отклонение нулевой гипотезы позволяют предположить, что сдвиг групповых средних относительно общего среднего вызван влиянием фактора, т.е. категориальной переменной, задающей группировку образцов. В нашем случае такими категориальными переменными были регионы исследования и типы сосновых лесов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Климат, состав почвообразующих пород и запасы почвенного углерода. При оценках баланса углерода в лесах на региональном уровне подчеркивается ведущая роль климата в формировании запасов почвенного органического вещества [41]. Климатические условия (температура, количество осадков и др.) влияют на запасы почвенного углерода через регулирование продуктивности и состава растительности и почвенной биоты.

Известно, что продуктивность древесных растений закономерно уменьшается с юга на север [25], что подтверждают и наши данные (рис. 1). Годовое поступление опада в северотаежных сосновых лесах варьирует в пределах 0.9–2.5 т/га [16], в среднетаежных сосняках Карелии и Карельского перешейка – 2.1–3.9 т/га [9, 19], в сосняках подзоны хвойно-широколиственных лесов Брянского полесья – 3.1–4.4 т/га [29]. Как и следовало ожидать, несмотря на относительно высокие уровни поступления органического вещества с опадом в более южных районах, запасы углерода подстилки сосняков Брянского полесья оказались самыми низкими, а северной тайги – самыми высокими. Это связано с разницей в скорости разложения, что приводит к различиям в массе подстилки. Высокое содержание азота и узкое отношение C/N в подстилках сосняков Брянского полесья и Карельского перешейка (табл. 2) создают благоприятную для функционирования почвенной биоты среду, что приводит к уменьшению запасов подстилки и соответственно, запасов углерода в ней. Влияние климатических условий выражается в закономерном уменьшении запасов подстилки и запасов углерода в ней от подзоны северной тайги до сосняков в подзоне хвойно-широколиственных лесов.

При сравнении запасов углерода во всех минеральных слоях между подзонами обнаружено, что

Таблица 2. Характеристика почв сосновых лесов на западе России

Подзона	Регион	Горизонт	$C_{общ}$, %	$N_{общ}$, %	C/N	pH	Плотность, г/см^3
Северная тайга	Карелия $n = 26$	FH	41.8	0.92	48	4.3	–
			5.3	0.20	12	0.2	
		E	0.9	0.02	52	4.4	1.10
			0.7	0.02	50	0.7	0.21
		B	0.9	0.04	26	5.4	1.29
			0.6	0.05	17	0.4	0.2
Средняя тайга	Карелия $n = 11$	FH	39.7	0.83	51	4.3	–
			8.4	0.23	14	0.6	
		E/A	1.5	0.14	39	4.6	1.24
			1.3	0.27	37	0.3	0.20
		B	1.	0.04	35	5.2	1.45
			0.9	0.02	20	0.5	0.18
	Карельский перешеек $n = 24$	FH	40.1	1.15	36	4.3	–
			7.4	0.29	9	0.4	
		E/A	2.8	0.20	21	4.6	1.69
			1.9	0.31	8	0.5	0.56
		B	1.4	0.08	19	5.2	1.98
			1.3	0.08	8	0.3	0.60
Хвойно-широколиственные леса	Брянское полесье $n = 25$	FH	36.9	1.51	25	4.9	–
			8.3	0.24	6	0.8	
		AY	2.7	0.14	18	4.2	1.12
			1.7	0.09	3	0.5	0.11
		E	0.4	0.02	15	4.5	1.18
			0.1	0.01	3	0.4	0.22
		B	0.3	0.02	14	4.9	1.15
			0.1	0.01	3	0.4	0.25

наименьшие запасы в слое 0–10 см формируются в почвах сосновых лесов северной тайги (табл. 3). Это можно также объяснить менее благоприятными климатическими условиями, обусловливающими низкое качеством опада доминирующих растений и низкую активность почвенной биоты, что тормозит разложение опада и подстилки и миграцию углерода в минеральную толщу почв, препятствует формированию гумусово-аккумулятивного минерального горизонта. Отношение C/N в почвах северной тайги значительно шире, чем в почвах других подзон во всей минеральной толще, что также указывает на менее интенсивный круговорот. Уровень аккумуляции в минеральных горизонтах может быть связан и с интенсивностью промывания почвенного профиля: вынос углерода из почв в низкопродуктивных северотаежных сосняках, формирующихся в ярко выраженных гумидных условиях, может быть на порядок меньше, чем в сосняках Брянского полесья [1].

Для того, чтобы продемонстрировать прямое влияние климата, проведено сравнение запасов углерода в почвах одного и того же типа леса (сосняков черничных) между всеми объектами исследований, расположенными в разных подзонах. Запасы углерода подстилки в сосняках черничных закономерно уменьшались от 47 ± 8 т/га в северной тайге до 8 ± 1 т/га в хвойно-широколиственных лесах, а запасы в слое 0–10 см, характеризующем гумусово-аккумулятивный горизонт, напротив, повышались от 8 ± 1 до 18 ± 2 т/га. Следовательно, несмотря на растительность сходного видового состава и, соответственно, сходного качества опада, запасы углерода в органогенных горизонтах почв сосняков, формирующихся в разных климатических условиях, существенно различались.

Таким образом, влияние климата на запасы почвенного углерода проявляется через регулирование температурного режима, продуктивности и состава растительности и через изменение водного режима.

На процессы аккумуляции почвенного углерода также влияет состав почвообразующих пород [17, 33]. Небольшие запасы углерода в нижних минеральных горизонтах почв Брянского полесья обусловлены небольшим содержанием валовых форм железа и алюминия в иллювиальных горизонтах, о чем свидетельствует положительная корреляция между содержанием углерода и алюминия ($r = 0.91$ при $n = 6$, $P < 0.05$), углерода и железа ($r = 0.84$ при $n = 6$, $P < 0.05$). Валовое содержание железа и

Таблица 3. Запасы почвенного углерода сосновых лесов разных регионов, т/га

Слой и горизонт	*v*-критерий*				Среднее				Стандартное отклонение				Общее среднее	Общее стандартное отклонение	*p*-value			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4			1	2	3	4
FH	5.2	2.5	−2.2	−5.0	44.1	41.1	17.0	6.8	22.6	24.2	6.3	2.4	25.3	22.2	0.000	0.011	0.031	0.000
0–10	−4.2	−1.3	4.9	0.3	9.1	15.2	39.0	23.5	6.1	12.3	24.6	12.6	22.5	19.4	0.000	0.188	0.000	0.740
0–30	−2.8	−0.4	5.1	−1.9	29.0	43.1	82.2	34.4	16.4	22.7	57.2	13.6	47.3	39.7	0.005	0.712	0.000	0.054
0–50	−2.0	−0.2	4.5	−2.3	43.3	57.3	99.6	40.1	24.7	33.2	76.1	14.8	59.9	51.0	0.047	0.863	0.000	0.021
FH-50	0.2	0.9	3.3	−4.2	87.4	98.4	116.6	46.9	33.2	43.2	77.9	15.6	85.3	54.8	0.809	0.345	0.001	0.000

* Статистика *v*-критерия выступает в роли стандартизированной величины эффекта (влияния). Примечание. 1 – северная тайга Карелии ($n = 26$); 2 – средняя тайга Карелии ($n = 11$); 3 – средняя тайга Карельского перешейка ($n = 24$); 4 – хвойно-широколиственная зона Брянского полесья ($n = 25$).

алюминия – элементов, формирующих органо-минеральные комплексы, в почвообразующей породе почв сосновых лесов Брянского полесья оказалось наименьшим.

Хозяйственная деятельность, пожары и запасы почвенного углерода. Наряду с влиянием климата на функционирование лесов на региональном и локальном уровнях может оказывать влияние хозяйственная деятельность и пожары [35].

Наибольшие запасы углерода в минеральных слоях обнаружены в почвах сосновых лесов средней тайги Карельского перешейка, на формирование которых значительное воздействие оказала прошлая хозяйственная деятельность. Многолетняя сельскохозяйственная практика, связанная с внесением мелиорантов и удобрений, привела к накоплению углерода в гумусовом горизонте почв Карельского перешейка [1]. Об активной сельскохозяйственной практике свидетельствует также высокое содержание обменного кальция в верхних минеральных горизонтах при его низком валовом содержании в почвообразующих породах [36]. Запасы углерода в слоях 0–10 и 0–50 см почв, имеющих признаки предшествующего сельскохозяйственного использования, идентифицированных нами по наличию плужной подошвы и высокому содержанию кальция и углерода, составляли 64 ± 9 и 168 ± 29 т/га соответственно, тогда как в типичных лесных почвах запасы углерода в этих слоях оказались существенно ниже 30 ± 5 и 77 ± 15 т/га соответственно.

К другим объектам, созданным в результате хозяйственной деятельности, относятся сосняки с преобладанием черники и брусники в напочвенном покрове и сосняки сложные в Брянском полесье, которые сформировались из культур сосны после сплошных рубок в естественных лесах, причем сосняки сложные относятся к более продвинутой стадии развития. Соответственно, время создания культур влияло на запасы углерода: в подстилках сосняков черничных и брусничных запасы углерода оказались существенно больше.

Пожарами, приводящими к смене типов леса, может объясняться варьирование запасов почвенного углерода в северной тайге. Так, самые высокие запасы углерода в минеральном слое 0–50 см отмечены в северотаежных сосняках с 40-летним древостоем и преобладанием вереска в напочвенном покрове, которые сформировались после относительно недавних пожаров [28]. Большое содержание и запасы углерода в минеральных горизонтах этих сосняков часто связано с их формированием на месте еловых лесов, где запасы углерода существенно выше, чем в сосновых лесах [1]. В среднетаежных сосняках брусничных, имеющих, как правило, послепожарное происхождение, обнаружены сходные тенденции. Наибольшие запасы углерода в слое 0–50 см (от 60 до 130 т/га) характерны для более молодых лесов (80–90 лет), в то время как в старовозрастных лесах (130–230 лет) запасы оказались значительно ниже и варьировали от 44 до 50 т/га. Уменьшение запасов углерода в минеральных горизонтах с возрастом сосновых лесов, сформировавшихся на месте еловых в результате пожаров, объясняется гораздо более интенсивным промыванием почвенного профиля сосняков по сравнению с ельниками [1].

Кроме того, накопление углерода в минеральных слоях почв сосновых лесов, может быть связано с его миграцией из разрушенной пожаром подстилки [35]. В других работах отмечается положительное долгосрочное влияние лесных пожаров на накопление органического вещества в минеральных горизонтах почв [31].

Качество растительного опада и запасы почвенного углерода. Одним из важнейших факторов аккумуляции почвенного углерода является качество растительного опада. Качество растительного опада – это соотношение элементов питания и вторичных метаболитов [30]. Одним из показателей качества опада является соотношение C/N [30, 40], регулирующее скорость разложения растительных остатков. Бореальные кустарнички рода *Vaccinium* отличаются по качеству опада, на что указывают и соотношения C/N подстилки: в

среднем 38 в черничниках и 46 в брусничниках. Максимальных значений (в среднем 54) это соотношение достигает в сосняках лишайниковых. Появление трав и увеличение разнообразия лиственных деревьев в составе подроста и подлеска приводит к уменьшению C/N в среднем до 26 и увеличению скорости разложения опада.

На локальном уровне этот механизм проявляется при сравнениях между лесами разных типов внутри подзон (табл. 4). В средней тайге Карелии доля лиственных видов в покрытии древесного яруса заметно выше в сосняках черничных по сравнению с сосняками брусничными и особенно с сосняками лишайниковыми (16.6, 5.4 и 1.6% соответственно). Более высокие запасы углерода в верхних минеральных слоях почв сосняков черничных с большой долей трав по сравнению с сосняками лишайниковыми в среднетаежных сосняках Карелии объясняются более активным разложением опада высокого качества и миграцией углерода вниз по почвенному профилю. В северной тайге наименьшие запасы углерода обнаружены в сосняках лишайниковых, тогда как различия между сосняками брусничными и черничными оказались не значимыми, что обусловлено менее выраженными, чем в средней тайге, различиями в составе напочвенного покрова.

На Карельском перешейке запасы почвенного углерода в разных типах леса, несмотря на различия в качестве опада, как в подстилке, так и минеральных горизонтах, оказались сопоставимыми, что объясняется сходным составом почвообразующих пород и интенсивной сельскохозяйственной практикой в прошлом, в результате которой сформировался гумусовый горизонт с высоким содержанием углерода. Однако влияние качества опада на аккумуляцию углерода в минеральных горизонтах почв выявляется при сравнении сосняков Карельского перешейка и таежных лесов Карелии. На Карельском перешейке видовое богатство растений оказалось в 3 раза больше (138 видов), чем в северо- и среднетаежных сосняках Карелии (42 и 51 видов соответственно). Созданные в результате интенсивной хозяйственной деятельности благоприятные почвенные условия, наряду с благоприятными климатическими условиями, могли способствовать повышению видового богатства растений, особенно трав и злаков. Высокое покрытие и богатство видов трав и злаков, отличающихся высоким качеством опада, и соответственно, высокой скоростью его разложения, способствует активной внутрипочвенной миграции органического вещества и накоплению углерода в минеральных слоях [1]. Это может являться одной из причин большого содержания и запасов углерода в минеральных слоях почв Карельского перешейка по сравнению с почвами северной и средней тайги Карелии и Брянского полесья.

Влияние качества опада проявляется и в хвойно-широколиственных лесах Брянского полесья. Несмотря на благоприятные климатические условия, в сосняках черничных и брусничных, созданных посадкой культур, формируется мощная подстилка, что обусловлено низким качеством опада доминирующих растений напочвенного покрова – бореальных кустарничков и зеленых мхов. Сосняки сложные представляют более продвинутую стадию развития культур, в составе сообществ здесь преобладают растения с высоким качеством опада, поэтому подстилка самая маломощная и запасы углерода в ней наименьшие. При этом развивается мощный гумусово-аккумулятивный горизонт. Вместе с сосной обыкновенной в лесах этого типа доля лиственных видов в древесном ярусе составляет более 30%, что способствует развитию значительной биомассы микроорганизмов и почвенных мезосапрофагов, приводит к быстрому разложению растительных остатков и, соответственно, к неразвитой подстилке и низким запасам углерода в ней [12]. При сходных климатических условиях запасы углерода подстилки значительно больше в сосняках черничных и брусничных, отличающихся низким качеством опада. Запасы углерода существенно больше в верхнем минеральном слое 0–10 см сосняков сложных по сравнению с сосняками черничными и брусничными.

При сравнении запасов почвенного углерода в сосняках наиболее распространенных типов (без разделения в соответствии с подзонами) обнаруживается, что подстилки сосняков сложных в целом накапливали меньше углерода, чем подстилки лесов остальных типов. В сосняках с преобладанием кустарничков, зеленых мхов и лишайников, напротив, отмечены самые высокие запасы углерода в подстилке (рис. 2).

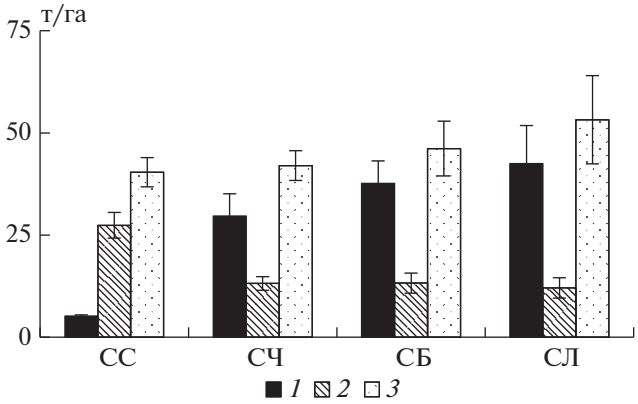


Рис. 2. Запасы углерода подстилки (*1*), верхних минеральных горизонтов (*2*), в слое 0–50 см (*3*) разных типов сосновых лесов Карелии и Брянского полесья (СС – сосняки сложные (n = 13), СЧ – сосняки черничные (n = 22), СБ – сосняки брусничные (n = 20), СЛ – сосняки лишайниковые (n = 7)).

Таблица 4. Запасы почвенного углерода сосновых лесов разных типов разных регионов

Слой, см	Запасы С, т/га																									
	v-критерий						среднее						стандартное отклонение						общее среднее	общее стандартное отклонение	*p*-value					
	СС	СК	СЧ	СБ	СВ	СЛ	СС	СК	СЧ	СБ	СВ	СЛ	СС	СК	СЧ	СБ	СВ	СЛ			СС	СК	СЧ	СБ	СВ	СЛ
Северная тайга Карелии (*n*СЧ = 10, *n*СБ = 12, *n*СВ = 3, *n*СЛ = 1)																										
FH	–	–	0.5	–0.7	0.7	–	–	–	47.0	40.9	52.5	29.6	–	–	25.8	20.5	28.2	–	44.2	22.7	–	–	0.613	0.498	0.496	–
0–10	–	–	–0.9	–0.1	1.3	–	–	–	7.8	9.1	13.5	10.8	–	–	4.3	7.0	8.5	–	9.1	6.1	–	–	0.359	0.949	0.184	–
0–30	–	–	–0.3	–1.0	2.4	–	–	–	27.9	25.6	50.4	18.5	–	–	14.3	14.7	20.6	–	29.1	16.4	–	–	0.768	0.320	0.016	–
0–50	–	–	0.0	–1.4	2.7	–	–	–	43.5	35.8	80.1	22.6	–	–	23.1	20.5	18.2	–	43.3	24.7	–	–	0.982	0.147	0.006	–
FH-50	–	–	0.4	–1.5	2.5	–	–	–	90.5	76.6	132.7	52.2	–	–	30.2	24.6	43.7	–	87.5	33.2	–	–	0.716	0.123	0.012	–
Средняя тайга Карелии (*n*СЧ = 4, *n*СБ = 5, *n*СЛ = 2)																										
FH	–	–	–1.2	0.7	–	0.6	–	–	29.4	46.6	–	51.0	–	–	17.3	30.9	–	16.1	41.2	24.2	–	–	0.225	0.496	–	0.525
0–10	–	–	0.3	0.5	–	–1.0	–	–	16.7	17.4	–	7.0	–	–	10.5	15.8	–	3.0	15.3	12.3	–	–	0.770	0.596	–	0.294
0–30	–	–	–0.2	1.4	–	–1.5	–	–	40.9	53.7	–	20.9	–	–	20.3	23.8	–	9.2	43.1	22.7	–	–	0.810	0.157	–	0.126
0–50	–	–	–1.1	1.9	–	–1.1	–	–	43.8	77.2	–	33.2	–	–	12.9	36.6	–	14.9	57.3	33.2	–	–	0.286	0.058	–	0.251
FH-50	–	–	–1.3	1.7	–	–0.6	–	–	73.2	123.8	–	84.2	–	–	31.9	48.1	–	1.3	100.7	43.2	–	–	0.187	0.091	–	0.545
Средняя тайга Карельского перешейка (*n*СК = 6, *n*СЧ = 15, *n*СБ = 3)																										
FH	–	0.6	–0.5	0.0	–	–	–	18.3	16.5	16.9	–	–	–	10.2	4.5	7.1	–	–	17.0	6.3	–	0.548	0.604	0.980	–	–
0–10	–	0.4	–0.3	–0.1	–	–	–	42.8	37.9	37.4	–	–	–	29.7	25.2	16.2	–	–	39.1	24.6	–	0.666	0.765	0.899	–	–
0–30	–	–0.8	0.7	0.1	–	–	–	65.7	88.3	85.2	–	–	–	42.9	67.2	17.4	–	–	82.3	57.2	–	0.413	0.504	0.925	–	–
0–50	–	–0.8	0.8	–0.2	–	–	–	79.2	109.6	90.6	–	–	–	49.2	91.1	16.5	–	–	99.6	76.1	–	0.449	0.407	0.825	–	–
FH-50	–	–0.7	0.8	–0.2	–	–	–	97.6	126.1	107.5	–	–	–	54.3	92.6	22.8	–	–	116.6	77.9	–	0.489	0.443	0.828	–	–
Хвойно-широколиственная зона Брянского полесья (*n*СС = 13, *n*СЧ = 8, *n*СБ = 4)																										
FH	–3.5	–	1.9	2.4	–	–	5.2	–	8.1	9.8	–	–	1.3	–	0.9	3.9	–	–	6.8	2.3	0.000	–	0.057	0.016	–	–
0–10	1.6	–	–1.5	–0.1	–	–	27.4	–	18.1	22.9	–	–	15.7	–	5.9	9.6	–	–	23.5	12.6	0.113	–	0.139	0.930	–	–
0–30	0.1	–	–0.5	0.4	–	–	34.6	–	32.6	37.5	–	–	16.9	–	8.8	14.3	–	–	34.4	13.6	0.937	–	0.647	0.670	–	–
0–50	0.1	–	0.2	–0.5	–	–	40.4	–	40.8	36.0	–	–	17.9	–	9.8	18.5	–	–	40.1	14.8	0.925	–	0.869	0.612	–	–
FH-50	–0.4	–	0.4	–0.1	–	–	45.5	–	48.9	45.9	–	–	18.3	–	10.3	22.3	–	–	46.9	15.6	0.658	–	0.656	0.904	–	–

Примечание. СС – сосняки сложные, СК – сосняки разнотравно-кисличные, СЧ – сосняки черничные, СБ – сосняки брусничные, СВ – сосняки вересковые, СЛ – сосняки лишайниковые.

Таблица 5. Результаты регрессионного анализа запасов подстилки

Модель	Коэффициент	Стандартная ошибка	t	Объясненная дисперсия, %	P
Константа	–0.857	0.362	–2.364		0.021
lg(ПП_В)	–0.004	0.001	–4.985	38.4	<0.001
lg(C/N)	0.742	0.224	3.307	37.9	0.001
lg(ПП_тр)	–0.205	0.090	–2.265	16.7	0.026
lg(n_C)	0.616	0.211	2.915	7.0	0.005

$R_a^2 = 0.53$; $F = 24.4$, $\nu_1 = 4$, $\nu_2 = 79$, $P < 0.001$

Примечание. Отклик в модели – десятичный логарифм запаса подстилки, [т/га]; предикторы: ПП_В – доля подроста лиственных пород деревьев, [%], C/N – отношение углерода к азоту в подстилке, ПП_тр – доля трав в ярусе С, [%], n_С – число видов в ярусе С.

Отношение C/N подстилки объясняет 38% вариации ее запасов, определяющих запасы органического углерода в ней, и положительно связано с уровнем ее накопления (табл. 5). Увеличение доли подроста лиственных пород деревьев и трав, продуцирующих опад высокого качества, способствует повышению скорости разложения опада и снижению запасов подстилки. Доля подроста лиственных древесных пород объясняет 38% вариации запасов подстилки и отрицательно связана с уровнем ее накопления. Доля трав в ярусе С также отрицательно связана с запасами подстилки и объясняет 17% вариации запасов. Число видов в ярусе С объясняет незначительную часть дисперсии (7%), и наоборот, положительно связано с запасами подстилки. Нами ранее показано, что скорость разложения определяется участием видов, продуцирующих опад разного качества [1]. В данном случае эта связь демонстрирует положительное влияние на запасы подстилки увеличения количества видов с низким качеством опада (мохообразные, лишайники, бореальные кустарнички).

В отличие от закономерностей, отмеченных для подстилок, выявлена тенденция уменьшения запасов углерода в минеральных слоях 0–10 см от сосняков сложных до сосняков лишайниковых. В верхних минеральных слоях 0–10 см сосняков сложных, благодаря наличию гумусовых горизонтов, запасы углерода высоки по сравнению с сосняками других типов. При этом самые низкие запасы углерода в минеральных слоях отмечены в сосняках лишайниковых, что объясняется растительным опадом низкого качества.

ВЫВОДЫ

1. Запасы почвенного углерода в сосновых лесах, формирующихся на почвах легкого гранулометрического состава в таежных и хвойно-широколиственных лесах, значительно различались. Общие запасы углерода с учетом подстилки и слоя 0–50 см варьировали от 47 т/га в почвах сосняков Брянского полесья до 116 т/га в почвах сосняков Карельского перешейка. В почвах средне- и северотаежных сосняков Карелии запасы углерода составляли 100 и 87 т/га соответственно. Основными факторами аккумуляции углерода в почвах сосновых лесов на западе России являются климатические условия, почвообразующие породы, качество растительного опада, хозяйственная деятельность и пожары.

2. Влияние климата на запасы почвенного углерода проявляется в закономерном уменьшении запасов углерода подстилки и увеличении запасов углерода в гумусово-аккумулятивных горизонтах почв от сосняков северной тайги до сосняков хвойно-широколиственных лесов.

3. Влияние почвообразующих пород на запасы почвенного углерода проявляется через различия в их валовом составе. Низкое содержанием валовых форм железа и алюминия и кальция в почвообразующих породах Брянского полесья обусловливает небольшие запасы углерода в нижних минеральных горизонтах почв. Это объясняется бедностью почвообразующих пород железом и алюминием, что уменьшает интенсивность иллювиирования органического вещества, поступающего из верхних горизонтов почв.

4. Влияние растительности связано с качеством опада и проявляется при сравнении запасов почвенного углерода между типами сосняков в пределах подзон. В Брянском полесье влияние качества опада выражено в различиях запасов углерода в подстилках и верхних минеральных горизонтах между сосняками кустарничковыми (черничными и брусничными) и сложными, а в среднетаежных лесах Карелии – в подстилках и верхних минеральных горизонтах между сосняками черничными с высокой долей трав и сосняками лишайниковыми.

5. Влияние хозяйственной деятельности на запасы почвенного углерода ярко выражено в лесах Карельского перешейка и Брянского полесья. Многолетняя сельскохозяйственная практика внесения мелиорантов и удобрений привела к накоплению углерода в гумусовом горизонте почв Карельского перешейка. В сосняках черничных Брянского полесья, представляющих раннюю стадию развития сосновых культур, несмотря на благоприятные клима-

тические условия, из-за низкого качества опада формируются развитые подстилки. Хозяйственная деятельность, приводящая к смене растительности, оказывает существенное влияние на запасы почвенного углерода через изменение качества опада.

6. Влияние пожаров на запасы почвенного углерода максимально выражено в вересковых и брусничных сосняках северной тайги.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаем благодарность коллективу экоаналитической лаборатории ЦКП “Хроматография” (регистрационный номер 3297) ИБ Коми НЦ УрО РАН (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.511257) за выполнение количественного анализа углерода и азота.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках проекта FP7 ERA – Net Sumforest-POLYFORES при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI61618X0101).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аккумуляция углерода в лесных почвах и сукцессионный статус лесов / Под ред. Лукиной Н.В. М.: Тов-во научн. изданий КМК, 2018. 232 с.
2. *Бахмет О.Н., Федорец Н.Г., Крышень А.М.* Исследования по международной программе ICP-forests в Карелии // Тр. Карельского научного центра РАН. 2011. № 2. С. 133–139.
3. *Булохов А.Д.* Эколого-флористическая классификация лесов Южного Нечерноземья России. Брянск: Изд-во БГУ, 2003. 359 с.
4. *Волков А.Д.* Типы леса Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2008. 180 с.
5. *Горнов А.В., Горнова М.В., Тихонова Е.В., Шевченко Н.Е., Казакова А.И.* Оценка сукцессионного статуса хвойно-широколиственных лесов европейской части России на основе популяционного подхода // Лесоведение. 2018. № 6. С. 16–30.
6. *Громцев А.Н.* Основы ландшафтной экологии европейских таежных лесов России. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2008. 238 с.
7. *Громцев А.Н.* Ретроспективный анализ общих тенденций антропогенной динамики лесного покрова на северо-западе таежной зоны России // Тр. Карельского научного центра РАН. 2003. № 4. С. 6–18.
8. *Громцев А.Н., Кравченко А.В., Курхинен Ю.П., Сазонов С.В.* Методы идентификации лесов на разных стадиях сукцессий и закономерности антропогенной трансформации флоры и фауны в условиях различных типов ландшафта северо-запада таежной зоны Росси // Разнообразие и динамика лесных экосистем России. Кн. 1. М.: Тов-во научн. изданий КМК, 2012. С. 96–130.
9. *Казимиров Н.И.* Обмен веществ и энергии в сосновых лесах Европейского Севера. Л.: Наука, 1977. 301 с.
10. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
11. Климат России: Научно-прикладной справочник [Электронный ресурс]. – http://meteo.ru/pogodai-klimat/197-nauchno-prikladnoj-spravochnik-klima-trossii (дата обращения 24.10.2019).
12. *Кузнецова А.И., Лукина Н.В., Тихонова Е.В., Горнов А.В., Горнова М.В., Смирнов В.Э., Гераськина А.П., Шевченко Н.Е., Тебенькова Д.Н., Чумаченко С.И.* Аккумуляция углерода в песчаных и суглинистых почвах равнинных хвойно-широколиственных лесов в ходе восстановительных сукцессий // Почвоведение. 2019. № 7. С. 803–816. https://doi.org/10.1134/S1064229319070081
13. *Лукина Н.В., Орлова М.А., Горнов А.В., Крышень А.М., Кузнецов П.В., Князева С.В., Смирнов В.Э., Бахмет О.Н., Эйдлина С.П., Ершов В.В., Зукерт Н.В., Исаева Л.Г.* Оценка критериев устойчивого управления лесами с использованием индикаторов международной программы ICP Forests // Лесоведение. 2013. № 5. С. 62–75.
14. *Миркин Б.М., Розенберг Г.С., Наумова Л.Г.* Словарь понятий и терминов современной фитоценологии. М.: Наука, 1989. 223 с.
15. *Морозова Р.М.* Географические закономерности формирования почвенного покрова Карелии // Биогеография Карелии. Тр. КарНЦ РАН. Сер. Биология. 2001. № 2. С. 12–18.
16. *Никонов В.В.* Запасы и состав подстилок вторичных сосняков на северном пределе произрастания // Почвоведение. 1986. № 6. С. 79–88.
17. *Пономарёва В.В.* Теория подзолообразовательного процесса (биохимические аспекты). М.: Наука, 1964. 381 с.
18. Распоряжение Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 30 июня 2017 г. № 20-р “О методических указаниях по количественному определению объема поглощения парниковых газов” [Электронный ресурс]. https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71612096/ (дата обращения 01.07.2018).
19. *Редько Г.И.* Линдуловская лиственничная роща: учебное пособие. Л.: ЛТА, 1984. 96 с.
20. *Рожнова Т.А.* Почвенный покров Карельского перешейка. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1963.184 с.
21. *Рысин Л.П., Савельева Л.И.* Сосновые леса России. М.: Тов-во научн. изданий КМК, 2008. 289 с.
22. *Семенищенков Ю.А.* Фитоценотическое разнообразие Судость-Деснянского междуречья. Брянск: БГУ, 2009. 400 с.
23. *Соколов Л.А.* К вопросу классификации почвообразующих и подстилающих горных пород Брянского лесного массива // Вклад ученых и специалистов в национальную экономику. Т. 2. Брянск, 1998. 125 с.
24. Указ губернатора Брянской области от 18 декабря 2018 г. № 288 лесной план Брянской области [Электронный ресурс]. https://www.bryanskleshoz.ru/lesnoy-plan-bryanskoy-oblasti/ (дата обращения 24.10.2018).
25. *Уткин А.И.* Биологическая продуктивность лесов (методы изучения и результаты) // Лесоведение и лесоводство. 1975. Т. 1. С. 9–190.

26. *Уткин А.И., Замолодчиков Д.Г., Честных О.В.* Пулы углерода фитомассы и почв сосновых лесов России // Хвойные бореальной зоны. 2004. Т. 22. № 1–2.
27. *Федорчук В.Н., Нешатаев В.Ю., Кузнецова М.Л.* Лесные экосистемы северо-западных районов России: Типология, динамика, хозяйственные особенности. СПб.: СПбНИИЛХ, 2005. 382 с.
28. Ценофонд лесов Европейской России [Электронный ресурс]. http://cepl.rssi.ru/bio/flora/forestype3_pin_frut_hyl.html (дата обращения 24.10.2018).
29. *Шаблий И.В.* Формирование дубово-сосновых насаждений в условиях свежих судубрав Южной части Полесья и Северной лесостепи. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Киев, 1990. 25 с.
30. *Berg B.* Litter decomposition and organic matter turnover in northern forest soils //Forest ecology and Management. 2000. V. 133. № 1–2. P. 13–22.
31. *Certini G.* Effects of fire on properties of forest soils: a review // Oecologia. 2005. V. 143. № 1. P. 1–10.
32. *Evstigneev O.I., Korotkov V.N.* Pine Forest Succession on Sandy Ridges within Outwash Plain (Sandur) in Nerussa-Desna Polesie // Russ. J. Ecosystem Ecology. 2016. V. 1(3). P. 1–18.
33. *Fujisaki K., Chapuis-Lardy L., Albrecht A., Razafimbelo T., Chotte J.L., Chevallier T.* Data synthesis of carbon distribution in particle size fractions of tropical soils: Implications for soil carbon storage potential in croplands // Geoderma. № 313. P. 41–51.
34. *Husson F., Le S., Pagès J.* Exploratory multivariate analysis by example using. Chapman R. & Hall/CRC. 2017. 248 p.
35. *Johnson D.W., Curtis P.S.* Effects of forest management on soil C and N storage: meta analysis // Forest Ecology and Management. 2001. V. 140. № 2–3. P. 227–238.
36. *Lukina N.V., Tikhonova E.V., Danilova M.A., Bakhmet O.N., Kryshen A.M., Tebenkova D.N., Kuznetsova A.I., Smirnov V.E., Braslavskaya T. Yu., Gornov A.V., Shashkov M.P., Knyazeva S.V., Kataev A.D., Isaeva L.G., Zukert N.V.* Associations between forest vegetation and the fertility of soil organic horizons in northwestern Russia // Forest Ecosystems. 2019. V. 6. № 1. P. 34.
37. *Rautiainen A., Virtanen T., Kauppi P.E.* Land cover change on the isthmus of Karelia 1939–2005: agricultural abandonment and natural succession // Environ. Science Policy. 2016. V. 55. P. 127–134.
38. *Salemaa M., Derome J., Nöjd P.* Response of boreal forest vegetation to the fertility status of the organic layer along a climatic gradient // Boreal Environ. Res. 2008. V. 13. P. 48–66.
39. *Tikhonova E., Tikhonov G., Shevchenko N., Knyazeva S., Plotnikova A., Lukina N., Shashkov M.* Tree diversity patterns along the latitudinal gradient in the Northwestern Russia // Forest Ecosystems. 2017. V. 4. № 27. P. 1–11.
40. *Wiesmeier M., Urbanski L., Hobley E., Lang B., von Luetzow M., Marin-Spiotta E., Wesemael van B., Rabot E., Ließ M., Garcia-Franco N., Wollschläger U., VogelfIngrid H.-J., Kögel-Knabner I.* Soil organic carbon storage as a key function of soils-a review of drivers and indicators at various scales // Geoderma. 2019. V. 333. P. 149–162.
41. World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports / IUSS Working Group. Rome: FAO, 2015. 203 p.

Carbon Stock in Sandy Soils of Pine Forests in the West of Russia

A. I. Kuznetsova[1, *], N. V. Lukina[1], A. V. Gornov[1], M. V. Gornova[1], E. V. Tikhonova[1], V. E. Smirnov[1], M. A. Danilova[1], D. N. Tebenkova[1], T. Yu. Braslavskaya[1], V. A. Kuznetsov[2], Yu. N. Tkachenko[3], and N. V. Genikova[3]

[1]*Center for Forest Ecology and Productivity, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117997 Russia*
[2]*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*
[3]*Forest Research Institute of Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, 185910 Russia*
**e-mail: nasta472288813@yandex.ru*

A comparative assessment of carbon accumulation in the soils of pine forests in western Russia (the Republic of Karelia, the Karelian Isthmus, and Bryansk oblast) developed from coarse-textured parent materials is given. The total carbon stock in the soil organic horizon and upper soil layer (0–50 cm) varies from 47 t/ha in the soils of pine forests of Bryansk oblast to 116 t/ha in the soils of pine forests of the Karelian Isthmus. It is shown that the main factors of carbon accumulation in the soils of pine forests in western Russia are the climate, parent materials, vegetation, agricultural activity, and fires. The influence of climatic conditions is clearly manifested in the levels of carbon accumulation in the soil organic horizon and in the upper humus-accumulative soil horizons. In the pine soil organic horizon within the zone of mixed forests (Bryansk oblast), the level of carbon accumulation is the lowest, whereas the litter layer of pine forests in the northern taiga (Karelia) has the highest stock of carbon. At the same time, the lowest carbon stocks in the upper mineral soil layers are noted for the soils of northern taiga forests, in which the humus-accumulative mineral horizon is absent. The variability of stocks in the soil organic horizon layer is largely controlled by the C/N ratio, as well as by the proportion of deciduous undergrowth and grasses producing high-quality litter. The influence of agricultural activity on soil carbon stock in pine forests is especially pronounced on the Karelian Isthmus with the high agricultural activity in the past, as well as in Bryansk oblast, where pine forests are formed from pine crops. The effect of fires on soil carbon stock is most pronounced in heather and lingonberry pine forests of the northern taiga of Karelia.

Keywords: C/N, coniferous-deciduous forests, taiga forests, litter quality, parent rocks, Albic Podzols (Arenic), Entic Podzols, Bryansk region, Karelia, Karelian Isthmus

ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2020, № 8, с. 970–982

ХИМИЯ ПОЧВ

УДК 631.417

ТЕРМОЛАБИЛЬНОЕ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ЧЕРНОЗЕМОВ РАЗНОГО ЗЕМЛЕПОЛЬЗОВАНИЯ

© 2020 г.
В. А. Холодов[a, *], Ю. Р. Фарходов[a, b], Н. В. Ярославцева[a], А. Ю. Айдиев[c], В. И. Лазарев[c], Б. С. Ильин[c], А. Л. Иванов[a], Н. А. Куликова[b, d]

[a] *Почвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия*
[b] *МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия*
[c] *Курский ФАНЦ, Курский район, пос. Черемушки, 10, Курская область, 305526 Россия*
[d] *Институт биохимии РАН им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр "Фундаментальные основы биотехнологии" РАН, Ленинский пр., 33, Москва, 119071 Россия*
**e-mail: vkholod@mail.ru*

Поступила в редакцию 23.09.2019 г.
После доработки 21.11.2019 г.
Принята к публикации 30.01.2020 г.

Для сравнительного изучения молекулярного состава термолабильной (мобилизующейся – переходящей в газовую фазу при 300°C) и термостабильной (мобилизующейся при 500°C) фракций органического вещества гумусовых горизонтов типичных черноземов был применен двухстадийный пиролиз с последующим газохроматографическим разделением и масс-детекцией продуктов. Объектами исследования служили типичные черноземы различного землепользования, отличающиеся преобладающим направлением трансформации органического вещества. Установлено, что максимальный вклад в продукты пиролиза термолабильного вещества черноземов вносили соединения группы полисахаридов, фурфурол и метилфурфурол. Наибольшая доля продуктов пиролиза термостабильного вещества принадлежала азотсодержащим соединениям. Впервые продемонстрировано, что применение метода главных компонент к данным по молекулярному составу термолабильного органического вещества позволяет разделять исследованные черноземы разного землепользования на группы, отражающие квазиравновесное состояние почвенного органического вещества, его деградацию или накопление.

Ключевые слова: двухстадийный пиролиз, газовая хроматография, масс-детекция, молекулярное строение, метод главных компонент, Haplic Chernozem (Loamic, Pachic)

DOI: 10.31857/S0032180X20080080

ВВЕДЕНИЕ

Почвенное органическое вещество (**ОВ**) играет ключевую роль в поддержании плодородия почв. Оно определяет большинство почвенных характеристик, включая почвенную структуру, водоудерживающие свойства, эродируемость и др. [1, 2]. Специфические и неспецифические почвенные органические соединения: простые и сложные углеводы, фенолы, лигнин, липиды, гуминовые вещества и др. – влияют на многие экосистемные функции почв: круговорот питательных веществ, депонирование углерода и связывание загрязняющих веществ [15, 16, 23, 35, 39, 47]. Фактически, изменение состава почвенного ОВ во время биотической и абиотической трансформации является ключевой переменной в процессах взаимодействия почвы с окружающей средой [37].

Почвенное ОВ представляет собой комбинацию всех органических соединений, поступающих из растений и животных и находящихся на разных стадиях разложения и степени ассоциации с минеральной матрицей [14, 44]. Это определяет высокую структурную неоднородность почвенного ОВ. Поэтому его анализ на молекулярном уровне возможен только при сочетании современных методов фракционирования с методами детекции высокого разрешения [37].

Одним из перспективных подходов фракционирования почвенного ОВ является его разделение на термолабильный (**ТЛ**) и термостабильный (**ТС**) пулы, осуществляемое методами термического анализа, такими как термогравиметрия и аналитический пиролиз [17, 22, 42]. Данные методы позволяют изучать пулы ТЛ и ТС ОВ в одном образце без их предварительного выделения [41]. Испаряющиеся продукты пиролиза подвергаются газохроматографическому разделению и идентификации с помощью масс-спектрометрии (**ГХ–МС**) по отношению массы иона к его заряду (m/z). Преимуществами данного подхода являются

быстрота проведения анализа и простота подготовки образцов, а также высокая воспроизводимость, что сделало его важным инструментом при исследовании почвенных образцов для решения задач, связанных с необходимостью установления между образцами достоверного сходства или различия [36]. Применение пиролиза с последующим газохроматографическим разделением и масс-детекцией продуктов позволяет достигать глубокого понимания сложных органических матриц с точки зрения источников происхождения ОВ, степени его разложения и стабильности [44]. В настоящее время поиск набора характеристических особенностей ("химической подписи") почвенного ОВ с помощью пиролиза в сочетании с ГХ–МС является наиболее эффективным методом изучения химического состава ОВ [31, 37].

Для разделения на ТЛ и ТС пулы в настоящее время используют процесс двухстадийного пиролиза, разработанный для оценки качества полимеров. При медленном нагреве образца на первой стадии до 250–390°С происходит возгонка низкомолекулярного ОВ, при последующем быстром нагреве до 500–700°С – разрыв ковалентных связей в полимерах и мобилизация их структурных фрагментов. Температурную границу между ТЛ и ТС ОВ авторы описывают по-разному: 247°С [11], 300°С [18, 20, 22, 42] и 390°С [30]. Это связано с особенностями эксперимента, типа прибора, цели исследования, почвы, грунта или фракции ОВ.

ТЛ фракцию ОВ обычно относят к легкодоступному для биоразложения пулу ОВ, а ТС – долгоживущему. Несмотря на то, что не весь пул ТЛ веществ легкодоступен микроорганизмам и не все легкодоступные вещества являются компонентами ТЛ фракции, связь между этими группами часто отмечается в литературе [22, 42]. Вероятно, и ТЛ, и биодоступным являются плохорастворимые ОВ с относительно небольшой молекулярной массой (не полимеры).

В целом исходят из предположения, что ТЛ легкокипящая фракция представляет собой низкомолекулярные соединения, для которых для перехода в газовую фазу требуется относительно небольшая энергия, значительно меньшая, чем для разрыва ковалентных связей в полимерах. Это предположение хорошо согласуется с существующими данными о наличии прямых корреляционных связей между количеством легкодоступного углерода, определяемого непосредственно в ходе экспериментов с инкубацией, и содержанием ТЛ ОВ. Кроме того, в литературе приводятся сведения о взаимосвязи содержания ТЛ ОВ с количеством легких фракций ОВ в почве [22, 33, 39, 40].

В свою очередь, ТС ОВ обычно относят к малодоступной для биодеградации части ОВ. Есть сведения, что при пиролизе почв может происходить мобилизация составляющих пассивного негидролизуемого пула ОВ [45, 46].

Целью настоящего исследования было сравнительное изучение молекулярного состава ТЛ и ТС пулов ОВ типичных черноземов разных видов землепользования методом двухстадийного пиролиза с последующим газохроматографическим разделением и масс-детекцией продуктов. Объектами исследования были типичные черноземы различного землепользования многолетних полевых опытов, отличающиеся преобладающим направлением трансформации ОВ. В качестве объектов, где преобладающим процессом является накопление ОВ вследствие непрерывного поступления органических остатков в течение вегетационного сезона, рассматривали ненарушенный чернозем и чернозем, находящийся в состоянии залежи после бессменного чистого пара в течение 33 лет. Примерами почв, в которых происходит накопление ОВ при поступлении свежих органических остатков и его деградация при отчуждении ОВ, были черноземы, вовлеченные в сельскохозяйственное использование. В качестве почвы, в которой преобладающим процессом трансформации ОВ является его деградация, исследовали чернозем, находящийся 50 лет в состоянии бессменного черного пара.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Отбор и характеристика почвенных образцов. Образцы почв отбирали в Курской области в 2014 г. на участках многолетних полевых опытов ФГБНУ "Курский ФАНЦ" (рядом с пос. Черемушки) и Центрально-черноземного биосферного заповедника им. В.В. Алехина, заложенных на черноземе типичном [3] на лёссовидном суглинке (Haplic Chernozem (Loamic, Pachic)) [25] из гумусовых горизонтов с глубины 0–15 см. Всего отобрано 42 почвенных образца из шести разных вариантов землепользования. Варианты: бессменный черный пар с 1964 г. (далее обозначен как "пар"); залежь с 1998 г. после бессменного чистого пара с 1964 г. ("залежь"); бессменный картофель с 1964 г. ("картофель"); бессменная кукуруза с 1964 г. ("кукуруза"); пятипольный зернопаропропашной севооборот по схеме чистый пар–озимая пшеница–сахарная свекла–кукуруза–ячмень с 1964 г. ("севооборот"); участок ненарушенного чернозема типичного ежегодно косимой степи ("степь"). Подробное описание объектов исследования и отбора образцов представлено ранее [10].

Актуальную кислотность почв определяли согласно [7]. Содержание органического углерода (С) и азота (N) в почве исследовали каталитическим сжиганием при 960°С [24] в токе кислорода на элементном анализаторе Vario Macro Cube (Elementar Analysen Systeme GmbH, Германия). Основные агрохимические характеристики исследованных почв приведены в табл. 1.

Гранулометрический состав исследуемых почв – тяжелый суглинок [5, 8].

Таблица 1. Основные агрохимические характеристики типичных черноземов разного землепользования (среднее ± стандартное отклонение, $n = 5$)

Вариант	pH H_2O	C, %	N, %	C/N
Степь	$6.60^{a*} \pm 0.07$	$5.72^{d} \pm 0.28$	$0.48^{d} \pm 0.05$	$12.2^{ab} \pm 0.1$
Залежь	$6.65^{a} \pm 0.20$	$3.69^{c} \pm 0.27$	$0.29^{bc} \pm 0.02$	$12.5^{b} \pm 0.3$
Севооборот	$6.32^{a} \pm 0.11$	$3.48^{c} \pm 0.02$	$0.29^{bc} \pm 0.01$	$12.2^{ab} \pm 0.3$
Кукуруза	$6.29^{a} \pm 0.08$	$3.27^{b} \pm 0.01$	$0.27^{b} \pm 0.01$	$12.0^{a} \pm 0.1$
Картофель	$6.37^{a} \pm 0.06$	$3.44^{c} \pm 0.08$	$0.30^{c} \pm 0.02$	$11.5^{a} \pm 0.5$
Пар	$6.42^{a} \pm 0.09$	$2.79^{a} \pm 0.02$	$0.23^{a} \pm 0.01$	$11.9^{a} \pm 0.3$

* Одинаковые буквы указывают на принадлежность к одной группе по результатам дисперсионного анализа ($p < 0.05$).

По значению актуальной кислотности исследованные черноземы не различались, а колебания показателя pH (6.32–6.60) характерны для рассматриваемых почв [6]. Содержание углерода убывало в ряду почв вариантов: степь > залежь ≈ ≈ севооборот ≈ картофель > кукуруза > пар. Максимум содержания азота наблюдали в черноземе варианта степь, минимум – варианта пар, остальные черноземы были близки между собой по этому показателю. По величине отношения C/N почвы разного землепользования образовывали ряд: залежь ≈ степь ≈ севооборот > кукуруза > > картофель > пар. Так как показатель C/N отражает уровень разложенности ОВ [48], можно предположить, что в рассматриваемом ряду использования черноземов наименьшая разложенность ОВ характерна для почвы варианта залежь, а наибольшая – для варианта картофель.

Оценку молекулярного состава термических пулов ОВ проводили с помощью двухстадийного пиролиза и ГХ–МС. Навеску почвы для анализа массой около 10 мг отбирали на весах Ohaus Discavery DV215CD (Ohaus Corporation, США) с наименьшим пределом взвешивания 1 мг с дискретностью до 0.01 мг. Двухстадийный пиролиз проводили на приборе Multi-Shot Pyrolyzer EGA/PY-3030D (Frontier Lab Ltd., Fukushima, Япония). В процессе первой стадии для мобилизации ТЛ ОВ образец нагревали в инертной атмосфере от 100 до 300°C со скоростью 30°C/мин и проводили минутную экспозицию при 300°C. Для анализа ТС пула ОВ, проводимого в ходе второй стадии, тот же образец подвергали пиролизу при 500°C в течение 1 мин [9, 42].

Разделение и анализ выделившихся пиролизатов проводили на газовом хроматографе с масс-детектором GCMS-QP2010Ultra (Shimadzu, Япония) на капиллярной неполярной колонке DB5 MS (длина колонки 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм). Параметры хроматографирования пиролизатов следующие: начальную температуру 50°C поддерживали в течение 5 мин, затем повышали до 150°C со скоростью 10°C/мин, удерживали при 150°C в течение 7 мин, далее повышали до 280°C со скоростью 5°C/мин и удерживали в течение 5 мин, далее до 300°C со скоростью 10°C/мин и временем удерживания 7 мин. Масс-детектор сканировал молекулярные массы от 50 до 600 m/z.

Идентификацию соединений проводили с использованием программного обеспечения GCMS Postrun Analysis с предустановленной библиотекой Mass Spectral Library (NIST 11). Молекулярную структуру ТЛ и ТС ОВ оценивали внутренней нормализацией идентифицированных пиролизатов [17]. Содержание веществ оценивали на основе соответствующих пиков на пирограммах – зависимостях общего ионного тока (**ОИТ**) от времени. В расчет не принимали пики, для которых отношение сигнал/шум было меньше 3. В связи с тем, что хроматограммы ТЛ ОВ содержали хорошо обособленные, но широкие пики, оценку содержания проводили по площади ОИТ. Хроматограммы ТС ОВ, напротив, содержали много выраженных узких, но плохо разрешенных пиков, поэтому в этом случае, оценку содержания пиролизатов проводили по высоте [29]. При расчетах из рассмотрения исключали пики, обусловленные соединениями силоксанов, связанные с частичным разрушением материала хроматографической колонки, и фталатов, поступающих из пластиковой тары. Следует обратить внимание, что полученные значения относительного содержания продуктов пиролиза представляют собой количественную оценку обилия фрагментов, а не процент веса соединения. Так как молекулярная масса продуктов пиролиза не одинакова, а варьирует в диапазоне от 60 до 450 Да, то рассчитываемое относительное содержание соединения не прямо пропорционально содержанию C, представленного конкретным продуктом пиролиза [19].

Идентифицированные продукты пиролиза объединяли согласно их происхождению и сходству химической структуры в несколько групп согласно [37]: полисахариды, ациклические углеводороды (алканы, алкены, метилкетоны), ароматические углеводороды, полиядерные ароматические углеводороды (**ПАУ**) и N-содержащие соединения. При необходимости проводили дополнительное деление групп соединений на подгруппы или выделяли индивидуальные соединения. Все идентифицированные вещества и группы, к ко-

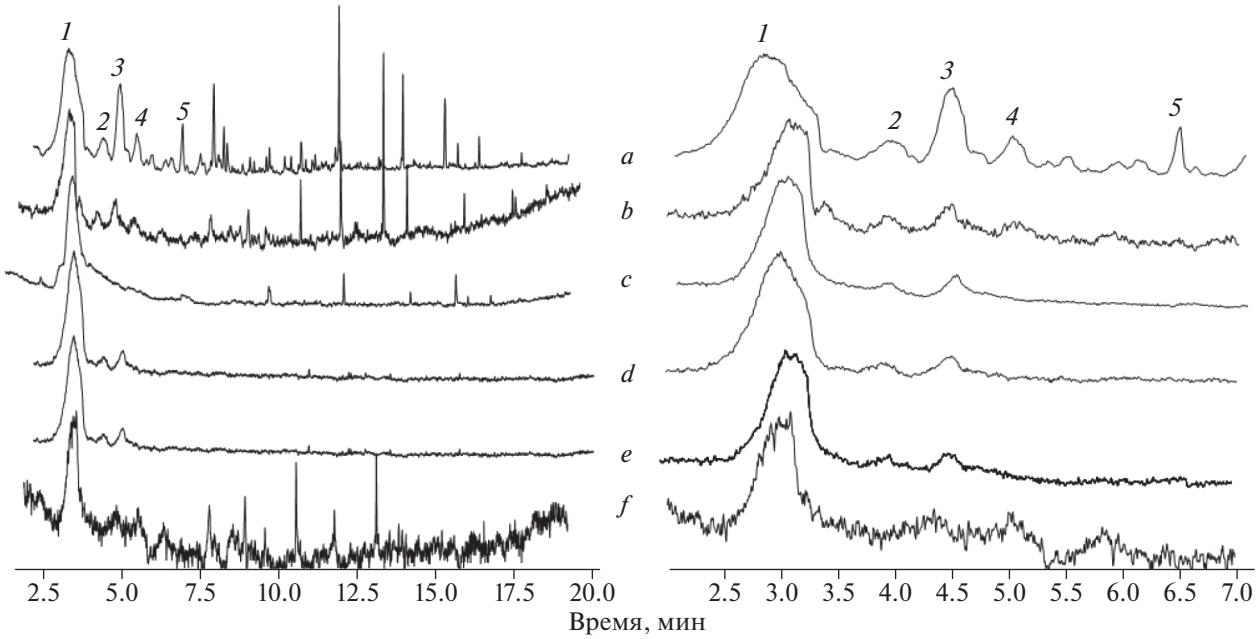


Рис. 1. Пирограммы ТЛ ОВ типичных черноземов, варианты землепользования: *a* – степь, *b* – залежь, *c* – севооборот, *d* – кукуруза, *e* – картофель, *f* – пар; цифрами обозначенные пики следующих веществ: *1* – фурфурол, *2* – 1,4,5-триметилимидазол, *3* – 5-метил-2-фуранкарбоксальдегид (метилфурфурол), *4* – пирролкарбоксальдегид, *5* – левоглюкозенон. Интенсивности ОИТ выровнены по высоте пика *1*.

торым они были отнесены, приводятся в сопроводительном материале [26].

Результаты были собраны в матрицу данных, упорядоченную по составу (относительное содержание соединений различных групп) и типу образцов (вариант землепользования). Для ТЛ ОВ матрица содержала 58 образцов и 7 переменных, для ТС ОВ – 47 образцов и 25 переменных. Данные проанализированы методом главных компонент с использованием свободного ПО Gretl (http://gretl.sourceforge.net/ru.html).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярные наборы термолабильного органического вещества типичных черноземов разного землепользования. Пирограммы ТЛ ОВ типичных черноземов разного землепользования приведены на рис. 1. Из представленным пирограммам видно, что чернозем варианта степь содержит максимальное количество пиков, что свидетельствует о наибольшем разнообразии состава его ТЛ ОВ. Далее следуют почвы вариантов залежь и севооборот, затем вариантов кукуруза, картофель и пар, которые характеризуются сравнительно бедным молекулярным составом ТЛ ОВ. Полные списки определенных веществ для черноземов разного землепользования, площади и высоты полученных пиков и использованные навески приводятся в [27].

Пирограммы чернозема варианта пар характеризовались низким отношением сигнал/шум. Это связано с низким содержанием ТЛ ОВ в этой почве, что подтверждается низкими величинами ОИТ пиков пирограмм по сравнению с другими вариантами (см. [27]). Например, среднее значение содержания фурфурола, оцениваемое по высоте пика, для чернозема варианта степь составило 2.9×10^9 ОИТ/г, для варианта севооборот 2.1×10^9 ОИТ/г, а для варианта пар на порядок меньше: 2.2×10^8 ОИТ/г. Низкое содержание ТЛ ОВ в варианте пар можно объяснить отсутствием поступления свежих растительных остатков. Кроме почвы варианта пар, низкое отношение сигнал/шум отмечали для чернозема варианта залежь. Выход ТЛ ОВ в этом случае также был относительно низким, так средняя оценка содержания фурфурола составила 6.3×10^8 ОИТ/г [27].

Основными полисахаридными соединениями, обнаруженными в пиролизатах ТЛ ОВ черноземов типичных разного землепользования, оказались фурфурол, метилзамещенный фурфурол и левоглюкозенон (пики *1*, *3*, *5*, рис. 1). Ранее другие исследователи также отмечали, что эти соединения наиболее часто идентифицируется в продуктах пиролиза почвенного ОВ [12, 21, 37]. То, что эти соединения обнаруживаются именно в ТЛ фракции черноземов, в нашей работе показано впервые.

Фурфурол (пик *1*, рис. 1) встречался во всех исследованных черноземах, а метилзамещенный фурфурол (пик *3*) обнаружен во всех вариантах, за исключением почвы варианта пар. Появление в продуктах пиролиза фуранов и их производных, в том числе фурфуролов, обусловлено присутстви-

Таблица 2. Доля (%) некоторых групп соединений и индивидуальных веществ термолабильного органического вещества черноземов типичных различно землепользования (среднее ± стандартное отклонение, $n = 5$)

Вещества	Степь	Залежь	Севооборот	Кукуруза	Картофель	Пар
Группы веществ						
полисахариды	72 ± 9	73 ± 20	94 ± 9	94 ± 7	95 ± 9	63 ± 160
ациклические	11 ± 11	20 ± 20	4 ± 4	2 ± 2	3 ± 3	37 ± 29
ароматические	2 ± 1	1 ± 1	0	0	0	0
ПАУ	0.1 ± 0.1	1 ± 1	0.1 ± 0.3	1.2 ± 1.2	0.1 ± 0.1	0
N-содержащие	15 ± 3	5 ± 2	3 ± 2	3 ± 2	3 ± 3	0
Индивидуальные вещества						
фурфурол	46 ± 13	65 ± 20	88 ± 9	90 ± 7	89 ± 9	63 ± 16
метилфурфурол	11 ± 4	7 ± 4	6 ± 4	4 ± 3	5 ± 5	0
триметилимидазол	6 ± 2	6 ± 2	3 ± 1	4 ± 0.5	4 ± 3	0

ем в ОВ полисахаридов растительного происхождения [37, 48]. Поэтому обнаружение фуруфурола в почве варианта пар, где исключено поступление значительного количества свежих органических остатков растительного происхождения, может свидетельствовать о наличии в этой почве трудноразлагаемых почвенных полисахаридов. Ранее наличие фуранов (в том числе фурфурола и метилфурфурола) среди пиролизатов ОВ было предложено использовать в качестве диагностического признака присутствия трудноразлагаемых полисахаридных фрагментов растительной клетки или новообразованных полисахаридов микробного происхождения для коричневых почв (Typic Xerochrept) [43]. С другой стороны, присутствие фурфурола при одновременном преобладании его доли над долей левоглюкозенона, являющегося продуктом пиролиза целлюлозы, указывает на микробное происхождение фурфурола [37]. Такая картина наблюдалась только для чернозема варианта степь (рис. 1).

Левоглюкозенон (пик *5*, рис. 1) был обнаружен только для почвы варианта степь. Поэтому это соединение можно рассматривать как маркер ненарушенной почвы. В пользу этого предположения свидетельствуют данные, приводимые в сопроводительном материале к работе [21], где показана значимая отрицательная взаимосвязь между содержанием левоглюкозенона и активностью β-1,4-глюкозидазы, участвующей в гидролизе целлюлозы [21].

Полученные результаты показали, что в качестве маркера поступления в почву свежих органических остатков можно использовать пирролкарбоксальдегид. Он был обнаружен на пирограммах черноземов вариантов степь и залежь (пик *4*, рис. 1). Ранее для дерново-карбонатной почвы (Rendzic Leptosol) многолетних опытов присутствие этого N-содержащего вещества было показано в почве при ежегодном мульчировании и отсутствие – при ежегодном выжигании [28].

Среди пиролизатов N-содержащих компонентов ТЛ ОВ черноземов разного землепользования еще следует выделить триметилимидазол (пик *2*, рис. 1), пик которого хорошо различим и идентифицировался в образцах чернозема всех видов землепользования вариантов, кроме варианта пар. Так как наличие этого соединения в продуктах пиролиза обычно связывают с пептидами и аминосахарами [32], полученные результаты указывают на низкое содержание этих веществ в варианте пар.

Относительное содержание групп соединений продуктов пиролиза ТЛ ОВ для каждого варианта использования приведено в табл. 2. Максимальный вклад в продукты пиролиза ТЛ ОВ черноземов вносили соединения группы полисахаридов, что хорошо согласуется с данными предыдущих исследователей [38]. Относительное содержание полисахаридов варьировало от 95 (вариант картофель) до 63% (вариант пар). Хотя продукты пиролиза углеводов могут иметь как растительное, так и микробное происхождение, в большинстве почв полисахаридные продукты являются основными соединениями в пиролизатах из свежего растительного материала [37]. При этом группа полисахаридных фрагментов в образцах варианта пар представлена исключительно фурфуролом, а в почвах вариантов севооборот и монокультуры (кукуруза, картофель) – фурфуролом и метилфурфуролом; доля других полисахаридных фрагментов в ТЛ ОВ незначительна.

Доля азотсодержащих пиролизатов наибольшая в черноземе варианта степь (15%), затем следует залежь (5%), севооборот и монокультуры (кукуруза и картофель) – около 3%. В почве варианта пар органических соединений азота не обнаружено. Очевидно, в этом варианте весь органический азот сохранился только в термостабильном веществе. Среди всех пиролизатов N-содержащих компонентов ТЛ ОВ черноземов разного землепользования следует выделить триметилимидазол (пик *2*, рис. 1), пик которого хорошо различим и идентифицировался во всех почвах, кроме почвы варианта пар. Наличие этого соединения в продуктах пиролиза обычно связывают с пептидами и аминосахарами [32], полученные результаты указывают на низкое содержание этих веществ в почва варианта пар.

Доля ациклических углеводородов, происхождение которых связано, главным образом, с растительными восками и суберином [34], убывала в ряду: пар > залежь > степь > севооборот > > картофель > кукуруза. Следует отметить вариант пар: состав ТЛ ОВ этого варианта представлен только фурфуролом (63%) и ациклическими соединениями (37%). Если высокая доля фурфурола объясняется его устойчивостью в почве, большое относительное содержание ациклических фрагментов, вероятно, связано с отсутствием соединений других групп, прежде всего, ароматических и N-содержащих. Известно, что кутин и суберин, продуктами пиролиза которых являются нормальные алканы и алкены, в почве гораздо более устойчивы к разложению, чем предшественники ароматических и N-содержащих пиролизатов, такие как лигнин, аминокислоты и аминосахара [36]. Поэтому увеличение доли ациклических соединений в продуктах пиролиза является одним из индикаторов уменьшения разнообразия почвенного ОВ с относительным сохранением устойчивых фрагментов как преимущественного направления его трансформации [19]. Верность указанной тенденции увеличения относительного содержания в пиролизатах ациклических соединений при интенсивной деградации почвенного ОВ именно для ТЛ фракции нами показана впервые.

ПАУ присутствовали в небольших количествах в большинстве образцов за исключением варианта пар.

Анализ данных методом главных компонент с использованием значений распределения пиролизатов по основным группам соединений не позволил получить удовлетворительную классификацию черноземов в зависимости от состава их ТЛ ОВ. Поэтому дополнительно в качестве переменных ввели доли индивидуальных соединений, по содержанию которых между вариантами были обнаружены значимые различия: фурфурол, метилфурфурол и триметилимидазол. При построении матриц в этом случае из общего содержания полисахаридных пиролизатов вычитали количество фурфурола и метилфурфурола, а из азотсодержащих – триметилимидазола. При составлении матрицы в качестве долей индивидуальных соединений использовали не площади этих соединений, определяемые по ОИТ, а относительное содержание, рассчитываемое по площадям характеристических ионов (для фурфурола m/z 96, для метилфурфурола m/z 110 в присутствии пика m/z 53, для триметилимидазола m/z 110 в присутствии пика m/z 56). Это позволило избежать образования композитных данных (т.е. данных, сумма которых равняется одному и тому же числу, в данном случае 100%) [13]. В результате черноземы разного землепользования были успешно классифицированы в пространстве главных компонент (рис. 2).

Первые две компоненты описывают 63% различий в элементах опробования, и вклад компонент почти равный: первая описывает 32% различий, вторая – 31%. В пространстве первых двух компонент по молекулярному составу ТЛ ОВ хорошо разделяются варианты степь, залежь и пар. От них также хорошо отделимы картофель, севооборот и кукуруза, но между собой эти варианты не различаются. Введение третьей главной компоненты (доля 13%) не улучшает разделение этих вариантов друг от друга.

Анализ собственных векторов (табл. 3) показал, что максимальный вклад в различия по первой компоненте вносят (в порядке убывания): доля полисахаридов без фурфурола и метилфурфурола > > доля фурфурола > доля ациклических соединений. Для второй главной компоненты аналогичный ряд выглядит следующим образом: доля метилфурфурола > доля N-содержащих соединений без триметилимидазола > доля ароматических соединений.

Анализ пространства главных компонент показывает, что состав ТЛ ОВ хорошо отражает режим поступления и отчуждения растительных остатков в почву: в их пространстве хорошо обособлены ценозы с квазиравновесным состоянием ОВ (вариант степь), деградированным – осталось только стабильное – ОВ (вариант пар) и накоплением ОВ (вариант залежь). От них отделены агроценозы (варианты севооборот, кукуруза, картофель), которые друг от друга практически не отличаются.

На рис. 2 стрелками показаны смещения в пространстве главных компонент в зависимости от содержания различных продуктов пиролиза ТЛ ОВ. Доля полисахаридных фрагментов и фурфурола увеличивается при переходе от вариантов степь, залежь пар к севообороту и монокультурам. Режимы деградации, накопления и квазиравновесного режима ОВ последовательно разделяются при увеличении доли азотсодержащих фрагментов, ароматических фрагментов и метилфурфурола.

Молекулярные наборы термостабильного органического вещества типичных черноземов разного землепользования. В отличие от ТЛ ОВ, ТС ОВ представлено соединениями, более устойчивыми в окружающей среде и имеющими большее время оборота в почве [33]. Пирограммы ТС ОВ черноземов разного вида использования представлены на рис. 3. В целом пирограммы имели форму, характерную для продуктов пиролиза ОВ почв, получаемую на слабополярных колонках типа DB5 MS [42]. Большее количество веществ выходило в начале колонки, что указывает на общую полярность пиролизатов ТС ОВ. Для черноземов вариантов степь и залежь наблюдается заметно большее количество пиков по сравнению со всеми другими видами использования этих почв.

Всего в пиролизатах ТС ОВ исследуемых черноземов обнаружено около двух тысяч соедине-

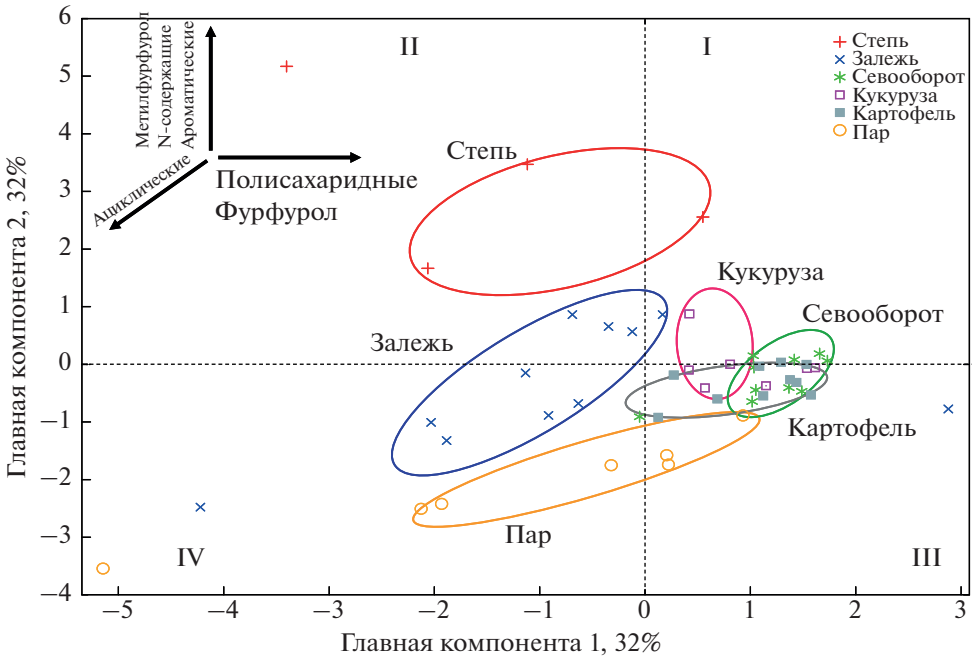


Рис. 2. Распределение гумусовых горизонтов типичных черноземов разного землепользования в пространстве главных компонент в зависимости от состава термолабильного ОВ.

ний [26]. Идентифицированные соединения были распределены на группы веществ аналогично группам, ранее выделенным при анализе ТЛ ОВ. Большое разнообразие определяемых продуктов пиролиза ТС ОВ позволило дополнительно практически в каждой группе выделить подгруппы (табл. 4). В полисахаридах была обособлена подгруппа инданов (производные индана и индена), в группе ароматических соединений – лигниновые производные: кумаровые (нет метокси-группы), гваяколовые (одна метокси-группа при фенольном кольце) и синаповые (две метокси-группы) согласно [4]. Азотсодержащие пиролизаты дополнительно подразделяли на азолы, диазины, пирролы, пиридины, индолы, хинолины, амины. Кроме того, рассчитывали долю соединений, содержащих гетероциклический N (сумма азолов, диазинов, пиридинов, пирролов и хинолинов) и алифатический N (сумма веществ с аминогруппами, амидами и нитрильными группами). В качестве индивидуальных веществ в группе ароматических выделяли толуол и фенол, так как они имели стабильные хорошо выраженные пики во всех почвах и обыкновенно являются наиболее распространенными ароматическими соединениями, обнаруживаемыми при пиролизе почвенного ОВ [19].

В отличие от ТЛ ОВ с максимальной долей полисахаридных фрагментов, наибольшая доля продуктов пиролиза ТС ОВ черноземов принадлежала N-содержащим соединениям, по возрастанию относительного содержания которых, почвы исследованных вариантов образовывали ряд: севооборот ~ залежь ~ степь < картофель ~ кукуруза < пар. Установленная зависимость, по-види-

Таблица 3. Собственные векторы* молекулярных фрагментов термолабильного органического вещества, использованные для классификации черноземов в пространстве главных компонент, %

Продукты пиролиза	Главная компонента	
	1	2
Полисахариды без фурфурола и метилфурфурола	**0.591**	0.132
Фурфурол (по *m/z* 96)	**0.527**	–0.141
Метилфурфурол (по *m/z* 110)	–0.002	**0.529**
Ациклические	**–0.474**	**–0.392**
Ароматические	–0.237	**0.413**
ПАУ	–0.09	0.301
N-содержащие без триметилимидазола	–0.245	**0.436**
Триметилимидазол (по *m/z* 110)	0.155	0.279

* Жирным шрифтом выделены собственные векторы, дающие максимальный вклад в различия.

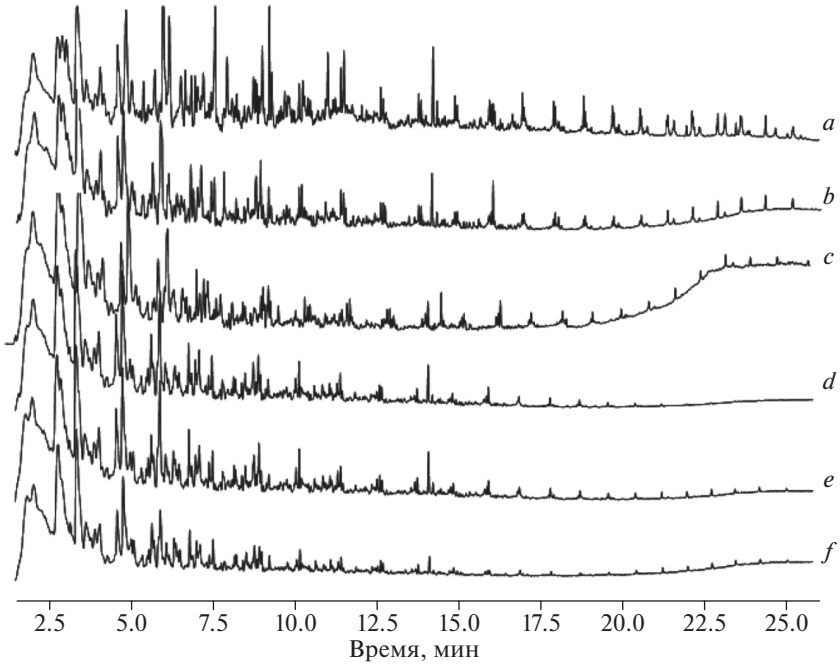


Рис. 3. Пирограммы ТС ОВ типичных черноземов различного землепользования: *a* – степь, *b* – залежь, *c* – севооборот, *d* – кукуруза, *e* – картофель, *f* – пар; интенсивности ОИТ выровнены по высоте первого пика.

мому, указывает на переход в этом ряду от преимущественно растительных соединений азота в почве к микробным [37]. Это хорошо согласуется с установленным ростом содержания пиридинов в почвах ряда степь ~ залежь < севооборот ~ картофель ~ кукуруза < пар, указывающим на увеличение степени разложения почвенного ОВ вследствие микробиологической деструкции [48].

N-содержащие соединения, максимальная доля которых была обнаружена в почве варианта пар, в значительной степени представлены пяти- и шестичленными гетероциклическими соединениями (азолы и пиридины), что указывает на их термодинамическую устойчивость в почвах. Отметим, что в ТЛ ОВ, максимальная доля N-содержащих веществ была в черноземах вариантов степь, а в образцах варианта пар их не обнаружено.

Доля полисахаридных фрагментов была наименьшей в почве варианта степь, наибольшей – в почве варианта севооборот (табл. 4). Так как наиболее часто полисахаридные продукты являются основными соединениями в пиролизатах из свежего растительного материала [37], наблюдаемые относительно высокие значения доли этих соединений в почвах интенсивного землепользования (варианты севооборот, кукуруза, картофель) могут объясняться поступлением пожнивных остатков. Сопоставляя с ТЛ ОВ, следует отметить выраженный рост относительного накопления доли трудноразлагаемых полисахаридов, представленных фурфуролом, а ТС ОВ более разнообразно, и эта тенденция не столь явно выражена.

Максимальная доля ациклических углеводородов была обнаружена в пиролизатах ТС ОВ почвы варианта степь (в почве варианта залежь была сходная доля), минимальная – варианта пар. Как и в случае ТЛ ОВ, наблюдаемая закономерность связана с тем, что основными предшественниками ациклических углеводородов в продуктах пиролиза являются кутин и суберин [34]. Поэтому низкая доля ациклических углеводородов в ТС ОВ чернозема варианта пар связана с отсутствием поступления свежих остатков растительного характера в эту почву. С другой стороны, высокая доля этих соединений в черноземах вариантов степь и залежь объясняется, скорее всего, значительным поступлением в данном случае растительной биомассы. Высказанное предположение о высоком поступлении растительных остатков в почвы вариантов степь и залежь хорошо согласуется с большим содержанием в них лигниновых фрагментов (12 и 7% соответственно). В целом, доли ароматических и ациклических соединений в ТС ОВ черноземов разного землепользования были приблизительно одинаковы, что может указывать на то, что липиды и лигнин являются источником ТС ОВ в равной степени [29].

На основе долей веществ разных групп в ТС ОВ черноземы были распределены в пространстве главных компонент. Однако в связи с тем, что относительное содержание классов веществ, выраженное в процентах, является композитными данными [13], при расчете методом главных компонент не учитывали группу “другие” пред-

Таблица 4. Доля (%) молекулярных фрагментов в термостабильном органическом веществе черноземов разного вида землепользования (среднее ± стандартное отклонение, $n = 5$)

Группы (подгруппы) веществ	Степь	Залежь	Севооборот	Кукуруза	Картофель	Пар
Полисахаридные						
инданы	2 ± 0.8	3 ± 1.1	4 ± 0.7	3 ± 3	3 ± 1.3	2 ± 0.7
другие	19 ± 4	24 ± 5	28 ± 6	26 ± 26	25 ± 4	25 ± 3
сумма	21 ± 4	26 ± 6	32 ± 6	28 ± 28	29 ± 5	27 ± 3
Ароматические						
лигниновые (сумма*)	12 ± 2	7 ± 3	4 ± 3	6 ± 6	6 ± 3	4 ± 2
кумаровые	3 ± 1.4	5 ± 2	2 ± 2	6 ± 6	5 ± 2	3 ± 2
гваяколовые	6 ± 3	2 ± 1.0	2 ± 1.5	1 ± 1	1 ± 0.9	1 ± 1.0
синаповые	2 ± 1.8	0 ± 0.2	0 ± 0.0	0 ± 0	0 ± 0.0	0 ± 0.9
толуол	2 ± 0.6	2 ± 0.4	4 ± 0.4	3 ± 3	3 ± 0.5	4 ± 0.8
фенол	2 ± 0.7	3 ± 0.2	3 ± 0.2	3 ± 3	3 ± 0.1	3 ± 0.5
другие	5 ± 1	7 ± 2	9 ± 3	6 ± 6	7 ± 4	7 ± 4
сумма	21 ± 2	18 ± 2	19 ± 3	19 ± 19	19 ± 4	17 ± 3
N-содержащие						
азолы	4 ± 1.5	3 ± 1.6	5 ± 3.8	8 ± 8	5 ± 2.9	9 ± 2.2
диазины	2 ± 1.2	3 ± 1.4	2 ± 1.8	2 ± 2	3 ± 2.0	2 ± 1.9
пирролы	1 ± 0.9	2 ± 1.4	2 ± 1.2	2 ± 2	3 ± 1.6	1 ± 0.9
пиридины	4 ± 0.7	4 ± 1.7	7 ± 2.3	7 ± 7	6 ± 1.4	8 ± 1.9
индолы	3 ± 0.6	2 ± 1.2	1 ± 0.9	2 ± 2	2 ± 1.2	1 ± 0.8
хинолины	1 ± 0.5	1 ± 0.5	1 ± 0.6	1 ± 1	1 ± 0.3	1 ± 0.4
гетероциклический N**	15 ± 2.3	15 ± 4.9	18 ± 3.8	22 ± 22	19 ± 3.9	22 ± 2.5
амины	2.1 ± 0.6	1.9 ± 1.3	1.2 ± 0.8	2.1 ± 2.1	2.7 ± 2.0	3.5 ± 0.8
алифатический N	8 ± 0.7	7 ± 1.5	5 ± 1.0	7 ± 7	9 ± 2.7	11 ± 1.3
другие	4 ± 0.8	2 ± 1.5	2 ± 1.5	2 ± 2	2 ± 0.4	2 ± 1.0
сумма	28 ± 3	27 ± 2	25 ± 4	31 ± 31	30 ± 5	35 ± 2
Ациклические	28 ± 3	27 ± 2	25 ± 4	31 ± 31	30 ± 5	35 ± 2
ПАУ	3 ± 1	6 ± 2	6 ± 2	6 ± 6	5 ± 1	5 ± 1
Другие	2 ± 0.4	1 ± 1	1 ± 0.5	1 ± 1	1 ± 0.7	1 ± 0.9

* Здесь: сумма – сумма всех лигниновых фрагментов – кумаровых, гваяколовых и синаповых.
** Гетероциклический N – сумма всех фрагментов, содержащих гетероцикл азота: азолов, диазинов, пирролов, пиридинов, индолов, хинолинов.

полагая, что потери информации в этом случае минимальны.

В отличие от ТЛ ОВ, метод главных компонент, проведенный с использованием полученной матрицы, не позволил получить удовлетворительного разделения исследуемых черноземов на группы землепользования на основании данных о составе их ТС ОВ. Чтобы преодолеть это затруднение, группы соединений продуктов пиролиза комбинировали для получения распределения, наиболее полно отражающего отличия в землепользовании чернозема. Критериями были максимальные величины суммы первых двух компонент и совмещение одинаково изменяющихся близких факторов. Например, если с первой по третью компоненту значения собственных векторов одинаково изменялись у близких по строение фрагментов ОВ (например, у шести- и пятичленных гетероциклов азота), то эти подгруппы складывали, и вновь проводили анализ методом главных компонент.

В итоге, для построения пространства главных компонент были использованы 9 переменных (табл. 5): доли полисахаридов, ациклических углеводородов, лигниновых фрагментов, фенола, толуола, “других” ароматические углеводородов, ПАУ, алифатических и гетероциклических N-содержащих соединений.

Как видно из рис. 4, первая и вторая главные компоненты описывают 68% различий в элементах опробования, что приблизительно соответствует величине, полученной для ТЛ ОВ (63%). Однако в пространстве первых двух компонент по молекулярному составу ТС ОВ, только почвы вариантов степь и залежь отделены от других вариантов. Введение третьей главной компоненты (доля 13%) не улучшает разделение этих вариантов друг от друга. Почвы вариантов степь и залежь расположены близко друг к другу, частично перекрываются, что указывает на близость состава ТС ОВ этих вариантов.

Анализ собственных векторов позволяет выявить вклад веществ разных классов в различия черноземов. Для первой главной компоненты показателями, вносящими наибольший вклад, было

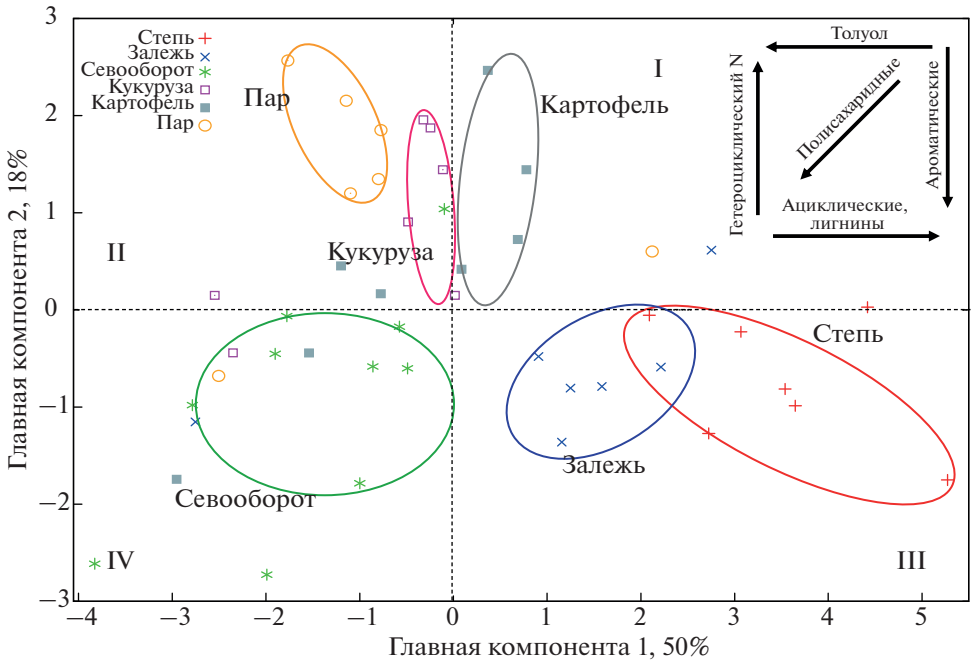


Рис. 4. Распределение гумусовых горизонтов типичных черноземов разного землепользования в пространстве главных компонент в зависимости от состава термостабильного ОВ. Римскими цифрами обозначены четверти пространства главных компонент.

содержание толуола, ациклических и лигниновых фрагментов, а для второй компоненты – содержание соединений с гетероциклическим азотом и содержание аароматических фрагментов без лигниновых, толуола и фенола. Для наглядности на рис. 4 стрелками показано направление смещения объекта при возрастании показателя. Увеличение доли ациклических и лигниновых фрагментов, совместно с уменьшением содержания толуола в продуктах пиролиза, вызывает смещение вправо по первой компоненте. В первую очередь, оно описывает различия между почвами вариантов залежь и степь, как друг от друга, так и от всех остальных. Почвы вариантов пар, кукуруза и картофель хуже отделяются по этим показателям, так как все части наблюдений перечисленных вариантов попадали в разные четверти пространства главных компонент. Так, хотя большинство точек, относящихся к варианту пар, располагается в четвертях II и IV, одна из них находится в квадрате I. Это указывает на то, что внутри массива наблюдений, относящихся к варианту пар, происходит разделение как по первой, так и по второй компонентам. В целом можно сказать, что проведенный анализ методом главных компонент позволяет отделить непахотные варианты (степь и залежь) от пахотных (пар, севооборот, кукуруза, картофель). Вероятно, это объясняется тем, что по сравнению с ТЛ фракция ТС более устойчива во времени и менее подвержена внешним воздействиям.

Таблица 5. Собственные векторы* молекулярных фрагментов ТС ОВ, использованных для классификации черноземов в пространстве главных компонент, %

Продукты пиролиза	Главная компонента	
	1	2
Полисахаридные	–0.381	–0.222
Ациклические	**0.423**	–0.144
Лигниновые	**0.409**	0.028
Толуол	**–0.432**	0.054
Фенол	–0.328	0.413
Ароматические, кроме лигниновых, толуола и фенола	–0.299	**–0.473**
ПАУ	–0.274	–0.043
Гетероциклический N	–0.139	**0.643**
Алифатический N	0.173	0.343

* Жирным шрифтом выделены собственные векторы с максимальным вкладом в различия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Двухстадийный пиролиз с газохроматографическим разделением и масс-детектированием продуктов позволяет определить молекулярный состав термолабильных и термостабильных фракций ОВ без потенциального риска создания артефактов и потери части образца в ходе подготовки к анализу и выделения фракций. Для типичных черноземов различного землепользования подобное исследование проведено впервые.

Основной группой, доминирующей в ТЛ ОВ, являются полисахаридные фрагменты, представленные фуранами: фурфуролом и метилфурфуролом. При этом в режимах острого дефицита свежего ОВ наблюдается увеличение доли фурфурола. Левоглюкозенон в ТЛ ОВ можно рассматривать как маркер поступления свежих растительных остатков. Кроме того, о поступлении растительных остатков свидетельствуют относительно высокие доли ациклических и азотсодержащих соединений; эти группы веществ отсутствуют в ТЛ ОВ почв без поступления растительных остатков. Тримитилимидазол – основное азотсодержащее вещество в этом пуле.

ТС ОВ более разнообразно по сравнению с ТЛ пулом. В нем широко представлены полисахаридные, ароматические азотсодержащие группы веществ. Интересно отметить высокую долю азотсодержащих веществ ТС ОВ по сравнению с ТЛ. Наибольшее относительное содержание этой группы отмечено в почве варианта пар, где отсутствует поступление свежих растительных остатков. Доминируют среди азотсодержащих веществ гетероциклические соединения.

Двухстадийный пиролиз с ГХ–МС в сочетании с анализом методом главных компонент позволяет удовлетворительно группировать черноземы типичные по сходству молекулярного состава ТЛ и ТС ОВ в зависимости от вида землепользования. Основными показателями, позволяющими разделять почвы вариантов степь, пар и залежь по ТЛ ОВ, являются доля метилфурфурола, доля азотсодержащих соединений без триметилимидазола и доля ароматических соединений. Варианты обрабатываемых почв (севооборот, картофель и кукуруза) в этом пространстве главных компонент образуют единую группу. При разделении почв различного землепользования на основании данных о молекулярном строении ТС ОВ возможно выделение групп почв вариантов степь и залежь, характеризующихся повышенным содержанием в продуктах пиролиза алифатических и лигниновых фрагментов и пониженным – толуола.

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

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-16-00053 (получение и интерпретация данных), госбюджета, номер ЦИТИС 116020110002-8 (характеристика образцов) и Российского фонда фундаментальных исследований, проект при поддержке РФФИ, проект № 18-316-00101 мол_а (отбор образцов).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дубовик Е.В., Дубовик Д.В.* Взаимосвязь содержания углерода органических соединений и структурного состояния чернозема типичного // Почвоведение. 2019. № 2. С. 171–183. https://doi.org/10.1134/S1064229319020042
2. *Кирюшин В.И.* Управление плодородием почв и продуктивностью агроценозов в адаптивно-ландшафтных системах земледелия // Почвоведение. 2019. № 9. С. 1130–1139. https://doi.org/10.1134/S1064229319070068
3. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 223 с.
4. *Ковалев И.В.* Биохимия лигнина в почвах. Дис. ... докт. с.-х. наук. М., 2015. 447 с.
5. *Кузнецова И.В.* Изменения физического состояния черноземов типичных и выщелоченных курской области за 40 лет // Почвоведение. 2013. № 4. С. 434–441. https://doi.org/10.1134/S106422931304008X
6. Почвоведение / Под ред. Ковды В.А., Розанова Б.Г. М.: Высшая школа, 1988. 368 с.
7. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Воробьевой Л.А. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
8. *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/S1064229319030037
9. *Холодов В.А., Фарходов Ю.Р., Жеребкер А.Я., Ярославцева Н.В.* Оценка возможности применения аналитического двухстадийного пиролиза с хроматомасс-спектрометрией для изучения гуминовых веществ *in situ* // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2018. Вып. 94. С. 3–18.
10. *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/S1064229319020066
11. *Шапченкова О.А., Анискина А.А., Лоскутов С.Р.* Термический анализ органического вещества мерзлотных почв (Среднесибирское плоскогорье) //

Почвоведение. 2011. № 4. С. 439–446. https://doi.org/10.1134/S1064229311040090

12. *Abelenda M.S., Buurman P., Camps Arbestain M., Kaal J., Martinez-Cortizas A., Gartzia-Bengoetxe N., Macias F.* Comparing NaOH-extractable organic matter of acid forest soils that differ in their pedogenic trends: a pyrolysis-GC/MS study // Eur. J. Soil Sci. 2011. V. 62. P. 834–848. https://doi.org/10.1111/j.1365–2389.2011.01404.x
13. *Aitchison J.* The statistical analysis of compositional data // J. Royal Statist. Soc. Series B. (Methodological). 1986. V. 44(2). P. 139–177.
14. *Buurman P., Roscoe R.* Different chemical composition of free light, occluded light and extractable SOM fractions in soils of Cerrado and tilled and untilled fields, Minas Gerais, Brazil: a pyrolysis-GC/MS study // Eur. J. Soil Sci. 2011. V. 62. P. 253–266. https://doi.org/10.1111/j.1365–2389.2010.01327.x
15. *Caesar-Tonthat T.* Soil binding properties of mucilage produced by a basidiomycete fungus in a model system // Mycological Res. 2002. V. 106. P. 930–937. https://doi.org/10.1017/S0953756202006330
16. *Debosz K., Petersen S.O., Kure L.K., Ambus P.* Evaluating effects of sewage sludge and household compost on soil physical, chemical and microbiological properties // Appl. Soil Ecol. 2002. V. 19. P. 237–248. https://doi.org/10.1016/S0929-1393(01)00191
17. *Derenne S., Quenea K.* Analytical pyrolysis as a tool to probe soil organic matter // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2015. V. 111. P. 108–120. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.001
18. *Estournel-Pelardy C., El-Mufleh Al Husseini A., Doskočil L., Grasset L.* A two-step thermochemolysis for soil organic matter analysis. Application to lipid-free organic fraction and humic substances from an ombrotrophic peatland // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2013. V. 104. P. 103–110. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.09.001
19. *Ferreira F.P., Vidal-Torrado P., Buurman P., Macias F., Otero X.L., Boluda R.* Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of soil organic matter extracted from a Brazilian mangrove and Spanish salt marshes // Soil Sci. Soc. Am. J. 2009. V. 73. P. 841–851. https://doi.org/10.2136/sssaj2008.0028
20. *Gillespie A.W., Sanei H., Diochon A., Ellert B.H., Regier T.Z., Chevrier D., Dynes J.J., Tarnocai C., Gregorich E.G.* Perennially and annually frozen soil carbon differ in their susceptibility to decomposition: Analysis of Subarctic earth hummocks by bioassay, XANES and pyrolysis // Soil Biol. Biochem. 2014. V. 68. P. 106–116. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.09.021
21. *Grandy A.S., Sinsabaugh R.L., Neff J.C., Stursova M., Zak D.R.* Nitrogen deposition effects on soil organic matter chemistry are linked to variation in enzymes, ecosystems and size fractions // Biogeochemistry. 2008. V. 91(1). P. 37–49. https://doi.org/10.1007/s10533-008-9257-9
22. *Gregorich E.G., Gillespie A.W., Beare M.H., Curtin D., Sanei H., Yanni S.F.* Evaluating biodegradability of soil organic matter by its thermal stability and chemical composition // Soil Biol. Biochem. 2015. V. 91(9). P. 182–191. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.08.032
23. *Haynes R.J., Beare M.H.* Influence of six crop species on aggregate stability and some labile organic matter fractions // Soil Biol. Biochem. 1997. V. 29. P. 1647–1653. https://doi.org/10.1016/S0038-0717(97)00078-3
24. ISO 10694:1995 Soil quality – Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis).
25. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014, International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps // FAO. World Soil Resources Reports. 2014. V. 106. 203 p.
26. *Kholodov V.* V.V. Dokuchaev Soil Science Institute TD–PY SOM derivatives classification // Mendeley Data. 2019. V. 1. https://doi.org/10.17632/7zmymh2f5z.1
27. *Kholodov V., Farkhodov Yu., Yaroslavtseva N.* Thermolabile and thermostable OM of Chernozems: Substances identified in OM of Chernozems [Typical Chernozems of Kursk area, Russia Haplic Chernozem (Loamic, Pachic) of long-term experiments using double-shot pyrolysis GC MS // Mendeley Data. 2019. V. 1. https://doi.org/10.17632/8bnh22dsdk.1
28. *Kiersch K., Kruse J., Eckhardt K.U., Fendt A., Streibel T., Zimmermann R., Broll G., Leinweber P.* Impact of grassland burning on soil organic matter as revealed by a synchrotron and pyrolysis mass spectrometry-based multimethodological approach // Org. Geochem. 2012. V. 44. P. 8–20. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.12.002
29. *Kisand V., Gebhardt S., Rullkötter J., Simon M.* Significant bacterial transformation of riverine humic matter detected by pyrolysis GC–MS in serial chemostat experiments // Marine Chem. 2013. V. 149. P. 23–31. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2012.12.003
30. *Kuzyakov Y., Mitusov A., Schneckenberger K.* Effect of C3–C4 vegetation change on $\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$ values of soil organic matter fractions separated by thermal stability // Plant and Soil. 2006. V. 283(1–2). P. 229–238. https://doi.org/10.1007/s11104-006-0015-2
31. *Lara-Gonzalo A., Kruge M.A., Lores I., Gutierrez B., Gallego J.R.* Pyrolysis GC–MS for the rapid environmental forensic screening of contaminated brownfield soil // Org. Geochem. 2015. V. 87. P. 9–20. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.06.012
32. *Leinweber P., Schulten H.R.* Advances in analytical pyrolysis of soil organic matter // J. Analytical Appl. Pyrolysis. 1999. V. 49. P. 359–383. https://doi.org/10.1016/S0165-2370(98)00082-5
33. *Lopez-Capel E., Sohi S.P., Gaunt J.L., Manning D.A.C.* Use of Thermogravimetry-differential scanning calorimetry to characterize model able soil organic matter fractions // Soil Sci. Soc. Am. J. 2010. V. 69(3). P. 136–140. https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0930
34. *Lorenz K., Lal R., Preston C.M., Nierop K.G.J.* Strengthening the soil organic carbon pool by increasing contributions from recalcitrant aliphatic bio(macro)molecules // Geoderma. 2007. V. 142(1–2). P. 1–10. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.07.013
35. *Martens D.A.* Plant residue biochemistry regulates soil carbon cycling and carbon sequestration // Soil Biol. Biochem. 2000. V. 32. P. 361–369. https://doi.org/10.1016/S0038-0717(99)00162-5
36. *Mazzetto J.M.L., Melo V.F., Bonfleur E.J., Vidal-Torrado P., Dieckow J.* Potential of soil organic matter molecular chemistry determined by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry for forensic investigations // Sci. Justice. 2019. https://doi.org/10.1016/j.scijus.2019.07.003

37. *Mehrabanian M.* Molecular geochemistry of soil organic matter by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) technique: A review // J. Soil Sci. Environ. Managem. 2013. V. 4(2). P. 11–16. https://doi.org/10.5897/JSSEM12.33
38. *Monreal C.M., Alves M.C., Schnitzer M., Filho S.N.S., Batista Bonini C.S.* Mass spectrometry of organic matter influenced by long-term pedogenesis and a short-term reclamation practice in an Oxisol of Brazil // Can. J. Soil Sci. 2016. V. 96. P. 64–85. https://doi.org/10.1139/cjss-2015-0026
39. *Pare T., Dinel H., Moulin A.P., Townley-Smith L.* Organic matter quality and structural stability of a Black Chernozemic soil under different manure and tillage practices // Geoderma. 1999. V. 91. P. 311–326. https://doi.org/10.1016/S0016-7061(99)00011-7
40. *Plante A.F., Fernández J.M., Haddix M.L., Steinweg J.M., Conant R.T.* Biological, chemical and thermal indices of soil organic matter stability in four grassland soils // Soil Biol. Biochem. 2011. V. 43(5). P. 1051–1058. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.01.024
41. *Plante A.F., Fernández J.M., Leifeld J.* Application of thermal analysis techniques in soil science // Geoderma. 2009. V. 153(1–2). P. 1–10. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.08.016
42. *Quénéa K., Derenne S., González-Vila F.J., González-Pérez J.A., Mariotti A., Largeau C.* Double–shot pyrolysis of the non-hydrolysable organic fraction isolated from a sandy forest soil (Landes de Gascogne, South-West France): Comparison with classical Curie point pyrolysis // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2006. V. 76(1–2). P. 271–279. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.12.007
43. *Sáiz-Jiménez C., De Leeuw J.W.* Chemical characterization of soil organic matter fractions by analytical pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 1986. V. 9(2). P. 99–119. https://doi.org/10.1016/0165-2370(86)85002-1
44. *Schellekens J., Buurman P., Pontevedra-Pombal X.* Selecting parameters for the environmental interpretation of peat molecular chemistry – a pyrolysis-GC/MS study // Org. Geochem. 2009. V. 40. P. 678–691. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.03.006
45. *Six J., Feller C., Denef K., Ogle S.M., de Moraes S.J.C., Albrechtet A.* Soil organic matter, biota and aggregation in temperate and tropical soils-Effects of no-tillage // Agronomie. 2002. V. 22(7–8). P. 755–775. https://doi.org/1051/agro:2002043
46. *Stewart C.E., Paustian K., Conant R.T., Plante A.F., Six J.* Soil carbon saturation: concept, evidence and evaluation // Biogeochemistry. 2007. V. 86(1). P. 19–31. https://doi.org/10.1007/s10533-007-9140-0
47. *Volikov A.B., Kholodov V.A., Kulikova N.A., Philippova O.I., Ponomarenko S.A., Lasareva E.V., Parfyonova A.V., Perminova I.V.* Silanized humic substances act as hydrophobic modifiers of soil separates inducing formation of water-stable aggregates in soils // Catena. 2016. V. 137. P. 229–236. https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.09.022
48. *Wang T., Camps-Arbestain M., Hedley C.* Factors influencing the molecular composition of soil organic matter in New Zealand grasslands // Agriculture, Ecosystems and Environment. 2016. V. 232. P. 290–301. https://doi.org/10.1016/j.agee.2016.08.016

Thermolabile and Thermostable Organic Matter of Chernozems under Different Land Use

V. A. Kholodov[1, *], Yu. R. Farkhodov[1, 2], N. V. Yaroslavtseva[1], A. Yu. Aydiev[3], V. I. Lazarev[3], B. S. Ilyin[3], A. L. Ivanov[1], and N. A. Kulikova[2, 4]

[1]Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia
[2]Lomonosov Moscov State University, Moscow, 119991 Russia
[3]Kursk Research Institute of Agroindustrial Production, Kursk oblast, pos. Cheremushki, 305526 Russia
[4]Federal Research Center "Fundamentals of Biotechnology," Bakh Institute of Biochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia
**e-mail: vkholod@mail.ru*

The purpose of the work was a comparative study of the molecular composition of thermolabile (volatilizes at 300°C) and thermostable (volatilizes at 500°C) fractions of organic matter from humus horizons of typical chernozems by two–stage pyrolysis followed by gas chromatographic separation and mass detection of products. The objects of the study were typical chernozems of different land use, characterized by the predominant direction of transformation of organic matter. It was found that the maximum contribution to the pyrolysis products of the thermolabile substance of chernozems was made by compounds of the polysaccharide group, furfural and methylfurfural. The largest share of pyrolysis products of thermostable substance belonged to nitrogen–containing compounds. It is demonstrated for the first time that the application of the principal component analysis to the data on the molecular composition of thermolabile organic matter makes it possible to divide the studied chernozems into groups reflecting the quasi–equilibrium state of soil organic matter, its degradation or accumulation.

Keywords: double shot pyrolysis, gas chromatography, mass detection, molecular structure, principal component analysis, Haplic Chernozem (Loamic, Pachic)

ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2020, № 8, с. 983–995

ФИЗИКА ПОЧВ

УДК 631.471

СВЯЗЬ ЦВЕТА ПОДПОВЕРХНОСТНЫХ ГОРИЗОНТОВ ПОЧВ С ДАННЫМИ ГЕОРАДАРНОГО ПРОФИЛИРОВАНИЯ

© 2020 г. А. Я. Воронин[a], И. Ю. Савин[a, b, *]

[a] Почвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжевский пер., 7, стр. 2, Москва, 119017 Россия

[b] Аграрно-технологический институт РУДН, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

*e-mail: savin_iyu@esoil.ru

Поступила в редакцию 29.10.2019 г.
После доработки 25.02.2020 г.
Принята к публикации 27.02.2020 г.

Проведен анализ связи цветовых показателей сухих образцов почв с параметрами, полученными при георадарном профилировании. Такими параметрами явились данные спектрального преобразования Фурье амплитуды отраженного импульса в подповерхностной среде почв Каменной степи. Георадиолокационное профилирование проводили геофизическим прибором “Лоза-В”. Установлены точки дифракции амплитуды отраженного импульса, соответствующие локальным почвенным горизонтам и поверхности грунтовых вод. Изменчивость мощности горизонтов и слоев рассчитывали через модули амплитудных максимумов с учетом проводимости горизонта (диэлектрическая проницаемость и скорость прохождения сигнала в данной среде). Процедура верификации дифференциации точек зондирования базировалась на сравнении их с реальными почвенными профилями и цветовыми шаблонами. Статистическая обработка включала расчет средних значений, стандартных отклонений и частот распределения амплитуды сигналов, использование метода главных компонент и кластерного анализа. Построены две полиноминальные модели связи изменений показателей спектрального преобразования Фурье электромагнитных импульсов в подповерхностной среде черноземов с атрибутивными показателями формирования спектральных чистых цветов доминирующей длины волны (λ_i). Такими показателями являются условный коэффициент чистого цвета ($K_{\lambda i}$), который соответствует функциям сложения в трехцветной колориметрической системе Международной комиссии по освещению XYZ 1931 г., и его насыщенность, которая полностью определяется свойствами коэффициента отражения (ρ_r) в диапазоне длин волн 580–720 нм красной зоны видимого спектра R. Полученные на основе этих моделей расчетные параметры цветности почв явились прерогативой для построения модели RGB слоев почв и ее визуализации в графических редакторах.

Ключевые слова: радарограмма, спектральная плотность, спектральная отражательная способность, цветовая модель RGB

DOI: 10.31857/S0032180X2008016X

ВВЕДЕНИЕ

Цвет (окраска) является одним из основных свойств почв, который изначально и послужил основанием для их выделения в качестве специфичного природного объекта. Именно поэтому наименования многих почв как в России, так и в других странах, связаны с цветом [8, 24]. Известно, что цвет любого объекта определяется спецификой отражения от него электромагнитных волн в видимом диапазоне спектра. В свою очередь специфика отражения предопределяется свойствами самого объекта и зависит от его вещественного состава. В многочисленных исследованиях показана связь цвета почв (их спектральной отражательной способности) с такими свойствами, как влажность, содержание и тип гумуса, гранулометрический состав, засоленность, плотность, солонцеватость, карбонатность, щебнистость, содержание железа, оглеенность и др. [1, 7, 12, 22–24, 28, 29]. Цвет почв – является одним из интегральных показателей свойств и широко используется в диагностике почв, их классификации, определения тренда изменений и эволюции [6, 17]. Кроме того, на анализе цвета базируются морфологические, дистанционные, бесконтактные методы изучения почв [16, 30]. Самым простым методом оценки цвета и окраски почв является визуальное описание, которое может базироваться на специально разработанных шкалах цветов [5, 12, 13, 27]. Для более детальной количественной характеристики цвета почв используют спектрорадиометры и спектрофотометры, которые позволяют получить информацию о цвете почв в виде кривых спектральной отражательной способности [17]. В любом случае характеристика цвета горизонтов почвенного профиля (за исключением поверхности почв) до сих пор невозможна без вскрытия

почвенного разреза или бурения с извлечением образцов почвы на поверхность. Это предопределяет высокую трудоемкость изучения цвета профиля почв.

Теоретически для определения такого комплексного свойства почв, как цвет, можно использовать методы георадарного профилирования, которые в настоящий момент бурно развиваются, и которые позволяют получать информацию о профиле почв без вскрытия разреза. Принцип действия георадаров основан на зондировании электромагнитными импульсами земной поверхности на различную глубину и восстановлении картины раздела сред с различной диэлектрической проницаемостью по отраженному сигналу [10, 18]. В настоящее время накопилось много разработок по процедуре распознавания дифрагированных отражений электромагнитных волн на радарограммах, соответствующих границам почвенных горизонтов, выделения артефактов и др. [2, 3, 21, 26, 31]. Созданы серии полиноминальных моделей связи зондирующих импульсов с некоторыми диагностическими субстантивными показателями почв (содержанием илистой фракции, плотностью сложения, влажностью, гумусностью) [2, 3].

Целью наших исследований являлся анализ связи цветовых показателей слоев почв с параметрами, полученными при георадарном профилировании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований являлись пахотные почвы природно-территориального комплекса НИИСХ ЦЧП им. В.В. Докучаева (заказник Каменная степь) Таловского района, Воронежской области. Каменная степь расположена на северных склонах Калачской возвышенности, на водоразделе балок Таловой и Озерки, впадающей в р. Чигла, приток Битюга и Дона.

Поверхность территории поднимается до 197 м абсолютной отметки. Над уровнем ближайшей р. Чигла поверхность возвышается до 90 м. Бассейну балки Таловой принадлежит около 10% всей площади с уклоном поверхности в восточном направлении. Эрозионная сеть представлена неглубокими плоскими ложбинами бассейна балок Таловая и Озерки. На водораздельных участках местами отмечаются замкнутые блюдцеобразные понижения, представляющие собой или реликты древнего рельефа, или просадки в лёссовидных породах. Для проведения георадарных исследований были выбраны водораздельные участки долины балки Таловой с максимальным наличием указанных особенностей.

Покровные суглинки слоем неравномерной мощности залегают на водораздельных участках описываемой территории. Верхнюю часть их составляют бурые или темно-бурые суглинки, плотные, иногда иловатые или оглеенные, почти всегда известковистые и перерытые кротовинами, достигающими большой глубины. Часто эти суглинки бывают разбиты морозобойными трещинами или трещинами усыхания [4]. Перекрыты они лёссовидными суглинками на поверхности которых сформировался современный почвенный покров. Мощность их колеблется от 1 до 3 м, увеличиваясь до 5 м на участках с более высокими отметками [4]. Литологическая смена пород привела к формированию карбонатных новообразований в форме белоглазки [19]. В пониженных участках мощность суглинков уменьшается, иногда они выклиниваются. Цвет лёссовидных суглинков желтовато-бурый, более осветленный за счет дополнительной аккумуляции на поверхности частиц выделений карбонатов кальция. На участках в структуре почвенного покрова преобладают пятнистости, компонентами которых являются черноземы обыкновенные, черноземы типичные и выщелоченные, черноземы перерытые тяжелосуглинистого и глинистого гранулометрического состава (Haplic Chernozem (Aric, Clayic)) [19].

Георадиолокационное профилирование проводили в репрезентативных точках по двум трансектам протяженностью 200 и 1000 м, выбранных с учетом рельефа и почвенной карты. Всего для анализа было отобрано 7 точек. Характеристику почв в точках проводили по данным отобранных образцов глубокого бурения почвенным буром (до 350 см) на выбранных точках двух заложенных георадиолокационных профилей. Визуальное строение почвенных профилей представлено на рис. 1.

Географические координаты георадиолокационного профилирования определяли в поле прибором Garmin GPSmap 76CS (приборная точность определения координат 15 м). Координаты точек:

В1 05: 51°03′26.4″ N, 40°44′55.4″ E;

В1 126: 51°03′22.5″ N, 40°44′53.9″ E;

В1 200: 51°03′20.3″ N, 40°44′53.1″ E.

ОП1 100: 51°03′34.6″ N, 40°44′51.6″ E;

ОП1 300: 51°03′28.4″ N, 40°44′49.8″ E;

ОП1 450: 51°03′26.6″ N, 40°44′47.4″ E;

ОП1 950: 51°03′08.8″ N, 40°44′42.4″ E.

Профилирование на данной территории проводили георадаром “Лоза-В” с частотой 100 МГц. На каждой точке строили георадарный профиль протяженностью 5 м. Шаг георадарного зондирования – 0.5 м. Всего на каждой точке производили 10 измерений (кадров). Моделирование поверхности полученных амплитудных показателей отраженного сигнала осуществляли методом обратных расстояний второго порядка в программе Voxler 3 (https://www.goldensoftware.com/products/voxler).

Определение свойств почв до границы появления грунтовой воды в точках георадарного профилирования проводили для образцов, получен-

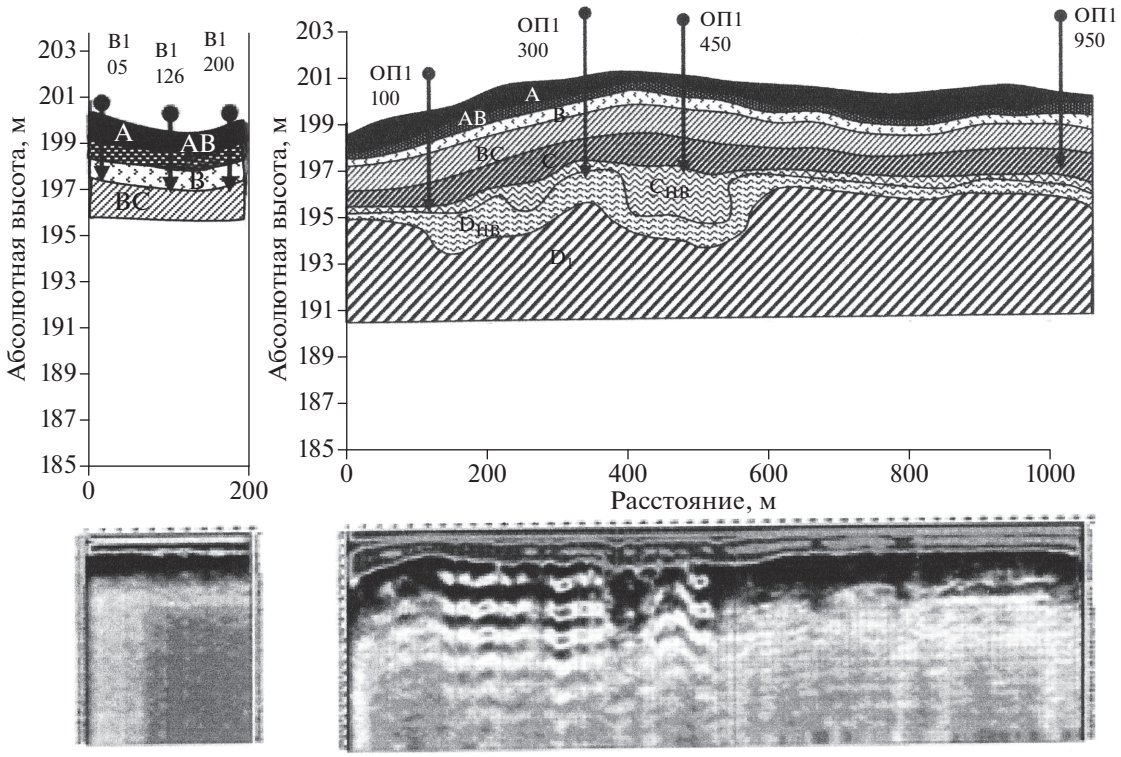


Рис. 1. Расположение точек обследования георадарного профилирования по элементам рельефа территории обследования.

ных бурением. Для каждой точки отбирали образцы почв по всему профилю с шагом в 10 см.

Схема обработки данных георадарного профилирования и данных спектральной отражательной способности почв для целей установления прогностической модели цветности подповерхностной среды почв представлена на рис. 2.

Анализ, обработку георадарного разреза и подготовку отчетного представления осуществляли в специализированной программе “КРОТ” [14, 15]. Режим цифровой фильтрации в этой программе реализован в двух опциях: вертикальной и горизонтальной одномерной фильтрации. Чтобы убрать случайные колебания, периодограммы предварительно сглаживали методом взвешенного скользящего среднего с использованием расстояния Хемминга, равного 10 [14].

Полученные первичные данные георадарного профилирования подвергли преобразованию Фурье в программе Statistica, в результате получен показатель спектральной плотности сигнала.

Статистическую обработку данных (расчет средних значений, стандартных отклонений, показателей вариабельности распределения амплитуды отраженных сигналов единичных временных рядов и радарограмм) проводили с использованием Excel 2007 и Statistica.

Рассчитывали корреляционные матрицы (метод главных компонент) связи распределения амплитуды отраженных импульсов в подповерхностной среде длительностью 512 нс соседних георадарных временных рядов (кадров), а также проводили кластерный анализ, задачей которого являлось выделение групп временных рядов, имеющих общие свойства. Критерием для определения схожести и различий кластеров являлся расчет Евклидовых расстояний между рассматриваемыми объектами на диаграмме рассеивания.

Данные по спектральной отражательной способности почвенных образцов получали с помощью полевого спектрорадиометра FieldSpec Hand-Held 2, работающего в спектральном диапазоне 325–1025 нм [17]. Перед исследованием почвенных образцов высушивали при 103°С, растирали и просеивали на ситах 0.01 мм. Регистрацию спектральных кривых выполняли в пяти повторностях. Далее кривые использовали для характеристики цвета образцов, которая определялась его координатами цветности, доминирующей длиной волны, чистотой цвета и яркостью. Колориметрические характеристики соответствовали функциям сложения в трехцветной колориметрической системе Международной комиссии по освещению XYZ 1931 г. [9, 11]. В соответствие с этой системой доминирующая длина волны красного основного цвета находится в пределах 610–700 нм, зеленого – 520–540 нм, синего – 450–475 нм. Чистота цветов основных цветных излучений принята не менее

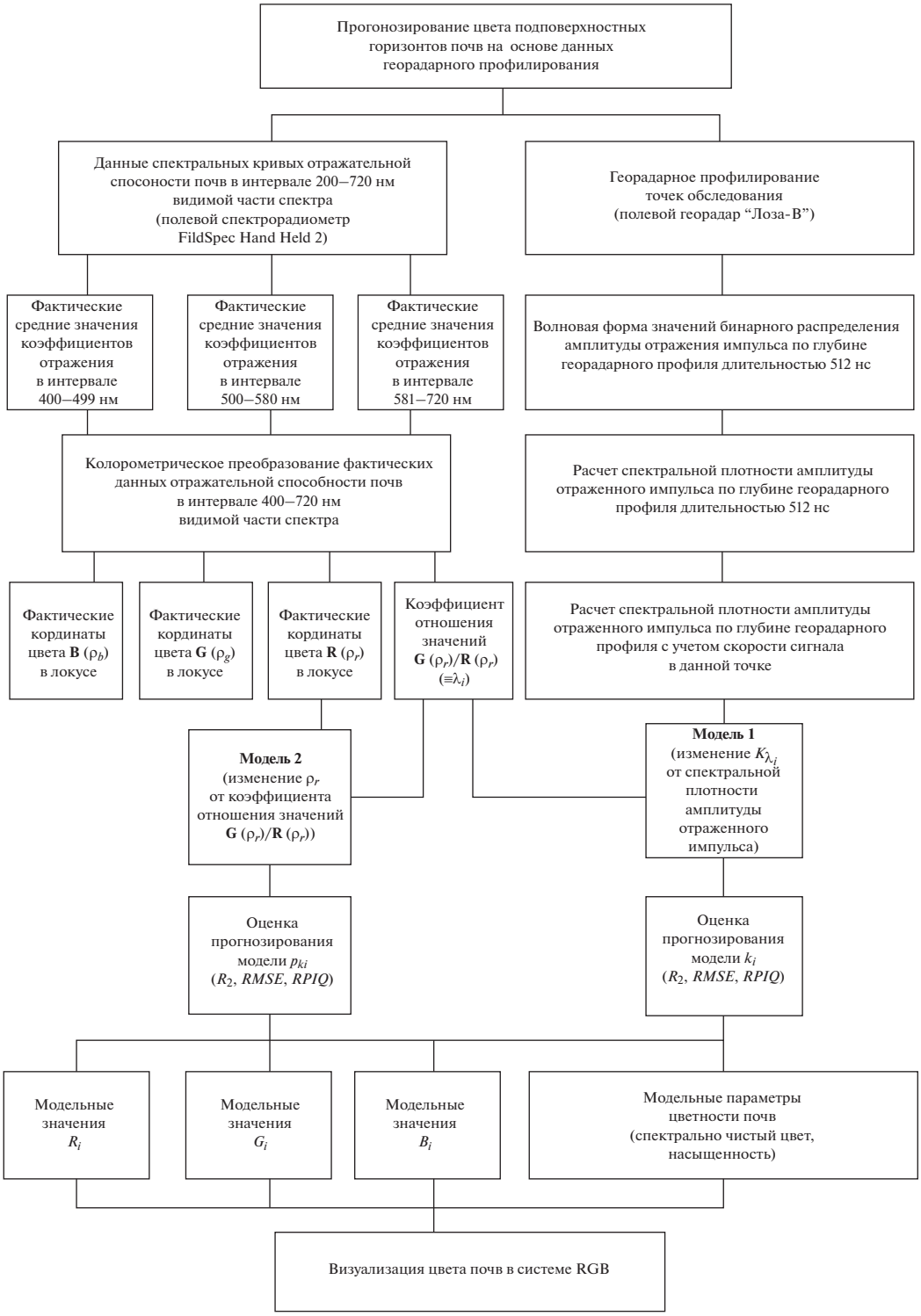


Рис. 2. Схема обработки данных георадарного профилирования и данных спектральной отражательной способности почв для целей установления параметров цветности поверхностных горизонтов почв.

0.85 [18]. Таким образом, в нашем эксперименте использовали данные о цвете сухих образцов почв.

При расчете доминирующих длин волн использовали коэффициент условного чистого цвета определенной длины волны ($K_{\lambda i}$), рассчитанный как отношение среднего значения коэффициентов отражения в области зеленого цвета (500–580 нм) к аналогичным коэффициентам в интервале красного цвета, а также отношение среднего значения коэффициентов отражения в

Таблица 1. Скорость распространения импульса (V, см/с, $\times 10^{-9}$) и диэлектрическая проницаемость (ε) черноземов (Haplic Chernozem (Aric, Clayic)) Каменной степи

Показатель	Номер точки						
	В1 05	В1 126	В1 200	ОП1 100	ОП1 300	ОП1 450	ОП1 950
ε	3.5	6.6	6.6	5.3	3.7	6.6	4.2
V	8.0	5.8	5.8	6.5	7.8	5.8	7.3

области синего цвета (400–500 нм) к аналогичным в области зеленого цвета. Также использовали представление информации о цвете в виде трехмерной системы координат RGB. Каждая координата отражает вклад соответствующей составляющей в конкретный цвет в диапазоне от нуля до максимального значения 255.

Алгоритм первичной обработки отраженных амплитуд импульсов включал: установку параметров георадарных профилей, цифровую фильтрацию данных, которая реализована в двух опциях вертикальной и горизонтальной одномерной фильтрации (фильтрация выполнялась по стандартной процедуре прямоугольным фильтром (скользящее среднее)), вычисление средней скорости распространения волны в грунте (табл. 1), автоматическую прорисовку границ слоев с разной диэлектрической проницаемостью.

Маску фильтра строили на основе одной или нескольких эмпирически установленных нами связей на исследуемых почвах между точкой матрицы диэлектрической проницаемости среды (ε) и одним или несколькими динамическими атрибутами: влажностью почв (% от веса), коэффициентом отражения света в красном диапазоне видимой части спектра и отношением коэффициентов в зеленом и красном интервалах видимого спектра. Интерпретацию результатов георадарного зондирования завершали преобразованием временного разреза радарограммы в глубинный.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные бурения и значения спектральной плотности отраженного импульса позволили выявить специфику залегания почвообразующих пород на территории исследований. Рассчитаны значения спектральной плотности отраженного сигнала, приведенные к стандартным описаниям черноземов [9]. Фактическое распределение этих данных по профилям почв более сложное (табл. 2).

Средние значения их в слое 0–50 см изменяются в пределах 1 тыс. с^2, $\times 10^{-9}$ плотности. Коэффициент вариации относительно высок – 25–70%. В карбонатно-иллювиальных горизонтах показатели спектральной плотности возрастают до 17 тыс. ед. Незначительно увеличивается и вариабельность (90%) внутри этого слоя, но изменчивость по отдельным разрезам достигает максимума – от 10 до 100%. Почвообразующие породы характеризуются стабильными, мало варьирующими значениями спектральной плотности – 10–12 тыс. с^2, $\times 10^{-9}$ при коэффициенте вариации до 19%.

На рис. 3 приведены примеры кривых спектральной отражательной способности высушенных образцов почв в видимом диапазоне спектра электромагнитных волн.

Отмечается повышенная отражательная способность почв в длинноволновой области спектра во всех горизонтах почвенного профиля. Угол наклона отдельных отрезков кривых графиках варьирует в интервале 580–720 нм от 3° до 1°; 500–580 нм – от 12° до 1°; 400–500 нм – от 8° до 1°. Графики показывают, что при увеличении мощности лёссовидных суглинков (т. ОП1 100) в нижней части профиля на глубине 350 см появляется дополнительный слой с высокими значениями коэффициентов отражения в красной зоне спектра, обусловленных наличием бикарбонатов кальция.

Для почв пологих склонов и понижений выявлен только один аналогичный горизонт, соответствующий переходному горизонту от гумусового к аккумулятивно-карбонатному. Мощность лёссовидных суглинков, являющихся почвообразующими породами этих почв, значительно уменьшена. Покровные суглинки подходят ближе к поверхности, в которых коэффициенты отражения невысокие. Сравнение трендов цветовых оттенков почв водоразделов и склонов показывает их противоположную направленность. Измеренные данные отражательной способности почв представлены также в колориметрических координатах цвета.

Анализ методом главных компонент цветовых и геофизических параметров почв позволил установить их существенную связь между собой (табл. 4).

В точках ОП1 100 и ОП1 300 наблюдается существенный вклад в формирование спектральных чистых цветов (доминирующей длины волны (λ_i)) изменения условных коэффициентов чистого цвета ($K_{\lambda i}$), за исключением параметров насыщенности цвета, где вклад коэффициентов отражения (ρ_i) в диапазоне 580–720 нм в вариабельность чистых спектральных цветов снижается до 70%. Но главное отличие этих точек от других – наличие отрицательной связи между (ρ_i) и (λ_i) – (–0.70...–0.83). Главным организующим параметром является глубина профилирования.

Вклад коэффициентов отражения света в интервале 580–720 нм, значений длины волны чисто-

Таблица 2. Средние значения спектральной плотности отраженного импульса c^2, $\times 10^{-9}$ ($n = 5$)

Глубина, см	Номер точки						
	В1 05	В1 126	В1 200	ОП1 100	ОП1 300	ОП1 300	ОП1 300
10	450	347	950	927	400	234	900
20	826	442	399	2198	428	549	762
30	768	767	571	2659	490	539	880
40	980	813	832	2456	541	900	1388
50	1030	1306	538	3478	567	1391	1456
60	1719	2010	2347	7067	583	2380	510
70	420	5466	3819	13210	594	5300	688
80	517	4173	4384	15571	603	4245	6700
90	1219	6427	5102	12686	609	6499	6744
100	1797	12237	10224	7256	614	6027	6106
110	2519	16353	14269	3321	618	6485	5311
120	3551	12823	15833	3004	621	8056	5669
130	5994	6787	13208	4254	624	7831	6573
140	11061	3980	8405	5374	627	5474	7847
150	14835	3529	6893	5500	629	6781	9895
160	19879	4803	6096	6929	7845	19524	13255
170	–	–	–	5905	5518	37933	20539
180	–	–	–	6929	3209	58141	22832
190	–	–	–	9421	1889	70147	23311
200	–	–	–	10000	2284	67401	22318
210	–	–	–	12759	5532	55000	20300
220	–	–	–	14000	12876	52129	17570
230	–	–	–	16197	24372	33022	15000
240	–	–	–	17000	36521	22000	14300
250	–	–	–	19323	44512	18821	10718
260	–	–	–	20000	44200	14000	9000
270	–	–	–	21000	44066	11044	8217
280	–	–	–	22468	40000	8759	8000
290	–	–	–	23000	35668	–	7360
300	–	–	–	25000	24036	–	8558

го цвета λ_i и спектральной плотности импульса по глубине подповерхностной среды трасс георадарного профилирования в общую дисперсию фактора исследовали методом главных компонент. Наибольшие значения вклада наблюдаются в гумусовых горизонтах и почвообразующих породах для почв с отрицательными значениями корреляционной матрицы. Для других почв сохраняется значительный вклад рассматриваемых признаков в общую дисперсию первого главного компонента доли гумусовых горизонтов и очень сильно проявляется зависимость от изменения мощности иллювиально-аккумулятивных горизонтов.

Установление мер сходства (близости межкластерного расстояния) отдельных кадров георадарного профилирования проводили по коэффициентам отражения (λ_i) спектра видимого света в диапазоне 500–720 нм, распределенным по глубине почвенных профилей исследуемой территории, указанным в табл. 3.

Если элементы неразличимы по изучаемому свойству (малые величины межкластерного расстояния характеризуют высокую степень сходства кадров), то объект считают однородным. Если меры сходства высокие, а характер мер связей элементов различен, то объект по изучаемому свойству неоднороден. По этому критерию выделены две группы точек обследования:

– первая – точки ОП1 100 и ОП1 300;

– вторая – точки В1 200, В1 05, В1 126, ОП1 450, ОП1 950.

Данное объединение в дальнейшем стало основой для группировки данных цветовых параметров точек обследования почв при расчете прогностических моделей.

Любому цветовому пучку можно подобрать тождественный ему по цвету монохроматический пучок. Если насыщенности их одинаковы, то будут тождественны и их цветовые тона. Разностный порог $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda$ называют порогом цветоразличения по цветовому тону. Экспериментально установлено, что участки спектра, где порог $\Delta\lambda$ имеет наименьшее значение, расположены вблизи 500 нм (голубые тона) и около 550–600 нм (от зеленых до оранжевых). Это области спектра, в которых глаз обладает наибольшей чувствительностью к измерению цветового тона ($\Delta\lambda = 1$–2 нм).

Рассчитаны регрессионные модели связи изменений показателей спектральной плотности

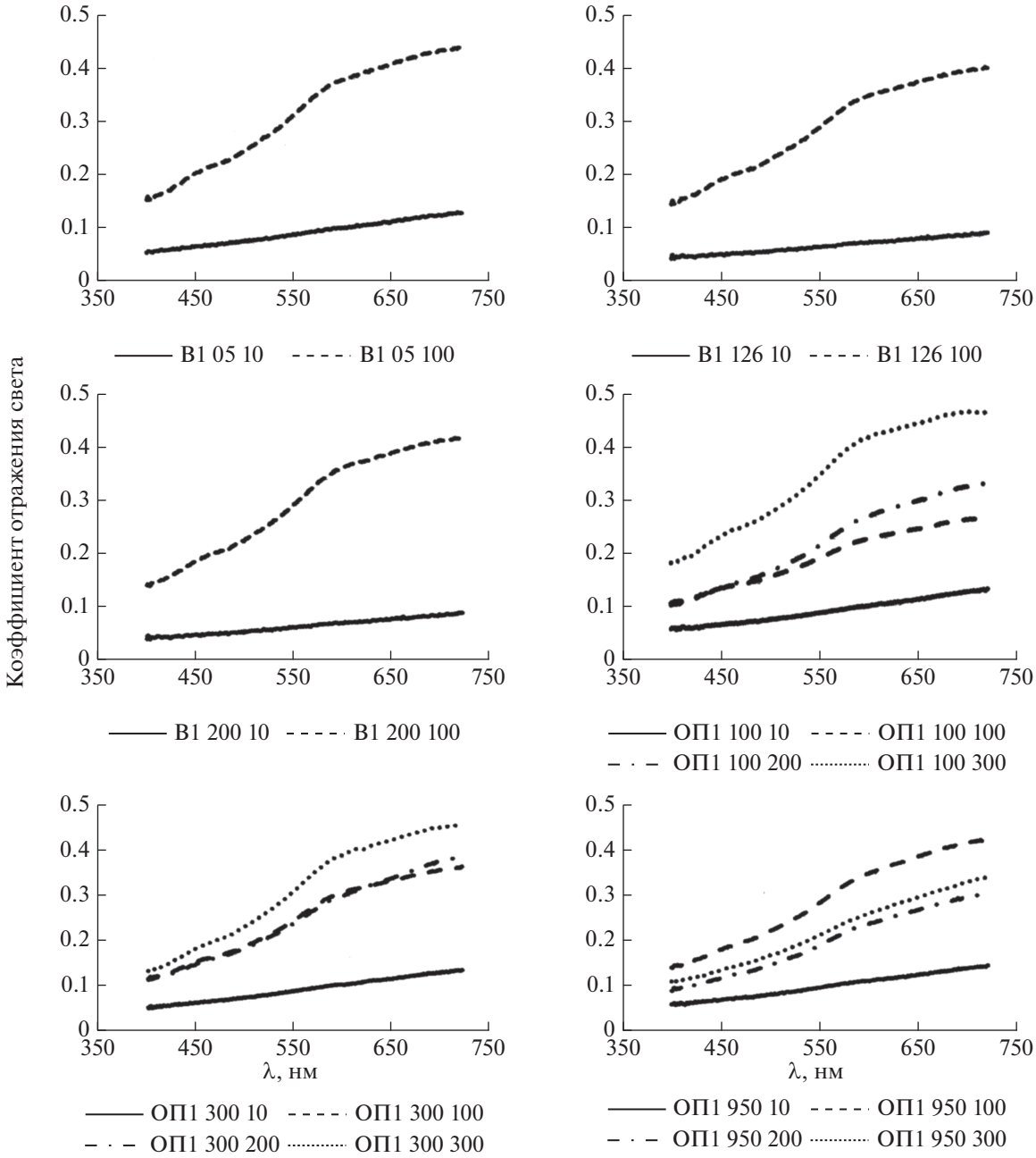


Рис. 3. Фактические данные спектральной отражательной способности образцов черноземов (Haplic Chernozem (Aric, Clayic)) Каменной степи (примеры).

амплитуды сигнала при преобразовании Фурье электромагнитных импульсов с показателями их цветовых свойств: условными коэффициентами чистого цвета ($K_{\lambda i}$) в интервале 500–720 нм (модель 1) (рис. 4).

Четко выделяются нисходящие и восходящие типы трендов, которые отражают изменение полярности амплитуды отраженных импульсов в подповерхностной среде отдельных георадиолокационных трасс. Скорее всего, это связано с электродинамическими законами прохождения зондирующих импульсов в неоднородной среде и усложнением системы за счет появления или удаления нового рассеивающего слоя (например, такое явление характерно для точки ОП 100 георадарного профиля ОП1, рис. 4).

Учитывая относительную слабую связь коэффициентов спектральной отражательной способности почв со спектральной плотностью импульса (r = 0.26–0.89), создана модель 2 связи коэффициентов спектральной отражательной способности почв с коэффициентами чистого

Таблица 3. Средние значения цветовых параметров отражения видимого спектра света (факт/расчет)

Параметр	Глубина, см	Номер точки						
		В1 05	В1 126	В1 200	ОП1 100	ОП1 300	ОП1 450	ОП1 950
ρ_r	0–10	0.11/0.23	0.08/0.07	0.07/0.06	0.11/0.12	0.11/0.17	0.09/0.09	0.12/0.15
	40–50	0.12/0.31	0.24/0.21	0.16/0.09	0.12/0.15	0.12/0.21	0.17/0.25	0.22/0.19
	90–100	0.40/0.39	0.29/0.31	0.38/0.36	0.24/0.40	0.34/0.29	0.27/0.20	0.30/0.31
	140–150	0.43/0.43	0.35/0.32	0.34/0.35	0.29/0.22	0.38/0.32	0.34/0.35	0.25/0.29
	190–200	–	–	–	0.23/0.25	0,33/0,32	0.38/0.38	0.26/0.28
	240–250	–	–	–	0.28/0.31	0.59/0.58	0.34/0.35	0.26/0.26
	290–300	–	–	–	0.44/0.49	0.41/0.44	–	0.29/0.30
ρ_g	0–10	0.07/0.17	0.06/0.05	0.06/0.05	0.07/0.08	0.07/0.12	0.06/0.07	0.09/0.10
	40–50	0.13/0.23	0.16/0.15	0.12/0.07	0.08/0.11	0.08/0.14	0.12/0.18	0.16/0.14
	90–100	0.30/0.30	0.21/0.23	0.18/0.26	0.18/0.21	0.23/0.21	0.20/0.14	0.21/0.21
	140–150	0.31/0.31	0.23/0.24	0.25/0.25	0.20/0.16	0.25/0.21	0.24/0.25	0.17/0.20
	190–200	–	–	–	0.16/0.18	0.23/0.22	0.24/0.25	0.18/0.19
	240–250	–	–	–	0.20/0.22	0.43/0.42	0.23/0.24	0.17/0.18
	290–300	–	–	–	0.33/0.36	0.29/0.31	–	0.20/0.21
ρ_b	0–10	0.06/0.10	0.04/0.05	0.05/0.03	0.06/0.08	0.06/0.09	0.05/0.05	0.06/0.06
	40–50	0.06/0.15	0.11/0.11	0.07/0.06	0.06/0.13	0.06/0.10	0.09/0.11	0.12/0.09
	90–100	0.19/0.17	0.14/0.15	0.18/0.18	0.13/0.19	0.15/0.15	0.14/0.11	0.18/0.14
	140–150	0.20/0.19	0.15/0.15	0.17/0.18	0.13/0.12	0.13/0.15	0.16/0.16	0.11/0.13
	190–200	–	–	–	0.11/0.14	0.15/0.14	0.17/0.18	0.11/0.13
	240–250	–	–	–	0.14/0.16	0.26/0.21	0.15/0.16	0.11/0.13
	290–300	–	–	–	0.22/0.21	0.18/0.17	–	0.13/0.13
λ_i, нм	0–10	589/589	588/588	588/588	595/595	595/595	589/589	590/590
	40–50	589/589	588/589	588/588	594/593	595/595	590/590	590/590
	90–100	590/590	591/591	591/590	590/591	594/594	591/591	592/592
	140–150	592/592	590/590	590/590	593/593	593/594	592/592	593/593
	190–200	–	–	–	592/592	593/593	594/594	594/594
	240–250	–	–	–	591/591	591/591	592/592	594/593
	290–300	–	–	–	590/590	591/591	–	593/593

Таблица 4. Результаты анализа главных компонент

Номер точки	n	Дисперсия факторов, %		Значение фактора (F)								
				признак						коэффициент корреляции		
				ρ_r (1)		λ_i, нм (2)		спектральная плотность импульса c^2, $\times 10^{-9}$ (3)				
		F_1	F_2	M	D	M	D	M	D	1–2	1–3	2–3
В1 05	16	85.7	12.3	0.27	0.14	589	1.14	4222	5880	0.82	0.63	0.89
В1 126	16	75.4	19.2	0.26	0.11	589	1.09	5141	4844	0.68	0.42	0.76
В1 200	16	89.1	10.1	0.27	0.12	589	1.21	5861	5027	0.86	0.70	0.94
ОП1 100	35	85.9	10.9	0.31	0.13	591	1.60	10794	8538	–0.70	0.89	–0.76
ОП1 300	30	85.5	10.8	0.34	0.14	593	1.52	11369	16283	–0.83	0.67	–0.84
ОП1 450	28	85.3	12.5	0.30	0.10	591	1.43	18950	21986	0.86	0.62	0.84
ОП1 950	30	71.3	24.9	0.27	0.06	593	1.52	9423	7189	0.61	0.26	0.81

Примечание. M – среднее значение, D – дисперсия среднего.

цвета ($K_{\lambda i}$), для которой коэффициент корреляции более 0.8 (рис. 5).

Рассчитать цветовые параметры без построенных моделей невозможно, так как при георадарном профилировании никакие цветовые параметры реально не определяются. А необходимо иметь, как минимум, три показателя: средние значения коэффициентов отражения в красных, зеленых и синих диапазонах видимого спектра.

Полученные по этим моделям расчетные параметры цветности почв явились основой для построения модели RGB слоев почв и ее визуализации в графических редакторах (рис. 6).

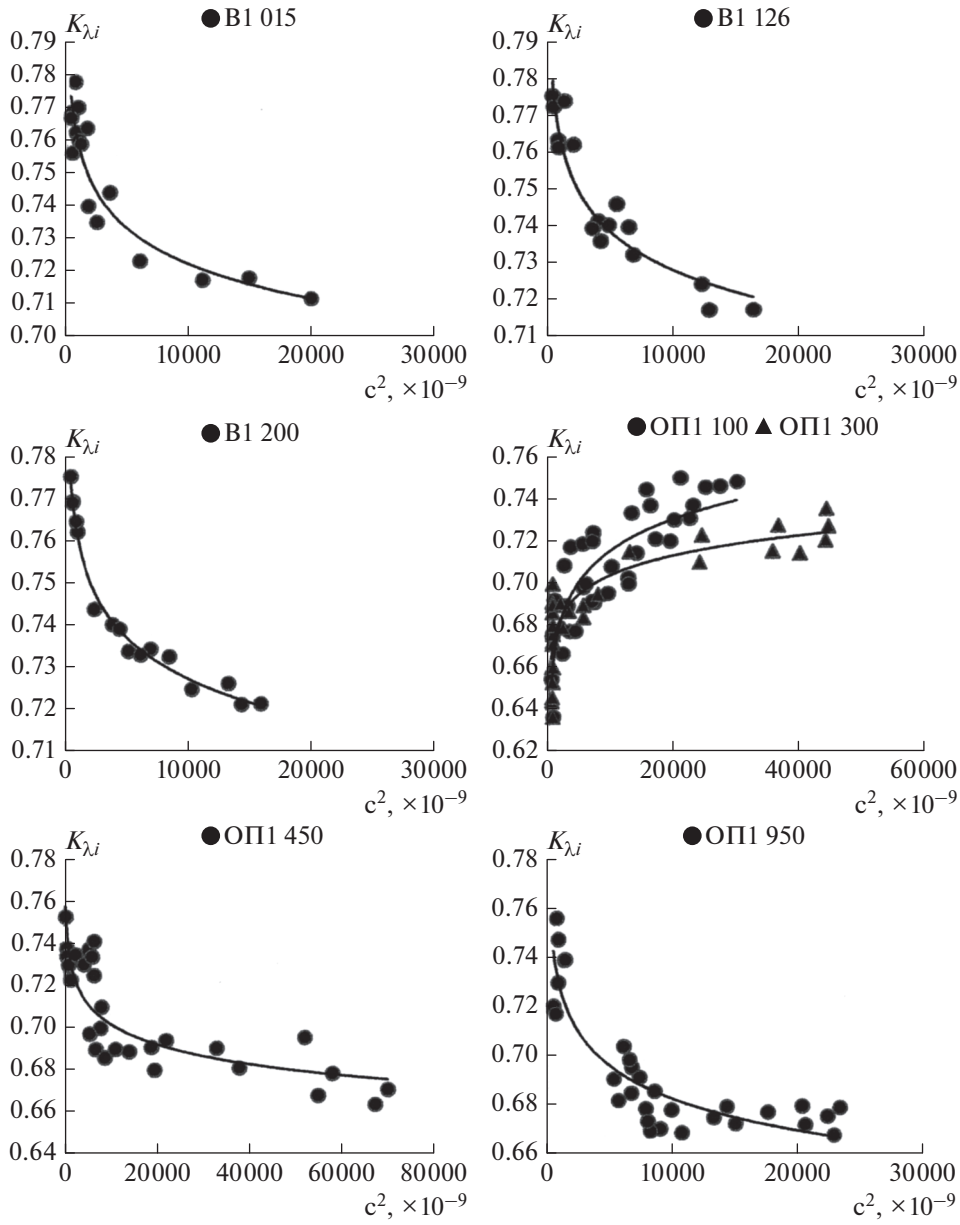


Рис. 4. Зависимости изменения условных коэффициентов чистого спектра видимого света в диапазоне 500–720 нм y ($K_{\lambda i}$) и спектральной плотности электромагнитного импульса x (c^2, $\times 10^{-9}$) в профилях черноземов (Haplic Chernozem (Aric, Clayic)) Каменной степи Воронежской области (модель 1). B1 05: $y = 0.88x^{-0.022}$; B1 126: $y = 0.87x^{-0.020}$; B1 200: $y = 0.87x^{-0.019}$. ОП1 100: $y = 0.55x^{0.029}$; ОП1 300: $y = 0.59x^{0.018}$; ОП1 450: $y = 0.85x^{-0.020}$; ОП1 950: $y = 0.89x^{-0.028}$.

Расчет координат RGB в этой модели проводится по выражениям:

$$R = (\rho_r) \times 255/0.85,$$

$$G = (\rho_g K_{li}) \times 255/0.85,$$

где ρ_r, ρ_g – коэффициенты отражения.

Расчет координаты B проводили по остаточному принципу после расчета координат R и G.

Визуализация трендовых расчетных показателей координат RGB спектра видимого света в диапазоне 400–720 нм по профилям черноземов Каменной степи Воронежской области показала высокую сходимость их с фактическими данными в пределах выделенных слоев в подповерхностной среде.

Проверку статистической значимости параметров моделей осуществляли с помощью функций ошибок прогнозирования [15]. Для всех выборок рассчитывали квадрат отклонений (разницу между фактом и прогнозом, возведенную в квадрат), среднее арифметическое (сумму квад-

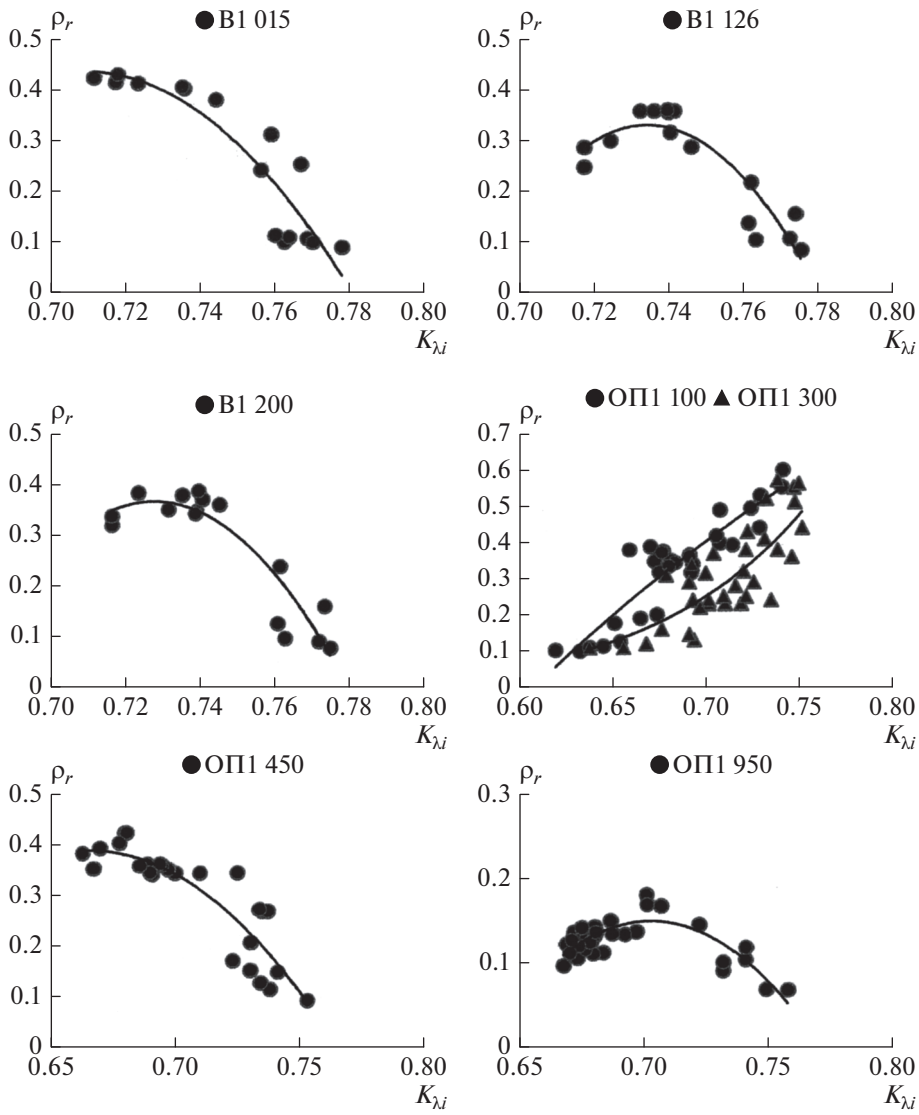


Рис. 5. Зависимости изменения коэффициентов спектрального отражения почв в интервале 580–720 нм y (ρ_r) и условных коэффициентов чистого спектра видимого света в диапазоне 500–720 нм x (K_λ) в профилях черноземов (Haplic Chernozem (Aric, Clayic)) Каменной степи Воронежской области (модель 2). B1 05: $y = -84.2x^2 + 119.3 - 41.8$; B1 126: $y = -153.1x^2 + 224.6 - 82.1$; B1 200: $y = -137.9x^2 + 200.8 - 72.7$; ОП1 100: $y = 22.2x^2 - 27.5 + 8.6$; ОП1 300: $y = -6.1x^2 + 12.4 - 41.8$; ОП1 450: $y = -39.4x^2 + 52.4 - 17.1$; ОП1 950: $y = -62.7x^2 + 87.4 - 30.2$.

ратов отклонений, деленную на число массивов), извлекали корень из полученного результата. Полученный результат переводили в нормализованную среднеквадратичную ошибку RPIQ [20]. Критерием значимости моделей считается значение RPIQ больше 2.0 (табл. 5).

Все приведенные модели отвечают этим требованиям. Результаты визуализации цвета слоев почв (рис. 6, табл. 5) показывают, что в целом предсказание цвета слоев по данным георадарного профилирования оказалось успешным. Однако соответствие предсказанного цвета реальному оказалось не полным. Особенно это заметно для почв точек ОП1 100 и 300, где степенные функции имеют положительные значения.

Видимо, это может быть связано с тем, что сложение (плотность, структура, пористость) профиля этих почв более неоднородно по сравнению с нижней частью профилями других точек обследования. Причинами этих явлений служит образование вторичной карбонатности нижних частей профиля при повышенной их увлажненности. Появление таких очагов плохо прогнозируемо дистанционными методами и требуют дополнительных разработок.

Несмотря на это, проведенный эксперимент показал, что потенциальные возможности предсказа-

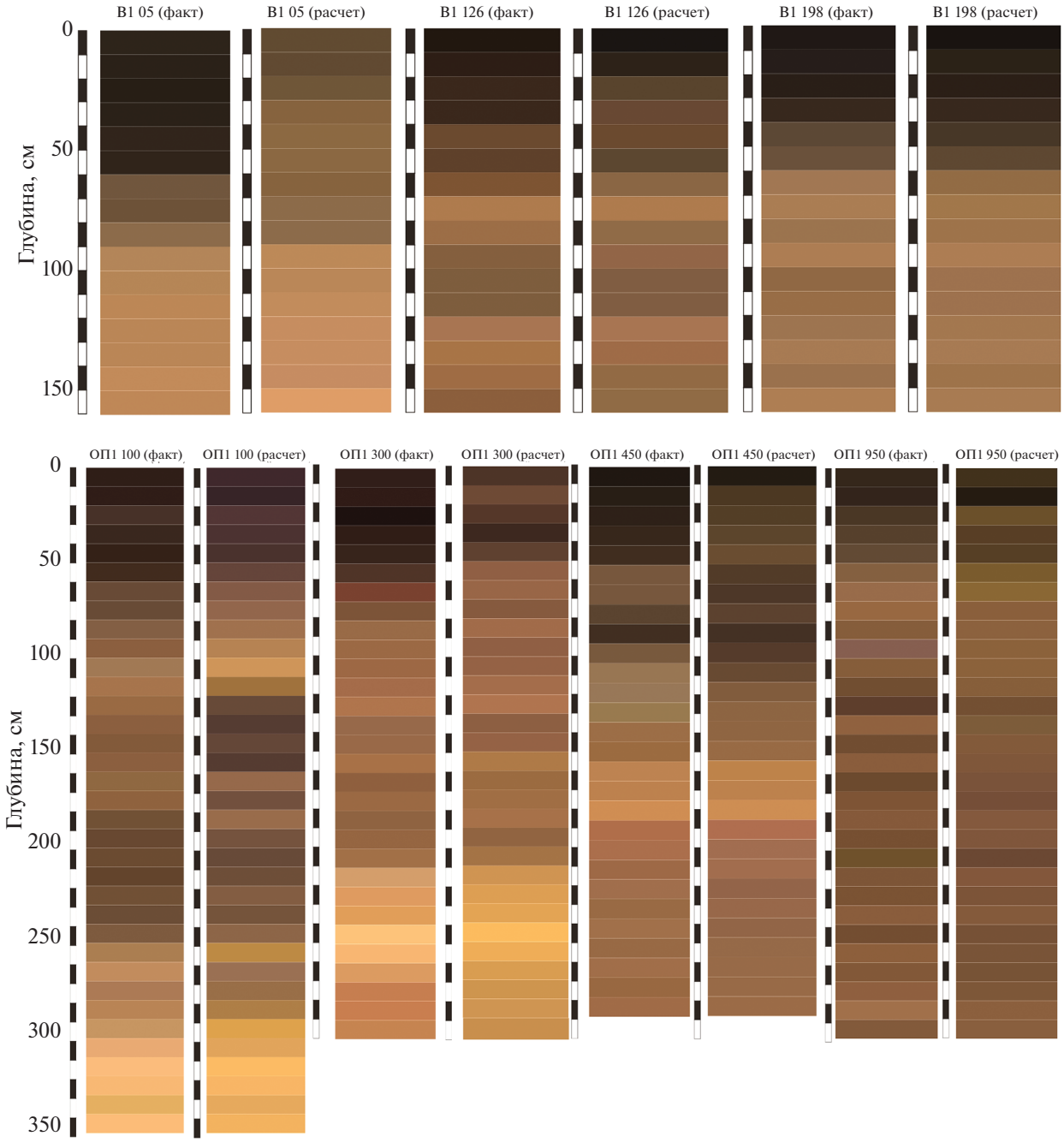


Рис. 6. Фактические и расчетные значения цвета высушенных образцов почв в системе RGB по точкам георадарного профилирования Каменной степи.

ния цвета слоев почв по данным георадарного профилирования возможно. Основным ограничением данного метода, видимо, является антропогенная трансформация естественных профилей (наличие артефактов и др.). В настоящее время построенные модели применимы лишь к почвам, аналогичным по свойствам изученным.

Для территорий с другим почвенным покровом модели должны быть построены заново. Несмотря на этот недостаток, данный подход может быть использован для организации бесконтактного мониторинга подповерхностных свойств почв.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный эксперимент показал, что данные георадарного профилирования имеют достаточно хорошую корреляцию с цветом подповерхностных горизонтов почв на территории исследований. Коэффициент корреляции между предсказанными

Таблица 5. Оценка прогнозирования моделей

Номер точки	n	R^2	RMSE*	Квартиль 1	Квартиль 3	RPIQ**
			Модель 1 ($K_{\lambda i}$)			
В1 05	16	0.86	0.013	0.73	0.76	2.31
В1 126	16	0.89	0.006	0.73	0.76	4.17
В1 200	16	0.99	0.007	0.73	0.76	3.71
ОП1 100	35	0.72	0.015	0.69	0.73	2.66
ОП1 300	30	0.83	0.011	0.67	0.71	3.67
ОП1 450	28	0.73	0.013	0.69	0.71	1.63
ОП1 950	30	0.80	0.011	0.67	0.70	2.37
			Модель 2 (ρ_r)			
В1 05	16	0.83	0.11	0.11	0.41	2.62
В1 126	16	0.83	0.06	0.19	0.35	2.57
В1 200	16	0.85	0.044	0.15	0.36	4.78
ОП1 100	35	0.66	0.078	0.23	0.38	1.91
ОП1 300	30	0.83	0.071	0.23	0.40	2.34
ОП1 450	28	0.79	0.045	0.25	0.36	2.36
ОП1 950	30	0.74	0.001	0.25	0.30	1.95

* Среднеквадратическая ошибка. ** Показатель оценки качества прогноза модели [20].

значениями цветности сухих образцов почв и определенными экспериментально превышает 0.8.

Построенные модели связи данных георадарного профилирования с цветом образцов почв для территории исследований не могут быть перенесены на территории с другими почвами. Но построение на основе предложенного подхода подобных моделей для других почв может служить основой для организации мониторинга свойств подповерхностных слоев почв без вскрытия их профиля. Подобные индивидуальные модели могут рассматриваться как основа для мониторинга свойств почвы, которые предопределяют сигнал радиолокационного зондирования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-016-00052 и гранта Минобрнауки РФ по соглашению № 075-15-2019-1939 в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Водяницкий Ю.Н., Шишов Л.Л.* Изучение некоторых процессов по цвету почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2004. 84 с.
2. *Воронин А.Я.* Критерии идентификации строения и функциональных своцств свойств почвенного профиля в георадиолокационных исследованиях с использованием георадара “Лоза-В” // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2015. № 80. С. 106–128. https://doi.org/10.19047/0136-1694-2015-80-106-128
3. *Воронин А.Я., Савин И.Ю.* Георадарная диагностика мощности гумусового горизонта черноземов // Российская сельскохозяйственная наука. 2018. № 2. С. 34–40.
4. *Грищенко М.Н.* Гидрологическая роль лесных полос. М.: Гослесбумиздат, 1963. 201 с.
5. *Захаров С.А.* Курс почвоведения. М., 1927. 455 с.
6. *Караванова Е.И., Орлов Д.С., Амосова Я.М.* Спектральные свойства почв как результат влияния природных и антропогенных факторов. М.: ВИНИТИ, 1997. 59 с.
7. *Карманов И.И.* Спектральная отражательная способность и цвет почв как показатели их свойств. М.: Колос, 1974. 351 с.
8. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 223 с.
9. *Ларионова Е.В.* Физические основы цвета. СПб.: Национальный минерально-сырьевой университет “Горный”, 2013. 212 с.
10. Методические рекомендации по применению георадаров при обследовании дорожных конструкций. М.: Министерство транспорта Российской Федерации, 2003.
11. *Мигалина И.В.* Расчет цветности излучения: учебно-методические указания к курсовой расчетно-графической работе. М.: МАРХИ, 2011. 36 с.
12. *Орлов Д.С.* Спектральная отражательная способность почв и их компонентов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 175 с.
13. *Орлов Д.С., Садовников Ю.Н., Обухов А.И.* Определение окраски почв визуальным способом и спектрофотометрическим способом // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 1980. № 3. С. 410–418.
14. Подповерхностное зондирование с помощью геофизического комплекса “ЛОЗА”, “ЛОЗА-М” (поиск протяженных подземных сооружений). М.: ВНИИЛМИ, 2012. 16 с.
15. *Резников А.Е., Копейкин В.В., Морозов П.А., Щекотов А.Ю.* Разработка аппаратуры, методов обработки данных для электромагнитного подповерхностного зондирования и опыт их применения //

Успехи физических наук. 2000. № 5. http://www.georadar.ru/publish/pub2.php

16. *Савин И.Ю.* О тоне изображения открытой поверхности почв как прямом дешифровочном признаке // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2013. Вып. 71. С. 52–64.
17. *Савин И.Ю., Столбовой В.С., Иванов А.Л., Прудникова Е.Ю., Жоголев А.В., Воронин А.Я.* Технологии составления и обновления почвенных карт. М.: Перо, 2019. 328 с.
18. *Старовойтов А.В.* Интерпретация георадиолокационных данных. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2008. С. 190.
19. *Хитров Н.Б.* Структура почвенного покрова Каменной степи // Разнообразие почв Каменной степи. М.: Почв. ин-тим. В.В. Докучаева, 2009. С. 41–71.
20. *Bellon-Maurel V., Fernandez-Ahumada E., Palagos B., Roger J.M., Mc Bratney A.* Critical review of chemometric indicators commonly used for assessing the quality of the prediction of soil attributes by NIR spectroscopy // Tr AC Trends in Analytical Chemistry. 2010. V. 29(9). P. 1073–1081.
21. *Bernatek-Jakiel A., Kondracka M.* Detection of soil pipes using ground penetrating radar // Remote Sens. 2019. V. 11. P. 1864. https://doi.org/10.3390/rs11161864
22. *Brown D.J., Shepherd K.D., Walsh M.G., Mays M.D., Reinsch T.G.* Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy // Geoderma. 2006. № 132. P. 273–290.
23. *Daughtry C.S.T., Bausch W.C.* Remote- and ground-based sensor techniques to map soil properties // Photogramm. Eng. Remote Sens. 2003. V. 69. № 6. P. 619–630.
24. *Fox G.A., Sabbagh G.J.* Estimation of soil organic matter from red and near-infrared remotely sensed data using a soil line Euclidian distance technique // Soil Sci. Soc. Am. J. 2002. № 66. P. 1922–1928.
25. IUSS Working Group WRB. 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.203 p.
26. *Khan ZaibJadoon, Lutz Weihermьller, Matthew F. McCabe, Davood Moghadas, Harry Vereecken, Sebastнen Lambot.* Temporal monitoring of the soil freeze-thaw cycles over a snow-covered surface by using air-launched ground-penetrating radar // Remote Sens. 2015. V. 7. № 9. P. 12041–12056.
27. *Landa E.R., Fairchild M.D.* Charting Color from the Eye of the Beholder // Am. Scientist. 2005. V. 93. № 5. P. 436–443.
28. *Lesaignoux A., Fabre S., Briotter X., Olioso A.* Influence of surface soil moisture on spectral reflectance of bare soil in the 0.4–15 μM domain // Geosci. Remote Sensing Lett. 2011. V. 8. № 1. P. 143–147.
29. *Metternicht G., Zinck J.A.* Remote sensing of soil salinization. Impact on land management. N.Y.: CRC Press, 2009. 377 p.
30. *Savin I.Yu., Prudnikova E.Yu., Vasilyeva N.A., Veretelnikova I.V., Bairamov A.N.* The color of soils as a basis for proximal sensing of their composition // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2016. № 86. С. 46–52.
31. *Truman C., Perkins H.F., Asmussen Loris E., Allison H.D.* Using ground penetrating radar to investigate variability in selected soil properties // Soil and Water Conserve. 1988. V. 43(4). P. 341–345.

Correlation between Color of Subsurface Soil Horizons and Ground-Penetrating Radar Data

A. Ya. Voronin[1] and I. Yu. Savin[1, 2, *]

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

[2]*Agrarian-Technological Institute, RUDN University, Moscow, 117198 Russia*

**e-mail: savin_iyu@esoil.ru*

The aim of the research was to analyze the relationship of color indicators of soil layers with the parameters obtained by ground-penetrating radar (GPR) profiling. Such parameters were the data of the spectral Fourier transform of the amplitude of the reflected pulse in the subsurface medium of the soils of the Kamennaya Steppe area. GPR profiling was carried out by the geophysical device Loza-V. The diffraction points of reflected pulse amplitude corresponding to local soil horizons and groundwater surface were determined. The variability in the thickness of horizons and layers was calculated through the modules of amplitude maxima taking into account the conductivity of the horizon (dielectric permittivity and the rate of signal passage in a given medium). The procedure of verification of differentiation of sounding points was based on their comparison with real soil profiles and patterns. Statistical processing included the calculation of mean values, standard deviations, and frequencies of signal amplitude distribution; the use of the principal component method; and cluster analysis. Two polynomial models of connection of changes in parameters of the spectral Fourier transform of electromagnetic pulses in subsurface medium of chernozems with attributive parameters of formation of spectral pure colors of dominant wavelength (λ_i) were constructed. The indicative parameters included the conditional coefficient of pure color ($K_{\lambda i}$), which corresponds to the addition functions in the tri-color colorimetric system MKO XYZ 1931, and its saturation, which is completely determined by the properties of the reflection coefficient (R) in the spectral range of λ 580–720 nm (red band). The calculated parameters of soil chromaticity obtained on the basis of these models were the prerogative for constructing the RGB model of soil layers and its visualization in graphic editors.

Keywords: radarogram, spectral density, spectral reflectivity, RGB color model

ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2020, № 8, с. 996–1006

МИНЕРАЛОГИЯ И МИКРОМОРФОЛОГИЯ ПОЧВ

УДК 631.4

НАЧАЛЬНЫЕ ЭТАПЫ ХЛОРИТИЗАЦИИ СМЕКТИТА В ГОРИЗОНТЕ AELoa ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ В УСЛОВИЯХ МОДЕЛЬНОГО ПОЛЕВОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

© 2020 г.
И. И. Толпешта[a], Т. А. Соколова[a], *, Ю. Г. Изосимова[a], М. К. Постнова[a]

[a]*МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: sokolt651@mail.ru*

Поступила в редакцию 25.10.2019 г.
После доработки 14.01.2020 г.
Принята к публикации 30.01.2020 г.

Проведен полевой эксперимент по моделированию начальных этапов хлоритизации (алюминизации) смектита (фракция <1 мкм) с разным составом межслоев в горизонте AELoa подзолистой почвы в условиях современного педогенеза. На основания XRD-анализа и моделирования экспериментальных дифракционных картин показано, что за один год пребывания в почве произошла хлоритизация Na-смектита и увеличение степени хлоритизации Na-Al-смектита. Хлоритизация смектита приводит к образованию неупорядоченного смешанослойного минерала, состоящего из смектитовых слоев и слоев с межслоевыми промежутками, частично заполненными полигидроксокатионами алюминия и катионами Ca^{2+}. За один год проведения эксперимента дискретная фаза почвенного хлорита не образовалась.

Ключевые слова: диоктаэдрический смектит, HIV, HIS, алюминизация

DOI: 10.31857/S0032180X20080158

ВВЕДЕНИЕ

В подзолистых почвах глинистые минералы, в том числе смектиты, благодаря небольшим размерам и большой площади удельной поверхности не только растворяются [3], но и трансформируются. Одним из продуктов трансформации смектита может быть минерал, с частично заполненными полигидроксокатионами алюминия межслоями, который в отечественной литературе называют почвенным хлоритом. Почвенные хлориты обнаружены в верхних органо-минеральных и подзолистых горизонтах подзолистых почв, сподиковых горизонтах подзолов, в верхней части профиля буроземов [4, 5, 11–13, 20, 24]. В этих горизонтах создаются благоприятные условия для полимеризации аквагидроксокомплексов алюминия в межслоях вермикулитов и смектитов, которая наиболее интенсивно протекает в диапазоне pH от 4.0 до 6 [15, 31]. Анионы комплексообразователи, прежде всего, анионы органических кислот, могут ингибировать процесс полимеризации [18, 19, 26].

Поскольку в верхних органо-минеральных горизонтах сосредоточена основная масса активных компонентов почвенной биоты, то именно в этих горизонтах наиболее активно происходит растворение и трансформация алюмосиликатов – источников ионов алюминия в почвенном растворе. Как было показано ранее, несмотря на величины pH, близкие к нижнему пределу диапазона, в котором полимеризуются аквагидроксокомплексы алюминия (pH 4.39–4.58) [6, 7], и наличию относительно больших концентраций органического вещества в почвенном растворе (от 22 до 34 мг/л $C_{орг}$) [7], в горизонте AEL подзолистых почв, развитых в условиях южно-таежных ландшафтов на территории Центрального лесного природного биосферного заповедника, почвенные хлориты содержатся в заметных количествах [8].

Полимеризация аквагидроксокомплексов алюминия в межслоях смектитов и вермикулитов приводит к уменьшению емкости катионного обмена (**ЕКО**) [9, 14, 21–23], способствует увеличению буферности почв к кислотным и щелочным реагентам. Горизонты, содержащие почвенные хлориты, могут рассматриваться как геохимические барьеры на пути миграции соединений алюминия как в профиле почвы, так и в ландшафте [7].

В условиях педогенеза полимеризация аквагидроксокомплексов алюминия в межслоях глинистых минералов с лабильной решеткой является обратимым процессом, направление которого может изменяться в течение одного вегетационного сезона [30].

Несмотря на то, что почвенные хлориты изучаются с середины прошлого века, до сих пор отсутствует четкое представление о структуре кристаллической решетки и механизмах образования этих минералов. По одной из теорий почвенные хлори-

ты представляют собой минералы, образовавшиеся в результате постепенного заполнения межслоев смектита (HIS) или вермикулита (HIV) гидроксокатионами алюминия с их последующей полимеризацией [12]. Такая модель структуры почвенного хлорита не позволяет объяснить наблюдаемое в экспериментах несоответствие между уменьшением в процессе хлоритизации ЕКО и количеством алюминия, извлекаемого из межслоев [21, 32].

Согласно другой модели, почвенные хлориты являются смешанослойным образованием, в составе которого, чаще всего в беспорядке, чередуются собственно смектитовые или вермикулитовые слои, в межслоевых пространствах которых находятся обменные катионы, и алюминизированные слои, межслоевые промежутки которых заполнены полигидроксокатионами алюминия [23]. Представления о смешанослойной структуре почвенных хлоритов подтверждаются зависимостью ЕКО минерала от доли алюминизированных слоев в кристаллитах [21].

Вопрос о том, как происходит полимеризация гидроксокомплексов алюминия в межслоях, при какой степени насыщенности межслоев алюминием решетка минерала не теряет способности к расширению по оси *c* при гидратации или насыщении этиленгликолем, где локализуются молекулы воды в межслоях хлоритизированных структур, пока остаются без ответа [23]. Так как образование почвенных хлоритов может привести к изменению важнейших почвенных свойств, необходимо иметь представление о скорости этого процесса в условиях современного педогенеза.

Цель исследования – оценка возможности хлоритизации смектитов с разным составом межслоев в условиях горизонта AELoa подзолистой почвы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Эксперименты проводили на территории Центрального лесного государственного природного биосферного заповедника в Нелидовском районе Тверской области.

Для модельных полевых экспериментов использовали смектит, выделенный из бентонитовой глины Саригюхского месторождения (Республика Армения). Для удаления карбонатов глину обработали 10%-ной HCl и выделили из нее фракцию с размером частиц <1 мкм методом седиментации.

Смектит в составе илистой фракции переводили в Ca- и Na-формы с использованием 1 М растворов хлоридов кальция и натрия соответственно. Необходимое для экспериментов количество Na-формы смектита насыщали аквагидроксокомплексами алюминия (Na-Al-смектит). Для этого готовили раствор хлорида алюминия с отношением OH/Al ≈ 2.4, приливая к 150 мл 0.1 н. $AlCl_3$ с pH 3.05 375 мл 0.1 н. NaOH с помощью автотитратора Mettler Toledo DL58 со скоростью 1 мл/мин для предотвращения выпадения в осадок гидроксида алюминия. К 525 мл раствора $AlCl_3$, имеющего pH 4.90 и мольное отношение OH/Al ≈ ≈ 2.4, добавили 48 г Na-смектита. Полученную суспензию встряхивали на ротаторе по 6–7 ч в течение трех суток, после чего оставили стареть на четверо суток. На седьмые сутки значение pH суспензии составило 4.88, а надосадочной жидкости – 5.79. Жидкую фазу суспензии отделили от твердой центрифугированием. Полученный осадок 2 раза промыли дистиллированной водой до отсутствия реакции на ионы Cl^-. Центрифугирование проводили со скоростью 6000 об./мин в течение 10 мин.

Na- и Na-Al-смектита массой 1 г смешивали с 1 г отмытого 1 н. HCl и дистиллированной водой кварцевого песка с диаметром частиц 0.5 мм и помещали в контейнеры, сделанные из синтетического нетканого материала (торговая марка “Лутрасил-23”), устойчивого к биоразложению. Материал контейнера пропускает воду и воздух, а размеры пор позволяют проникать внутрь контейнера тонким корням растений, гифам грибов, актиномицетам, бактериям и вирусам.

Для прочности контейнер из нетканого полотна армировали чехлом из капроновой сетки с ячейкой 1 мм^2. Контейнеры с минералами в 5-кратной повторности помещали в горизонт AELoa подзолистой почвы под елью (*Picea abies* (L.)) пятилетнего возраста на расстоянии от ствола, соответствующем радиусу кроны.

Исследованная почва относится к типу подзолистых почв [2], к типу подзолистых почв, отделу текстурно-дифференцированных почв по классификации почв России 2004 г. [1], по WRB 2007 – к реферативной группе Альбелювисолей (Albeluvisols), по WRB 2014 – к реферативной группе Ретисолей (Retisols) [32, 33].

В выбранном для исследований горизонте сосредоточена основная масса корней ели, он является наиболее кислым минеральным горизонтом в профиле и содержит больше органического вещества по сравнению нижележащими горизонтами.

После 1 года проведения эксперимента контейнеры извлекли из почвы, высушили и удалили из образцов зерна кварца. Удаление зерен кварца проводили путем просеивания смеси песка и смектита через сито с диаметром отверстий 0.25 мм. Полноту удаления зерен кварца контролировали под бинокуляром. В результате такого контроля установлено, что тонкие частицы смектита прочно “прилипают” к зернам кварца, и их невозможно удалить с поверхности механическим способом. В результате частичной потери смектита за счет закрепления его наиболее тонких частиц на поверхности зерен кварца и потерь образца из контейнеров за счет выноса в процессе инкубирования в почве, не все 5 повторностей тест-минерала оказались в достаточном количестве для проведения рентгендифрактометрического анализа. Образцы тест-минерала до и после инкубирова-

ния в почве исследовали методом рентгендифрактометрии (XRD-анализ). XRD-анализ смектитов до закладки в почву проводили для Ca-, Na- и Na-Al-форм (далее Ca-смектит, Na-смектит и Na-Al-смектит). Для проведения XRD-анализа, извлеченные из почвы Na- и Na-Al-смектит переводили в Ca-форму (далее Na(Ca)-смектит и Na(Ca)-Al-смектит). Ориентированные препараты вышеперечисленных форм смектита и неориентированный препарат Ca-смектита исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН 3 с использованием CuK_α-излучения, фильтрованного Ni в диапазоне 2°–62° 2θ с шагом 0.05 и временем экспозиции 10 с. Напряжение и ток на трубке составляли 35 кВ и 20 мА соответственно. Съемку образцов производили в воздушно-сухом состоянии, после насыщения этиленгликолем и после прокаливания в течение 2 ч при температурах 350 и 550°C.

ЕКО монтмориллонита определяли по метиленовому голубому по ГОСТ 21283-93.

pH точки нулевого заряда ($pH_{THЗ}$) определяли потенциометрическим методом. Для этого навески образцов заливали 0.1, 0.01 и 0.001 н. NaCl в соотношении твердая : жидкая фаза 1 : 50 и титровали на автотитраторе Mettler Toledo DL58 растворами 0.1 н. HCl и 0.1 н. NaOH от начальной точки титрования до pH 3 и 10 соответственно при постоянном перемешивании. Объем добавляемого титранта в каждой точке составлял 0.1 мл. Измерения pH производили через 2 мин после добавления титранта. Титрование проводили в атмосфере, лишенной CO_2.

Термогравиметрический анализ Na- и Na-Al-смектита проводили на дериватографе Q-1500D в диапазоне 20–1000°C со скоростью нагрева 10°C в минуту.

Валовой химический состав Ca-, Na- и Na-Al-смектита до их закладки в почву определяли после разложения минералов HF или сплавлением со щелочами. Определение проводили атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Optima-4300 DV (“Perkin-Elmer”, США). Валовое содержание Fe^{2+} определяли титриметрическим методом.

Площадь удельной поверхности определяли на анализаторе Quadrasorb SI/Kr (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, USA). Образцы высушивали в вакууме при 100°C. Адсорбцию N_2 (чистота 99.999%) проводили при температуре 77.35 K. Для калибровки объема измерительных ячеек использовали гелий высокой чистоты (марка 6.0). Расчеты проводили по уравнению БЭТ, описывающему изотерму сорбции в диапазоне p/p_0 от 0.05 до 0.30.

Моделирование экспериментальных дифракционных картин проводили с использованием программы Sybilla©, разработанной компанией Chevron [10]. Программа Sybilla© создана для моделирования спектров ориентированных препаратов глин, поэтому из моделирования исключали отражения от неглинистых минералов. Показано, что рассчитанная интенсивность дифрагированных рентгеновских лучей в малоугловой области (2θ < 4°–6° CuK_α), как правило, оказывается больше экспериментальной. Поэтому для расчета интенсивности рентгеновских лучей при исследовании слоистых силикатов в области малых углов были предложены модели, учитывающие возможность агрегирования и присутствия мегакристаллов [25]. Так как в программе Sybilla© расчет интенсивности дифрагированного луча проводится без учета кристаллитов большого размера, то область малых углов от 2° до 4.05° 2θ была исключена. Моделирование проводили для образца, насыщенного этиленгликолем, и образца в воздушно-сухом состоянии. Модели для хлоритизированных слоев создавали путем замены в существующих в программе Sybilla© моделях собственно хлоритов атомов Mg на атом Al. Во всех моделях использовали постоянную величину σ* = 12°, которая отражает преимущественную ориентацию кристаллитов в препарате [20]. Рассчитанные дифракционные картины для созданных моделей сравнивали с экспериментальными дифрактограммами и оценивали ошибку моделирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Состав и свойства тест-минералов до инкубирования в почве. Выделенная из бентонитовой глины илистая фракция практически мономинеральна и в основном представлена смектитом (рис. 1, А). В образце присутствуют незначительные количества кварца, диагностированного по отражениям 0.334 и 0.426 нм, и альбита, идентифицированного по межплоскостному расстоянию 0.405 нм.

Положение рефлекса 060 на рентгенограмме неориентированного образца, соответствующего межплоскостному расстоянию 0.1503 нм, свидетельствует о диоктаэдрическом характере заполнения октаэдрической сетки (рис. 1, Б).

Из результатов моделирования, проведенного с ошибкой 10.42%, для образца в воздушно-сухом состоянии следует, что использованный для экспериментов образец неоднороден и представлен кристаллитами с одинаковым числом смектитовых слоев, но разным соотношением межслоев, содержащих 2 (2W), 1 (1W) и 0 (0W) слоев молекул воды (рис. 2, табл. 1).

В образце в воздушно-сухом состоянии присутствуют три типа кристаллитов, содержание которых в образце составляет 26, 53 и 21% (кривые *3*, *4* и *5*, рис. 2, А). Первый тип кристаллитов представлен неупорядоченной (R0) смешанослойной структурой, в которой 20 и 21% межслоев содержат 2 (2W) и 1 (1W) слой молекул воды соответственно, а в 59% межслоев вода отсутствует (W0) (табл. 1). По данным ряда авторов, межплоскост-

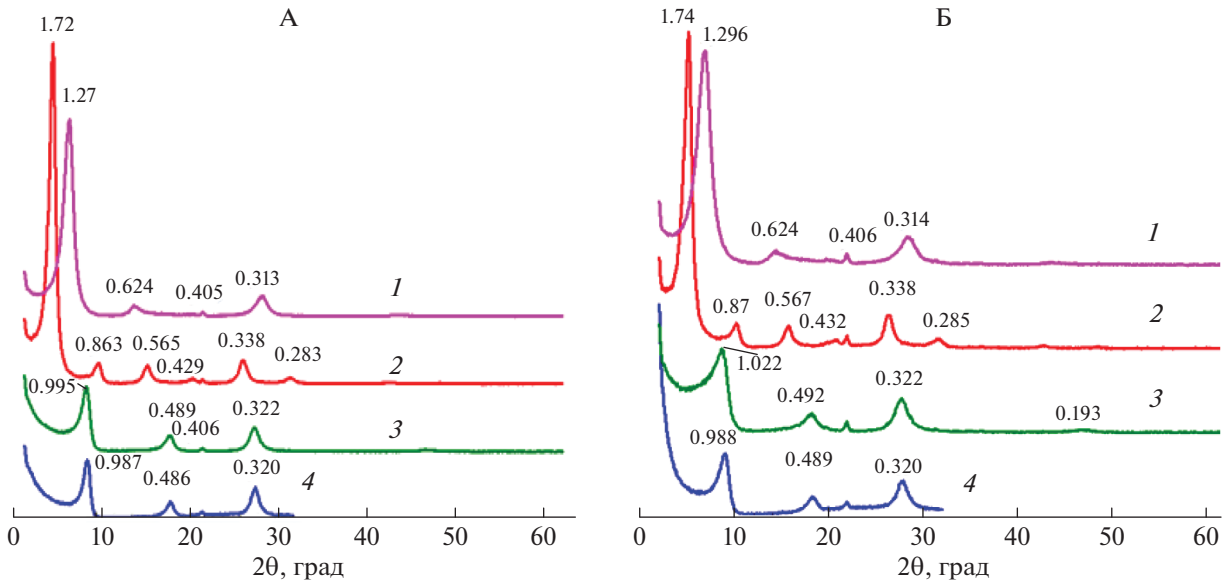


Рис. 1. Рентгендифрактограммы Ca-смектита ориентированного (А) и неориентированного препаратов (Б), Na-смектита (В) и Na–Al-смектита (Г) ориентированных препаратов в воздушно-сухом состоянии (*1*), насыщенных этиленгликолем (*2*) и прокаленных при 350 (*3*) и 550°C (*4*). Числа на кривых – *d/n* в нм.

ное расстояние смектита в Ca-форме, в межслоях которого размещаются два слоя молекул воды, варьирует от 14.7 до 15.2 Å. Для Ca-смектитов с одним слоем воды и не содержащих межслоевую воду описаны межплоскостные расстояния около 12.3 Å и около 10 Å соответственно [16, 17, 27]. Межплоскостные расстояния смектита, полученные при моделировании, соответствуют указанным в литературе (табл. 1).

В кристаллитах второго типа содержится 81% межслоевых промежутков с двумя и 19% с одним слоем молекул воды. Кристаллиты третьего типа содержат 18% слоев 2W и 82% слоев 1W. Три типа кристаллитов содержат одинаковое количество атомов Ca в межслоях (Ca_{int}), атомов железа в октаэдрической сетке (Fe_{oct}) и количество слоев в кристаллите (N).

При насыщении этиленгликолем образец становится более однородным, и с ошибкой 17.95% экспериментальная дифракционная картина может быть описана моделью смектита, во всех межслоях которого размещаются по 2 слоя молекул этиленгликоля (2 Gly) (рис. 2).

После насыщения смектита аквагидроксокомплексами алюминия межплоскостное расстояние минерала увеличивается с 1.27 нм для Na-формы до 1.30 для Na-Al-формы (кривые *1*, рис. 1, В и 1, Г). Насыщенный ионами алюминия смектит не утратил способности к набуханию при насыщении этиленгликолем (кривые *2*, рис. 1, В и 1, Г). После прокаливания образцов при 350°C кристаллическая решетка Na-смектита практически полностью сжимается до 1 нм (кривая *3*, рис. 1, В), а для Na-Al-смектита аналогичного изменения межплоскостного расстояния не наблюдается (кривая *3*, рис. 1, Г).

Учитывая, что насыщенный алюминием смектит сохраняет способность к набуханию (кривая *2*,

Таблица 1. Некоторые структурные параметры исходного Ca-смектита в расчете на $O_{20}(OH)_4$

Минерал	Слой	*d*, Å	Ca_{int}	Fe_{oct}	N	Содержание в образце, %
Образец в воздушно-сухом состоянии						
R0-смектит	2W	15.02	0.30	0.56	5	26
2W/1W/0W:	1W	12.58	0.30	0.56		
20/21/59*	0W	10.10	0.30	0.56		
R0-смектит	2W	14.96	0.30	0.56	5	53
2W/1W: 81/19	1W	12.55	0.30	0.56		
R0-смектит	2W	14.80	0.30	0.56	5	21
2W/1W: 18/82	1W	12.50	0.30	0.56		
Образец, насыщенный этиленгликолем						
R0	2Gly	16.83	0.03	0.56	5	100

* Содержание в кристаллите, %.

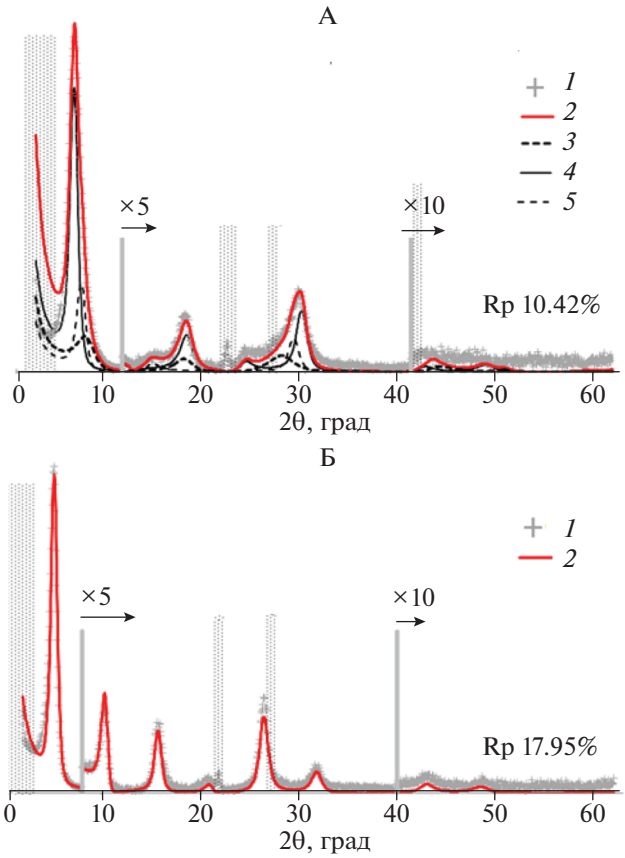


Рис. 2. Экспериментальные (*1*) и рассчитанные (*2*) дифракционные картины Ca-смектита в воздушно-сухом состоянии (А) и насыщенного этиленгликолем (Б); *3–5* – модели для кристаллитов смектита, имеющих разное соотношение межслоев с различным количеством слоев воды или этиленгликоля (пояснения в тексте). Вертикальные линии и множитель над ними показывают кратность увеличения интенсивности. Штриховкой показаны области, исключенные из моделирования. Rp – ошибка моделирования.

рис. 1, Г), не полностью сжимается при нагревании до 350°C, а отражение 001 ассиметрично с пологим склоном в сторону малых углов, можно предположить, что в результате алюминизации смектита образовался минерал с частично заполненными полигидроксокатионами межслоями.

Насыщение Na-смектита ионами алюминия привело к незначительному увеличению валового содержания алюминия (табл. 2).

После насыщения аквагидроксокомплексами алюминия емкость катионного обмена смектита уменьшилась с 82 смоль(+)/кг у Na-смектита до 41 смоль(+)/кг у Na-Al-смектита (табл. 3). Учитывая, что Na-Al-смектит сохранил способность к набуханию в процессе насыщения этиленгликолем, двукратное уменьшение ЕКО, нельзя объяснить только блокировкой обменных позиций гидроксокатионами алюминия. Кроме того, количества добавленного к смектиту алюминия при синтезе HIS недостаточно, для того чтобы обеспечить наблюдаемое в эксперименте уменьшение ЕКО. Показано, что для уменьшения ЕКО на 50% в процессе алюминизации вермикулита необходимо, чтобы 30% вермикулитовых слоев трансформировались в слои, частично заполненные полигидроксикатионами алюминия (HI) [21].

Насыщение Na-смектита аквагидроксокомплексами алюминия сопровождается уменьшением площади внешней поверхности и площади поверхности пор разного размера. При одинаковом среднем размере пор обеих форм смектитов, общий объем пор и объем микропор у Na-Al-смектита оказался в 2 раза меньше по сравнению с Na-смектитом (табл. 3).

Наблюдаемое уменьшение площади поверхности и объема порового пространства можно объяснить агрегированием частиц при обработке Na-смектита гидроксокатионами алюминия.

Из вышесказанного можно заключить, что блокировка сорбционных центров совместно с уменьшением площади внешней поверхности и объема пор в процессе насыщения аквагидроксокомплексами алюминия могла привести к уменьшению ЕКО смектита.

Рассчитанные по данным термогравиметрического анализа потери веса образцов при нагревании до 1000°C для Na- и Na–Al-смектита получились близкими и составили 22 и 24% соответственно (табл. 3). Однако потеря веса за счет адсорбированной воды на поверхности частиц и в межслоевом пространстве оказалась на 8% меньше у Na–Al-смектита по сравнению Na-смектитом и составила 67%. Можно предположить, что уменьшение количества адсорбированной воды является как следствием частичного заполнения межслоев полигидроксокатионами алюминия, так и агрегированием частиц, которое сопровождается уменьшением площади внешней поверхности.

Кривые титрования Na-смектита, полученные на фоне разных концентраций электролита, не пересекаются, хотя в диапазоне pH от 5 до 8 все три линии расположены близко друг другу (рис. 3, А).

Таблица 2. Элементный состав Na- и Na-Al-смектита

Форма смектита	Содержание оксидов в пересчете на прокаленную навеску, %									
	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	FeO	Fe_2O_3
Na	3.09	4.42	19.11	65.04	0.66	0.20	0.49	0.01	<0.2	7.02
Na-Al	1.98	4.27	19.50	66.60	0.56	0.41	0.46	0.01	<0.1	6.52

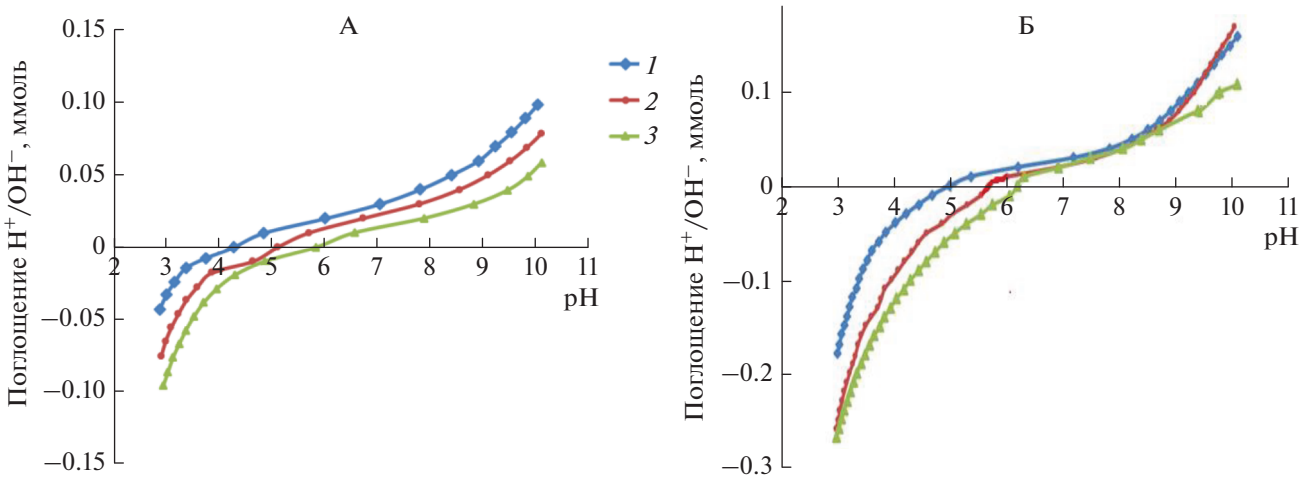


Рис. 3. Кривые титрования Na- (А) и Na–Al-смектита (Б). *1*, *2* и *3* – концентрация фонового электролита NaCl 0.1, 0.01 и 0.001 н. соответственно.

Отсутствие точки пересечения трех кривых обусловлено наличием постоянного (хотя и слабого) отрицательного заряда в решетке смектита. Наиболее близко друг к другу все три линии проходят в диапазоне значений pH от 5 до 6. На примере Na-формы вайомингского бентонита показано, что pH точки нулевого заряда, который обеспечивается алюминольными группировками на боковых сколах монтмориллонита, составляет около 6.5 единиц [29].

Две кривых титрования Na–Al-смектита, полученные для фоновых концентраций электролита 0.01 и 0.001 н. NaCl, пересеклись при pH около 7.2 (рис. 3, табл. 3). Такое смещение в сторону бо̀льших значений pH по сравнению с Na-смектитом можно объяснить наличием в межслоях Na-Al-смектита гидроксидов алюминия разной основности. Показано, что величина $pH_{ТНЗ}$ для гиббсита и аморфного $Al(OH)_3$ колеблется в пределах значений pH 7.8–9.7 [28].

Из приведенного выше экспериментального материала следует, что насыщение Na-смектита аквагидроксокомплексами алюминия привело к образованию минерала с устойчивыми к нагреванию фрагментами добавочной октаэдрической сетки, свойства которого близки к диагностированным нами ранее в горизонте AEL подзолистой почвы почвенными хлоритами [8].

Минералогический состав тест-минералов, после их годичного пребывания в почве. Практически во всех образцах в заметных количествах присутствует кварц, который диагностируется по отражениям 0.334 нм (101) и 0.426 нм (100) (рис. 4). Присутствие кварца в образцах после проведения эксперимента в большем количестве по сравнению с его содержанием в исходных тест-минералах объясняется тем, что использованный в работе прием удаления зерен кварца, внесенного в контейнеры вместе со смектитом не позволяет полностью очистить тест-минерал от кварца.

На рентгенограммах воздушно-сухих образцов Na(Ca)-смектита после пребывания в почве наблюдаются отражения, соответствующие межплоскостному расстоянию в диапазоне 1.47–1.49 нм (рис. 4, А). Указанные межплоскостные расстояния сопоставимы с таковыми для Ca-формы

Таблица 3. Некоторые сорбционные характеристики и $pH_{ТНЗ}$ Na- и Na–Al-смектита

Показатель	Na-смектит	Na–Al-смектит
Площадь поверхности *S*, м^2/г:	77.2	38.9
общая		
микропор	36.2	18.8
остальных пор	41.0	20.01
Объем пор/средний размер пор, нм	0.110/1.56	0.052/1.56
Объем микропор, см^3/г	0.032	0.015
ЕКО, смоль(+)/кг	82	41
Потеря веса, %:		
от навески (20–1000°C)	22	24
от суммарной потери (30–250°C)	75	67
pH ТНЗ	Отсутствует	≈7.2

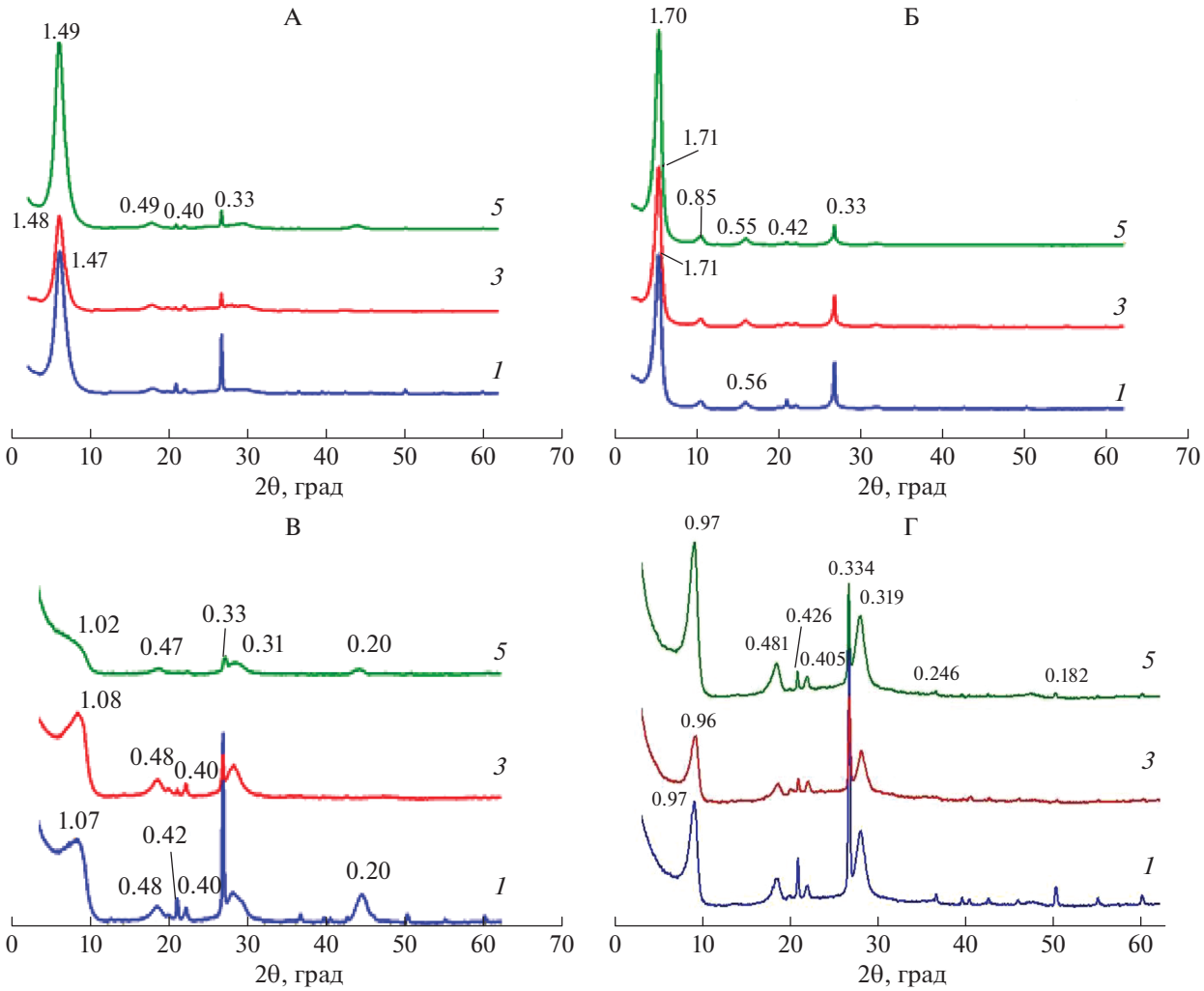


Рис. 4. Рентгендифрактограммы Na(Ca)-смектита после 1 года пребывания в почве в воздушно-сухом состоянии (А), насыщенных этиленгликолем (Б) и прокаленных при 350 (В) и 550°С (Г). Числа на кривых – *d*/*n* в нм. *1, 3* и *5* – номера образцов.

исходного смектита (кривая *1*, рис. 1, А) и приблизительно на 0.3 нм больше, чем у исходного Na-смектита, помещенного в почву (кривая *3*, рис. 1, В). Пребывание в почве практически не повлияло на способность бентонита увеличивать межплоскостное расстояние при насыщении этиленгликолем (рис. 1 и 4).

На дифрактограммах образцов во всех трех повторностях после прокаливания при 350°С наблюдается неполное сжатие кристаллической решетки, которое диагностируется по широкому асимметричному в сторону малых углов пику с максимумом, соответствующим *d*(001) 1.02–1.08 нм, что может свидетельствовать о наличии в межслоях полигидроксокатионов алюминия (рис. 4, В).

На рентгенограммах воздушно-сухих образцов Na(Ca)-Al-смектита прописываются отражения первого порядка, соответствующие межплоскостному расстоянию от 1.47 до 1.50 нм в разных повторностях (рис. 5, А).

Способность к набуханию у Na(Ca)-Al-смектита после пребывания в почве несколько снизилась по сравнению с Na-Al-смектитом до его закладки в почву (рис. 1, В, 5, Б). После пребывания в почве межплоскостное расстояние Na(Ca)-Al-смектита при насыщении этиленгликолем варьировало от 1.69 до 1.72 нм, в то время как перед закладкой в почву у Na-Al-смектита составляло 1.74 нм.

После пребывания в почве на всех рентгенограммах Na(Ca)-Al-смектита наблюдается неполное сжатие решетки при прокаливании при 350°С, диагностируемое по асимметрии пика в сторону малых углов (рис. 5, В), которое можно объяснить частичным заполнением межслоев полигидроксокатионами алюминия. Максимум отражения первого порядка соответствует межплоскостному расстоянию, варьирующему в диапазоне от 1.11 до 1.30 нм в разных повторностях, которое на 0.09–0.22 нм больше по сравнению с таковым у Na(Ca)-смектита (рис. 4, В).

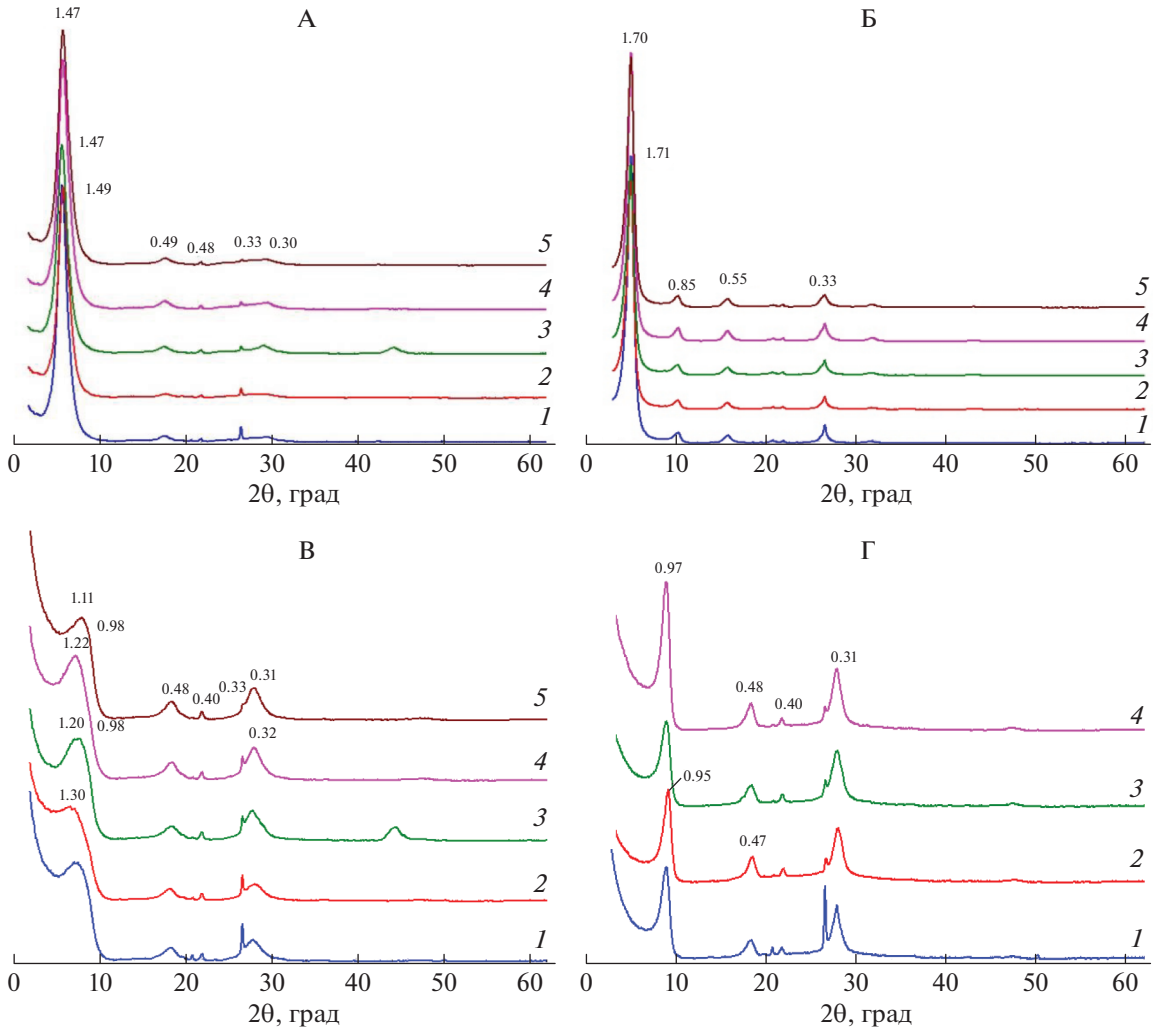


Рис. 5. Рентгендифрактограммы Na(Ca)–Al-смектита в воздушно-сухом состоянии (А), насыщенных этиленгликолем (Б) и прокаленных при 350 (В) и 550°С (Г). Числа на кривых – *d*/*n* в нм. *1–5* – номера образцов.

Прокаливание до 550°С приводит к практически полному сжатию решетки минерала до ≈1 нм (рис. 5, Г).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенного фактического материала следует, что основные изменения, которые произошли со смектитом, помещенным в почву в Na- и Na-Al-формах, заключаются в частичном заполнении межслоевых промежутков полигидроксокатионами алюминия, которое приводит к образованию хлоритизированных слоев (HI). Отсутствие самостоятельного отражения, соответствующего *d*(001), равному 1.42 нм, на рентгенограммах Na(Ca)- и Na(Ca)-Al-смектитов, насыщенных этиленгликолем свидетельствует о том, что за 1 год проведения эксперимента дискретная фаза почвенного хлорита не образовалась.

Описанное уменьшение способности к расширению кристаллической решетки вдоль оси *c* при насыщении этиленгликолем и бо̀льшие межплоскостные расстояния, наблюдаемые в результате прокаливания при 350°С у Na(Ca)-Al-смектита, по сравнению с Na(Ca)-смектитом свидетельствуют о том, межслои Na(Ca)-Al-смектита оказались хлоритизированными в бо̀льшей степени по сравнению с таковыми у Na(Ca)-смектита. Как уже было сказано, процессы хлоритизации (образования HIS и HIV) в почвах обратимы, и их направление зависит от кислотно-основного состояния почвы, концентрации в почвенном растворе мономеров аквагидроксокомплексов алюминия и состава и концентрации ингибиторов полимеризации – анионов органических кислот. Наблюдаемая в условиях проведенного эксперимента алюминизация Na(Ca)-смектита и увеличение ее степени в Na(Ca)-Al-смектите являются результатом того, что в течение года проведения эксперимента процесс полимеризации гидроксокомплексов алюминия в межслоях смектита в целом доминировал над процессом деполимеризации.

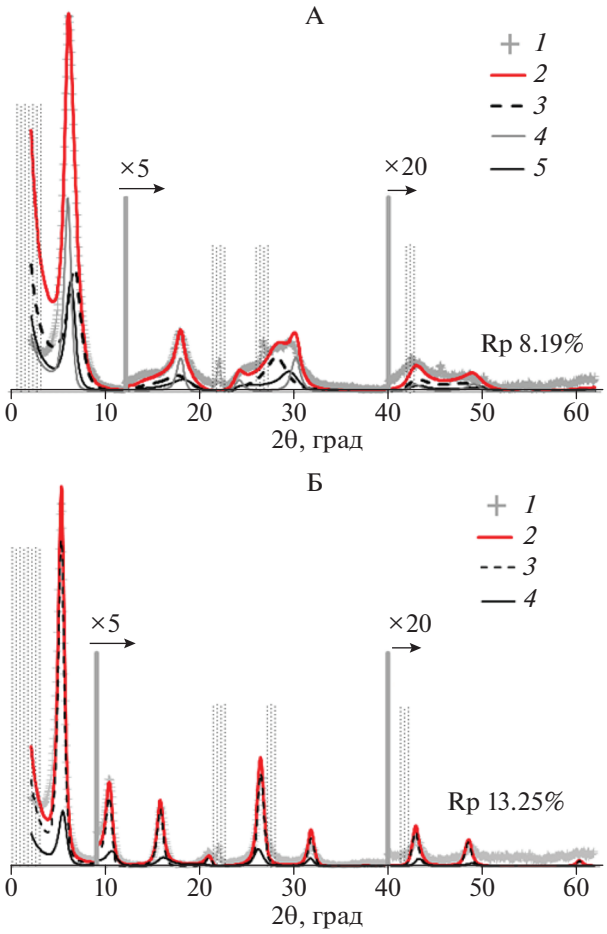


Рис. 6. Экспериментальные (*1*) и рассчитанные (*2*) дифракционные картины Na(Ca)-Al-смектита в воздушно-сухом состоянии (А) и насыщенного этиленгликолем (Б); *3*, *4* – модели для кристаллитов смектита, имеющих разное соотношение межслоев с различным количеством слоев воды, *5* – модель HIS (пояснения в тексте). Вертикальные линии и множитель над ними показывают кратность увеличения интенсивности. Штриховкой показаны области, исключенные из моделирования. Rp – ошибка моделирования.

Для одной из повторностей Na(Ca)-Al-смектита провели моделирование экспериментальных дифракционных картин. Образец в воздушно-сухом состоянии состоит из 45 и 26% кристаллитов с одинаковым числом слоев, содержащих 2 и 1 слой молекул воды (кривые *3* и *4*, рис. 6, А). После насыщения этиленгликолем смектитовые слои становятся однородными и содержат два слоя молекул этиленгликоля (кривая *3*, рис. 6, Б, табл. 4).

Согласно подобранной модели, для воздушно-сухого и насыщенного этиленгликолем состояний 29 и 25% кристаллитов в образце соответственно представлены неупорядоченным смешанослойным минералом, состоящим из смектитовых слоев, межслоевые промежутки которых заполнены катионами Ca^{2+} и слоев с межслоевыми промежутками, частично заполненными полигидроксокомплексами алюминия и катионами Ca^{2+} (HI) (кривая *5*, рис. 6, А). В таких кристаллитах содержится 28% слоев HI и 37 и 35% смектитовых слоев с двумя и одним слоем молекул воды соответственно. После насыщения этиленгликолем кристаллиты становятся более однородными и содержат 28% слов HI и 72% смектитовых слоев с двумя слоями молекул этиленгликоля (2 Gly) (кривая *4*, рис. 6, табл. 4).

Количество атомов алюминия в расчете на формульную единицу в предлагаемой модели равно 0.4. Если считать, что заряд слоя смектита составляет 0.6, а 0.4 заряда компенсируется 0.2 атомами Ca в расчете на формульную единицу ($O_{20}(OH)_4$), то на 1 атом алюминия приходится +0.5 единиц заряда. Полученные величины заряда оказались сопоставимы с аналогичными величинами в экспериментах синтеза HIS из бентонитов [14] и были значительно меньше величин, описываемых для алюминизированных вермикулитов (от +0.8 до +1.5) [21]. Возможно, более низкий заряд слоя в смектитах по сравнению с вермикулитами способствует увеличению степени полимеризации гидроксокомплексов алюминия.

Если исходить из того, что максимальное количество атомов алюминия, которое может находиться в межслоях при условии их полного заполнения, составляет 4 на элементарную ячейку, то в изученном образце межслои в HIS заполнены алюминием на ≈10%.

Таким образом, в условиях проведенного эксперимента при наличии в образце ≈30% HIS, в составе которого содержится ≈28% HI-слоев, на ≈10% заполненных алюминием, диагностируется очень незначительная потеря способности смектита к набуханию при насыщении этиленгликолем. Однако при нагревании образца до 350°C 30% хлоритизированных слоев, описанного выше состава, оказалось достаточно, чтобы обеспечить неполное сжатие решетки минерала до 1.0 нм, наблюдаемое на рентгенограммах образцов. Можно предположить, что наблюдаемое в эксперименте неполное сжатие кристаллической решетки обеспечивается высокой степенью полимеризации относительного небольшого количества аквагидроксокомплексов алюминия в межслоях HI.

На основании моделирования экспериментальных дифракционных картин, осуществленного для одной из повторностей опыта, можно заключить, что в условиях проведенного эксперимента хлоритизация затрагивает не все кристаллиты. Это можно объяснить неравномерностью распределения в пространстве тонких корней растений и грибных гиф, а также состава почвенного раствора.

ВЫВОДЫ

1. Наблюдаемая хлоритизация Na-смектита и увеличение степени хлоритизации в Na-Al-смектита

Таблица 4. Некоторые структурные параметры Na(Ca)-Al-смектита в расчете на $O_{20}(OH)_4$

Минерал	Слой	*d*, Å	Ca_{int}	Al_{int}	Fe_{oct}	N	Содержание в образце, %
Образец в воздушно-сухом состоянии							
R0-смектит	2W	14.99	0.3	0	0.56	5	45
2W/1W/0W:	1W	12.79	0.3	0	0.56		
30/40/30*	0W	10.09	0.3	0	0.56		
Смектит	2W	14.8	0.3	0	0.50	5	26
2W/1W:							
100/0							
R0 HIS	HI	14.0	0.2	0.4	0.5	4	29
HI/1W/2W	2W	15.00	0.3	0	0.52		
28/37/35	1W	12.50	0.3	0	0.52		
Образец, насыщенный этиленгликолем							
R0-смектит 2Gly	2Gly	16.85	0.3	0	0.50	5	75
R0 HIS	HI	14.3	0.2	0.4	0.50	4	25
HI/2Gly	2Gly	16.80	0.3	0	0.50		
28/72							

* Содержание в кристаллите, %.

в течение года проведения эксперимента являются результатом доминирования процесса полимеризации аквагидроксокомплексов алюминия в межслоях смектита над процессом деполимеризации.

2. Хлоритизация смектита приводит к образованию неупорядоченного смешанослойного минерала, состоящего из смектитовых слоев, межслоевые промежутки которых заполнены катионами Ca^{2+}, и слоев с межслоевыми промежутками, частично заполненными полигидроксокатионами алюминия и катионами Ca^{2+}.

3. За один год проведения эксперимента дискретная фаза почвенного хлорита не образовалась.

4. В условиях проведенного эксперимента хлоритизация затрагивает не все кристаллиты тест-минерала. Это можно объяснить неравномерностью распределения в пространстве тонких корней растений, грибных гиф и состава почвенного раствора.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны Chevron Energy Technology Company, отделу Chevron USA. Inc., и Dough McCarty за разрешение использовать программу Sybilla© в академических целях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом РФФИ № 17-04-00374.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 341 с.
2. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 221 с.
3. *Роде А.А.* Подзолообразовательный процесс. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1937. 454 с.
4. *Соколова Т.А., Григорьева Е.Е.* О количественном определении минералов группы почвенных хлоритов // Почвоведение. 1985. № 7. С. 132–135.
5. *Таргульян В.О., Соколова Т.А., Бирина А.Г., Куликов А.В., Целищева Л.К.* Организация, состав и генезис дерново-палево-подзолистой почвы на покровных суглинках. Аналитическое исследование // X межд. конгресс почвоведов. М., 1974. С. 110.
6. *Толпешта И.И., Леман М.* Пространственное варьирование и оценка аддитивности показателей кислотно-основного состояния палево-подзолистых почв Центрально-лесного заповедника // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2000. № 3. С. 12–19.
7. *Толпешта И.И., Соколова Т.А.* Подвижные соединения алюминия в почвах катен южной тайги (на примере почв Центрально-Лесного заповедника) // Почвоведение. 2010. № 8. С. 956–968. https://doi.org/10.1134/S1064229310080065
8. *Толпешта И.И., Соколова Т.А., Бонифачио Э., Фальсонэ Г.* Почвенные хлориты в подзолистых почвах разной степени гидроморфизма: происхождение, и условия образования // Почвоведение. 2010. № 7. С. 831–842. https://doi.org/10.1134/S1064229310070082
9. *Толпешта И.И., Соколова Т.А., Воробьева А.А., Изосимова Ю.Г.* Трансформация триоктаэдрической слюды в верхнем минеральном горизонте подзолистой почвы по результатам двухлетнего полевого эксперимента // Почвоведение. 2018. № 7. С. 868–881. https://doi.org/10.1134/S0032180X18070134
10. *Aplin A.C., Matenaar I.F., McCarty D.K., van der Pluijm B.A.* Influence of mechanical compaction and clay mineral diagenesis on the microfabric and pore-scale properties of deep-water Gulf of Mexico mudstones // Clays Clay Minerals. 2006. V. 54. P. 500–514.

11. *Bain D.C., Strand L.T., Gustafsson J.P., Melkerud P.-A., Fraser A.R.* Chemistry, mineralogy and morphology of spodosols at two Swedish sites used to assess methods of counteracting acidification // Water, Air, and Soil Pollution: Focus. 2003. V. 3. P. 29–47.
12. *Barnhisel R.I., Bertsch P.M.* Chlorites and hydroxy-inter layered vermiculite and smectite // Minerals in soil environments / Eds. Dixon J.B., Weed S.B. SSSA, Madison, WI. 1989. P. 729–788.
13. *Bonifacio E., Falsone G., Simonov G., Sokolova T., Tolpeshta I.* Pedogenic processes and clay transformations in bisequal soils of the Southern Taiga zone // Geoderma. 2009. V. 149. P. 66–75.
14. *Dietel J., Groger-Trampe J., Bertmer M., Kaufhold S., Ufer R., Dohrmann K.* Crystal structure model development for soil clay minerals – I. Hydroxyinterlayered smectite (HIS) synthesized from bentonite. A multi-analytical Study // Geoderma. 2019. V. 347. P. 135–149.
15. *Egli M., Mirabella Al., Mancabelli A., Sartori G.* Weathering of soils in Alpin areas as influenced by climate and parent material // Clays Clay Minerals. 2004. V. 52. № 3. P. 287–303.
16. *Ferrage E., Lanson B., Sakharov B.A., Geoffroy N., Jacquot E., Drits V.A.* Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: influence of layer charge and charge location // Am. Mineralogist. 2007. V. 92. P. 1731–1743.
17. *Ferrage E., Tournassat C., Rinnert E., Lanson B.* Influence of pH on the interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: analytical chemistry, chemical modelling and XRD profile modelling study // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. № 11. P. 2797–2812.
18. *Goh T.B., Huang P.M.* Formation of hydroxy-Al-montmorillonite complexes influenced by citric acid // Can. J. Soil Sci. 1984. V. 64. P. 411–421.
19. *Huang L., Tan W., Liu F., Hu H., Huang Q.* Composition and Transformation of 1.4 nm Minerals in Cutan and Matrix of Alfisols in Central China // J. Soil Sediments. 2007. V. 7. № 4. P. 240–246.
20. *Hubert F., Caner L., Meunier A., Ferrage E.* Unraveling complex <2 μm clay mineralogy from soils using X-ray diffraction profile modeling on particle-size sub-fractions: Implications for soil pedogenesis and reactivity // Am. Mineralogist. 2012. V. 97. P. 384–398.
21. *Lanson B., Ferrage E., Hubert F., Prêt D., Mareschal L., Turpault M.-P., Ranger J.* Experimental aluminization of vermiculite interlayers: An X-ray diffraction perspective on crystal chemistry and structural mechanisms // Geoderma. 2015. V. 249–250. P. 28–39.
22. *Mareschal L., Ranger J., Turpault M.P.* Stoichiometry of a dissolution reaction of a trioctahedral vermiculite at pH 2.7 // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. 307–319.
23. *Meunier A.* Soil Hydroxy-Interlayered Minerals: a re-Interpretation of their crystallochemical Properties // Clays Clay Minerals. 2007. V. 55. № 4. P. 380–388.
24. *Rich C.I.* Hydroxy interlayers in expansible layer silicates // Clays Clay Minerals. 1968. V. 16. P. 15–30.
25. *Sakharov B.A., Lanson B.* X-ray Identification of Mixed-Layer Structures. Modelling of Diffraction Effects. Part B: Techniques and Applications / Eds. Bergaya F., Lagaly G. Elsevier, 2013. P. 51–135.
26. *Sartori F., Riffaldi R., Levi-Minzi R.* Occurrence of chloritic intergrades in the recent sediments of the Arno river (Italy) // Clay Minerals. 1979. V. 14. № 47. P. 47–65.
27. *Sato T., Watanabe T., Otsuka R.* Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites // Clays Clay Minerals. 1992.V. 40. № 1. P. 103–113.
28. The Environmental Chemistry of Aluminum / Ed. Sposito G. CRC Press, Inc., 1996.
29. *Tombacz E., Szekeres M.* Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes // Appl. Clay Sci. 2004. V. 27. P. 75–94.
30. *Turpault M.-P., Righi D., Utérano C.* Clay minerals: Precise markers of the spatial and temporal variability of the biogeochemical soil environment // Geoderma. 2008. V. 147. P. 108–115.
31. *Von Blum W.* Bildung sekundärer Al-(Fe)-Chlorite // Z. Pflanzenern. Bodenk. 1976. Heft 1. P. 107–125.
32. World Reference Base for Soil Resources 2006, first update 2007. World Soil Resources Reports. № 103. FAO, Rome. 116 p.
33. World reference base for soil resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. Update 2015 food and agriculture organization of the united nations. Rome, 2015. 192 p.

The Initial Stages of Smectite Chloritization in the AELoa Horizon of a Podzolic Soil as Studied in a Model Field Experiment

I. I. Tolpeshta[1], T. A. Sokolova[1, *], Yu. G. Izosimova[1], and M. K. Postnova[1]

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

**e-mail: sokolt651@mail.ru*

A field experiment was conducted to study the initial stages of chloritization (aluminization) of smectite (fraction <1 μm) with various compositions of the interlayers in the AELoa horizon of a podzolic soil in the course of current pedogenesis. Application of XRD analysis coupled with the simulation experimental diffraction patterns led to a conclusion that during one-year incubation in the soil, Na-smectite was chloritized, and the degree of Na–Al-smectite chloritization increased. Smectite chloritization results in the formation of a disordered mixed-layer mineral consisting of smectite layers and layers with interlayer spaces partially filled with Al-polyhydroxy-cations and Ca^{2+} cations. A discrete phase of soil chlorite has not been formed during one year of the experiment.

Keywords: dioctahedral smectite, HIV, HIS, aluminization

ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2020, № 8, с. 1007–1015

АГРОХИМИЯ И ПЛОДОРОДИЕ ПОЧВ

УДК 631.8;631.4

АЛЛЕЛОТОКСИЧНОСТЬ ПОЧВ И СПОСОБЫ УМЕНЬШЕНИЯ ЕЕ НЕГАТИВНОГО ВЛИЯНИЯ НА НАЧАЛЬНУЮ СТАДИЮ РАЗВИТИЯ РАСТЕНИЙ

© 2020 г. Г. Н. Федотов[a], *, С. А. Шоба[a], И. В. Горепекин[a]

[a]*МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: gennadiy.fedotov@gmail.com*

Поступила в редакцию 16.10.2019 г.
После доработки 04.02.2020 г.
Принята к публикации 27.02.2020 г.

Изучено применение сорбционных препаратов (СРП) на основе бентонито-гуматовых смесей для стимулирующей обработки семян при посеве их в дерново-подзолистые почвы (Albic Retisols (Loamic, Aric, Cutanic, Ochric)). Установлено, что действие СРП проявляется тем сильнее, чем выше ингибирование начальной стадии развития растений почвами. Показано, что подобная обработка эффективна не для всех сортов яровой пшеницы. Для некоторых из них обработка СРП вызывает угнетение прорастания семян и развития их проростков. Введение автолизата пивных дрожжей (АПД) в сорбционный препарат снимает угнетение начальной стадии развития растений при использовании СРП. Использование ранее известных индивидуальных веществ-стимуляторов совместно с сорбционным препаратом и АПД приводит к резкому повышению эффективности применения веществ-стимуляторов.

Ключевые слова: аллелопатия, токсикоз почв, сорбенты, бентониты, глино-гумусовые комплексы, автолизат пивных дрожжей, стимуляторы прорастания семян, субстраты дыхательного метаболизма

DOI: 10.31857/S0032180X20080067

ВВЕДЕНИЕ

Не вызывает сомнений, что почвы должны оказывать большое влияние на начальную стадию развитие растений, так как семена активно взаимодействуют с почвой, выделяя в нее вещества [14], которые служат питанием для почвенных микроорганизмов и обусловливают их бурное развитие в прилегающих к семенам областях почв [16]. Кроме того, из почв в семена поступают, вырабатываемые микроорганизмами или закрепленные в почвах биологически активные вещества (**БАВ**): витамины, антибиотики, растительные гормоны и др. [7].

Однако при поиске стимулирующих воздействий и стимуляторов прорастания семян, способных повышать их посевные качества [1, 4, 6, 14, 21, 28], взаимодействие семян с почвой не учитывали [2], и изучали лишь ответную реакцию семян на применяемые воздействия. При этом эксперименты очень часто ставили, проращивая обработанные тем или иным способом семена на инертных субстратах: фильтровальной бумаге или песке. При наблюдаемом в этих условиях ускорении их развития, считали, что препарат или воздействие эффективны и могут применяться в сельском хозяйстве.

Как следствие, при подобном подходе не учитывали, что действие стимуляторов на начальную стадию развития растений реализуется в условиях параллельно идущих процессов поступления из почв в семена витаминов, фитогормонов, кофакторов ферментов, других необходимых семенам БАВ, а также аллелотоксинов, ингибирующих прорастание семян и дальнейшее развитие из них растений [3, 7, 9, 20, 24, 26]. Причем поступление в семена из почв аллелотоксинов – не частный случай, а, как показали многочисленные исследования, широко распространенное явление [3, 7, 20], проявляющееся в почвах, используемых в сельском хозяйстве.

Учет наличия у почв аллелотоксичности позволяет взглянуть на проблему с несколько иных позиций и выдвинуть предположение о том, что воспринимаемая при проведении экспериментов “стимуляция” может являться либо снижением ингибирования начальной стадии развития растений за счет уменьшения поступления в семена из почв аллелотоксинов, либо стимуляцией БАВ на фоне действия на семена аллелотоксинов.

С общих позиций данный подход выглядит логичным, но экспериментов, доказывающих это, не обнаружено.

Известно [5], что глинистые минералы активно сорбируют аллелотоксины. Также есть информация [8, 22, 23, 25, 29, 30] о том, что глино-гумусовые комплексы по сравнению с гуминовыми веществами и глинистыми минералами обладают по отношению к органическим веществам большей сорбционной способностью. Основываясь на этих данных, для уменьшения влияния почвенных аллелотоксинов на семена и усиления действия стимуляторов решили применить их предпосевную обработку бентонито-гуматовыми смесями.

Цели работы – проверка предположения о возможности стимуляции прорастания семян и ускорения развития из них растений за счет снижения негативного влияния на семена аллелотоксинов дерново-подзолистых почв; изучение возможности повышения эффективности применения стимуляторов при уменьшении негативного влияния на семена аллелотоксинов дерново-подзолистых почв; оценка влияния степени аллелотоксичности дерново-подзолистых почв на действие стимуляторов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В экспериментах использовали семена яровой пшеницы (*Triticum*) урожая 2018 г. сортов “Лиза”, “Злата”, “Любава”, “Эстер”, “Агата” и “РИМА” через 1–1.5 месяца после уборки и через 2.5–3 мес. и более. Выбор данных сортов пшеницы основывался на том, что, во-первых, яровые культуры лучше реагируют на стимулирующее воздействие. Во-вторых, пшеница – наиболее распространенная в сельском хозяйстве России культура. В-третьих, применяли новые сорта, производимые Федеральным исследовательским центром “Немчиновка” и районированные для нечерноземной зоны России.

В работе использовали образцы дерново-подзолистых почв: окультуренной дерново-подзолистой глубокоподзолистой глубокопахотной легкосуглинистой на покровных суглинках, подстилаемых флювиогляциальными отложениями (Albic Retisol (Loamic, Aric, Cutanic, Ochric)), после викоовсяной смеси влажностью 25.6% (1), после горчицы влажностью 25.9% (2), после картофеля влажностью 24.1% (3) Московская область, Чашниково; дерново-неглубокоподзолистой освоенной глубокопахотной легкосуглинистой на покровных суглинках, подстилаемых мореной (Eutric Retisol (Loamic, Aric, Cutanic, Ochric)), залежь с 2015 г. влажностью 19.9% (5) Московская область, Чашниково; агродерново-глубокоподзолистой супесчаной на водно-ледниковых (древнеозерных) отложениях (Albic Podzol (Arenic, Aric)), подстилаемой с глубины 92 см бескарбонатными лёссовидными (покровными) суглинками после пшеницы влажностью 18.1% (9) из окрестностей поймы р. Яхрома (Московская область, Дмитровский район). Свойства почв, включая их аллелотоксичность определены ранее[1] [15]. Также в работе использовали сухой отмытый речной песок с размером частиц 0.5–0.8 мм.

Изучали влияние обработки семян препаратами на изменение длины проростков 7.5 г семян (~200 шт.) при их прорастании в различных почвах и песке. Влияние препаратов изучали по сравнению с необработанными семенами. Длину проростков определяли, используя экспресс-метод, основанный на существовании линейной зависимости между насыпным объемом проросших семя в воде и длиной их проростков [17]. Проросшие в почве или песке семена отмывали от субстрата и помещали порциями в мерный цилиндр на 100 мл с водой, размещенный на вибростоле[2], колеблющемся с частотой 50 Гц. После помещения каждой порции проросших семян в цилиндр, которые создавали ажурную пористую структуру, на них на 15–20 с помещали небольшой груз массой 8 г в виде резиновой пробки, что приводило к уплотнению структуры. После помещения всех проросших семян в цилиндр на них ставили груз и проводили дополнительное уплотнение структуры легкими постукиваниями (30–40 раз) цилиндра с семенами о стол. Эти операции позволяли создать однородную структуру, а нижняя граница груза позволяла определять насыпной объем с точностью до 0.5 мл.

При проведении экспериментов на дно чашки диаметром 95 мм помещали 30 г почвы или песка[3], затем ровным слоем размещали 7.5 г семян, а сверху – 30 г почвы или песка. После этого в чашку равномерно добавляли из мерной пипетки воду в количестве, которое ранее было определено [15]. Использовали шестикратную повторность с последующей статистической обработкой результатов. В связи с использованием в одном опыте 1000–1200 семян удавалось минимизировать ошибку, связанную с их разнокачественностью [14]. В результате ошибка опыта не превышала 7% при 95%-ном уровне значимости.

Все обработки семян проводили полусухим способом при расходе растворов 20–40 л на тонну семян. Для этого 50 г семян помещали в пластиковую лодочку размером 20 × 7 см, глубиной 4 см, добавляли 1–2 г суспензии стимулятора и тщательно перемешивали 1 мин до достижения равномерной окраски семян.

[1] Приведенная индексация почв соответствует той, которую использовали в работе [15].

[2] Небольшой вибростол был изготовлен из электрического пускателя путем ограничения возможности магнитной катушки фиксировать сердечник в крайнем нижнем положении, что приводило к вибрации сердечника.

[3] Песок использовали в тех случаях, когда надо было определить величину аллелотоксичности почв как субстрат сравнения, а также при необходимости выяснения эффекта действия стимулятора на семена без осложняющих процессов поступления из почв в семена различных веществ.

Таблица 1. Влияние на начальную стадию развития растений из семян яровой пшеницы сорт “Лиза” на дерново-подзолистой почве (9) при предпосевной обработке семян суспензиями кальциевого бентонита с гуматом

№	Бентонит, г/л	Гумат, г/л	Расход суспензии, л/т	Эффект, %
1	5–40	0	20	(4–7) ± 3
2	20	10	20	15 ± 4
3	20	20	20	15 ± 3
4	40	10	20	25 ± 5
5	40	20	20	14 ± 3
6	40	40	20	5 ± 3
7	20	5	20	8 ± 3
8	40	5	20	16 ± 4
9	40	15	20	16 ± 4
10	60	20	20	–3 ± 3
11	60	10	20	–3 ± 3
12	40	10	30	27 ± 5
13	40	10	40	30 ± 5

В качестве стимуляторов использовали:

– бентониты натрия и кальция по ОСТ 18-49-71 (Россия);

– гумат калия (натрия), произведенный ООО НВЦ “Агротехнологии” (Россия) из бурого угля;

– автолизат пивных дрожжей (**АПД**), выпускаемый промышленностью для использования в качестве добавки к корму скота, произведенный ООО “Биотех плюс” (Россия);

– препарат “Бутон”, произведенный ООО “ПСК Техноэкспорт” (Россия), содержащий натриевые соли гиббереллиновых кислот в количестве 20 г/кг;

– препарат “Янтарин”, содержащий янтарную кислоту в концентрации 5 г/л, произведенный ЗАО фирма “Август” (Россия);

– щавелевую кислоту АО “Мосреактив” (Россия);

– фумаровую кислоту (Китай);

– парааминобензойную кислоту (ПАБК) фирмы Sigma (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований изучено влияние предпосевной обработки семян яровой пшеницы сорт “Лиза” бентонито-гуматовыми смесями на их прорастание и рост проростков в дерново-подзолистых почвах.

Из представленных данных видно (табл. 1 и 2, рис. 1), что при подборе концентраций бентонита и гумата, а также расхода суспензии препарата на яровой пшенице “Лиза” удается добиться высокой стимуляции прорастания семян и скорости развития их проростков. Для кальциевого бентонита оптимальной является концентрация 40 г/л бентонита и 10 г/л гумата, что обеспечивает 25% стимуляцию. При увеличении расхода суспензии в 2 раза до 40 л/т стимуляция возрастает до 30%. Обращает на себя внимание, что данная стимуляция достигается только при прорастании семян в почве.

Оценка ингибирующего влияния дерново-подзолистых почв на действие сорбционного препарата (**СРП**) на основе кальциевого бентонита на яровой пшенице сорт “Лиза” показала, что эффект от его применения прямо пропорционален (рис. 2) ингибирующей способности почв, определенной ранее [15]. Чем меньшее негативное влияние на прорастание семян и развитие их проростков оказывает

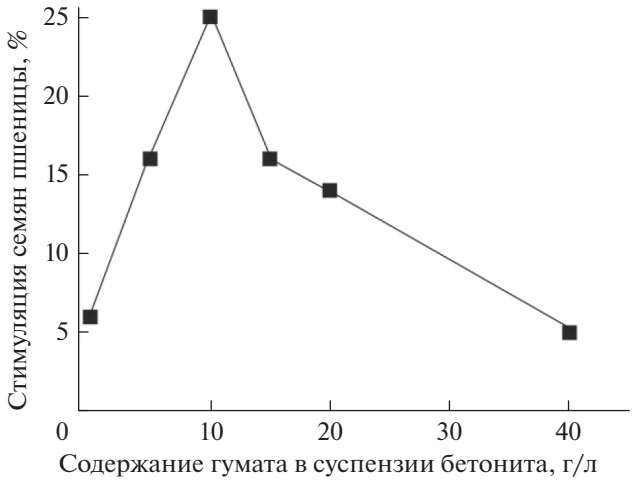


Рис. 1. Влияние содержания гуминового препарата в суспензии кальциевого бентонита с концентрацией 40 г/л на начальную стадию развития растений из семян пшеницы сорт “Лиза”.

Таблица 2. Влияние на начальную стадию развития растений из семян яровой пшеницы сорт “Лиза” на дерново-подзолистой почве (9) при предпосевной обработке семян суспензиями натриевого бентонита с гуматом

№	Бентонит, г/л	Гумат, г/л	Расход суспензии, л/т	Эффект, %
1	20	5	20	13 ± 3
2	20	10	20	6 ± 3
3	40	5	20	13 ± 3
4	40	10	20	11 ± 3
5	40	20	20	21 ± 4
6	40	40	20	16 ± 4
7	40	30	20	9 ± 3
8	60	20	20	6 ± 3
9	60	30	20	1 ± 3
10	60	40	20	2 ± 3
11	50	20	20	16 ± 4
12	50	20	30	18 ± 5
13	50	20	40	13 ± 3

почва, тем слабее стимулирующее действие предпосевной обработки семян СРП.

Все это подтверждает предположение о том, что стимулирующий эффект СРП связан с поглощением ими аллелотоксинов почв и снижением их ингибирующего действия на семена.

Для СРП с натриевым бентонитом наблюдается стимуляция меньшей величины (табл. 2), а оптимальным является состав, содержащий 40 г/л натриевого бентонита и 20 г/л гумата. Если исходить из того, что большая часть сорбционной способности используемых препаратов обеспечивается соединениями гуминовыми веществ с глинистыми минералами [8], то наблюдаемая разница в концентрациях гумата становится понятной, так как ионы кальция по сравнению с ионами натрия лучше обеспечивают образование глино-гумусовых комплексов [11].

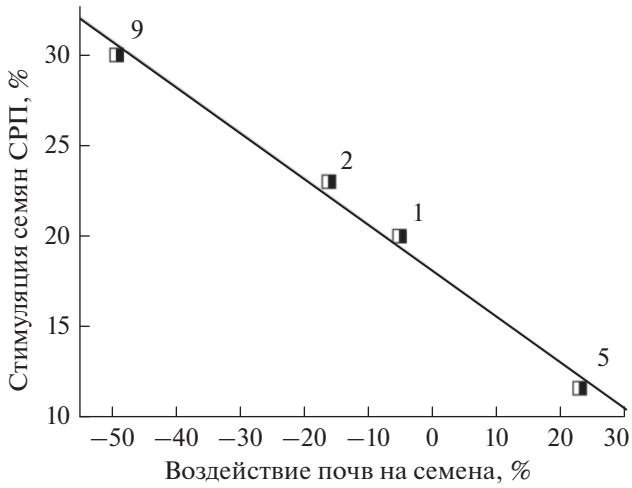


Рис. 2. Влияние ингибирующей (стимулирующей) способности почв на начальную стадию развития растений из семян яровой пшеницы сорт “Лиза” [15] в этих почвах, обработанных СРП. Цифрами указаны номера почв.

Следует отметить, что стимулирующий эффект от использования СРП (табл. 3) наблюдается только для сортов “Лиза” и “Злата” (+30 и +25%). Для сорта “Агата” стимуляция практически отсутствует (+4%), а для сортов “Любава”, “Эстер” и “РИМА” наблюдается угнетение (−7, −14 и −17% соответственно). Из полученных данных следует, что разные сорта неодинаково реагируют на обработку СРП, причем некоторые из них реагируют негативно. Результат был достаточно неожиданным и делал необходимым перед использованием СРП на конкретном сорте проводить испытания по оценке эффективности его применения.

Рассмотрим возможную причину этого негативного для внедрения СРП в практику сельского хозяйства явления. Можно предположить, что это связано с сорбционными свойствами СРП, которые, по-видимому, “сорбируют” какие-то вещества, поступающие в семена из почвы и оказывающие положительное влияние на начальную стадию развития растений. В результате уменьшение поступления этих веществ из почвы в семена приводит к замедлению развития растений на начальной стадии.

Необходимо отметить, что данное предположение входит в противоречие с классическими подходами с позиций автотрофности растений, из которых следует, что растения все необходимые им для развития вещества синтезируют сами.

Однако в последние десятилетия появились теории, в которых важное место отводится гетеротроф-

ности растений. Речь идет о применении активно разрабатываемой в настоящее время концепции суперорганизма – аутоценоза, компликатобионта, хологенома облигатности симбиоза, согласно которому жизнедеятельность и эволюция всех многоклеточных и многих одноклеточных живых существ происходит только на основе взаимовыгодной интеграции с другими живыми существами (преимущественно микроорганизмами) [12, 13, 27]. Для растений эта теория нашла подтверждение при исследовании роли эндофитных микроорганизмов в жизни растений, которые сейчас активно развиваются. При этом необходимо учитывать, что почвы из-за своей высокой сорбционной способности могут закреплять и удерживать БАВ, образуемые эндофитами, т.е. являться промежуточным депо БАВ.

Таким образом, предположение о поглощении растениями из почв биологически-активных веществ, которые активизируют в них биохимические процессы является достаточно обоснованным и известно давно [7].

Для проверки правильности подобного подхода изучили поведение при прорастании семян, не прошедших послеуборочное дозаривание.

Из полученных данных хорошо видно (табл. 4), что почвы стимулировали развитие растений на ранней стадии из таких семян, но ингибировали развитие растений на ранней стадии из семян, прошедших послеуборочное дозаривание.

Перечислим полученные данные:

1. Семена, не прошедшие послеуборочного дозаривания, развиваются на песке заметно медленнее семян, прошедших послеуборочное дозаривание (факт общеизвестный).

2. Развитие семян, не прошедших послеуборочного дозаривания, на почвах происходит быстрее, чем на песке.

3. Развитие семян, прошедших послеуборочное дозаривание, на песке происходит быстрее, чем на почве.

Поступление аллелохимикатов из почвы в семена, часть из которых является аллелотоксинами, а часть – аллелостимуляторами позволяет предложить объяснение для данного явления. По-видимому, семенам, не прошедшим послеуборочного дозаривания, не хватало БАВ для их развития (БАВ еще не образовались в семенах), и они получали их из почв. В этом случае влияние на начальную стадию развития растений стимулирующих веществ, поступающих в них из почв, доминировало, и растения лучше развивались в почве, чем в песке. В семенах, в которых процессы дозаривания завершились, БАВ было уже достаточно, поэтому на развитие растений на начальной стадии из этих семян большее влияние оказывало поступление из почв аллелотоксинов. Как следствие, растения развивались лучше в песке, чем в почвах. Необходимо отметить, что скорость развития растений на начальной стадии из семян, не прошедших послеуборочное дозаривание, на инертном субстрате заметно ниже скорости развития растений из семян, прошедших послеуборочное дозаривание.

Таблица 3. Влияние на начальную стадию развития растений из семян яровой пшеницы разных сортов на дерново-подзолистой почве (9) при их предпосевной обработке суспензиями кальциевого бентонита (40 г/л) с гуматом (10 г/л) при расходе 40 л/т

Сорт	Эффект, %
“Лиза”	+30 ± 5
“Злата”	+25 ± 5
“Агата”	+4 ± 3
“Любава”	–7 ± 3
“Эстер”	–14 ± 4
“РИМА”	–17 ± 4

Таблица 4. Влияние дерново-подзолистой почвы (9) на начальную стадию развития растений из семян яровой пшеницы по сравнению с их развитием в песке, выраженное в процентах стимуляции (+) или ингибирования (–)

Сорт	Время после сбора урожая, месяц	
	1–1.5	2.5–3
“Злата”	+17 ± 4	–42 ± 6
“РИМА”	+36 ± 6	–36 ± 6
“Эстер”	+273 ± 20	–65 ± 7
“Агата”	–25 ± 5	–52 ± 6
“Лиза”	–12 ± 3	–49 ± 6
“Любава”	+2 ± 3	–34 ± 5

Можно предположить, что семенам сортов, которые СРП угнетали, не хватало для их полноценного развития собственных БАВ, и они использовали почвенные БАВ, которые закреплялись на СРП и их поступление в семена замедлялось. Связано это с тем, что глинистые минералы обладают большим набором активных центров с разными характеристиками [19]. Можно ожидать, что сорбция на них ГВ с образованием глино-гумусовых комплексов только увеличивает количество и набор активных центров и соответственно увеличивает способность глино-гумусовых комплексов сорбировать больший набор органических веществ. В результате применение СРП для обработки семян блокирует не только поступление в семена[4] аллелотоксинов из почв, но и БАВ.

[4] В данном случае под термином “семена” подразумеваются семена с эндофитными микроорганизмами, так как ингибирующее действие аллелотоксинов может проявляться не только при их непосредственном воздействии на сами семена, но и через угнетающее воздействие на эндофитные микроорганизмы. Разделить эти виды воздействий используемыми методами не представляется возможным.

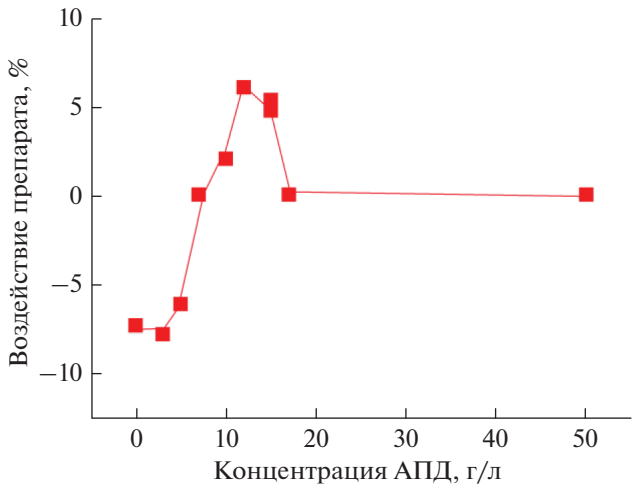


Рис. 3. Влияние содержания АПД в суспензии бентонита (40 г/л) с гуминовым препаратом (10 г/л) на начальную стадию развития растений из семян яровой пшеницы сорт “Любава”.

Таким образом, использование СРП поделило семена на две группы. Для первой из них (сорта пшеницы “Лиза” и “Злата”) ограничение СРП поступления из почв БАВ не оказывает негативного влияния на ускорение развития семян, и их стимуляция достигается поглощением сорбентами всех поступающих из почв веществ. Для второй группы поступление из почв в семена БАВ влияет на их прорастание и рост проростков.

Выдвинутое предположение о влиянии поглощения сорбентами, находящимися на семенах, БАВ из почв и угнетение за счет этого прорастания семян некоторых сортов и замедления развития проростков семян позволяло предложить способ для предотвращения этого явления. Для этого было необходимо заполнить активные центры сорбента, на которых закрепляются молекулы БАВ из почв. Была предпринята попытка использовать автолизат пивных дрожжей, который содержит широкий спектр БАВ [18] – витамины, пептиды, аминокислоты, липиды и т. д. В результате эффективность применения таких препаратов на семенах угнетаемых СРП (пшеница сорт “Любава”) повысилась, предпосевная обработка ими семян перестала угнетать развитие из них растений на ранней стадии, а стала стимулировать их (рис. 3). Однако, как хорошо видно, эффект стимуляции был достаточно мал, что свидетельствовало о неполном блокировании веществами, входящими в состав АПД, сорбционных центров глино-гумусовых комплексов, на которых могли сорбироваться БАВ из почв, и о возможном частичном блокировании сорбционных центров, на которых могли сорбироваться аллелотоксины. При этом эффект при введении в СРП оптимальной концентрации АПД на яровой пшенице сорт “Любава” все же вырос почти на 15% (рис. 3). Фактически мы получили препарат (кальциевый бентонит–гумат–АПД), который, с одной стороны, сорбировал аллелотоксины из почв, а, с другой стороны, (с позиций выдвинутого предположения) в минимальной степени поглощал БАВ, поступающие из почв в семена и необходимые для их развития. Однако рекомендовать для использования данный препарат в сельском хозяйстве еще нельзя – развитие растений на ранней стадии из семян некоторых сортов он стимулировал, а на другие не оказывал значимого влияния.

Необходимо отметить, что действие СРП на сортах яровых пшениц “Лиза” и “Злата” не только однозначно свидетельствовало (табл. 3, рис. 2) о негативном влиянии аллелотоксинов на прорастание семян и развитие их проростков, но и о том, что почвы оказывают заметное влияние на действие СРП. Чем больше почвы содержали аллелотоксинов, тем сильнее проявлялось действие СРП.

Все это подтверждало наше предположение о том, что применение для обработки семян стимуляторов различной природы происходило в условиях сильного влияния на начальную стадию развития растений из этих семян негативного фактора – аллелотоксинов. Именно это могло приводить к низкой эффективности и невоспроизводимости результатов при использовании стимуляторов для предпосевной обработки семян ранее. Найденный препарат (кальциевый бентонит–гумат–АПД), позволяющий снизить действие аллелотоксинов на семена и незначительно поглощающий БАВ из почв, мог в полной мере позволить проявиться возможностям разработанных ранее препаратов для стимуляции начальной стадии развития растений из семян.

Трудно было ожидать, что повышение эффективности будет наблюдаться для всех используемых ранее стимуляторов (гормонов растений, витаминов, субстратов дыхательного метаболизма и др.). Процессы сорбции на глино-гумусовых комплексах и конкуренция между различными молекулами за закрепление на их активных центрах достаточно сложны, и прогнозировать их трудно. Вводимые молекулы стимуляторов могут занимать сорбционные места, увеличивая подвижность аллелотоксинов, или способствовать закреплению БАВ из почв. Однако возможность усиления стимуляции для некоторых препаратов была вполне реальной, поэтому мы продолжили исследования в этом направлении.

Полученные данные при использовании смеси, включающей в свой состав кальциевый бентонит, гумат и АПД, с добавками препарата “Бутон”, янтарной, щавелевой и фумаровой кислот (субстраты дыхательного метаболизма) [10, 14], а также ПАБК (витамин В-10) показали, что для них всех эффективность использования индивиду-

Таблица 5. Влияние предпосевной обработки семян яровых пшениц суспензиями препаратов на основе СРП на начальную стадию развития растений из семян на дерново-подзолистых почвах

Номер почвы	Состав препарата, г/л	Эффект, %
	“Лиза” (1 группа)	
2	БК–Г–ФК (40–10–1)	+12 ± 3
	БК–Г–АПД–ФК (40–10–12–1)	+24 ± 4
2	БК–Г–ЯК (40–10–0.06)	+8 ± 3
	БК–Г–АПД–ЯК (40–10–12–0.06)	+23 ± 4
2	БК–Г–ЩК (40–10–2)	+7 ± 3
	БК–Г–АПД–ЩК (40–10–12–2)	+21 ± 4
2	БК–Г–Бутон (40–10–2)	+8 ± 3
	БК–Г–АПД–Бутон (40–10–12–2)	+34 ± 5
3	БК–Г–ПАБК (40–10–0.75)	+28 ± 5
	БК–Г–АПД–ПАБК (40–10–12–0.75)	+31 ± 5
	“Любава” (2 группа)	
1	БК–Г–ФК (40–10–1)	0 ± 3
	БК–Г–АПД–ФК (40–10–12–1)	+25 ± 5
1	БК–Г–ЯК (40–10–0.06)	–9 ± 3
	БК–Г–АПД–ЯК (40–10–12–0.06)	+20 ± 4
1	БК–Г–ЩК (40–10–2)	–16 ± 4
	БК–Г–АПД–ЩК (40–10–12–2)	+19 ± 4
9	БК–Г–Бутон (40–10–2)	+2 ± 3
	БК–Г–АПД–Бутон (40–10–12–2)	+25 ± 5
2	БК–Г–ПАБК (40–10–0.75)	–2 ± 3
	БК–Г–АПД–ПАБК (40–10–12–0.75)	+11 ± 3

Примечание. БК – бентонит кальциевый; Г – гумат; ФК – фумаровая кислота; ЯК – янтарная кислота; ЩК – щавелевая кислота; Бутон – препарат “Бутон”; ПАБК – парааминобензойная кислота.

альных веществ-стимуляторов резко возрастает, причем наблюдаются экстремальные зависимости. В узком интервале концентраций веществ-стимуляторов хорошо видна заметная стимуляция ранней стадии развития растений из семян. При концентрации меньше оптимальной эффект отсутствует, а при большей концентрации наблюдается его снижение вплоть до ингибирования. При обработке семян растворами индивидуальных веществ-стимуляторов эффект крайне незначителен и не превышает 4–9%, а при использовании этих веществ в составе СРП с АПД эффект возрастает до нескольких десятков процентов для семян как первой, так и второй групп (табл. 5, рис. 4–6).

Следует отметить, что использование комплексных препаратов без АПД приводило к сильному снижению эффективности их действия для семян, как первой, так и второй групп, а в некоторых случаях стимуляция сменялась ингибированием (табл. 5). Это позволило предположить, что для семян обеих групп наблюдаемый результат (стимуляции или угнетения начальной стадии развития растений из семян) есть сумма эффектов воздействия на семена БАВ-стимуляторов из почв и аллелотоксинов. Мы же своими действиями смещаем результат влияния этих веществ на семена.

Несколько особняком располагаются результаты, полученные на семенах пшеницы сорта “Лиза”, при использовании ПАБК в качестве добавки к СРП и к СРП с АПД. Отсутствие АПД в препарате практически не влияет на стимуляцию. Это позволяет предположить, что для семян пер-

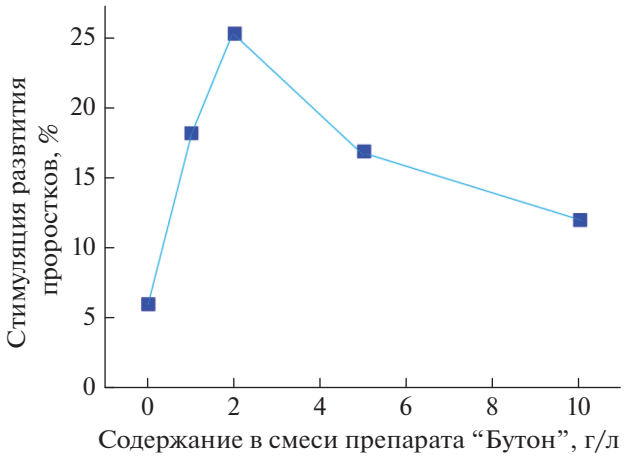


Рис. 4. Влияние содержания препарата “Бутон” в суспензии бентонита (40 г/л) с гуминовым препаратом (10 г/л) и АПД (12 г/л) на начальную стадию развития растений из семян яровой пшеницы сорт “Любава”.

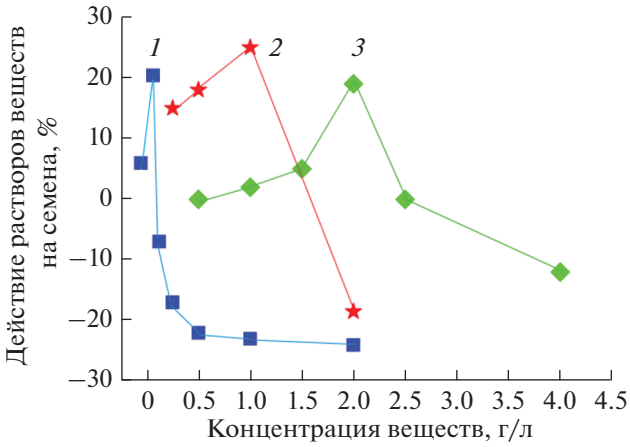


Рис. 5. Влияние содержания янтарной (*1*), фумаровой (*2*) и щавелевой (*3*) кислот в суспензии бентонита (40 г/л) с гуминовым препаратом (10 г/л) и АПД (12 г/л) на начальную стадию развития растений из семян яровой пшеницы сорт “Любава”.

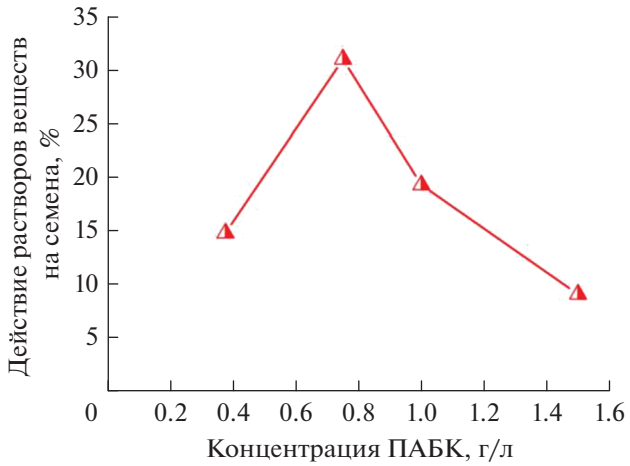


Рис. 6. Влияние содержания парааминобензойной кислоты в суспензии бентонита (40 г/л) с гуминовым препаратом (10 г/л) и АПД (12 г/л) на начальную стадию развития растений из семян яровой пшеницы сорт “Лиза”.

вой группы ПАБК каким-то образом заменяет положительное влияние АПД.

Таким образом, учет аллелотоксичности почв при действии стимуляторов на семена и возникшие представления о механизме происходящих при прорастании обработанных стимуляторами семян процессах позволили разработать несколько эффективных препаратов-стимуляторов начальной стадии развития растений из семян.

ВЫВОДЫ

1. Применение СРП на основе бентонито-гуматовых смесей для стимулирующей обработки семян при посеве их в почвы эффективно не для всех сортов пшеницы. Для некоторых сортов СРП вызывает угнетение начальной стадии развития растений из семян, которое было объяснено с позиций предположения об ограничении поступления из почв в семена БАВ, необходимых для их развития.

2. Введение АПД в сорбционный препарат, по-видимому, позволяет заполнить активные центры сорбента, на которых могут закрепляться БАВ из почв, что снимает угнетение с начальной стадии развития растений из семян при применении СРП.

3. Действие СРП на семенах, развитие из которых растений на начальной стадии не лимитируется поступлением БАВ из почв (первая группа), проявляется тем сильнее, чем больше ингибирование развития семян почвами.

4. Использование для обработки семян индивидуальных веществ-стимуляторов совместно с СРП и АПД приводит к резкому повышению эффективности применения ранее изученных веществ-стимуляторов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алтухов И.В., Федотов В.А.* Взаимодействие ИК-излучения различных длин волн на семена пшеницы // Ползуновский вестник. 2011. № 2/1. С. 156–159.
2. *Безуглова О.С.* Гуминовые вещества в биосфере. Ростов-на-Дону, 2009. 120 с.
3. *Гродзинский А.М.* Аллелопатия растений и почвоутомление. Избр. тр. Киев: Наукова думка, 1991. 432 с.
4. *Дмитриев А.М., Страцкевич Л.К.* Стимуляция роста растений. Мн.: Ураджай, 1986. 118 с.
5. *Елисеев С.Л., Яркова Н.Н., Батуева И.В.* К вопросу об использовании на посев свежеубранных семян озимых яровых культур // Пермский аграрный вестник. 2014. № 4(8). С. 16–21.
6. *Кравец А.В., Бобровская Д.Л., Касимова Л.В., Зотикова А.П.* Предпосевная обработка семян яровой пшеницы гуминовым препаратом из торфа // Вестник Алтайского гос. аграрного ун-та. 2011. № 4(78). С. 22–24.
7. *Красильников Н.А.* Микроорганизмы почвы и высшие растения. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 464 с.
8. *Куликова Н.А.* Связывающая способность и детоксицирующие свойства гумусовых кислот по отношению к атразину. Дис. ... канд. биол. наук. М., 1999. 171 с.
9. *Лобков В.Т.* Использование почвенно-биологического фактора в земледелии. Орел, 2017. 166 с.
10. *Николаева М.Г., Разумова М.В., Гладкова В.Н.* Справочник по проращиванию покоящихся семян. Л.: Наука, 1985. 506 с.
11. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. 400 с.

12. *Проворов Н.А.* Растительно-микробные симбиозы как эволюционный континуум // Журн. общ. биол. 2009. Т. 70. № 1. С. 10–34.

13. *Савинов А.Б.* Аутоценоз и демоценоз как симбиотические системы и биологические категории // Журн. общ. биол. 2012. Т. 73. № 4. С. 284–301.

14. *Сечняк Л.К., Киндрук Н.А., Слюсаренко О.К., Иващенко В.Г., Кузнецов Е.Д.* Экология семян пшеницы. М.: Колос, 1983. 349 с.

15. *Федотов Г.Н., Горепекин И.В., Позднякова А.Д., Завгородняя Ю.А., Исакова С.А.* Взаимосвязь предыстории и химических свойств почв с их аллелотоксичностью // Почвоведение. 2020. № 3. С. 379–386. https://doi.org/10.31857/S0032180X2003003

16. *Федотов Г.Н., Федотова М.Ф., Шалаев В.С., Батырев Ю.П., Горепекин И.В.* Применение системного подхода к изучению стимуляции прорастания семян в почвах // Лесной вестник. 2018. Т. 22. № 2. С. 28–34.

17. *Федотов Г.Н., Шоба С.А., Федотова М.Ф., Горепекин И.В.* Влияние аллелотоксичности почв на прорастание семян зерновых культур // Почвоведение. 2019. № 4. С. 489–496. https://doi.org/10.1134/S0032180X19040051

18. *Чичина Т.В.* Разработка технологии белковых ингредиентов на основе остаточных пивных дрожжей с использованием холодильной обработки. Дис. ... канд. тех. н. СПб., 2014. 126 с.

19. *Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г., Мельников Л.В., Кринари Г.А., Гневашев С.Г.* Органические компоненты глино-металлоорганического комплекса почв лесостепи (теоретические и экспериментальные аспекты изучения). Казань: Казанский гос. ун-т, 2007. 248 с.

20. Allelopathy. A Physiological Process with Ecological Implications / Ed. Reigosa M.J., Pedrol N., Gonzalez L. Springer, 2006. 637 p.

21. *Balakhnina T., Bulak P., Nosalewicz M., Pietruszewski S., Wlodarczyk T.* The influence of wheat *Triticum aestivum* L. seed pre-sowing treatment with magnetic fields on germination, seedling growth, and antioxidant potential under optimal soil watering and flooding // Acta Physiologiae Plantarum. 2015. V. 37. №. 3. P. 59.

22. *Fukushima M., Okabe R., Nishimoto R., Fukuchi S., Sato T., Terashima M.* Adsorption of pentachlorophenol to a humin-like substance–bentonite complex prepared by polycondensation reactions of humic precursors // Appl. Clay Sci. 2014. V. 87. P. 136–141.

23. *Li H., Sheng G., Teppen B.J., Johnston C.T., Boyd S.A.* Sorption and Desorption of Pesticides by Clay Minerals and Humic Acid-Clay Complexes // Soil Sci. Soc. Am. J. 2003. V. 67. P. 122–131.

24. *McCalla T.M., Haskins F.A.* Phytotoxic Substances from Soil Microorganisms and Crop Residues // Bacteriolog. Rev. 1964. V. 28. № 2. P. 181–207.

25. *Murphy E.M., Zachara J.M., Smith S.C.* Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds // Environ. Sci. Technol. 1990. V. 24. P. 1507–1516.

26. *Rice E.L.* Allelopathy. N.Y.–London: Academic Press, 1984. 422 p.

27. *Rosenberg E., Sharon G., Zilber-Rosenberg I.* The hologenome theory of evolution contains Lamarckian aspects within a Darwinian framework // Environ. Microbiol. 2009. V. 11. № 12. P. 2959–2962.

28. *Šerá B., Gajdová I., Šerý M., Špatenka P.* New physicochemical treatment method of poppy seeds for agriculture and food industries // Plasma Sci. Technol. 2013. V. 15. № 9. P. 935.

29. *Terashima M., Tanaka S., Fukushima M.* Distribution Behavior of Pyrene to Adsorbed Humic Acids on Kaolin // J. Environ. Qual. 2003. V. 32. P. 591–598.

30. *Wang K., Xing B.* Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals // J. Environ. Qual. 2005. V. 34. P. 342–349.

Soil Allelotoxicity and Methods to Reduce Its Negative Influence on the Initial Stage of Plant Development

G. N. Fedotov[1, *], S. A. Shoba[1], and I. V. Gorepekin[1]

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

**e-mail: gennadiy.fedotov@gmail.com*

The application of sorption preparations (SP) based on bentonite-humate mixtures for the seed stimulating treatment upon sowing into the soddy-podzolic soil was studied. The correlation between seeds' inhibition by the soil and the efficiency of SP application was found. The SP treatment was not always effective for spring wheat cultivars. For some of the cultivars, it caused inhibition of seed germination and seedlings development. The intake of essential biologically active substances (BAS) from soils to seeds was limited in these cases because of the firm fixation of these substances in SP. The brewer's yeast autolysate (BYA) introduced to the SP mixture made it possible to fill the active centers of sorbents and to avoid the fixation of BAS from the soil. The obtained preparation eliminated inhibition of seed development at the initial stage upon SP application. The efficiency of previously known individual stimulant substances sharply increased upon their combined application with SP and BYA mixture.

Keywords: allelopathy, soil toxicosis, sorbents, bentonites, clay-humus complexes, brewer's yeast autolysate, stimulants of seeds, respiratory metabolism substrates, post-harvest ripening

ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2020, № 8, с. 1016–1024

АГРОХИМИЯ И ПЛОДОРОДИЕ ПОЧВ

УДК 631.41:631.46:574.2:574.4

ПОЧВЫ И АЗОТНОЕ ПИТАНИЕ РАСТЕНИЙ АЛЬПИЙСКИХ ЭКОСИСТЕМ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО КАВКАЗА ПРИ МНОГОЛЕТНЕМ ПОВЫШЕНИИ ДОСТУПНОСТИ БИОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2020 г. М. И. Макаров[a], *, В. Г. Онипченко[a], А. В. Тиунов[b], Т. И. Малышева[a], М. С. Кадулин[a]

[a] *МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия*

[b] *Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, Ленинский проспект, 33, Москва, 119071 Россия*

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

Поступила в редакцию 04.12.2019 г.
После доработки 30.01.2020 г.
Принята к публикации 30.03.2020 г.

В эксперименте с обогащением кислых, богатых органическим веществом горно-луговых почв (Umbric Leptosols) альпийских экосистем элементами минерального питания показано, что содержание в них углерода органического вещества и общего азота, а также лабильных органических соединений отличается устойчивостью к длительному (20 лет) внесению минеральных удобрений. Характерны только выраженные прямые эффекты: повышение концентраций неорганических соединений азота и фосфора при внесении азотных и фосфорных удобрений, а также повышение pH при известковании. Растения являются более чувствительными индикаторами изменения условий азотного питания. Для них характерно активное поглощение дополнительного количества азота и “утяжеление” его изотопного состава при повышении доступности элемента. При этом степень проявления этих эффектов зависит от исходной обеспеченности почв и растений азотом. Помимо таких прямых воздействий, изменение азотного статуса растений отражает также изменения в трансформации азотсодержащих соединений в почве и в азотном питании растений, происходящие при повышении доступности фосфора и снижении кислотности в наиболее бедных фосфором и наиболее кислых условиях соответственно. Эти воздействия приводят к мобилизации азота органических соединений почвы и, вероятно, к уменьшению роли микоризы в азотном питании растений. В результате у растений формируется более тяжелый изотопный состав азота.

Ключевые слова: длительный эксперимент с удобрениями, кислотность почвы, азот, фосфор, $\delta^{15}N$, симбиотическая азотфиксация, микориза

DOI: 10.31857/S0032180X20080110

ВВЕДЕНИЕ

Азот является важнейшим биогенным элементом, лимитирующим продуктивность многих наземных экосистем, включая высокогорные, где его большое количество иммобилизовано в органическом веществе почв, а доступные для питания растений минеральные соединения находятся в малых концентрациях [22, 30]. Высокогорные территории испытывают нарастающую антропогенную нагрузку – изменение климатических параметров, поступление биогенных элементов, включая азот, трансформацию структуры фитоценозов [1, 9, 13, 17]. Подобные изменения способны привести к активизации процессов минерализации органического вещества и формированию более открытого биогеохимического цикла азота [9–11, 13].

Малая изученность и все еще относительно малая вовлеченность в антропогенную деятельность привлекают интерес исследователей к высокогорным экосистемам умеренного пояса, где сформировался особый, отличный от других наземных экосистем, азотный режим [22, 30].

Наряду с характеристиками естественных параметров, для исследования азотного состояния почв и растений часто проводят эксперименты с внесением элементов минерального питания, позволяющие оценить устойчивость микробного сообщества и фитоценозов, их лимитирование отдельными почвенными ресурсами. Такие эксперименты проводились в альпийских экосистемах Европы и Северной Америки [22, 30]. Для разных высокогорных растительных сообществ Тебердинского заповедника показано, что при долговременном повышении доступности элементов минерального питания у них изменяется биомасса и участие отдельных видов растений [8, 25]. Однако не исследовано, как меняется азотный режим почв и отдельных видов растений в этих альпийских экосистемах, отличающихся разной исходной обеспеченностью доступными формами элементов минерального питания.

Мы предположили, что изменение азотного состояния почв и растений при внесении в почву элементов минерального питания может быть не только следствием прямой трансформации и поглощения азотсодержащих соединений. Процессы биогеохимического цикла азота могут также испытывать воздействие от изменения закономерностей функционирования микробного сообщества, микоризного симбиоза и симбиотической азотфиксации в связи с изменяющейся кислотностью почвы и доступностью азота и фосфора. В качестве объектов для проверки гипотезы выбраны почвы и фитоценозы альпийских экосистем Тебердинского заповедника, являющихся предметом многолетних комплексных исследований [5, 6, 23, 25].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследование выполнено в альпийском поясе Тебердинского государственного заповедника, где в 1998 г. был заложен эксперимент с ресурсным манипулированием – внесением удобрений в почвы четырех альпийских экосистем: лишайниковая пустошь (**АЛП**), пестроовсяницевый луг (**ПЛ**), гераниево-копеечниковый луг (**ГКЛ**), альпийский ковер (**АК**). Эксперимент включает 5 вариантов: контроль, внесение азота (9 г/м^2) в виде карбамида с $\delta^{15}N = 0.11 \pm 0.09‰$ (вариант N), внесение фосфора (2.5 г/м^2) в составе двойного суперфосфата (вариант P), внесение совместно азота и фосфора в тех же дозах и соединениях (вариант NP), известкование гашеной известью в разных дозах в зависимости от кислотности почвы (52, 84, 119 и 183 г/м^2 для АЛП, ПЛ, ГКЛ и АК соответственно – вариант Ca). Удобрения вносятся ежегодно (известкование раз в три года) на поверхность почвы в твердом виде вскоре после схода снежного покрова. Экспериментальные площадки представляют собой квадрат со стороной 1.5 м. Каждый вариант эксперимента заложен в четырехкратной повторности. Между квадратами предусмотрена буферная зона шириной 1 м.

Исследованные экосистемы занимают разные позиции в мезорельефе, образуя геоморфологический ряд при переходе от гребня (АЛП) к подножию склона (АК). Промежуточные позиции на склоне заняты наиболее продуктивными альпийскими лугами (ПЛ и ГКЛ). Почвы альпийских экосистем (Umbric Leptosols) характеризуются высоким содержанием органического вещества и азота. Кислотность почв повышается в ряду АЛП < < ПЛ < ГКЛ < АК; лабильные формы азота в большей степени представлены в почвах луговых экосистем (ПЛ и особенно ГКЛ), а концентрация подвижного фосфора минимальная в почве АЛП и возрастает в ряду ПЛ < ГКЛ = АК. Детальное описание почв и фитоценозов приведено ранее [6, 25]. Результаты по влиянию экспериментальных воздействий на почву и азотное питание растений АЛП опубликованы [4].

С каждой экспериментальной площадки ПЛ, ГКЛ и АК в 2017 г. отобрали по 2 образца почвы из слоя 0–10 см (всего 8 повторностей с каждого варианта) и листья растений (по одному образцу с каждой площадки и дополнительно один образец с площадки с наибольшей встречаемостью вида – всего пять повторностей каждого вида с каждого варианта). При выборе видов растений основными критериями были высокое участие, равномерная встречаемость на площадках эксперимента и систематическое разнообразие. Всего для исследования выбрано 5 видов сосудистых растений ПЛ: *Festuca varia*, *Leontodon hispidus*, *Nardus stricta*, *Scorzonera cana*, *Taraxacum confusum*; шесть видов ГКЛ: *Carex atrata*, *Geranium gymnocaulon*, *Hedysarum caucasicum*, *Matricaria caucasica*, *Nardus stricta*, *Phleum alpinum* и шесть видов АК: *Catabrosella variegata*, *Minuartia aizoides*, *Nardus stricta*, *Phleum alpinum*, *Sibbaldia procumbens*, *Taraxacum stevenii*. Виды относятся к четырем функциональным группам: разнотравье (*Geranium gymnocaulon*, *Leontodon hispidus*, *Matricaria caucasica*, *Minuartia aizoides*, *Scorzonera cana*, *Sibbaldia procumbens*, *Taraxacum confusum*, *Taraxacum stevenii*), злаки (*Catabrosella variegate*, *Festuca varia*, *Nardus stricta*, *Phleum alpinum*), осоки (*Carex atrata*) и бобовые (*Hedysarum caucasicum*). Среди изученных видов только два представлены одновременно в нескольких сообществах: *Nardus stricta* – во всех трех и *Phleum alpinum* – в ГКЛ и АК.

Образцы почв замораживали в течение нескольких часов после отбора и хранили в таком состоянии до проведения лабораторных исследований. После размораживания в них определяли следующие показатели: кислотность (pH_{H_2O}), общее содержание C и N ($C_{общ}$ и $N_{общ}$), содержание фосфора ($P_{подв}$) по Кирсанову и концентрации разных форм C и N, экстрагируемых 0.05 M K_2SO_4 (углерод органических соединений ($C_{орг}$), общий азот ($N_{экстр}$), $N{-}NH_4^+$ и $N{-}NO_3^-$). Азот экстрагируемых органических соединений ($N_{орг}$) рассчитывали по разности между $N_{экстр}$ и суммой $N{-}NH_4^+$ + + $N{-}NO_3^-$. Для определения $N{-}NH_4^+$ использовали салицилат-нитропрусидный метод [21], а $N{-}NO_3^-$ определяли после восстановления NO_3^- до NO_2^- на кадмиевой колонке и получения окрашенного азосоединения [16]. Фосфор определяли аскорбиновым методом по Мэрфи и Райли.

Концентрацию $C_{орг}$ и $N_{экстр}$ определяли на анализаторе TOC-V_{CPN}; неорганические формы азота и фосфор – на спектрофотометре GENESYS™ 10UV; общее содержание C и N – на элементном анализаторе Thermo Flash 1112 в центре коллективного пользования Института проблем экологии и эволюции имени А.Н. Северцова РАН.

Образцы растений высушивали в течение 10 ч при температуре 45°C и измельчали на вибрацион-

ной мельнице Retsch MM 200. Для характеристики изменений, происходящих в азотном питании растений, определяли концентрацию азота и его изотопный состав в листьях. Первый показатель дает представление об общем поглощении элемента, а второй позволяет обнаружить более тонкие изменения, такие как смена источника азотного питания вследствие мобилизации или трансформации азотсодержащих соединений в почве, изменение активности симбиотической азотфиксации или участия микоризы в азотном питании.

Общее содержание и изотопный состав ($\delta^{15}N$) азота в листьях растений определяли на элементном анализаторе Thermo Flash 1112 и на изотопном масс-спектрометре Thermo Delta VPlus в центре коллективного пользования Института проблем экологии и эволюции имени А.Н. Северцова РАН.

Для проверки значимости влияния фактора "вариант" на изучаемые показатели использовали непараметрический тест Краскела–Уоллиса (Kruskal–Wallis test).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние длительного внесения элементов на свойства почвы. Горно-луговые почвы альпийских биогеоценозов кислые (pH составляет от 4.20 до 4.55), содержат большое количество органического вещества и азота (10.3–11.8% $C_{общ}$ и 0.8–0.9% $N_{общ}$). Соотношение C/N составляет 12.0–13.4. Количество подвижных форм азота невелико. В составе неорганических соединений преобладает $N{-}NH_4^+$ (23–50 мг/кг), а $N{-}NO_3^-$ содержится всего около 1.0 мг/кг. Содержание экстрагируемого $N_{орг}$ близко во всех почвах и составляет 24–27 мг/кг. Соотношение C/N в экстрагируемом органическом веществе меньше, чем в общем органическом веществе почвы – от 7.4 до 10.1. Содержание подвижного фосфора изменяется от 10 до 20 мг/кг (табл. 1). Различие исследованных почв по кислотности и содержанию подвижных минеральных соединений азота и фосфора соответствует ранее полученным закономерностям [6]. Почва ГКЛ, где в составе фитоценоза один из доминантных видов представлен бобовым растением *Hedysarum caucasicum*, характеризуется повышенным содержанием $N{-}NH_4^+$ и заметной обогащенностью органического вещества азотом.

Во всех вариантах экспериментального воздействия ни в одной почве значимо не изменилось содержание $C_{общ}$ и $N_{общ}$, а также соотношение между ними, что свидетельствует об устойчивости органического вещества горно-луговых альпийских почв к длительному воздействию повышенных концентраций элементов минерального питания. За время эксперимента на поверхность почвы было внесено 180 г N/м^2, что составило около 30% от исходного запаса элемента в слое почвы 0–10 см (запас мелкозема 70–75 кг/м^2), что ожидаемо могло увеличить общее содержание элемента в почве. Отсутствие значимого повышения концентрации $N_{общ}$ при существенном поступлении азота может быть связано с тем, что при поверхностном внесении карбамида значительная часть азота улетучивается в атмосферу с образующимся при его разложении аммиаком. При этом тенденция накопления азота в верхней части профиля все же прослеживается.

Лабильное органическое вещество также не претерпело заметных изменений. Концентрации $C_{орг}$ и $N_{орг}$ значимо не изменились, но в ряде случаев наблюдается тенденция к их увеличению в вариантах с известкованием, внесением азота и фосфора (табл. 1). Эта же тенденция была отмечена для почвы АЛП [4]. Вероятно, это может быть результатом мобилизации органического вещества при повышении микробной активности в почвах после нейтрализации кислотности и увеличения доступности элементов питания. Наиболее заметное изменение лабильного органического вещества произошло при известковании наиболее кислой почвы АК, в которой pH увеличился на 0.8 единиц. При выраженной тенденции повышения концентраций $C_{орг}$ и $N_{орг}$, соотношение между ними значимо уменьшилось с 10.1 до 8.4, свидетельствуя о преимущественной мобилизации азотсодержащих соединений. В отличие от почвы АЛП, где было зафиксировано значимое уменьшение концентрации $N_{орг}$ и увеличение отношения $C_{орг}/N_{орг}$ при внесении в почву фосфора [4], такой эффект не наблюдается в других исследованных почвах. Поскольку почва АЛП наиболее бедна минеральными соединениями азота, то именно в ней, в отличие от других почв, при повышении доступности фосфора, почвенные микроорганизмы начинают в большей степени испытывать недостаток в азотном питании и более активно утилизируют лабильные азотсодержащие органические соединения.

Лабильные показатели состояния почвы (кислотность и обеспеченность минеральными формами элементов питания) изменились в соответствии с ожидаемым прямым влиянием вносимых элементов и соединений. Кислотность почвы значимо уменьшилась при известковании: величина pH возросла от 0.25 единиц в почве ПЛ до 0.83 единиц в почве АК – тем больше, чем выше доза вносимой извести. В варианте с внесением азота, напротив, наблюдается значимое подкисление всех почв (pH уменьшился на 0.15–0.20).

Внесение азота привело к повышению содержания его минеральных форм во всех почвах. Концентрация $N{-}NH_4^+$ увеличилась в 1.5–2 раза, а $N{-}NO_3^-$ – в 6–9 раз. При этом $N{-}NH_4^+$ остался преобладающей формой минерального азота, хотя соотношение между $N{-}NH_4^+$ и $N{-}NO_3^-$ уменьшилось с 23–55 до 7–9. Таким образом, подкисление почвы при внесении карбамида может быть

Таблица 1. Свойства почв альпийских экосистем при разном экспериментальном воздействии, среднее ± стандартное отклонение, $n = 8$. Одинаковые буквенные индексы в пределах столбца для каждой экосистемы показывают отсутствие значимых различий, $P < 0.05$

Вариант	$C_{общ}$	$N_{общ}$	$C_{общ}/N_{общ}$	pH	$P_{подв}$	$N{-}NH_4^+$	$N{-}NO_3^-$	$C_{орг}$	$N_{орг}$	$C_{орг}/N_{орг}$
	%				мг/кг					
Пестроовсяницевый луг										
Контроль	10.3 ± 0.9^{a}	0.79 ± 0.06^{a}	13.0 ± 0.4^{a}	4.55 ± 0.06^{a}	10.4 ± 5.8^{a}	28.3 ± 9.5^{a}	1.0 ± 0.3^{a}	227 ± 43^{a}	23.9 ± 5.4^{a}	9.3 ± 1.8^{a}
Ca	11.0 ± 1.3^{a}	0.82 ± 0.09^{a}	13.4 ± 0.7^{a}	4.77 ± 0.06^{b}	11.6 ± 4.9^{a}	35.3 ± 10.5^{ab}	1.7 ± 0.7^{a}	265 ± 65^{a}	27.4 ± 8.2^{a}	9.8 ± 0.8^{a}
P	10.3 ± 1.7^{a}	0.79 ± 0.10^{a}	13.1 ± 0.8^{a}	4.45 ± 0.12^{ac}	60.0 ± 18.4^{b}	29.7 ± 8.9^{a}	1.4 ± 0.7^{a}	261 ± 38^{a}	25.7 ± 6.6^{a}	10.4 ± 1.6^{a}
N	11.3 ± 1.8^{a}	0.87 ± 0.11^{a}	13.0 ± 0.6^{a}	4.34 ± 0.09^{c}	12.5 ± 4.0^{a}	46.1 ± 10.8^{b}	5.9 ± 2.1^{b}	281 ± 47^{a}	30.2 ± 4.2^{a}	9.2 ± 1.7^{a}
NP	11.8 ± 1.1^{a}	0.90 ± 0.07^{a}	13.1 ± 0.5^{a}	4.45 ± 0.10^{ac}	40.1 ± 16.3^{b}	49.8 ± 9.8^{b}	6.0 ± 3.8^{b}	270 ± 39^{a}	28.6 ± 4.8^{a}	9.6 ± 1.5^{a}
Гераниево-копеечниковый луг										
Контроль	10.6 ± 2.1^{a}	0.89 ± 0.17^{a}	12.0 ± 0.5^{a}	4.45 ± 0.08^{a}	19.6 ± 5.5^{a}	49.7 ± 9.9^{a}	0.9 ± 0.3^{a}	189 ± 39^{ab}	26.8 ± 8.6^{a}	7.4 ± 1.8^{a}
Ca	11.3 ± 2.0^{a}	0.87 ± 0.12^{a}	12.0 ± 0.9^{a}	4.88 ± 0.28^{b}	18.2 ± 6.2^{a}	43.2 ± 13.6^{a}	0.8 ± 0.4^{a}	173 ± 25^{a}	23.9 ± 8.4^{a}	7.5 ± 1.9^{a}
P	11.5 ± 1.0^{a}	0.92 ± 0.09^{a}	12.6 ± 0.3^{a}	4.35 ± 0.10^{ac}	54.1 ± 12.7^{b}	47.4 ± 14.9^{a}	0.6 ± 0.2^{a}	205 ± 34^{ab}	25.8 ± 3.2^{a}	8.1 ± 1.1^{a}
N	10.4 ± 1.5^{a}	0.86 ± 0.11^{a}	12.0 ± 0.6^{a}	4.29 ± 0.08^{c}	23.7 ± 5.8^{a}	76.6 ± 15.8^{b}	8.5 ± 3.2^{b}	242 ± 48^{b}	30.6 ± 7.8^{a}	8.2 ± 1.6^{a}
NP	12.2 ± 1.4^{a}	0.97 ± 0.08^{a}	12.5 ± 0.5^{a}	4.34 ± 0.06^{ac}	43.2 ± 13.2^{b}	67.4 ± 12.3^{b}	7.7 ± 2.4^{b}	214 ± 49^{ab}	28.8 ± 8.4^{a}	7.3 ± 1.9^{a}
Альпийский ковер										
Контроль	11.8 ± 1.5^{a}	0.88 ± 0.08^{a}	13.4 ± 0.5^{a}	4.20 ± 0.06^{a}	19.0 ± 5.8^{a}	23.2 ± 10.1^{a}	1.0 ± 0.4^{a}	248 ± 59^{a}	25.0 ± 11.6^{a}	10.1 ± 1.1^{a}
Ca	11.6 ± 1.9^{a}	0.87 ± 0.12^{a}	13.4 ± 0.5^{a}	5.03 ± 0.34^{b}	29.0 ± 5.5^{b}	30.6 ± 10.6^{a}	1.3 ± 0.6^{a}	283 ± 87^{a}	34.2 ± 12.8^{a}	8.4 ± 0.7^{b}
P	12.2 ± 2.2^{a}	0.95 ± 0.15^{a}	13.6 ± 0.7^{a}	4.18 ± 0.10^{ac}	48.1 ± 12.4^{c}	23.6 ± 4.6^{a}	0.9 ± 0.2^{a}	256 ± 66^{a}	25.8 ± 10.1^{a}	10.2 ± 1.6^{a}
N	13.1 ± 1.9^{a}	1.01 ± 0.21^{a}	13.0 ± 0.6^{a}	4.04 ± 0.12^{c}	18.6 ± 3.5^{a}	60.9 ± 22.8^{b}	7.3 ± 4.9^{b}	267 ± 60^{a}	25.1 ± 13.3^{a}	10.6 ± 2.0^{ab}
NP	13.1 ± 2.3^{a}	1.03 ± 0.20^{a}	12.9 ± 0.7^{a}	4.14 ± 0.10^{ac}	60.1 ± 16.9^{c}	56.8 ± 13.9^{b}	7.8 ± 4.4^{b}	256 ± 43^{a}	24.2 ± 5.1^{a}	10.7 ± 1.3^{a}

Таблица 2. Содержание азота (%) в листьях растений альпийских экосистем при разном экспериментальном воздействии, среднее ± стандартное отклонение, $n = 5$. Одинаковые буквенные индексы в пределах строки показывают отсутствие значимых различий, $P < 0.05$

Вид/вариант	Контроль	Ca	P	N	NP
Пестроовсяницевый луг					
Festuca varia	1.56 ± 0.12^{a}	1.72 ± 0.36^{a}	1.72 ± 0.19^{a}	2.76 ± 0.27^{b}	2.57 ± 0.33^{b}
Leontodon hispidus	2.19 ± 0.04^{a}	2.30 ± 0.17^{ab}	2.38 ± 0.17^{a}	3.02 ± 0.30^{c}	3.31 ± 0.79^{c}
Nardus stricta	1.82 ± 0.10^{a}	1.79 ± 0.12^{a}	1.74 ± 0.07^{a}	2.43 ± 0.06^{b}	2.21 ± 0.26^{b}
Scorzonera cana	2.89 ± 0.12^{a}	2.88 ± 0.24^{a}	2.75 ± 0.12^{a}	3.16 ± 0.46^{a}	3.29 ± 0.14^{b}
Taraxacum confusum	2.83 ± 0.15^{a}	2.88 ± 0.34^{a}	2.71 ± 0.32^{a}	3.20 ± 0.52^{ab}	4.11 ± 0.63^{b}
Гераниево-копеечниковый луг					
Carex atrata	2.12 ± 0.14^{a}	2.03 ± 0.18^{a}	2.16 ± 0.44^{ab}	2.71 ± 0.36^{b}	2.65 ± 0.12^{b}
Geranium gymnocaulon	2.90 ± 0.21^{a}	3.09 ± 0.29^{a}	3.00 ± 0.25^{a}	3.49 ± 0.52^{a}	3.34 ± 0.34^{a}
Hedysarum caucasicum	4.15 ± 0.32^{a}	4.04 ± 0.28^{a}	3.69 ± 0.67^{a}	4.02 ± 0.15^{a}	4.25 ± 0.38^{a}
Matricaria caucasica	2.56 ± 0.49^{a}	2.68 ± 0.27^{a}	2.99 ± 0.34^{a}	3.87 ± 1.03^{ab}	4.44 ± 0.92^{b}
Nardus stricta	2.06 ± 0.33^{a}	1.82 ± 0.24^{a}	1.93 ± 0.21^{a}	1.91 ± 0.20^{a}	2.16 ± 0.16^{a}
Phleum alpinum	1.83 ± 0.28^{a}	1.78 ± 0.31^{a}	1.65 ± 0.37^{a}	2.38 ± 0.45^{a}	2.58 ± 0.62^{a}
Альпийский ковер					
Catabrosella variegata	2.07 ± 0.19^{a}	2.03 ± 0.49^{a}	2.28 ± 0.45^{a}	3.51 ± 0.45^{b}	4.25 ± 0.42^{b}
Minuartia aizoides	1.53 ± 0.14^{a}	1.50 ± 0.23^{a}	1.78 ± 0.14^{a}	3.39 ± 0.45^{b}	3.03 ± 0.48^{b}
Nardus stricta	2.02 ± 0.24^{a}	2.03 ± 0.19^{a}	1.87 ± 0.22^{a}	2.67 ± 0.28^{b}	2.60 ± 0.28^{b}
Phleum alpinum	1.56 ± 0.29^{a}	1.51 ± 0.14^{a}	1.55 ± 0.16^{a}	2.72 ± 0.46^{b}	3.09 ± 0.47^{b}
Sibbaldia procumbens	2.06 ± 0.13^{a}	2.50 ± 0.55^{a}	2.29 ± 0.29^{a}	3.31 ± 0.23^{b}	3.77 ± 0.55^{b}
Taraxacum stevenii	3.02 ± 0.14^{a}	2.97 ± 0.20^{a}	3.07 ± 0.24^{a}	5.53 ± 0.82^{b}	4.73 ± 0.75^{b}

связано с нитрификацией образующегося из него аммония, хотя не исключен дополнительный вклад активизации преимущественно аммонийного питания растений.

В 2–6 раз увеличилось содержание $P_{подв}$ в вариантах с внесением фосфора. При этом количество экстрагируемого фосфора, закрепившегося в почве за период проведения эксперимента, составило менее 10% от общего внесенного количества. Поскольку для фосфора в отличие от азота существенные потери маловероятны, то основная его часть, вероятно, перешла в более прочно фиксированные минеральные формы и закрепилась в составе органического вещества почвы.

Концентрация и изотопный состав азота в альпийских растениях. Изученные виды растений заметно различаются по содержанию и изотопному составу азота в листьях (табл. 2, 3). Меньшие концентрации азота (1.56–2.07%) во всех сообществах характерны для злаков и осок (*Festuca varia*, *Nardus stricta* на ПЛ, *Carex atrata*, *Nardus stricta*, *Phleum alpinum* на ГКЛ и *Catabrosella variegata*, *Nardus stricta*, *Phleum alpinum* на АК). Больше элемента (2.06–3.02%) содержится в листьях видов разнотравья. Единственным исключением является низкая концентрация азота (1.53%) в листьях разнотравного вида *Minuartia aizoides* в сообществе АК. Максимальная концентрация (4.15%) характерна для листьев бобового растения *Hedysarum caucasicum*, где она значимо превышает концентрацию в листьях всех других изученных видов.

Изотопный состав азота ($\delta^{15}N$) в листьях разных видов растений не сильно различается. Выделяются только *Carex atrata* с наиболее "тяжелым" азотом (наименее отрицательная величина $\delta^{15}N$ составляет –0.65‰) и два вида разнотравья – *Scorzonera cana* (ПЛ) и *Taraxacum stevenii* (АК), для которых характерен наиболее "легкий" азот ($\delta^{15}N$ составляет –5.41 и –4.84‰ соответственно). Для всех других видов, включая *Hedysarum caucasicum*, величина $\delta^{15}N$ находится в диапазоне от –3.75 до –1.28‰. При этом средние для изученных видов показатели по экосистемам различаются и составляют –3.76‰ для растений ПЛ, –1.73‰ для ГКЛ и –2.73‰ для АК.

Различия в изотопном составе азота растений могут быть связаны с несколькими причинами: использование разных источников азота (NH_4^+, NO_3^-, $N_{орг}$), разную дискриминацию тяжелого изотопа при поглощении и ассимиляции, разное фракционирование изотопов микоризой [2, 12, 23, 24].

Влияние длительного внесения элементов на N и $\delta^{15}N$ в растениях. Смена условий минерального питания сказалась на изменении концентрации и изотопного состава азота в листьях растений (табл. 2, 3). При этом разные экспериментальные воздействия в разной степени повлияли на изученные показатели в разных биогеоценозах.

Влияние изменения кислотности. В результате известкования почв не произошло изменений концентрации азота в листьях ни у одного из изу-

Таблица 3. Изотопный состав азота ($\delta^{15}N$, ‰) в листьях растений альпийских экосистем при разном экспериментальном воздействии, среднее ± стандартное отклонение, $n = 5$. Одинаковые буквенные индексы в пределах строки показывают отсутствие значимых различий, $P < 0.05$

Вид/вариант	Контроль	Ca	P	N	NP
Пестроовсяницевый луг					
Festuca varia	-3.57 ± 0.62^{a}	-3.42 ± 0.18^{a}	-1.16 ± 1.32^{b}	-0.51 ± 0.90^{b}	-0.24 ± 1.22^{b}
Leontodon hispidus	-3.74 ± 0.87^{a}	-3.28 ± 0.73^{a}	-3.62 ± 0.63^{a}	-3.83 ± 1.20^{a}	-4.20 ± 0.81^{a}
Nardus stricta	-2.35 ± 0.64^{a}	-2.26 ± 0.54^{a}	-2.07 ± 0.91^{a}	-4.27 ± 1.12^{b}	-3.04 ± 1.08^{ab}
Scorzonera cana	-5.41 ± 1.08^{a}	-3.76 ± 0.88^{ab}	-4.73 ± 0.23^{a}	-3.66 ± 1.53^{ab}	-2.76 ± 0.93^{b}
Taraxacum confusum	-3.75 ± 0.77^{a}	-4.12 ± 0.26^{a}	-1.33 ± 1.08^{b}	-3.71 ± 1.58^{ab}	-4.09 ± 1.93^{a}
Гераниево-копеечниковый луг					
Carex atrata	-0.65 ± 0.63^{a}	-0.25 ± 0.34^{a}	-1.49 ± 1.30^{a}	2.24 ± 1.18^{b}	1.81 ± 0.82^{b}
Geranium gymnocaulon	-2.36 ± 0.24^{a}	-2.22 ± 0.69^{a}	-2.03 ± 0.26^{a}	-1.47 ± 0.88^{ab}	-0.82 ± 0.67^{b}
Hedysarum caucasicum	-1.94 ± 0.64^{a}	-1.17 ± 0.51^{ab}	-1.69 ± 0.60^{a}	-1.31 ± 0.38^{a}	-0.37 ± 0.57^{b}
Matricaria caucasica	-1.28 ± 1.67^{ab}	-2.26 ± 0.43^{a}	-1.65 ± 0.76^{ab}	-0.71 ± 1.85^{ab}	-0.04 ± 1.11^{b}
Nardus stricta	-2.41 ± 1.17^{a}	-2.26 ± 1.13^{a}	-1.52 ± 1.03^{a}	-2.51 ± 1.02^{a}	-0.87 ± 1.35^{a}
Phleum alpinum	-1.76 ± 0.41^{a}	-1.77 ± 0.85^{a}	-1.35 ± 1.38^{a}	3.08 ± 1.54^{b}	2.12 ± 1.58^{b}
Альпийский ковер					
Catabrosella variegata	-2.83 ± 1.47^{a}	-0.60 ± 1.07^{a}	-0.92 ± 1.20^{a}	3.37 ± 1.21^{b}	2.55 ± 1.12^{b}
Minuartia aizoides	-1.69 ± 1.30^{a}	-1.07 ± 0.89^{a}	-1.73 ± 1.17^{a}	2.48 ± 1.69^{b}	1.09 ± 1.03^{b}
Nardus stricta	-1.25 ± 0.37^{a}	-0.09 ± 0.79^{b}	-1.18 ± 0.62^{a}	1.18 ± 0.84^{b}	-0.28 ± 1.56^{ab}
Phleum alpinum	-2.07 ± 1.37^{a}	-0.51 ± 0.58^{a}	-2.06 ± 0.45^{a}	2.24 ± 1.10^{b}	2.15 ± 1.16^{b}
Sibbaldia procumbens	-3.74 ± 1.27^{a}	0.00 ± 1.48^{b}	-2.29 ± 0.68^{a}	-0.47 ± 0.31^{b}	-1.03 ± 0.37^{b}
Taraxacum stevenii	-4.84 ± 1.00^{a}	-0.89 ± 0.97^{b}	-3.01 ± 1.19^{a}	2.01 ± 1.21^{c}	-0.85 ± 0.68^{b}

ченных видов растений ни в одном сообществе. Изотопный состав азота также не изменился у растений ПЛ и ГКЛ, но у растений АК величина $\delta^{15}N$ значимо увеличилась в листьях трех видов (*Nardus stricta*, *Sibbaldia procumbens*, *Taraxacum stevenii*), при выраженной аналогичной тенденции у всех остальных (табл. 3). Это определенно свидетельствует об изменениях в азотном питании растений. Почва АК исходно самая кислая, в связи с наибольшим внесением извести в ней произошло максимальное изменение кислотности (pH увеличился на 0.8 единиц). В этих условиях произошла мобилизация органического вещества, включая азотсодержащие соединения (табл. 1). Известно, что лабильный органический азот представляет собой наиболее изотопно-тяжелую фракцию элемента в почве [5, 12, 14, 27], и его поглощение растениями сказывается на увеличении $\delta^{15}N$.

Сходным образом растения АЛП реагировали на повышение доступности фосфора в почве, с исходно наименьшим содержанием его подвижных форм [4]. Отличие заключается в том, что возникший в почве АЛП дефицит азота и поглощение его органических соединений при повышении доступности фосфора подтверждались уменьшением концентрации $N_{орг}$ и обеднением экстрагируемого органического вещества азотом (увеличение соотношения $C_{орг}/N_{орг}$). В почве АК подобная индикация не проявляется, вероятно, в силу большей ее обеспеченности как минеральными, так и органическими соединениями азота. Примечательно, что изотопный состав азота является чувствительным индикатором изменения азотного питания растений, изменяясь одинаковым образом ($\delta^{15}N$ увеличивается) при устранении разных неблагоприятных факторов их функционирования – низкой доступности фосфора и высокой кислотности.

Влияние фосфора. Внесение в почву фосфора также не изменило концентрацию азота в листьях изученных видов растений ни в одном сообществе. Изотопный состав азота также не изменился у абсолютного большинства растений, в том числе у азотфиксирующего *Hedysarum caucasicum*, подтвердив вывод [4], что симбиотическая азотфиксация в альпийских экосистемах не лимитируется доступностью фосфора. В то же время реакция *Hedysarum caucasicum*, произрастающего в сообществе ГКЛ на почве, относительно богатой подвижным фосфором, на дополнительное внесение фосфора не демонстрирует признаков снижения активности азотфиксации (уменьшение концентрации азота и величины $\delta^{15}N$) в отличие от нехарактерной реакции [31] *Oxitropis kubanensis* на АЛП [4].

При этом изотопный состав азота значимо изменился у двух видов (*Festuca varia*, *Taraxacum confusum*) в сообществе ПЛ. Почва ПЛ так же, как почва АЛП, характеризуется более низкой концентрацией подвижного фосфора по сравнению с почвами ГКЛ и АК. Поэтому механизм влияния повышенной доступности фосфора на азотное питание растений, кратко описанный выше и более подробно в работе [4], вероятно, проявляется и на примере этих двух видов растений. В частности, в этом случае арбускулярная микориза, преимущественно характерная для растений альпийских экосистем [26], может способствовать формированию более тяжелого изотопного состав азота. Такой эффект может

обеспечиваться как поглощением микоризными грибами изотопно-тяжелых органических соединений азота в условиях обострения его дефицита [20, 32], так и уменьшением участия микоризы в азотном питании растений и формировании легкого изотопного состава азота листьев в условиях высокой доступности фосфора [2, 18, 23, 29].

Влияние азота. Как и следовало ожидать, наибольшие изменения в показателях азотного состояния растений, как и почв, произошли при внесении азота или совместно азота и фосфора. У многих видов изменились как концентрация элемента в листьях, так и его изотопный состав. При этом реакция растений отличалась в разных сообществах.

В меньшей степени изученные показатели изменились у растений ГКЛ, которые лучше обеспечены доступным азотом в естественных условиях по сравнению с растениями других сообществ [6]. Здесь при тенденции повышения концентрации азота в листьях четырех из шести изученных видов растений (кроме *Hedysarum caucasicum* и *Nardus stricta*), статистически значимый рост отмечен только для *Carex atrata* в вариантах N и NP и для *Matricaria caucasica* в варианте NP (табл. 2). При этом изменения в изотопном составе азота оказались более выраженными и заключались в увеличении $\delta^{15}N$ (значения стали менее отрицательными или положительными). В варианте N статистически значимое увеличение $\delta^{15}N$ (до 2.2–3.1‰) характерно для *Carex atrata* и *Phleum alpinum*, а в варианте NP – еще и для *Geranium gymnocaulon* и *Hedysarum caucasicum* – двух доминирующих в сообщества ГКЛ видов (табл. 3).

Такая же направленность изменения изотопного состава азота при внесении в почву карбамида наблюдалась для растений АЛП [4] и является вполне объяснимой. Величина $\delta^{15}N$ аммонийного азота, преобладающего в составе минеральных форм элемента в почвах изученных альпийских экосистем, составляет от –2.3 до –5.1‰ [5], что хорошо соответствует $\delta^{15}N$ азота растений и, вероятно, указывает на основной источник их азотного питания. У карбамида, который используется в эксперименте в качестве дополнительного источника азота, $\delta^{15}N$ ~ 0‰. При разложении карбамида на поверхности почвы и преимущественном улетучивании изотопа ^{14}N с аммиаком [28], поступающий в почву аммонийный азот становится еще более тяжелым. Вклад этого привнесенного тяжелого азота в питание и определяет увеличение $\delta^{15}N$ растений.

Отсутствие изменения концентрации азота в листьях *Hedysarum caucasicum* и значимое увеличение $\delta^{15}N$ в варианте NP свидетельствует об увеличении вклада привнесенного тяжелого изотопа азота и уменьшении роли симбиотической азотфиксации в питание этого бобового растения. Ранее мы показали, что симбиотическая азотфиксация в высокогорье хорошо адаптирована к неблагоприятным климатическим (низкие температуры) и почвенным (кислая реакция среды, низкая доступность фосфора) условиям, обеспечивая значительный (около 30%) или преимущественный (более 90%) вклад в азотное питание разных видов бобовых растений при низкой доступности почвенного азота [7].

Заметно сильнее на изменение доступности азота реагируют растения ПЛ и АК. Среди первых только два вида разнотравья (*Scorzonera cana* и *Taraxacum confusum*) не демонстрируют значимого повышения концентрации азота в листьях в варианте N. Очевидно, это связано с исходной высокой концентрацией элемента в этих растениях и с повышенным варьированием показателя при внесении в почву азота. При совместном внесении азота и фосфора у всех изученных видов растений ПЛ концентрация азота в листьях значимо возрастает, демонстрируя активное поглощение дополнительного количества элемента (табл. 2). Среди растений АК все изученные виды значимо повышают концентрацию азота в листьях, как при внесении только азота, так и совместно азота с фосфором.

Изотопный состав азота в листьях растений ПЛ меняется не так сильно, а у растений АК – значительно сильнее. В первом случае только у одного вида – доминанта фитоценоза (*Festuca varia*) значимо увеличивается $\delta^{15}N$ в вариантах N и NP, и еще один вид (*Scorzonera cana*) демонстрирует такое увеличение при совместном внесении азота и фосфора. Среди изученных растений АК у всех значимо увеличивается $\delta^{15}N$ в обоих вариантах внесения карбамида (единственное исключение – *Nardus stricta* в варианте NP).

Утяжеление изотопного состава азота в листьях растений при повышении его доступности может быть связано не только с поглощением изотопно-тяжелого $N{-}NH_4^+$, образующегося при распаде карбамида, но и со снижением участия микоризы в питании растений, подобно тому, как это происходит при повышении доступности фосфора в почве АЛП [4]. Известно, что фракционирование изотопов азота при транспорте элемента от микоризных грибов к растениям-хозяевам является причиной формирования легкого изотопного состава азота в листьях [2, 18, 19, 32]. При повышении доступности элемента участие микоризы в транспорте азота снижается, и $\delta^{15}N$ растений возрастает [3, 15, 29].

Среди изученных растений у трех видов ПЛ (*Leontodon hispidus*, *Nardus stricta* и *Taraxacum confusum*) и двух видов ГКЛ (*Matricaria caucasica*, *Nardus stricta*) не происходит накопление тяжелого изотопа азота в листьях при внесении карбамида в почву. Один из них (*Nardus stricta* в сообществе ПЛ) даже демонстрирует уменьшение величины $\delta^{15}N$ (табл. 3). По всей видимости, это связано со значительной долей нитратов в азотном питании этих растений. Известно, что $N{-}NO_3^-$ в почвах горных экосистем характеризуется очень низкими значениями $\delta^{15}N$ (от –9 до –16‰) [3, 5], и ак-

тивизация нитрификации в почвах экосистем альпийских лугов при повышении доступности субстрата (карбамид → NH_4^+) (табл. 1) обеспечивает растениям доступ к этому изотопно-легкому источнику азота. Характерно, что нитрификация также возрастает и в почве АК, но здесь вклад нитратного питания не отражается в характерном изменении изотопного состава азота растений.

Таким образом, три разные причины могут контролировать изменение изотопного состава азота у растений альпийских экосистем при внесении карбамида в почву. Поглощение изотопно-тяжелого $N{-}NH_4^+$ и снижение активности микоризы способствуют увеличению $\delta^{15}N$ в листьях, но повышение активности нитрификации с продуцированием и последующим поглощением изотопно-легкого $N{-}NO_3^-$ препятствует такому изменению. Количественная оценка вклада каждого процесса в формирование изотопного состава азота индивидуальных видов растений представляется весьма сложной задачей при изучении функционирования естественного сообщества, но в ее решении могут быть полезны лабораторные вегетационные эксперименты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При длительном (20 лет) внесении минеральных удобрений и извести в почвах альпийских экосистем проявляются только ожидаемые эффекты, связанные с повышением доступности азота, фосфора и нейтрализацией почвенной кислотности в соответствующих вариантах эксперимента. Выраженного воздействия на органическое вещество почвы не происходит, хотя изменения в азотном питании растений свидетельствуют о меняющихся закономерностях функционирования микробного сообщества, связанных с мобилизацией органических соединений азота, изменением активности микоризного симбиоза и симбиотической азотфиксации. В наибольшей степени такое косвенное влияние на азотное питание растений выражено при нейтрализации кислотности в наиболее кислой почве и при повышении доступности фосфора в почве наименее богатой элементом. Гораздо сильнее азотное состояние растений меняется вследствие прямого эффекта от повышенного поглощения минеральных соединений азота. Реакция отдельных видов растений на обогащение почвы азотом связана как с исходной доступностью элемента, так и с преимущественным нитратным или аммонийным питанием. Повышение доступности фосфора не оказывает стимулирующего влияния на симбиотическую азотфиксацию, а при повышении доступности азота она снижается.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абдулжалимов А.А., Атаев З.В., Братков В.В.* Современные климатические изменения высокогорных ландшафтов северо-восточного Кавказа // Известия ДГПУ. 2015. № 2. С. 86–94.
2. *Макаров М.И.* Роль микоризы в трансформации соединений азота в почве и в азотном питании растений (обзор) // Почвоведение. 2019. № 2. С. 220–233. https://doi.org/10.1134/S1064229319020108
3. *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. https://doi.org/10.1134/S1064229319100077
4. *Макаров М.И., Лавренов Н.Г., Онипченко 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.
5. *Макаров М.И., Малышева Т.И., Меняйло О.В.* Изотопный состав азота и трансформация азотсодержащих соединений в горно-луговых альпийских почвах // Почвоведение. 2019. № 9. С. 1039–1048. https://doi.org/10.1134/S1064229319090059
6. *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. https://doi.org/10.1134/S1064229310080077
7. *Макаров М.И., Малышева Т.И., Ермак А.А., Онипченко В.Г., Степанов А.Л., Меняйло О.В.* Симбиотическая азотфиксация в сообществе альпийской лишайниковой пустоши Северо-Западного Кавказа (Тебердинский заповедник) // Почвоведение. 2011. № 12. С. 1504–1512. https://doi.org/10.1134/S1064229311100097
8. *Эльканова М.Х., Ахметжанова А.А., Елумеева Т.Г., Онипченко В.Г.* Изменение структуры надземной фитомассы альпийской пустоши Северо-Западного Кавказа при долговременном внесении элементов минерального питания // Бюл. МОИП. Отд. биол. 2016. Т. 121. №. 2. С. 47–58.
9. *Bai E., Li S.L., Xu W.H., Li W., Dai W.W., Jiang H.* A meta-analysis of experimental warming effects on terrestrial nitrogen pools and dynamics // New Phytol. 2013. V. 199. P. 441–451.
10. *Baron J.S., Rueth H.M., Wolfe A.M. Nydick K.R., Allstott E.J., Minear J.T., Moraska B.* Ecosystem responses to nitrogen deposition in the Colorado Front Range // Ecosystems. 2000. V. 3. P. 352–368.
11. *Blanke V., Bassin S., Volk M., Fuhrer J.* Nitrogen deposition effects on subalpine grassland: The role of nutrient limitations and changes in mycorrhizal abundance // Acta Oecologica. 2012. V. 45. P. 57–65.
12. *Craine J.M., Brookshire E.N.J., Cramer M.D., Hasselquist N.J., Koba K., Marin-Spiotta E., Wang L.* Ecological interpretations of nitrogen isotope ratios of terrestrial plants and soils // Plant Soil. 2015. V. 396. P. 1–26.

13. *Dawes M.A., Schleppi P., Hagedorn F.* The fate of nitrogen inputs in a warmer alpine treeline ecosystem: a ^{15}N labeling study // J. Ecology. 2017. V. 105. P. 1723–1737.
14. *Dijkstra P., Ishizu A., Doucett R., Hart S.C., Schwartz E., Menyailo O.V., Hungate B.A.* ^{13}C and ^{15}N natural abundance of the soil microbial biomass // Soil Biol. Biochem. 2006. V. 38. P. 3257–3266.
15. *Dijkstra P., Williamson C., Menyailo O., Doucett R., Koch G., Hungate B.A.* Nitrogen stable isotope composition of leaves and roots of plants growing in a forest and a meadow // Isotopes Environ. Health Studies. 2003. V. 39. P. 29–39.
16. *Dorich R.A., Nelson D.W.* Evaluation of manual cadmium reduction methods for determination of nitrate in potassium chloride extracts of soils // J. Soil Sci. Soc. Am. 1984. V. 48. P. 72–75.
17. *Hallinger M., Manthey M., Wilmking M.* Establishing a missing link: Warm summers and winter snow cover promote shrub expansion into alpine tundra in Scandinavia // New Phytol. 2010. V. 186. P. 890–899.
18. *Hobbie E.A., Högberg P.* Nitrogen isotopes link mycorrhizal fungi and plants to nitrogen dynamics // New Phytol. 2012. V. 196. P. 367–382.
19. *Hobbie J.E., Hobbie E.A.* N-15 in symbiotic fungi and plants estimates nitrogen and carbon flux rates in Arctic tundra // Ecology. 2006. V. 87. P. 816–822.
20. *Hodge A., Storer K.* Arbuscular mycorrhiza and nitrogen: implications for individual plants through to ecosystems // Plant Soil. 2015. V. 386. P. 1–19.
21. *Kandeler E.* Ammonium // Methods in soil biology. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1996. P. 406–408.
22. *Körner C.* Alpine plant life: functional plant ecology of high mountain ecosystems. Berlin: Springer-Verlag, 2003. 333 p.
23. *Makarov M.I., Onipchenko V.G., Malysheva T.I., van Logtestijn R.S.P., Soudzilovskaia N.A., Cornelissen J.H.C.* Determinants of ^{15}N natural abundance in leaves of co-occurring plant species and types within an alpine lichen heath in the Northern Caucasus // Arctic, Antarctic Alpine Research. 2014. V. 46. P. 581–590.
24. *Miller A.E., Bowman W.D.* Variation in nitrogen-15 natural abundance and nitrogen uptake traits among co-occurring alpine species: do species partition by nitrogen form? // Oecologia. 2002. V. 130. P. 609–616.
25. *Onipchenko V.G., Makarov M.I., Akhmetzhanova A.A., Soudzilovskaia N.A., Aibazova F.U., Elkanova M.K., Stogova A.V., Cornelissen J.H.C.* Alpine plant functional group responses to fertilizer addition depend on abiotic regime and community composition // Plant Soil. 2012. V. 357. P. 103–115.
26. *Onipchenko V.G., Zobel M.* Mycorrhiza, vegetative mobility and responses to disturbance of alpine plants in the Northwestern Caucasus // Folia Geobotanica. 2000. V. 35. P. 1–11.
27. *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.
28. *Robinson D.* $\delta^{15}N$ as an integrator of the nitrogen cycle // Trends Ecol. Evol. 2001. V. 16. P. 153–162.
29. *Schweiger P.F.* Nitrogen isotope fractionation during N uptake via arbuscular mycorrhizal and ectomycorrhizal fungi into grey alder // J. Plant Physiol. 2016. V. 205. P. 84–92.
30. Structure and function of an alpine ecosystem: Niwot Ridge, Colorado / Eds. Bowman W.D., Seastedt T.R. N.Y.: Oxford University Press, 2001. 337 p.
31. Legume nitrogen fixation in soils with low phosphorus availability: Adaptation and regulatory implication / Eds. Sulieman S., Tran L.P. Springer, 2017.
32. *Veresoglou S.D., Chen B., Rillig M.C.* Arbuscular mycorrhiza and soil nitrogen cycling // Soil Biol. Biochem. 2012. V. 46. P 53–62.

Soils and Nitrogen Nutrition of Plants in Alpine Ecosystems of the Northwest Caucasus under Long-Term Increase in Availability of Biogenic Elements

M. I. Makarov[1, *], V. G. Onipchenko[1], A. V. Tiunov[2], T. I. Malysheva[1], and M. S. Kadulin[1]

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

[2]*Severtsov Institute of Ecology and Evolution, Moscow, 119071 Russia*

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

An experiment with the enrichment of acidic organic-rich mountain-meadow soils (Umbric Leptosols) of alpine ecosystems with elements of mineral nutrition has demonstrated that the content of organic carbon and total nitrogen, as well as labile organic compounds, is resistant to long-term (20 years) application of mineral fertilizers. Only pronounced direct effects are typical: an increase in the content of inorganic nitrogen and phosphorus under application of corresponding fertilizers, as well as a rise in pH under liming. Plants are more sensitive indicators of changes in the conditions of nitrogen nutrition. They are characterized by active absorption of additional nitrogen, and its isotopic composition becomes heavier with increased availability of the element. The extent of these effects depends on the initial availability of nitrogen for soils and plants. In addition to such direct effects, changes in plant nitrogen status also reflect changes in the transformation of nitrogen-containing compounds in soil and plant nitrogen nutrition taking place with an increased availability of phosphorus and reduced acidity in the poorest phosphorus and most acidic conditions, respectively. These impacts lead to soil organic nitrogen mobilization and are likely to reduce the role of mycorrhiza in plant nitrogen nutrition. As a result, a heavier isotopic composition of nitrogen is formed in some plant species.

Keywords: long-term fertilizer experiment, soil acidity, nitrogen, phosphorus, $\delta^{15}N$, symbiotic nitrogen fixation, mycorrhiza

ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2020, № 8, с. 1025–1038

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.4

ИЗМЕНЕНИЕ КАРБОНАТНОГО СОСТОЯНИЯ ЧЕРНОЗЕМОВ ПРИАЗОВЬЯ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ИХ ИЗ ПАШНИ В ЗАЛЕЖЬ[1]

© 2020 г. А. М. Булышева[a], *, О. С. Хохлова[b], Н. О. Бакунович[b], А. В. Русаков[a], Т. Н. Мякшина[b], А. Г. Рюмин[a]

[a] *Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, 16 линия В.О., 29, Санкт-Петербург, 199178 Россия*

[b] *Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, ул. Институтская, 2, Пущино, Московская обл., 142290 Россия*

**e-mail: annie.bulysheva@gmail.com*

Поступила в редакцию 20.11.2019 г.
После доработки 26.02.2020 г.
Принята к публикации 27.02.2020 г.

Изучены свойства черноземов разновозрастных залежей по сравнению с пахотным аналогом, расположенным в Ростовской области. Основное внимание уделено карбонатному состоянию черноземов. Проанализированы данные полевого изучения морфологического строения профилей почв, мезо- и микроморфологического исследований, физико-химические свойства почв, проведено радиоуглеродное датирование карбонатов в карбонатно-аккумулятивных и переходных к породе горизонтах. Отмечено разуплотнение бывших пахотных и нижележащих горизонтов до глубины 50 см в залежных почвах. Происходит накопление углерода органических соединений и частичное вымывание карбонатов, уменьшение величины pH. Показано, что при переводе пашни в залежь твердые карбонатные новообразования в нижней части профиля растворяются и исчезают, наряду с этим вверху (в горизонтах ABca и BCAnc (40–80 см)) появляются миграционные формы карбонатов. При нахождении изученных черноземов в залежи около 30 лет их карбонаты получают новое квазистабильное состояние по сравнению с пашней. Значительное влияние на трансформацию карбонатного состояния оказывает растительность, появляющаяся после забрасывания почв.

Ключевые слова: пашня, педогенные карбонаты, радиоуглеродное датирование, Chernozem

DOI: 10.31857/S0032180X2008002X

ВВЕДЕНИЕ

Рациональное природопользование невозможно без познания последствий деятельности человека при взаимодействии с природными системами, в частности, с почвами. Механизмы изменения почв, в частности черноземов, под влиянием человеческой деятельности рассматриваются в теории антропогенной эволюции почв, которая еще очень далека от завершения [13]. При сельскохозяйственном использовании почвенные режимы меняются, что влияет на комплекс совокупных свойств почв. На данный момент можно перечислить несколько основных концепций изменений черноземов при сельскохозяйственном воздействии: 1) при распашке и замене природных растительных сообществ происходит изменение почвенного климата и замещение черноземов северных подтипов южными [1, 7, 19, 25]; 2) при длительной распашке происходят процессы дивергенции исходных природных подтипов черноземов и последующей агрогенной конвергенции в единый агроподтип [27, 29]; 3) анализ изменений черноземов за 100 лет, показывает ухудшение водно-физических свойств, структурного состояния, деградацию экологической буферности и доминирование тенденции дегумификации черноземов [28].

В настоящее время аккумулятивная функция педосферы в отношении углерода активно изучается почвоведами, в том числе в агрогенно-преобразованных почвах. В агропочвах при распашке, забрасывании и смене землепользования наиболее часто изучается изменение гумусного состояния, содержания углерода органических соединений и его запасов [9, 11, 14, 18–21, 26, 31, 33]. По данным Глазовской [8], в почвах степной зоны запасы углерода карбонатов составляют 50–63% от общих запасов углерода, а в понятие “педогенный” углерод, помимо органического, необходимо включать и углерод карбонатов. Карбонатное состояние и его изменение в лесостепных почвах при агрогенном

[1] Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0032180X2008002X для авторизованных пользователей.

воздействии и после прекращения распашки рассмотрено в ряде наших работ [4, 24, 34–36]. Имеются отдельные работы других авторов, которые исследуют постагрогенную трансформацию почв, где описаны формы карбонатов, получено содержание карбоната кальция в почвах залежных хронорядов [30, 33]. Но в целом, систематического изучения изменения карбонатного состояния почв при переводе пахотных почв в залежное состояние в степной зоне пока не проведено.

Цель работы – изучить изменение карбонатного состояния в разновозрастных залежных черноземах заказника "Степь Приазовская" в Ростовской области по сравнению с пахотным аналогом. Под карбонатным состоянием понимается совокупность всех форм карбонатного вещества, его содержание, строение и состав [22]. Для получения полной картины трансформации свойств почв при переводе из пашни в залежь, дополнительно к параметрам карбонатного состояния изучены основные свойства почв.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводили на территории учебно-опытного хозяйства Южного федерального университета и памятника природы регионального значения "Степь Приазовская".

В соответствии с геоморфологическим районированием Ростовской области участок работ находится в пределах Приазовской наклонной равнины, постепенно спускающейся к Таганрогскому заливу. Почвообразующими породами являются лёссовидные суглинки и глины [3].

Почвенный покров района исследований не отличается пестротой. Согласно почвенно-географическому районированию Северного Кавказа [3], данная территория расположена в Предкавказской провинции фации теплых кратковременно промерзающих почв. В составе почвенного покрова провинции доминируют черноземы обыкновенные малогумусные (ранее делимые на предкавказские и североприазовские черноземы [2]).

Участок исследования находится на водораздельной равнине, грунтовые воды расположены глубже 10 м. Микрорельеф обусловлен наличием плотнодерновинных злаков, которые образуют кочки. Материнские породы представлены лёссовидными суглинками и глинами, подстилаемыми глубже 10 м ракушечниковыми известняками [5]. В пределах памятника природы "Степь Приазовская" выделены четыре залежи разного возраста. Изучали хроноряд постагрогенных агрочерноземов сегрегационных, находящихся на разных стадиях самовосстановления: в течение 86, 30, 20 и 14 лет (работы проведены в сентябре 2016 г.) в указанном заказнике (рис. 1). В качестве фоновой почвы использовали агрочернозем сегрегационный на поле, которое продолжает распахиваться в учебно-опытном хозяйстве и вплотную примыкает к заказнику. Длительность пахоты на изучаемом поле – около 150 лет [14]. Согласно сведениям, полученным от руководства учебно-опытного хозяйства, на поле практикуется зернопропашной севооборот, без участия пара. Удобрения под сельскохозяйственные культуры не вносят. На каждой залежи и на пашне закладывали по одному разрезу в сентябре 2016 г. на участках с одинаковыми литогеоморфологическими условиями. Характеристика объектов исследования представлена в табл. 1 и на рис. 2.

После прекращения распашки на изученных участках происходит самовосстановление растительного покрова, в настоящий момент находящегося на разных стадиях восстановительной сукцессии в зависимости от длительности залежного состояния участков. Почвообразующие породы – карбонатные лёссовидные суглинки.

Ботаническое описание залежного ряда проведено А.М. Ермолаевым в июне 2007 г. [14]. Также описание растительных сообществ, составленное по результатам полевых работ, проведенных за три года до наших исследований, указано в работе Мясниковой с соавт. [15]. Установлено, что наиболее давняя залежь достигла конечной стадии восстановления растительного покрова, на ней сформировался степной ценоз, характерный для юга Ростовской области: пырейно-типчаково-ковыльно-разнотравная степь. На остальных залежах пока продолжается сукцессионная смена растительности. Залежи 30- и 20-летняя находятся на корневищно-злаковой стадии сукцессии. В растительном покрове доминирует вейник наземный (*Calamagrostis epigeios*) (рис. 1, фото 30). На залежи 14 лет – астрагал белостебельный (*Astragalus albicaulis*) с мощной корневой системой и коротким одревесневшим стеблем.

Провели подробное морфологическое описание заложенных разрезов, определили их классификационное положение в соответствии с "Классификацией и диагностикой почв России" [10]. Измеряли плотность сложения и влажность почвы, пробы отобрали ручным буром и методом режущего кольца [17] в трехкратной повторности. В каждом изученном профиле отобрали образцы с интервалом 10 см для первого (верхнего) метра и 20 см – для второго. В лаборатории в образцах определяли гранулометрический состав методом пипетки с диспергацией суспензии пирофосфатом натрия [17], содержание общего углерода на анализаторе Leco CHN628 (Saint Joseph, USA) и углерода карбонатного ($C_{карб}$) – манометрически [6], углерод органических соединений ($C_{орг}$) рассчитывали по разности; провели расчет запасов $C_{орг}$ и $C_{карб}$. Определяли потери при прокаливании при 900°C

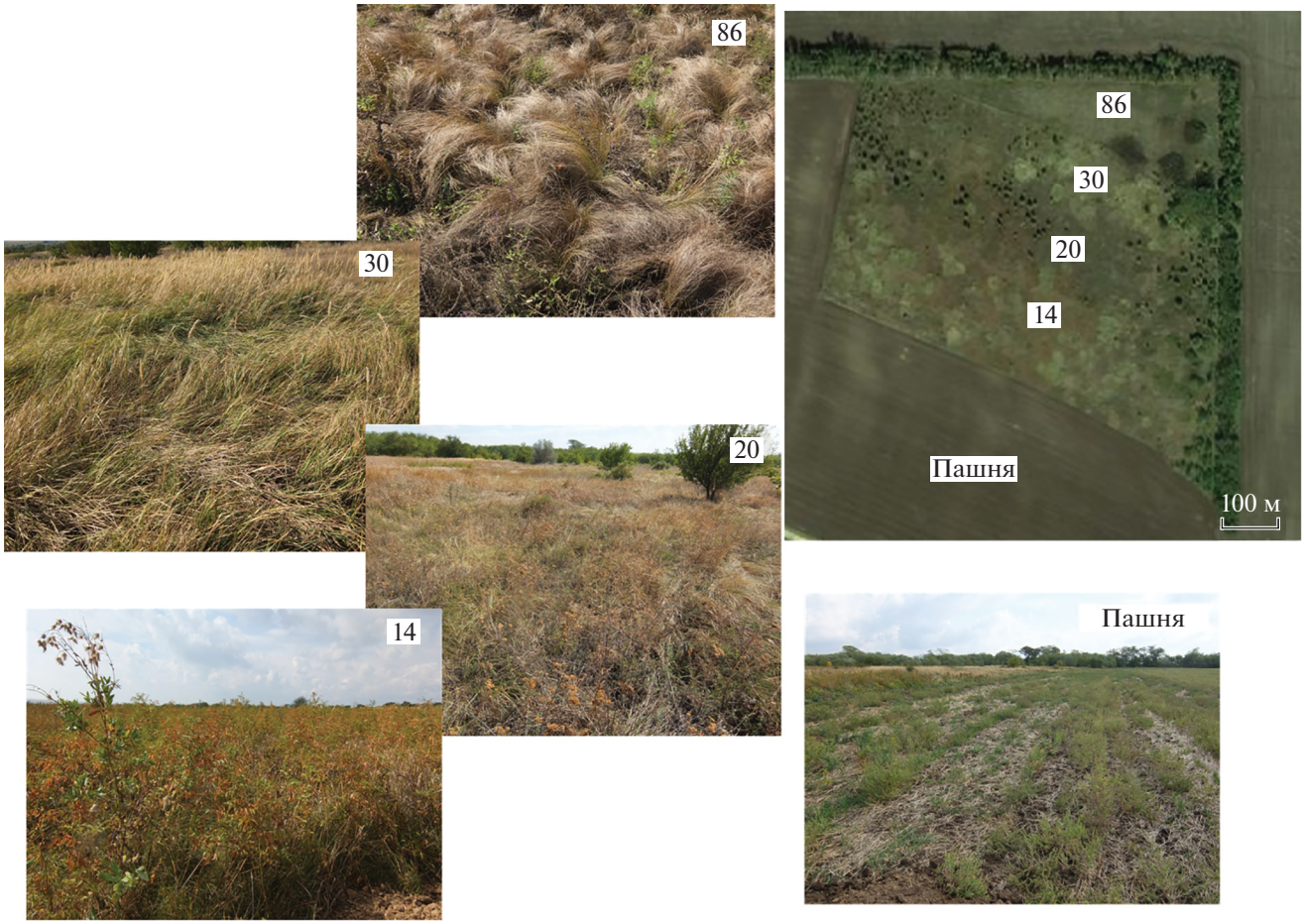


Рис. 1. Спутниковый снимок (https://yandex.ru/maps) и растительность участков исследования. Цифрами обозначена длительность нахождения того или иного участка в залежи.

Таблица 1. Характеристика объектов исследования

Номер разреза	Координаты WGS 84	Тип землепользования	Название почвы	
			КиДПР* [10]	WRB [32]
НдГ1-16	47.27745 N, 39.32705 E	Залежь 86 лет	Чернозем сегрегационный постагрогенный среднемощный тяжелосуглинистый	Calcic Chernozem (Loamic, Pachic)
НдГ2-16	47.27682 N, 39.32745 E	Залежь 30 лет	Чернозем сегрегационный постагрогенный среднемощный тяжелосуглинистый	Calcic Chernozem (Loamic, Pachic)
НдГ3-16	47.27632 N, 39.32743 E	Залежь 20 лет	Чернозем сегрегационный постагрогенный среднемощный тяжелосуглинистый	Calcic Chernozem (Loamic, Pachic)
НдГ4-16	47.27536 N, 39.32737 E	Залежь 14 лет	Чернозем сегрегационный постагрогенный мощный тяжелосуглинистый	Calcic Chernozem (Loamic, Pachic)
НдГ5-16	47.27459 N, 39.32722 E	Пашня	Агрочернозем сегрегационный маломощный тяжелосуглинистый	Calcic Chernozem (Loamic, Aric)

* КиДПР – Классификация и диагностика почв России, 2004.

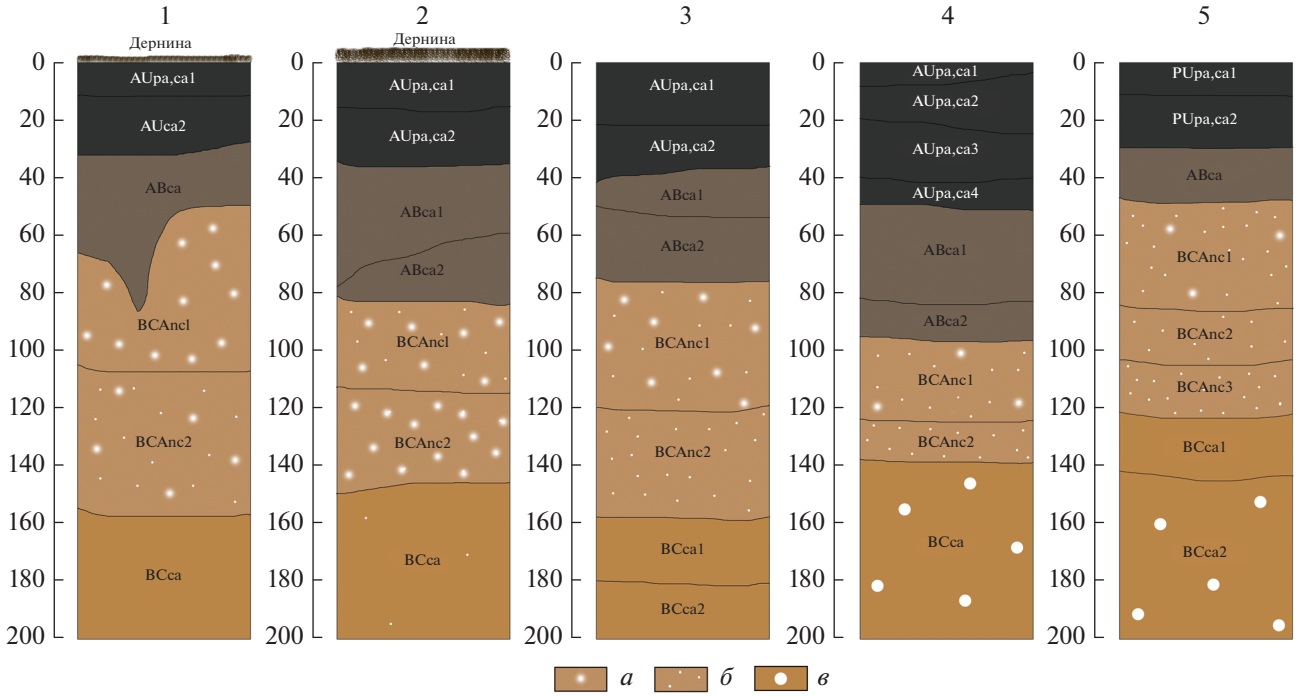


Рис. 2. Схематическое изображение почвенных профилей изученного хроноряда: 1 – разрез НдГ1-16, 2 – разрез НдГ2-16, 3 – разрез НдГ3-16, 4 – разрез НдГ4-16, 5 – разрез НдГ5-16; *а* – белоглазка с диффузными границами, *б* – белоглазка с четкими границами, *в* – белоглазка с четкими границами и твердым ядром.

и pH водной вытяжки потенциометрически в суспензии с соотношением почвы и воды 1 : 2.5.

Для ненарушенных образцов, отобранных из карбонатных горизонтов, проводили мезоморфологическое описание с помощью бинокулярного стереомикроскопа МБС-10, объекты фотографировали с помощью камеры Nikon D5500 с макрообъективом NIKKOR. Из микромонолитов, отобранных из карбонатно-аккумулятивных и переходных к породе почвенных горизонтов, готовили шлифы и проводили их микроморфологический анализ на микроскопе CarlZeiss AxioScopeA1 в скрещенных (cross-polarized light (XPL)) и параллельных николях (plane polarized light (PPL)) в ЦКП ИФХиБППРАН (г. Пущино, Россия).

Радиоуглеродное датирование карбонатов проводили в Киевской радиоуглеродной лаборатории НАН Украины. В профилях изученных почв белоглазка залегает двумя слоями, где ее накопление максимально. Верхний слой с белоглазкой располагается в горизонтах BCAnc1, нижний – в горизонтах BCAnc2. Образцы на ^{14}C-датирование отобрали из середины скопления белоглазки в двух этих горизонтах в каждом профиле. Датировали образцы общей почвенной массы с указанных глубин, в которой встречалась белоглазка. Датировку центра новообразований отдельно не проводили. Для белоглазки с твердым ядром получали две ^{14}C-даты, для этого отбирали карбонатные аккумуляции отдельно от вмещающей почвенной массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изученные залежные почвы состоят из одного или двух гумусовых постагрогенных горизонтов (AUpa,ca), располагающихся у поверхности почвы. На залежах 30 и 86 лет на поверхности почвы образуется слой дернины. Под гумусовым горизонтом залегают один или два горизонта ABca. Глубже располагаются карбонатно-аккумулятивные горизонты с белоглазкой (BCAnc1, BCAnc2). Самые нижние изученные слои – это переходные к породе горизонты BCca. Пахотный чернозем по строению профиля отличается от залежных почв наличием пахотного горизонта. Схематическое изображение изученных профилей почв представлено на рис. 2.

По результатам **морфологического** описания черноземы 30- и 86-летней залежи имеют слабые миграционные (диффузные) формы карбонатных новообразований – выпоты по граням педов и корнеходам в горизонте ABca и BCAnc, тогда как в остальных почвах они отсутствуют. Согласно [16], миграционные формы образуются в толще активного влагооборота, где расход влаги происходит постепенно, что обеспечивает возможность миграции карбонатов в слое значительной мощности. Наличие миграционных карбонатных новооб-

разований в “старых” залежных почвах свидетельствует о меньшем иссушении данных горизонтов в течение сезона по сравнению с “молодыми” залежами и пашней.

Аккумулятивно-карбонатный горизонт (BCA) во всех изученных почвах содержит сегрегационные формы карбонатов – белоглазку. По результатам полевого морфологического описания почвенных профилей и мезоморфологического анализа видно, что в исследованных почвах встречается белоглазка двух видов по характеру границы с вмещающей почвенной массой: с диффузными (рис. S1A) и четкими границами (рис. S1B). В 14-летней залежи и пахотной почве, как внутри педов, так и в межпедном пространстве, располагается белоглазка с четкими границами. Также в межпедном пространстве есть белоглазка с диффузным ореолом вокруг, но ее мало. Здесь в нижней части профиля белоглазка располагается в виде скоплений, а в самой нижней части профиля часть этих новообразований имеет твердое ядро. Такие же формы выявлены Хохловой с соавт. [23] и названы белоглазка с твердым ядром. При этом в почве пашни белоглазка с твердым ядром встречалась гораздо чаще, чем в почве 14-летней залежи. В 20-летней залежи – в верхнем аккумулятивно-карбонатном горизонте BCAnc1 – преобладает белоглазка с диффузными границами между структурными отдельностями; белоглазки с четкими границами, располагающейся внутри педов, мало. В нижнем аккумулятивно-карбонатном горизонте BCAnc2, наоборот, внутри педов преобладает белоглазка с четкими границами, а в межпедном пространстве белоглазки с диффузными границами мало. В “старых” залежах (86 и 30 лет) преобладает белоглазка с диффузными границами, которая располагается между структурными отдельностями. Белоглазка с четкими границами обнаруживается внутри структурных отдельностей в небольшом количестве. Таким образом, при переходе от пашни к залежи почвенная белоглазка подвергается процессам растворения и перекристаллизации, за счет меньшего высушивания аккумулятивно-карбонатного горизонта, уменьшения восходящих потоков влаги. В первую очередь растворяется белоглазка, расположенная в межпедном пространстве, затем внутри педов.

Примечательно, что белоглазка с твердым ядром отмечена только в нижних горизонтах (глубже 160 см) почвы пашни и почвы 14-летней залежи. По данным [12], в степных почвах с добавочным увлажнением появляются мелкие журавчики и переходная к ним форма – белоглазка с твердыми ядрами. Поэтому предположили, что формирование твердых карбонатных новообразований в пахотной почве – это результат избыточного увлажнения ее нижних горизонтов весной, ранним летом и осенью. В это время выпадает значительное количество осадков, пашня стоит без растительного покрова, и влага, поступающая в почву, не расходуется на транспирацию и может некоторое время застаиваться в глубоких горизонтах. В залежных почвах с постоянным растительным покровом, как мы полагаем, периодов переувлажнения нижних горизонтов профиля в годовом цикле нет, поэтому твердые карбонатные новообразования начинают постепенно растворяться и исчезать. Белоглазка с твердым ядром в нижних горизонтах чернозема 14-летней залежи является остаточной, поскольку не успела трансформироваться в новых условиях. Это подтверждается заметным уменьшением ее количества в почве 14-летней залежи и отсутствием в черноземах с большей длительностью нахождения в залежи (20, 30, 86 лет).

Микроморфологические наблюдения показывают, что в черноземах на залежах 86 и 30 лет в средней части профиля в горизонте BCAnc1 карбонатные аккумуляции демонстрируют признаки дробления мезофауной (рис. 3А), среди осколков карбонатных аккумуляций, сложенных микрокристаллическим (микроспарит) кальцитом, при больших увеличениях видны игольчатые кристаллы (рис. 4В). В нижнем карбонатном горизонте BCAnc2 значительные по размеру (несколько миллиметров в шлифе) карбонатные аккумуляции располагаются в тонкодисперсной массе и имеют четкие границы с ней (рис. 3, Б, Г).

В почвах пашни и 14-летней залежи в горизонте ABca видны обособленные пятна карбонатной пропитки (carbonate pedofeatures в соответствие с терминологией Stoops [37]), которые имеют диффузные границы с окарбоначенной тонкодисперсной массой. Часто пропиточные пятна пересекаются трещинами, как мы полагаем, возникающими в результате неравномерного просыхания (рис. 3, Д, Ж). Здесь имеются микроучастки с неоднородной окраской – признаки процесса временного застоя влаги в этом горизонте. В горизонте BCAnc1 признаки переувлажнения более четкие, пятна светлой и более темной, бурой окраски чередуются, карбонатные аккумуляции представлены в виде равномерной пропитки тонкодисперсного материала горизонта (рис. 3, Е, З).

Микроморфологические особенности карбонатных горизонтов почвы 20-летней залежи состоят в том, что можно наблюдать как признаки, свойственные почвам 86- и 30-летней залежей, так и 14-летней залежи и пашни, т.е. микростроение изученных горизонтов 20-летней залежи демонстрирует переходные черты от пахотной к сравнительно длительной залежной стадии развития.

В почве пашни карбонатные аккумуляции, состоящие из скрытокристаллического кальцита, в нижнем горизонте BCca2 сплошь покрыты пленками и новообразованиями оксидов железа (рис. S2A), тогда как в почве 14-летней залежи в том же горизонте эти пятна на аналогичных кар-

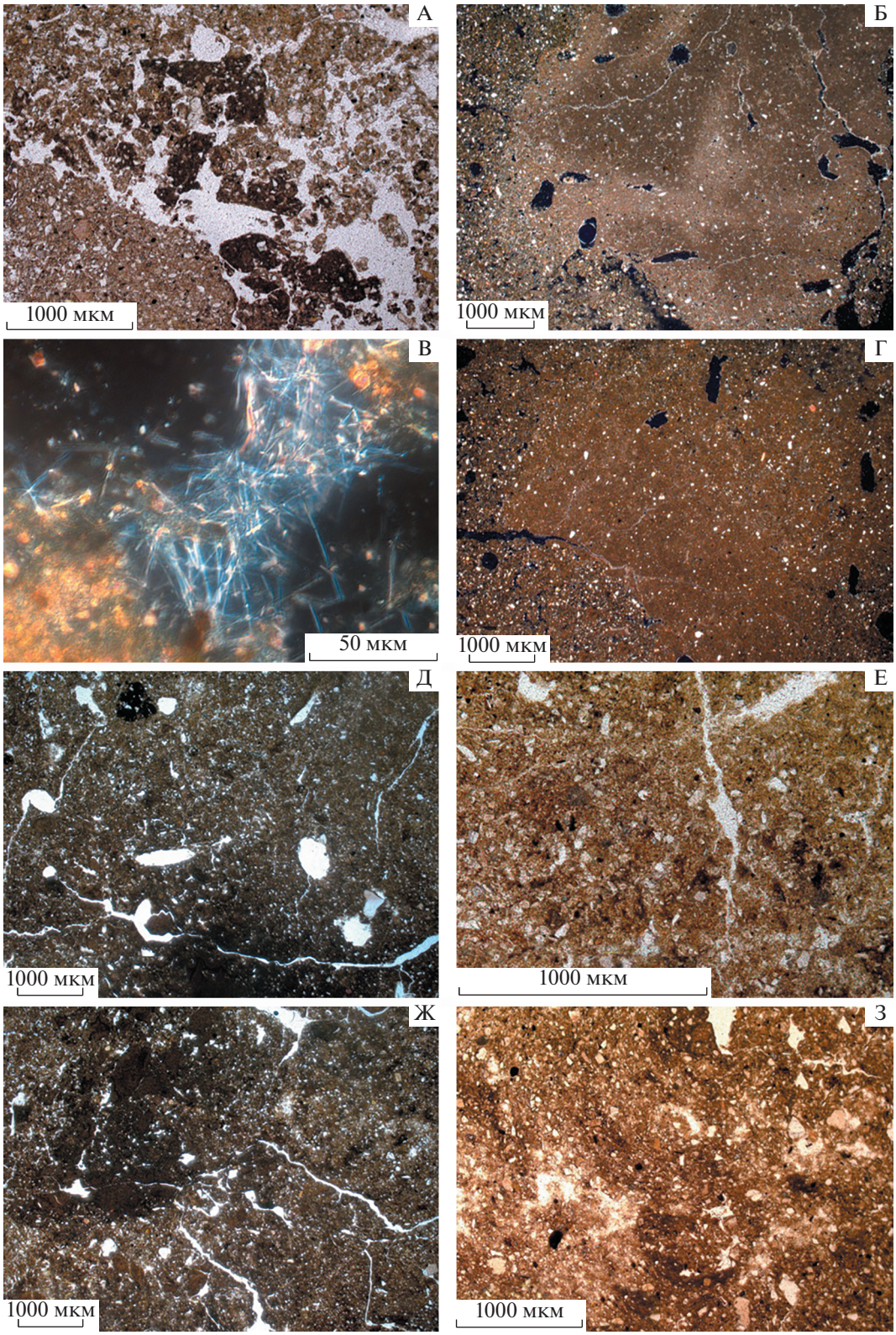


Рис. 3. Микростроение карбонатных горизонтов в почвах изучаемого хроноряда: залежь 86 лет: А – горизонт BCAnc1, 95–100 см, Б – горизонт BCAnc2, 131–136 см; залежь 30 лет: В – горизонт BCAnc1, 92–98 см, Г – горизонт BCAnc2, 130–135 см; залежь 14 лет: Д – горизонт ABca1, 50–55 см, Е – горизонт BCAnc1, 110–116 см; пашня: Ж – горизонт ABca, 48–52 см, З – горизонт BCAnc1, 107–115 см. Фото Б, В, Г сняты с анализатором (режим XPL), остальные – без анализатора (режим PPL).

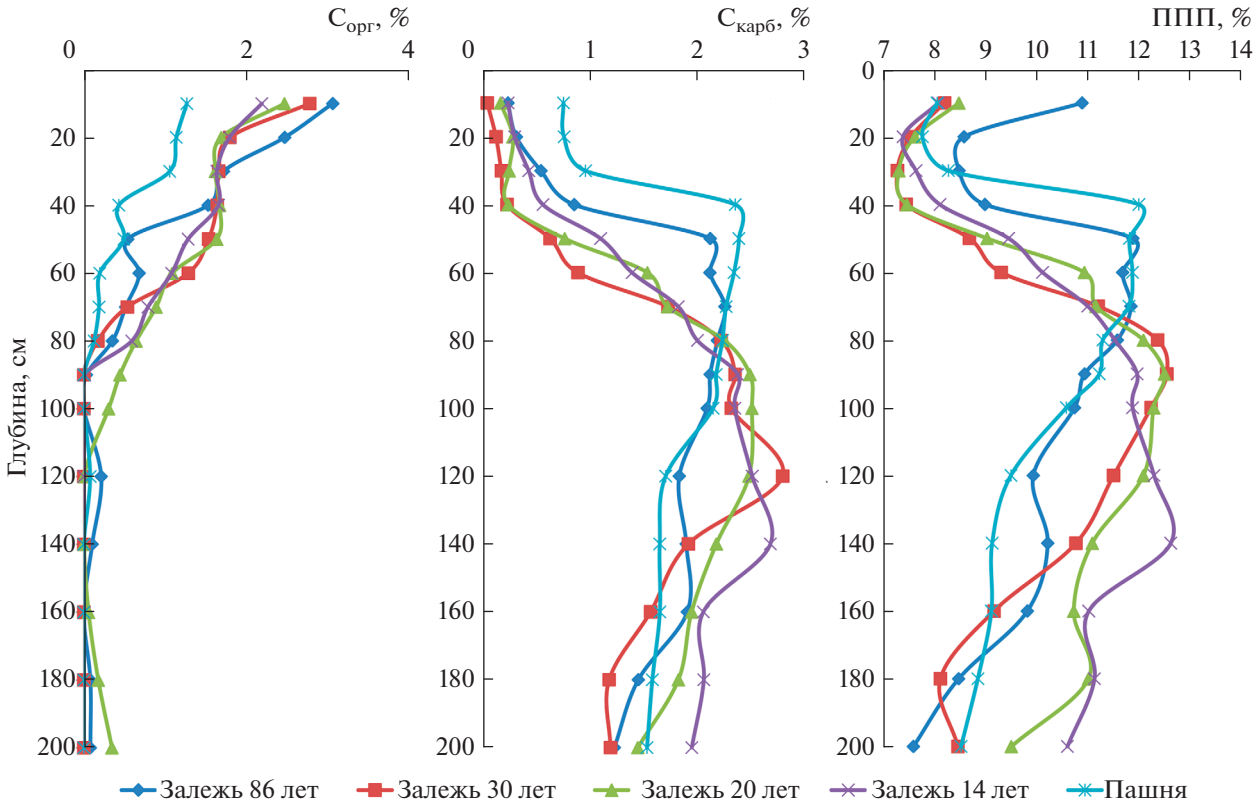


Рис. 4. Содержание углерода органических соединений (А), углерода карбонатов (Б) и ППП (В) в изученных почвах.

бонатных аккумуляциях единичны (рис. S2, В). Очевидно, в пашне белоглазка с твердым ядром формируется в условиях большего переувлажнения, чем в почве 14-летней залежи. Полагаем, что это связано с растительностью (астрагалом), которая имеет мощную корневую систему в залежной почве. Эта растительность потребляет воду из глубоких горизонтов, периоды переувлажнения здесь отсутствуют или сведены к минимуму.

Необходимо подчеркнуть, что во всех без исключения изученных шлифах видны удлиненные и округлые зерна литогенного кальцита совсем малого размера и немного большего, но не превышающего нескольких микрон, глубоко внедренные в силикатную основу. Это указывает на исходную карбонатность лёссовидных суглинков, на которых сформированы изучаемые почвы.

По данным **гранулометрического анализа** все почвы изученного ряда имеют тяжелосуглинистый иловато-крупнопылеватый состав (табл. 2). Ясно выражена тенденция к облегчению гранулометрического состава при переходе от пашни к залежи, главным образом, за счет фракций ила и физической глины, в целом. Вероятно, это связано с длительностью пахотной стадии развития почв. Ранее при изучении агрогенной эволюции черноземов в лесостепной зоне [25] показано, что при увеличении срока распашки происходит оглинивание верхних горизонтов пахотных почв в результате физического дробления (механическое воздействие обрабатывающей техники) и усиливающего этот процесс оглеения.

Плотность пахотной почвы достоверно больше, чем в почвах залежей до глубины 50 см (рис. S3, А). Почвы залежей достоверно не отличались друг от друга по распределению величин плотности по профилю в целом. Лишь в самом верхнем слое 0–5 см можно отметить выраженные, но недостоверные отличия: плотность самой давней залежи 86 лет составила 0.86 г/см^3, тогда как остальные залежи в этом слое имели плотность около 1.0 г/см^3, а пахотная почва – 1.1 г/см^3. С глубины около 150 см чернозем 86-летней залежи отличается меньшей плотностью от остальных изученных почв.

Полевая влажность различалась в почвах залежей и пашни закономерно в связи с наличием или отсутствием растительного покрова на момент отбора образцов, а также его особенностями. В слое 0–5 см пахотной почвы влажность была наименьшей среди изучаемых почв в связи с быстрым высыханием верхнего слоя пашни, практически непокрытого растительным покровом, поскольку отбор образцов осуществлялся в сентябре после

Таблица 2. Значения pH водной вытяжки и гранулометрический состав почв изученного хроноряда

Глубина, см	pH_{H_2O}	Содержание фракций (мм), %					
		1–0.25	0.25–0.05	0.05–0.01	0.01–0.005	0.005–0.001	<0.001
Разрез НдГ1-16							
0–10	7.6	1	13	43	9	16	19
10–20	7.7	1	10	49	7	13	20
20–30	7.8	1	8	52	7	13	20
30–40	7.7	1	9	45	7	15	22
40–50	7.8	1	8	47	7	16	21
50–60	7.8	1	12	38	8	18	23
60–70	7.8	1	8	45	8	18	20
70–80	7.8	1	8	41	8	19	23
80–90	7.8	0	9	39	9	18	25
90–100	7.8	1	10	37	8	18	27
100–120	7.9	0	10	39	7	17	26
120–140	7.9	0	8	40	7	17	27
140–160	7.9	1	22	29	6	17	26
160–180	7.9	0	29	24	6	15	26
180–200	7.5	0	28	32	6	14	20
Разрез НдГ2-16							
0–10	7.6	1	30	22	8	15	24
10–20	7.6	1	27	23	7	17	25
20–30	7.7	1	22	29	8	14	26
30–40	7.7	1	25	26	7	15	26
40–50	7.7	2	17	30	8	17	27
50–60	7.8	1	14	34	7	17	27
60–70	7.8	1	18	28	8	19	26
70–80	7.8	1	11	36	7	22	25
80–90	7.8	0	13	33	7	21	25
90–100	7.8	0	14	33	9	17	26
100–120	7.8	0	10	33	8	18	31
120–140	7.8	0	13	33	8	16	30
140–160	7.9	0	8	43	7	15	25
160–180	7.8	0	13	38	9	16	23
180–200	7.8	0	9	33	11	19	28
Разрез НдГ3-16							
0–10	7.7	1	13	38	7	15	25
10–20	7.7	0	13	36	8	15	28
20–30	7.7	1	13	34	9	14	28
30–40	7.7	1	10	38	8	15	29
40–50	7.8	1	10	37	8	16	28
50–60	7.8	1	10	37	8	16	28
60–70	7.9	1	13	34	7	17	29
70–80	7.9	1	12	33	8	19	28
80–90	7.8	1	18	28	7	19	28
90–100	8.4	1	13	34	7	18	28
100–120	8.4	0	9	35	7	19	29

Таблица 2. Окончание

Глубина, см	pH_{H_2O}	Содержание фракций (мм), %					
		1–0.25	0.25–0.05	0.05–0.01	0.01–0.005	0.005–0.001	<0.001
120–140	8.4	0	21	24	3	19	32
140–160	8.3	0	26	16	4	17	36
160–180	8.3	1	29	13	3	19	35
180–200	7.9	0	20	22	6	18	34
Разрез НдГ4-16							
0–10	8.1	1	17	32	7	15	28
10–20	8.2	1	30	21	4	15	29
20–30	8.2	1	17	31	5	16	29
30–40	8.1	1	15	32	8	17	27
40–50	8.2	1	11	34	7	17	29
50–60	8.2	1	17	31	7	16	28
60–70	8.3	1	13	31	8	18	30
70–80	8.3	1	12	35	8	18	28
80–90	8.3	1	10	34	7	22	27
90–100	8.3	1	12	32	7	20	28
100–120	8.4	0	23	18	7	19	32
120–140	8.3	0	18	19	7	19	36
140–160	8,3	0	18	19	8	20	34
160–180	8.3	0	7	29	10	21	33
180–200	8.3	0	2	34	12	21	32
Разрез НдГ5-16							
0–10	8.1	1	15	35	9	17	23
10–20	8.2	1	14	32	10	17	26
20–30	8.3	1	11	37	9	16	26
30–40	8.4	1	10	32	9	20	28
40–50	8.4	0	7	34	10	19	29
50–60	8.4	0	6	33	10	20	30
60–70	8.5	0	8	31	10	20	30
70–80	8.5	0	6	32	10	20	32
80–90	8.5	0	9	28	9	20	33
90–100	8.5	0	5	34	10	20	31
100–120	8.7	0	6	33	10	17	33
120–140	8.8	0	1	35	11	19	33
140–160	9.0	0	10	30	11	18	31
160–180	9.2	0	3	34	9	22	32
180–200	9.3	0	1	37	11	19	32

уборки урожая. С глубины 25–30 см влажность пахотной почвы была достоверно выше, чем в залежах, поскольку корни растений не забирали влагу с этой глубины на убранной пашне. Начиная с глубины 130 см, по влажности с пашней сравнивалась и 20-летняя залежь, поскольку на этой залежи в поле отмечалась самая маломощная сорная травянистая растительность. На глубине 45–70 см достоверно наименьшей влажностью характеризовалась почва под 14-летней залежью (рис. S3, B). Только на этой залежи присутствовала самая высокая и имевшая отчасти одревесневший стебель кустарничковая растительность (*Astragalus albicaulis*), у которой была мощная корневая система,

что привело к самому значительному потреблению воды из описываемого слоя в профиле почвы на 14-летней залежи. При полевом описании почвы 14-летней залежи также было хорошо видно, что профиль наиболее сухой.

По **величинам pH_{H_2O}** исследованные почвы имеют щелочную реакцию среды (табл. 2). Почвы залежей 86 и 30 лет не выходят за пределы слабощелочной реакции (pH_{H_2O} 7.5–8.0) и отличаются от почвы пашни, в которой отмечаются средне- и сильнощелочные величины pH_{H_2O} (8.0–8.5 и >8.5) по всему профилю. Величины pH_{H_2O} в почве на залежи 14 лет в пределах бывшего пахотного горизонта не отличаются от пашни, а ниже постепенно уменьшаются, но не достигают слабощелочной реакции среды, как в почвах давних залежей. Почва на залежи 20 лет демонстрирует отчетливо переходный характер по распределению величины pH_{H_2O} по профилю: до глубины 90 см эти значения совпадают с таковыми в почвах более давних залежей, а глубже – с величинами pH почвы на залежи 14 лет.

Содержание углерода органических соединений ($C_{орг}$) в слое 0–10 см последовательно уменьшается в ряду от самой давней залежи (3.07%) к пахотной почве (1.27%) (рис. 4, А). Для верхних 100 см содержание $C_{орг}$ в пахотном черноземе значительно ниже, чем во всех изученных залежах. На глубине 40 см значения $C_{орг}$ у всех залежных почв сравниваются, а ниже залежные почвы имеют несколько более высокие значения $C_{орг}$, чем залежь 86 лет. На глубине 50 см у чернозема на залежи 86 лет содержание $C_{орг}$ приравнивается к таковому в пахотной почве, что связано с языковатостью нижней границы гумусового горизонта этой залежной почвы. Наиболее плавно уменьшение содержания $C_{орг}$ в верхних 100–120 см наблюдается у почвы 20-летней залежи. Таким образом, прослеживается накопление органического углерода при нахождении пахотных черноземов в залежном состоянии. На всем протяжении гумусового профиля в залежных почвах $C_{орг}$ выше, чем в пахотной. Тем не менее, прямая связь содержания $C_{орг}$ и возраста залежи уверенно фиксируется лишь в верхних 10-ти см.

Содержание углерода карбонатов ($C_{карб}$) в верхних 80 см выше всего в пахотной почве, затем следует почва 86-летней залежи, а затем остальные залежные почвы (рис. 4, Б). На глубине 80–90 см содержание карбонатов у всех почв хроноряда становится приблизительно равным. Примечательно, что максимум накопления карбонатов в пахотной и в залежной почве 86 лет располагается в промежутке 40–70 см (2.27 и 2.40% соответственно), а у остальных залежных почв ниже: 30-летней – на глубине 120 см (2.81%), 20-летней – 80–120 см (2.53%), 14-летней – 140 см (2.70%). В самом низу профиля (180–200 см) содержание $C_{карб}$ больше в пахотном черноземе и черноземе молодых залежей, и меньше – в более давних залежах.

Распределение величины **потери при прокаливании (ППП)** практически повторяет распределение $C_{карб}$ по профилям изученных почв (рис. 4, В), отклоняясь от этой закономерности лишь в самом верхнем горизонте почвы на залежи 86, что может быть связано с зафиксированным самым большим содержанием $C_{орг}$.

Запасы $C_{орг}$ в слое 0–50 см во всех залежных почвах показали значения выше 100 т/га и отличались друг от друга незначительно (рис. 5, А). В пахотной почве в этом слое запасы $C_{орг}$ меньше в 1.8 раз, чем в залежных почвах, и то же в слое 50–100 см, где запасы $C_{орг}$ также намного меньше. В целом, запасы $C_{орг}$ в двухметровом профиле залежных почв выше, чем в пахотной почве за счет его накопления в метровой толще, поскольку в слоях 100–150 и 150–200 см все почвы хоть и различаются, но в силу того, что на этих глубинах величины небольшие, то не оказывают большого влияния на различия в запасах по всему профилю. Наименьшие запасы среди залежных почв в метровой и двухметровой толщах имеет почва на залежи 86 лет.

Запасы углерода карбонатов в двухметровой толще профилей показывают наибольшие значения в почвах пашни и 14-летней залежи – около 500 т/га, тогда как в почвах 30- и 86-летней залежей отмечены близкие (около 400 т/га) и при этом наименьшие запасы карбонатов (рис. 5, Б). Почвы пашни и 14-летней залежи выходят вперед по запасам карбонатного углерода за счет самой верхней (0–50 см) и самой нижней (150–200 см) проанализированных толщ. В слое 50–100 см запасы карбонатов также наибольшие в пахотной почве. Почвы всех залежей демонстрируют близкие и при этом наибольшие запасы в толщах 50–100 и 100–150 см.

Примечательно, что в самом глубоком слое 150–200 см наименьшие запасы обнаружены у почв с наибольшим возрастом залежи (30 и 86 лет). Таким образом, по запасам карбонатов и распределению этих запасов в рассчитанных полуметровых толщах в профиле близки черноземы на 86- и 30-летней залежах, с одной стороны, и на 14-летней залежи и пашне, с другой.

Во всех залежных почвах запасы $C_{карб}$ в три раза и более превышают запасы $C_{орг}$ в слоях 50–100, 100–150 и 150–200 см. Лишь в слое 0–50 см запасы $C_{орг}$ превышают таковые для $C_{карб}$ и варьируют от 70 до 90% от суммы $C_{орг}$ и $C_{карб}$. В пахотной почве запасы $C_{карб}$ значительно преобладают над запасами $C_{орг}$ во всех слоях, включая верхний 0–50 см. Таким образом, мысль, высказанная Глазовской [8]

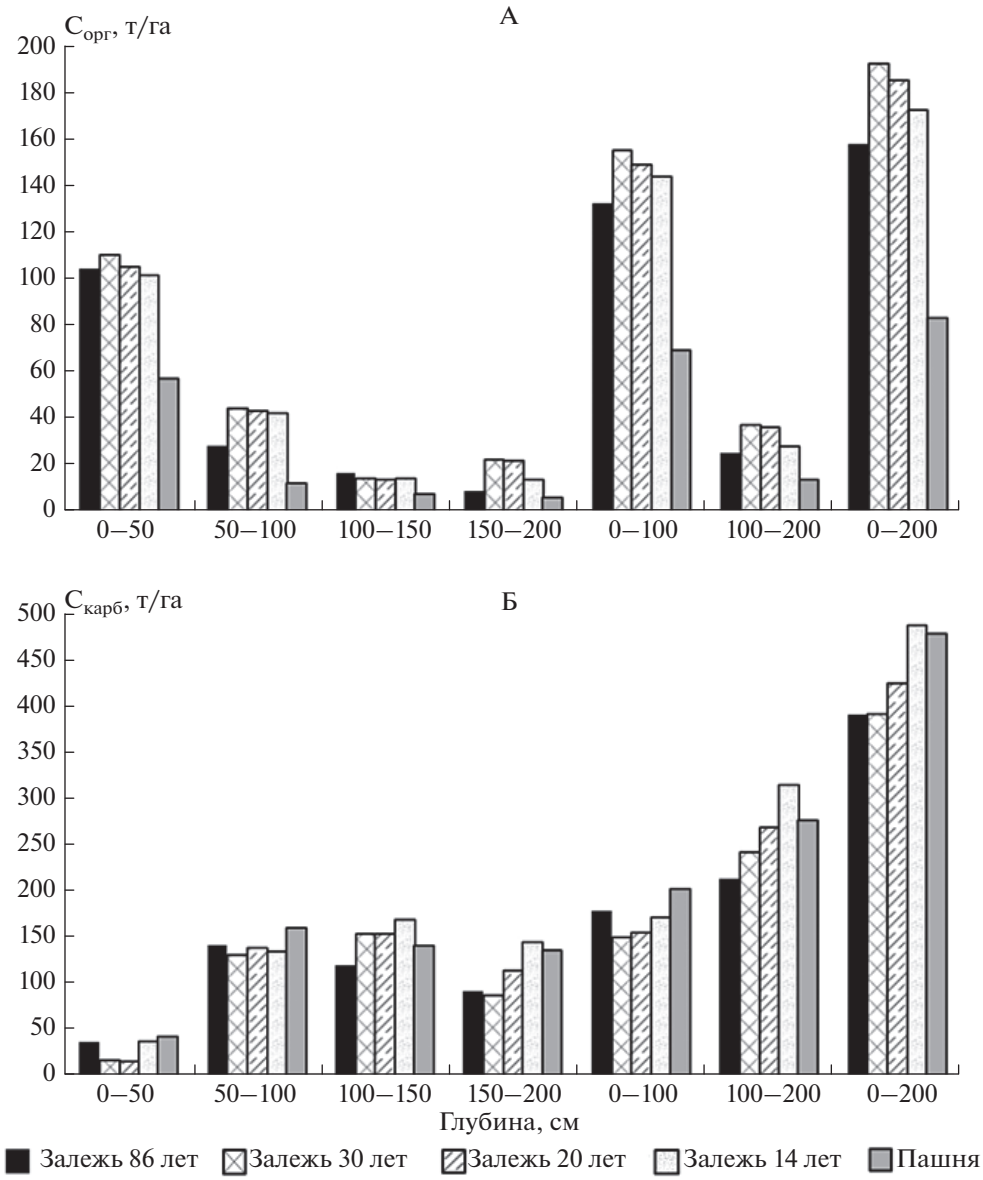


Рис. 5. Запасы $C_{орг}$ (А) и $C_{карб}$ (Б) в исследованных почвах.

о сопоставимости аккумуляции углерода карбонатов и гумуса в степных почвах, подтверждается даже с учетом того факта, что часть измеренных карбонатов – литогенные, унаследованные от почвообразующей породы, о чем свидетельствуют микроморфологические наблюдения. Полученные данные позволяют заключить, что перевод черноземов из пахотного в залежное состояние позволяет преодолеть перекос в сторону резкого усиления именно аккумуляции карбонатного углерода в изучаемых почвах.

Можно сделать вывод, что прослеживается накопление органического углерода при нахождении пахотных черноземов в залежном состоянии. Низкое содержание и запасы $C_{орг}$, а также наименьшая мощность гумусированной толщи в пахотном черноземе, скорее всего, связаны с выносом гумусированного материала с открытой поверхности пашни ветром и с урожаем, а также уплотнением пахотного чернозема за счет воздействия тяжелой техники. При переходе почвы в состояние залежи и ее зарастании ветровая эрозия и вынос органического вещества почвы с урожаем прекращаются, начинается процесс накопления органического материала. Углерод карбонатов, напротив, максимально накоплен в пахотной почве, распахиваемой около 150 лет. Второе место по накоплению карбонатов занимает почва 14-летней залежи, в которой процессы трансформации в связи со сменой землепользования находятся в началь-

Таблица 3. Радиоуглеродный возраст карбонатов в изученных почвах

Номер разреза	Тип землепользования	Глубина отбора образца, см	Лабораторный номер	^{14}C-возраст, лет
НдГ1-16	Залежь 86 лет	89–99	Ki-19282	7360 ± 150
		138–148	Ki-19283	10870 ± 260
НдГ2-16	Залежь 30 лет	91–105	Ki-19285	7180 ± 120
		129–141	Ki-19284	11940 ± 190
НдГ3-16	Залежь 20 лет	98–112	Ki-19286	8850 ± 150
		119–150	Ki-19287	9440 ± 180
НдГ4-16	Залежь 14 лет	97–124	Ki-19288	11700 ± 220
		139–165	Ki-19289	15200 ± 210
		165–190	Ki-19293	18100 ± 280
НдГ5пах-16	Пашня	45–55	Ki-19290	9010 ± 160
		107–117	Ki-19291	11700 ± 210
		180–190	Ki-19292	9540 ± 190

ной стадии. Как показано ранее, при распашке целинных черноземов происходит быстрое подтягивание карбонатов к поверхности, которое хорошо заметно в черноземах, распахиваемых 100–150 лет, а при увеличении длительности распашки начинается обратный процесс вымывания и опускания карбонатов [25]. На основании данных, приведенных в указанной работе, можно заключить, что при переходе черноземов из пахотного в залежное состояние карбонаты быстро (за время около 30 лет или немногим больше) мигрируют вниз по профилю и частично вымываются за его пределы.

По данным **радиоуглеродного** анализа, во всех профилях залежных почв радиоуглеродный возраст карбонатов больше в нижней части аккумулятивно-карбонатной толщи по сравнению с верхней. Наибольшие ^{14}C-даты карбонатов получены для почвы залежи 14 лет. Предположительно, это связано с произрастающей здесь растительностью, которая имеет мощную корневую систему. Растительность потребляет воду из суспензии, содержащей карбонаты в виде коллоидов из нижних слоев почвы и материнских пород. Таким образом, эти карбонаты поднимаются ближе к дневной поверхности. Подтверждением этому предположению является возраст твердых карбонатных новообразований, встречающихся только в нижних горизонтах почв 14-летней залежи и пахоты: в залежной почве этот возраст в два раза превышает таковой в пахотной (табл. 3). Черноземы 86- и 30-летних бывших пахотных земель имеют одинаковые значения ^{14}C-даты для карбонатов. По нашему мнению, это указывает на то, что карбонаты в “давних” залежах успели перестроиться и получили новое квазистабильное состояние по сравнению с пахотной почвой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе восстановительной сукцессии после выведения почвы из сельскохозяйственного оборота происходит накопление органического вещества, карбонаты, напротив, вымываются в нижележащие слои, за счет чего их содержание и запасы уменьшаются, реакция среды становится менее щелочной, происходит разуплотнение бывших пахотных и нижележащих горизонтов до глубины 50 см. Выявлено, что запасы карбонатного углерода как в пахотной почве, так и в почвах залежи превышают запасы углерода органических соединений, однако в залежных почвах эта разница уменьшается.

При смене землепользования в ряду пашня–многолетняя залежь происходит трансформация карбонатных новообразований по направлению от более стабильных форм к менее стабильным. Белоглазка теряет четкую форму, ее края становятся расплывчатыми, диффузными. В горизонтах ABca и BCA почв самых давних залежей появляются слабые карбонатные выпоты. Предположительно это связано со стабилизацией водного режима в залежных черноземах за счет зарастания растениями поверхности почвы. Белоглазка с твердым ядром формируется в условиях дополнительного увлажнения в нижних горизонтах пахотной почвы. При забрасывании пашни твердые карбонатные новообразования постепенно растворяются и в итоге исчезают. Наиболее “древние” карбонаты выявлены в почве залежи 14 лет, где растения имеют мощную корневую систему, вытягивающую воду с карбонатами из материнских пород. После нахождения черноземов в залежи 30 лет и более педогенные карбонаты полностью перестраиваются и получают новое квазистабильное состояние. Значительное влияние на трансформацию карбонатного

состояния залежных почв оказывает поселяющаяся после забрасывания почв растительность.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Полевые исследования и радиоуглеродное датирование карбонатов выполнены при поддержке РФФИ, грант № 16-05-00669а, химические анализы, микроморфологический анализ и написание статьи – по теме государственного задания № 0191-2019-0046.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Белоглазка с диффузными границами в горизонте BCAnc1 (85–100 см) в разрезе НдГ1-16 и четкими границами в горизонте BCAnc2 (130–149 см) в разрезе НдГ3-16.

Рис. S2. Микростроение нижних карбонатных горизонтов, 180–190 см, в почве пашни и 14-летней залежи. Фото сняты с анализатором (XPL).

Рис. S3. Плотность сложения и полевая влажность по профилям изученных почв.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Адерихин П.Г.* Почвы Воронежской области, их генезис, свойства и краткая агропроизводственная характеристика. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1963. 264 с.
2. Атлас Ростовской области. М., 1973.
3. *Безуглова О.С., Хырхырова М.М.* Почвы Ростовской области. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2008. 352 с.
4. *Булышева А.М., Хохлова О.С., Русаков А.В., Мякшина Т.Н.* Изменение карбонатного состояния пахотных и залежных почв юга лесостепной зоны Среднерусской возвышенности (заповедный участок “Лес-на-Ворскле”) // Вестник Томск. гос. ун-та. Биология. 2018. № 41. С. 6–26. https://doi.org/10.17223/19988591/41/1
5. *Веденеева Л.С., Казадаев А.А., Симонович Е.И., Кременица А.М., Гончарова Л.Ю.* Вертикальное распределение численности микроартропод по генетическим горизонтам чернозема обыкновенного Нижнего Дона // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2007. № 3. С. 55–60.
6. *Воробьева Л.А.* Химический анализ почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 272 с.
7. *Герасимова М.И., Караваева Н.А., Лебедева И.И.* Об агрогенных изменениях термических границ почвенных зон и подзон на восточно-европейской равнине // Генезис, география и картография почв. Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. М., 2000. С. 107–118.
8. *Глазовская М.А.* Педолитогенез и континентальные циклы углерода. М.: Книжный дом “ЛИБРОКОМ”, 2009. 336 с.
9. *Ерёмин Д.И.* Залежь как средство восстановления содержания и запасов гумуса старопахотных черноземов лесостепной зоны Зауралья // Плодородие. 2014. № 1(76). С. 24–26.
10. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 235 с.
11. *Козловский Ф.И., Чаплин В.А.* Агродеградация черноземов // Степи Русской равнины: состояние, рационализация аграрного освоения. М.: Наука, 1994. С. 174–191.
12. *Лебедева И.И., Овечкин С.В.* Карбонатные новообразования в черноземах Левобережной Украины // Почвоведение. 1975. № 11. С. 14–30.
13. *Лебедева И.И., Королёва И.Е., Гребенников А.М.* Концепция эволюции черноземов в условиях агроэкосистем // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2013. Вып. 71. С. 16–26.
14. *Лопес де Гереню В.О., Курганова И.Н., Ермолаев А.М., Кузяков Я.В.* Изменение пулов органического углерода при самовосстановлении пахотных черноземов // Агрохимия. 2009. № 5. С. 5–12.
15. *Мясникова М.А., Казеев К.Ш., Ермолаева О.Ю., Черникова М.П., Колесников С.И., Акименко Ю.В., Козунь Ю.С.* Биологические свойства разнотравных постагрогенных черноземов Ростовской области // Известия Самарского научного центра РАН. 2016. Т. 18. № 2(2). С. 452–456.
16. Память почв: Почва как память биосферно-геосферно-антропосферных взаимодействий / Отв. ред. Таргульян В.О., Горячкин С.В. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 692 с.
17. *Растворова О.Г.* Физика почв (практическое руководство). Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1983. 196 с.
18. *Романовская А.А.* Органический углерод в почвах залежных земель России // Почвоведение. 2006. № 1. С. 52–61.
19. *Русанов А.М., Тесля А.В., Саягфарова А.М.* Восстановление гумусного состояния степных черноземов под многолетней залежью // Вестник Оренбур. гос. ун-та. 2011. № 12(131). С. 132–134.
20. *Саблина О.А.* Гумусное состояние черноземов сельскохозяйственных угодий Южного Зауралья // Международный научно-исследовательский журнал. 2016. № 11(53). Ч. 2. С. 138–140. https://doi.org/10.18454/IRJ.2016.53.228
21. *Савин И.Ю., Чендев Ю.Г.* Изменение во времени содержания гумуса в пахотных лесостепных почвах // Почвоведение. 1994. № 5. С. 88–92.
22. *Хохлова О.С.* Карбонатное состояние степных почв как индикатор и память их пространственно-временной изменчивости. Дис. ... докт. геогр. наук. М., 2008. 329 с.
23. *Хохлова О.С., Кузнецова А.М., Хохлов А.А., Олейник С.А., Седов С.Н.* О происхождении белоглазки и журавчиков на примере мезокатены черноземных почв в Южном Приуралье // Почвоведение. 2004. № 7. С. 773–780.
24. *Хохлова О.С., Чендев Ю.Г., Мякшина Т.Н., Шишков В.А.* Карбонатный пул педогенного углерода при разных типах и длительности использования пашни в Среднерусской лесостепи // Почвоведе-

ние. 2013. № 5. С. 583–594.
https://doi.org/10.7868/S0032180X13050079

25. *Чендев Ю.Г., Хохлова О.С., Александровский А.Л.* Агрогенная эволюция автоморфных черноземов лесостепи (Белгородская область) // Почвоведение. 2017. № 5. С. 515–531.
https://doi.org/10.7868/S0032180X17050045
26. *Шпедт А.А., Вергейчик П.В.* Оценка скорости восстановления гумусного состояния почв Красноярского края в условиях залежи // Вестник АГАУ. 2014. № 6(116). С. 48–52.
27. *Щеглов Д.И.* Черноземы центра Русской равнины и их эволюция под влиянием естественных и антропогенных факторов. М.: Наука, 1999. 211 с.
28. *Щербаков А.П., Абрукова В.В., Букреев Д.А.* Агроэкологическое состояние черноземов ЦЧО. Курск, 1996. 327 с.
29. *Щербаков А.П., Васенев И.И.* Антропогенная эволюция черноземов. Воронеж: ВГУ, 2000. С. 32–67.
30. *Arevalo J.R., Fernandez-Lugo S., Reyes-Betancort J.A., Tejedor M., Jimenez C., Diaz F.J.* Relationships between soil parameters and vegetation in abandoned terrace fields vs. nonterraced fields in arid lands (Lanzarote, Spain): An opportunity for restoration // Acta Oecologica. 2017. V. 85. P. 77–84.
https://doi.org/10.1016/j.actao.2017.09.014
31. *Bruun T.B., Elberling B., de Neergaard A., Magid J.* Organic carbon dynamics in different soil types after conversion of forest to agriculture // Land Degradation Development. 2015. V. 26(3). P. 272–283.
https://doi.org/10.1002/ldr.2205
32. IUSS Working Group WRB. 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015 International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.
33. *Kalinina O., Krause S.E., Goryachkin S.V., Karavaeva N.A., Lyuri D.I., Giani L.* Selfrestoration of post-agrogenic chernozems of Russia: Soil development, carbon stocks, and dynamics of carbon pools // Geoderma. 2011. V. 162. № 1. P. 196–206.
https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.02.005
34. *Khokhlova O.S., Chendev Yu.G., Myakshina T.N., Alexandrovskiy A.L., Khokhlov A.A.* Evolution of Chernozems in the southern forest-steppe of the Central Russian Upland under long-term cultivation examined in the agrochronosequences // Quarter. Int. 2015. V. 365. P. 175–189.
https://doi.org/10.1016/j.quaint.2014.10.012
35. *Khokhlova O.S., Chendev Yu.G., Myakshina T.N.* Change in pedogenic carbon stocks under different types and duration of agricultural management practices in the central Russian forest steppe // Sustainable Agroecosystems in Climate Change Mitigation / Ed. Oelbermann M. Wageningen Academic Publishers, 2014. P. 33–52.
https://doi.org/10.3920/978-90-8686-788-2_2
36. *Kuznetsova A.M., Khokhlova O.S., Chendev Yu.G., Aleksandrovskii A.L.* Evolution of the carbonate state of agrogenically transformed dark gray forest soils in the central forest-steppe // Eurasian Soil Science. 2010. V. 43. № 13. P. 1527–1534.
https://doi.org/10.1134/S1064229310130119
37. *Stoops G.* Guidelines for Analysis and Description of Soil and Regolith thin Sections. Madison: Soil Science Society of America, 2003.

Changes in the Carbonate State of Chernozems of Azov Region upon Their Conversion from Arable Land to Fallow

A. M. Bulysheva[1, *], O. S. Khokhlova[2], N. O. Bakunovich[2], A. V. Rusakov[1], T. N. Myakshina[2], and A. G. Ryumin[1]

[1]*Saint Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Saint Petersburg, 199178 Russia*
[2]*Institute of Physicochemical and Biological Problems of Soil Science, Russian Academy of Sciences, Pushchino, 142290 Russia*
**e-mail: annie.bulysheva@gmail.com*

The properties of chernozems (Rostov region) located on abandoned lands of different ages in comparison with their arable analogues have been studied. The main attention is paid to the carbonate status of the studied chernozems. Data on the morphology of soil profiles obtained during the field survey, meso- and micromorphological descriptions, and the physicochemical properties of the soils were analyzed. Radiocarbon dating of carbonates in the carbonate-accumulative and transitional to the parent material horizons has been performed. Decompaction of the former plow and lower horizons to a depth of 50 cm is clearly manifested in the abandoned soils. Accumulation of organic carbon, partial leaching of carbonates, and a decrease in pH take place in them. The hard carbonate pedofeatures in the lower part of the profile are subjected to dissolution and gradually disappear. At the same time, migrational forms of carbonates appear in the upper part of the profile. In chernozems abandoned from cultivation for 30 years and more, their carbonates acquire a new quasi-stable state differing from that in the arable soil. The vegetation that settles on abandoned land has a significant effect on the transformation of the soil carbonate status.

Keywords: abandoned land, arable land, pedogenic carbonates, radiocarbon dating, Chernozem