



*Теоретическая
и прикладная*
ЭКОЛОГИЯ

№ 1

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ
ЭКОЛОГИИ

МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЙ.
МОДЕЛИ И ПРОГНОЗЫ

МОНИТОРИНГ
АНТРОПОГЕННО
НАРУШЕННЫХ
ТЕРРИТОРИЙ

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ
СРЕД И ОБЪЕКТОВ

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ
РИСК
И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ
БЕЗОПАСНОСТЬ

ЭКОЛОГИЗАЦИЯ
ПРОИЗВОДСТВА

АГРОЭКОЛОГИЯ

ПРОМЫШЛЕННАЯ
ЭКОЛОГИЯ

РЕГИОНАЛЬНАЯ
ЭКОЛОГИЯ

ОБЩЕСТВЕННО-НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ



VI ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ «ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА В БИОСФЕРЕ»

6–10 октября 2014 г., г. Сыктывкар, Россия



С 6 по 10 октября 2014 г. в городе Сыктывкаре (Республика Коми) в Институте биологии Коми научного центра УрО РАН прошла VI Всероссийская научная конференция с международным участием «Гуминовые вещества в биосфере», которая проходит один раз в четыре года. Инициаторами данной конференции выступили подкомиссия по органическому веществу почв Общества почвоведов им. В. В. Докучаева, Общество по изучению гуминовых веществ им. Д. С. Орлова и Институт биологии Коми НЦ УрО РАН (лаборатория химии почв). Финансовую поддержку оказал Российский фонд фундаментальных исследований (№ 14-04-20420-г).



Цель конференции заключалась в обобщении и обсуждении накопленных знаний по изучению широкого круга вопросов в области теоретических и прикладных проблем изучения гуминовых веществ в биосфере, расширении научных контактов учёных и практиков, производителей и потребителей гуминовых препаратов, а также в разработке программы дальнейших исследований.



*Теоретическая
и прикладная*
ЭКОЛОГИЯ
№ 1, 2015

**Журнал включён в Перечень ведущих
рецензируемых научных журналов
и изданий, в которых должны быть
опубликованы основные
научные результаты
диссертаций на соискание
учёных степеней доктора и кандидата наук**

Учредитель журнала
ООО «Издательский дом «Камертон»
Главный редактор ООО «ИД «Камертон»,
д.г.н., профессор Б.И. Кочуров

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор
Т.Я. Ашихмина, д.т.н., профессор,
зав. кафедрой химии Вятского
государственного гуманитарного
университета, зав. лабораторией
биомониторинга Института биологии
Коми НЦ УрО РАН

Зам. главного редактора
В.В. Гутенёв, д.т.н., профессор,
первый зам. председателя Комитета
Государственной Думы РФ по промыш-
ленности, лауреат Государственной и
Правительственной премий РФ

Зам. главного редактора
С.В. Дёгтева, д.б.н., директор
Института биологии
Коми НЦ УрО РАН

Зам. главного редактора
И.Г. Широких, д.б.н., зав. лабораторией
биотехнологии растений и микроорганизмов
Зонального научно-исследовательского
института сельского хозяйства
Северо-Востока
им. Н.В. Рудницкого

Ответственный секретарь
С.Ю. Огородникова, к.б.н., доцент,
старший научный сотрудник
Института биологии Коми
НЦ УрО РАН

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ РЕДАКЦИОННЫХ СОВЕТОВ

Н.П. Лавёров председатель межведомственной комиссии
при Совете безопасности РФ, вице-президент
РАН, академик РАН

ПРЕЗИДИУМ РЕДАКЦИОННОГО СОВЕТА:

В.А. Грачёв д.т.н., профессор, член-корреспондент РАН,
председатель Общественного совета
Федеральной службы по экологическому,
техническому и атомному надзору
В.И. Холстов д.х.н., директор Департамента реализации
конвенционных обязательств Министерства
промышленности и торговли РФ
В.Г. Ильницкий д.э.н., директор ОАО «Научно-исследо-
вательский проектно-изыскательский
институт «Кировпроект»
А.П. Трегуб к.и.н., директор ФБУ «Государственный
научно-исследовательский институт
промышленной экологии»

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОГО СОВЕТА:

В.А. Алексеев д.т.н., профессор Ижевского государственного
университета
С.И. Барановский д.т.н., профессор, академик РЭА,
заместитель председателя Общественного
совета «Росатома», председатель
Российского экологического конгресса
Л.И. Домрачева д.б.н., профессор Вятской государственной
сельскохозяйственной академии
И.Е. Дубовик д.б.н., профессор Башкирского
государственного университета
Г.П. Дудин д.б.н., зав. кафедрой биологии растений,
селекции и семеноводства, микробиологии
Вятской государственной
сельскохозяйственной академии
Г.А. Евдокимова д.б.н., профессор, заместитель директора
Института проблем промышленной экологии
Севера Кольского НЦ РАН
И.А. Жуйкова к.г.н., доцент Вятского государственного
гуманитарного университета
Г.М. Зенова д.б.н., профессор Московского
государственного университета
им. М.В. Ломоносова
В.И. Измалков д.т.н., профессор Военной Академии
Генштаба МО РФ
Г.Я. Кантор к.т.н., научный сотрудник Института биологии
Коми НЦ УрО РАН
Э.И. Коломиец д.б.н., член-корреспондент НАН Беларуси,
директор Института микробиологии
национальной академии наук Беларуси
Л.В. Кондакова д.б.н., зав. кафедрой экологии Вятского
государственного гуманитарного университета
Б.И. Кочуров д.г.н., профессор, ведущий научный
сотрудник Института географии РАН

Журнал издаётся при поддержке
Института биологии Коми научного
центра Уральского отделения РАН,
ФГБОУ ВПО «Вятский государственный
гуманитарный университет»

Издание зарегистрировано
Федеральной службой по надзору в сфере
массовых коммуникаций, связи
и охраны культурного наследия.
Свидетельство о регистрации
ПФ № ФС 77-29059

Подписные индексы 82027, 48482
в каталоге Агентства «Роспечать»

Зарубежная подписка оформляется
через фирмы-партнёры
ЗАО «МК-ПЕРИОДИКА» по адресу:
129110, г. Москва,
ул. Гиляровского, 39,
Тел.: (495) 281-91-37, 281-97-63.
Факс (495) 281-37-98
E-mail: info@periodicals.ru.
http://www.periodicals.ru

To effect subscription it is necessary to address to one
of the partners of JSC «MK-Periodica» in your country
or to JSC «MK-Periodica» directly. Address: Russia,
129110, Moscow, 39, Gilyarovsky St.,
JSC «MK-Periodica»

Статьи рецензируются. Перепечатка без
разрешения редакции запрещена, ссылки на
журнал при цитировании обязательны.
Редакция не несёт ответственности
за достоверность информации,
содержащейся в рекламных объявлениях

Подготовлен к печати
в издательстве ООО «О-Краткое»
610000, г. Киров, Динамовский проезд, 4
Тел./факс (8332) 32-28-39. E-mail: okrat@okrat.ru
Оригинал-макет, дизайн – Татьяна Коршунова
Фото – Александр Широких
Перевод – Ирина Кондакова
Выпускающий редактор Мария Зелаева
© Оформление. Издательство «О-Краткое»
Директор издательства «О-Краткое»
Евгений Дрогов

Подписано в печать 16.03.2015. Формат 60x84¹/₈.
Печать офс. Бумага офс. Усл.п.л. 12,79.
Тираж 1150 экз. Заказ № 267.

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленных материалов
в ООО «Кировская цифровая типография»
610000, г. Киров, ул. Энергетиков, 38

-
- В.З. Латыпова** д.х.н., член-корреспондент Академии наук Республики Татарстан, профессор Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина
- Ли Юй** профессор, директор Института микологии Цзилиньского аграрного университета, иностранный член РАН (КНР)
- В.А. Малинников** д.т.н., профессор, проректор Московского государственного университета геодезии и картографии
- А.Г. Назаров** д.б.н., профессор, заместитель председателя Общественного совета «Росатом», директор экологического центра ИИЕТ РАН
- А.Ф. Радченко** руководитель Аппарата ФГУ Общественная палата (вице-президент ОООР «Экосфера»)
- О.Ю. Растегаев** д.х.н., заместитель директора ФБУ «Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии»
- В.П. Савиных** д.т.н., член-корреспондент РАН, профессор, президент Московского государственного университета геодезии и картографии, лётчик-космонавт, дважды Герой СССР
- Ф. Скапини** д.б.н., профессор Университета Флоренции (Италия)
- В.А. Сысуев** д.т.н., академик Россельхозакадемии, директор Зонального научно-исследовательского института сельского хозяйства Северо-Востока им. Н.В. Рудницкого
- В.И. Теличенко** д.т.н., профессор, академик РААСН, ректор Московского государственного строительного университета
- Т.А. Трифонова** д.б.н., профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
- А.И. Фокин** зам. председателя Комитета Государственной Думы по природным ресурсам, природопользованию и экологии
- М.Х. Хусейн** д.б.н., профессор Университета Ассиут (Египет)
- В.Т. Юнгблюд** д.и.н., профессор, ректор Вятского государственного гуманитарного университета
-

По вопросам размещения рекламы и публикации статей обращаться:
610002, г. Киров, ул. Красноармейская, 26,
тел./факс 8 (8332) 37-02-77.
E-mail: ecolab2@gmail.com; ecolab@vshu.kirov.ru

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИИ

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. МОДЕЛИ И ПРОГНОЗЫ

МОНИТОРИНГ АНТРОПОГЕННО НАРУШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ СРЕД И ОБЪЕКТОВ

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ РИСК И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

В. А. Безносиков, Е. Д. Лодыгин

VI Всероссийская научная конференция с международным участием «Гуминовые вещества в биосфере» 6

С. Н. Чуков Формирование и роль гуминовых веществ в биосфере 8

Д. А. Каверин, Е. М. Лаптева, А. В. Пастухов

Особенности строения многолетнемёрзлых торфяников на Европейском Северо-Востоке и состава их органического вещества 13

А. А. Миронов Вторичная структура макромолекулы гуминовых кислот 21

В. Д. Тихова, Т. Ф. Богданова, М. И. Дергачёва,

В. П. Фадеева, Е. В. Каллас Сравнительный анализ гуминовых кислот палеопочв Хакасии с использованием компьютерной программы ИК-эксперт 24

Т. А. Пигарева, Е. В. Абакумов Биологические параметры почв и техногенных субстратов хвостохранилищ предприятия по добыче железной руды 28

Е. М. Лаптева, Н. Н. Бондаренко Изменение гумусного состояния среднетаёжных подзолистых почв под влиянием сплошнолесосечных рубок 34

В. А. Безносиков, Е. Д. Лодыгин, Д. Н. Габов, Р. С. Василевич

Гуминовые вещества и полициклические ароматические углеводороды в тундровых почвах 44

Р. С. Василевич, Д. Н. Габов, В. А. Безносиков,

И. В. Груздев, Е. Д. Лодыгин Высоко- и низкомолекулярные органические соединения в тундровых торфяниках 53

А. А. Дымов, Н. А. Низовцев Амфифильные свойства почвенного органического вещества в парцеллах преобладающих хвойных деревьев средней тайги 62

А. А. Шинкарёв, А. А. Шинкарёв (мл.), Е. С. Руселик,

Р. В. Окунев, Е. В. Тарасова, А. С. Ерофеева

Аминокислоты в инертном органическом веществе илистой фракции лесостепных почв и глинистых осадочных пород плиоценового комплекса 69

А. В. Пастухов, Д. А. Каверин, Н. Н. Гончарова

Реликтовые бугристые мерзлотные торфяники на южном пределе Восточно-Европейской криолитозоны 77

**ЭКОЛОГИЗАЦИЯ
ПРОИЗВОДСТВА**

И. В. Грехова Гуминовый препарат из низинного торфа 85

АГРОЭКОЛОГИЯ

О. С. Безуглова, Е. А. Полюенко, А. В. Горовцов, В. А. Лыхман
Применение гуминового удобрения ВЮ-Доп
на чернозёме обыкновенном под озимую пшеницу 89

**ПРОМЫШЛЕННАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

П. С. Немков, И. В. Грехова Влияние гуминового препарата
на сеянцы хвойных пород 96

**РЕГИОНАЛЬНАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

Е. В. Абакумов, Э. И. Гагарина
Геогенные экотоны и вопросы охраны почв 100

*О. С. Безуглова, С. Н. Горбов, Е. А. Полюенко,
С. С. Тагивердиев, А. В. Карпушова, К. В. Чурсинова*
Мониторинг гумусного состояния и определение
содержания гумуса в почвах различного генезиса 104

CONTENTS

V. A. Beznosikov, E. D. Lodygin
6th All-Russian Scientific Conference with International
Participation «Humic Substances in Biosphere» 6

S. N. Chukov Formation and role of humic substances
in biosphere 8

**THEORETICAL
ISSUES
OF ECOLOGY**

D. A. Kaverin, E. M. Lapteva, A. V. Pastukhov
Organic matter structure and composition
of permafrost peatlands in the European North-East 13

**RESEARCH
METHODS. MODELS
AND PROJECTS**

A. A. Mironov Secondary structure of the macromolecules
of humic acids 21

*V. D. Tikhova, T. F. Bogdanova, M. I. Dergacheva, V. P. Fadeeva,
E. V. Kallas* A comparative analysis of humic acids
from Khakassia paleosols using ir-expert computer program 24

**MONITORING
OF ANTHROPO-
GENICALLY
DAMAGED
AREAS**

T. A. Pigareva, E. V. Abakumov Biological parameters
of soil and anthropogenic substrates of tailing dumps
of an iron ore mine 28

E. M. Lapteva, N. N. Bondarenko Humus condition changes
of middle taiga podzolic soils after tree clear cutting 34

**CHEMISTRY
OF NATURAL
ENVIRONMENTS
AND OBJECTS**

V. A. Beznosikov, E. D. Lodygin, D. N. Gabov, R. S. Vasilevich
Humic substances and polycyclic aromatic hydrocarbons
in tundra soils 44

	<i>R. S. Vasilevich, D. N. Gabov, V. A. Beznosikov, I. V. Gruzdev, E. D. Lodygin</i> Highly- and low-molecular organic compounds in tundra peat bogs 53	53
	<i>A. A. Dymov, N. A. Nizovtsev</i> Amphiphilic properties of soil organic matter in parcels of dominating coniferous trees in the middle taiga zone 62	62
	<i>A. A. Shinkaryov, A. A. Shinkaryov (jr), E. S. Ruselik, R. V. Okunev, E. V. Tarasova, A. S. Erofeeva</i> Amino acids in inert organic matter of forest-steppe soils and Pliocene clays fine-dispersed fraction..... 69	69
ECOLOGICAL RISK AND ECOLOGICAL SAFETY	<i>A. V. Pastukhov, D. A. Kaverin, N. N. Goncharova</i> Structure and properties of permafrost peatlands in the European North-East..... 77	77
ECOLOGIZATION OF INDUSTRY	<i>I. V. Grekhova</i> Humic preparation of lowland peat..... 85	85
AGROECOLOGY	<i>O. S. Bezuglova, E. A. Polienko, A. V. Gorovtsov, V. A. Lyhman</i> The treatment of winter wheat, grown on ordinary carbonate chernozem with humic fertilizer «BIO-Don»..... 89	89
INDUSTRIAL ECOLOGY	<i>P. S. Nemkov, I. V. Grekhova</i> Influence of the humic preparation on seedlings of coniferous breeds 96	96
REGIONAL ECOLOGY	<i>E. V. Abakumov, A. I. Gagarina</i> Geogenic ecotones and issues of soil protection 100	100
	<i>O. S. Bezuglova, S. N. Gorbov, E. A. Polienko, S. S. Tagiverdiev, A. V. Karpushova, K. V. Chursinova</i> Monitoring the status and definition of humus content in soils of different genesis 104	104

VI ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ «ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА В БИОСФЕРЕ» (6–10 октября 2014 г., г. Сыктывкар, Россия)

С 6 по 10 октября 2014 г. в городе Сыктывкаре (Республика Коми) в Институте биологии Коми научного центра УрО РАН прошла VI Всероссийская научная конференция с международным участием «Гуминовые вещества в биосфере», которая проходит один раз в четыре года. Инициаторами данной конференции выступили подкомиссия по органическому веществу почв Общества почвоведов им. В. В. Докучаева, Общество по изучению гуминовых веществ им. Д. С. Орлова и Институт биологии Коми НЦ УрО РАН (лаборатория химии почв). Финансовую поддержку оказал Российский фонд фундаментальных исследований (№ 14-04-20420-г).

Цель конференции заключалась в обобщении и обсуждении накопленных знаний по изучению широкого круга вопросов в области теоретических и прикладных проблем изучения гуминовых веществ в биосфере, расширении научных контактов учёных и практиков, производителей и потребителей гуминовых препаратов, а также в разработке программы дальнейших исследований.

В работе конференции приняли очное и заочное участие 157 специалистов из 27 городов России (Сыктывкар, Москва, Санкт-Петербург, Екатеринбург, Новосибирск, Ростов-на-Дону, Владивосток, Казань, Архангельск и др.), из них 20 иностранных участников из Белоруссии, Канады, Литвы, Украины и Чили. На конференции было заслушано более 30 докладов специалистов из ведущих научных организаций России, стран ближнего зарубежья и Чили.

В докладах конференции был освещён широкий круг вопросов в области теоретических и прикладных проблем изучения гуминовых веществ в биосфере: почвах (в т. ч. палеопочвах), водах, торфах и других природных средах. Представлены новые подходы и методы исследования гуминовых кислот, их структуры, взаимодействия с различными компонентами экосистем, функций как в естественных, так и антропогенных условиях.

Участники конференции отметили, что в области изучения гуминовых веществ к настоящему времени получены важные фундаментальные и прикладные результаты:

– изучены основные принципы строения гуминовых веществ в различных природных средах, вскрыты важнейшие закономерности процесса гумификации;

– созданы методологические основы проведения исследований в области изучения структуры, свойств гуминовых веществ и технологии их получения;

– накоплен достаточно большой массив данных по характеристике гуминовых веществ;

– проведены новые исследования механизмов физиологического действия гуминовых препаратов на молекулярном и клеточном уровнях;

– показано природоохранное значение гуминовых веществ, позволяющих сохранять равновесие в природных экосистемах или восстанавливать его при антропогенном нарушении, сохранять существующие уровни биоразнообразия природных экосистем, улучшать условия функционирования биосистем в стрессовых ситуациях;

– на основе гуминосодержащего сырья разработаны и предложены агропромышленному комплексу новые виды органоминеральных удобрений пролонгированного действия, гуматосодержащих удобрений и мелиорантов, обеспечивающих высокий уровень усвояемости элементов питания, способствующих повышению урожайности, улучшению качества сельскохозяйственной продукции и экологической безопасности;

– выявлены реальные пути использования гуминовых веществ различного происхождения для охраны окружающей среды.

При подведении итогов и обсуждении резолюции участники пришли к заключению, что в области исследования гуминовых веществ и понимания процессов гумификации и гумусообразования, как ведущих почвообразовательных процессов, остаются нерешёнными многие теоретические и прикладные вопросы. Конференция постановила, что необходимо усилить исследования:

– трансформации гуминовых веществ, включающей в себя биодеструкцию, процесс формирования макромолекул гумуса из фрагментов природных биополимеров и продуктов их рекомбинации;

– оценки влияния глобальных климатических изменений и хозяйственной деятельности человека на гумусное состояние почв, направленность элементарных почвенных процессов, в том числе и гумусообразования, в наземных экосистемах;

– по созданию унифицированной базы данных по гумусовому состоянию почв России;

– полидисперсности и полихимизма препаратов гуминовых веществ, приёмов их фракционирования на основе современных методов анализа;

– физических методов денситометрического фракционирования органического вещества почв.

На заключительном заседании участниками было констатировано, что необходимо создать рабочую группу в рамках Общества по изучению гуминовых веществ им. Д. С. Орлова для унификации исследований гумусовых веществ. Рабочая группа должна провести необходимую работу по согласованию

и аттестации методики выделения и очистки препаратов гуминовых и фульвокислот для почв с различным их содержанием. Участники конференции выразили благодарность за финансовую поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований и организационное содействие администрации Института биологии Коми НЦ УрО РАН и оргкомитету конференции за высокий уровень организации и проведения научного мероприятия.

*В. А. Безносиков,
зав. лабораторией химии почв
Института биологии Коми НЦ УрО РАН,
председатель организационного
комитета конференции,*

*Е. Д. Лодыгин,
с.н.с. лаборатории химии почв
Института биологии Коми НЦ УрО РАН,
секретарь организационного
комитета конференции*

Формирование и роль гуминовых веществ в биосфере

© 2015. С. Н. Чуков, д.б.н., профессор,
Санкт-Петербургский государственный университет,
e-mail: S_Chukov@mail.ru

Роль гуминовых веществ как крупнейшего резервуара углерода в биосфере трудно переоценить. Они играют важнейшую роль в процессах сохранения питательных и энергетических ресурсов в биосфере, а их уникальная биологическая и физиологическая активность делает их своеобразными АТФ биосферы, аналогичными АТФ живого организма.

В почве, где пересекаются большой геологический и малый биологический круговороты, пути миграции макро- и микроэлементов, их значение особенно велико. Здесь они работают и как геохимический барьер, и как медиатор межфазных взаимодействий, формируют и стабилизируют почвенную структуру и поровое пространство почвы. Однако несмотря на важное значение гуминовых веществ, механизм их формирования до сих пор является дискуссионным.

Достаточно продуктивным явилось использование теории случайных переходов, аппарата супрамолекулярной химии, теории неравновесных шумоиндуцированных переходов, физических моделей кинетических переходов типа «беспорядок-порядок». С их использованием в обобщённом виде выделено три стадии формирования пространственной решётки самоорганизующихся систем (в нашем случае гуминовых веществ).

The role of humic substances as the largest reservoir of carbon in the biosphere can not be overestimated. They play a crucial role in the preservation of nutrients and energy in the biosphere, and their unique biology-cal and physiological activity makes them a kind of ATP biosphere similar to ATP of a living organism.

In the soil, where it crosses the great geological and small biological cycle, migration routes of macro- and microelements, their value is particularly high. Here they work and how geochemical barrier and as a mediator of interfacial interactions, form and stabilize soil structure and pore space of the soil. However, despite the importance of humic substances, the mechanism of their formation are still debatable.

Was a very productive use of the theory of random transitions apparatus supramolecular chemistry, the theory of nonequilibrium noise-induced transitions, physical models of kinetic transitions such as «order-disorder». With their use in summary form three stages of formation of the space lattice self-organizing systems (in our case, humic substances).

Ключевые слова: гуминовые вещества, механизмы гумификации, физиологическая активность, супрамолекулярная химия.

Keywords: humic substances, humification mechanisms, physiological activity, supramolecular chemistry.

Изучение гумусовых веществ почв, как крупнейшего аккумулятивного резервуара вещества и энергии в биосфере, имеет огромное значение для прогнозирования их участия в тех глобальных биосферных и атмосферных процессах, естественный ход которых существенно нарушен вмешательством человека.

Уместно привести здесь и удельный вес продуктов питания, которые человечество получает с почвенного покрова земного шара (табл. 1) [1]. Из этих данных следует, что роль почвы и её плодородия в существовании человечества и биосферы в целом трудно переоценить.

Процесс гумификации является поистине одним из самых масштабных процессов в планетарном цикле углерода. В результате формируется один из крупнейших резер-

вуаров углерода в биосфере – органическое вещество почв и его важнейший компонент – гумусовые вещества. Почвенный гумус долго недооценивался учёными и только после того как в 80–90-е годы прошлого века в связи с проблемой роста концентрации углекислого газа в атмосфере были предприняты серьёзные усилия по оценке основных параметров глобального цикла углерода, почвы заняли в нём достойное место. Количество углерода органических соединений в почвенном покрове планеты по оценкам разных авторов колеблется от 1500 до 3000 на 10^9 тонн [2], что более чем в три раза превышает количество углерода во всей наземной биомассе (500 10^9 тонн).

Неудивительно, что число публикаций по гуминовым кислотам за последние 20 лет по результатам анализа данных крупнейшей библио-

Таблица 1

Продукция земледелия, пастбищного животноводства и морского рыбоводства
(в пересчёте на зерновые эквиваленты по [1])

Вид производства	Зерно, млн тонн	Удельный вес, %
Производство зерна в земледелии	1855	77
Продукция пастбищного животноводства (говядина, баранина)	378	16
Продукция морского рыбоводства	172	7
Всего:	2405	100

графический базы ScienceDirect (<http://www.sciencedirect.com>) выросло в 5 раз (рис. 1). Однако существует и вторая причина такого роста. На этой диаграмме можно отметить характерный перелом, относящийся к началу XXI века. Это время широкого коммерческого внедрения универсальных стимуляторов роста на основе гуминовых препаратов, что резко увеличило интерес к гуминовым веществам (гуминовым и фульвокислотам) у широкого круга исследователей.

Однако рост числа исследований не привёл к кардинальному прорыву в изучении гумусовых веществ, и основные проблемы и вопросы до сих пор не решены. С одной стороны, гуминовые вещества выполняют целый ряд важнейших экосистемных и биосферных функций (рис. 2). Изучение экологических функций ГВ осложняется с одной стороны их синергизмом, с другой – антагонизмом, (рис. 3), что является отражением хорошо известного принципа «единства и борьбы противоположностей».

С другой стороны, до сих пор дискуссионной является проблема расшифровки процессов гумификации, а также дальнейшей трансформации и эволюции гумусовых веществ,

которые в биосфере происходят непрерывно. По всем этим направлениям в последнее время появились новые идеи и гипотезы.

Достаточно продуктивным явилось использование теорий случайных переходов, аппарата супрамолекулярной химии и т. п. с использованием:

- теории неравновесных шумоиндуцированных переходов с образованием пространственных диссипативных структур, возникающих во флуктуирующей среде [3];
- модифицированной модели Гирера-Майнхардта для случайных воздействий в биологических системах [4];
- физических моделей кинетических переходов типа «беспорядок-порядок», где приняты три частично перекрывающиеся стадии самоорганизации стохастических систем и понятийного аппарата супрамолекулярной химии [5, 6].

Можно в обобщённом виде выделить три стадии формирования пространственной решётки самоорганизующихся систем (в нашем случае ГВ).

В почве она начинается со стадии мелко-масштабных темплатных флуктуаций мономеров с образованием простейших ассоциатов из

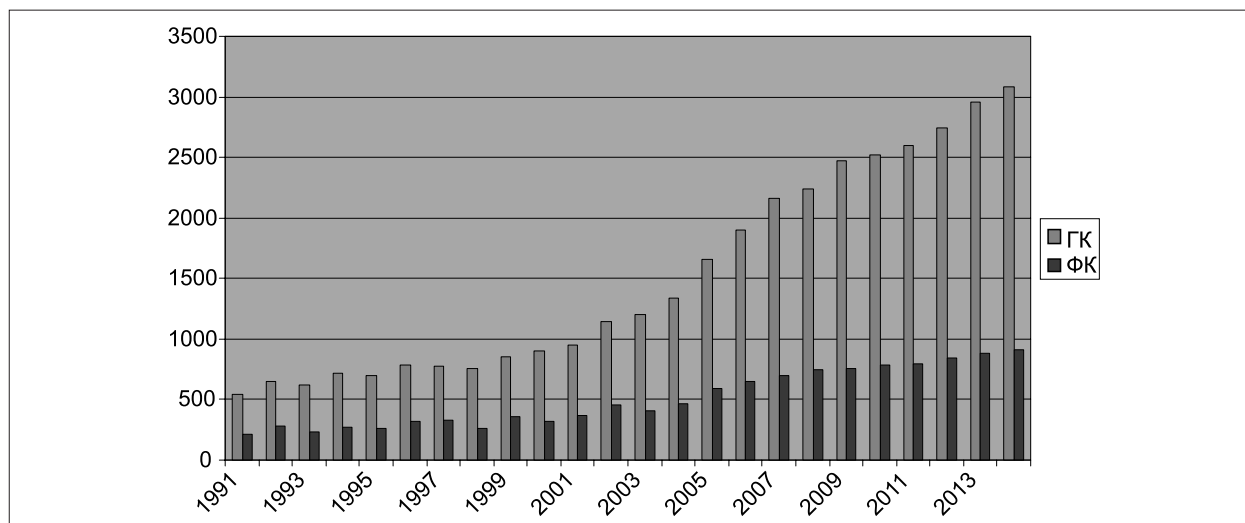


Рис. 1. Число публикаций по гуминовым и фульвокислотам по данным портала ScienceDirect (<http://www.sciencedirect.com>).

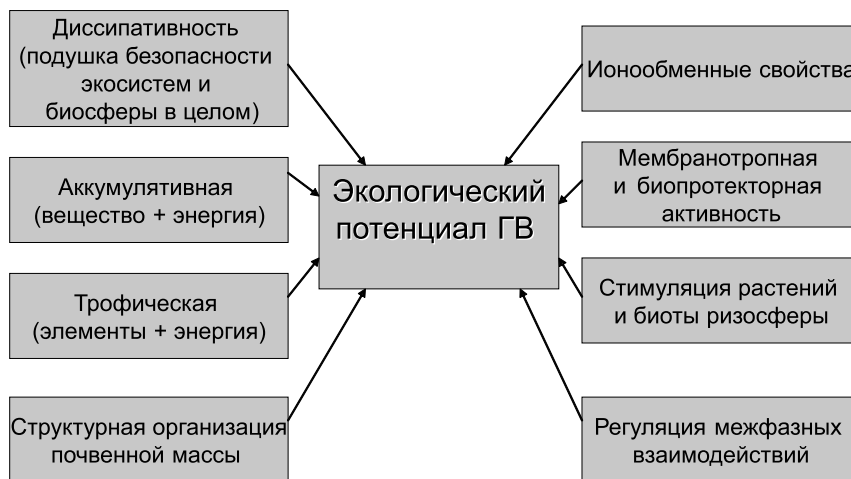


Рис. 2. Главнейшие экологические функции гумусовых веществ.

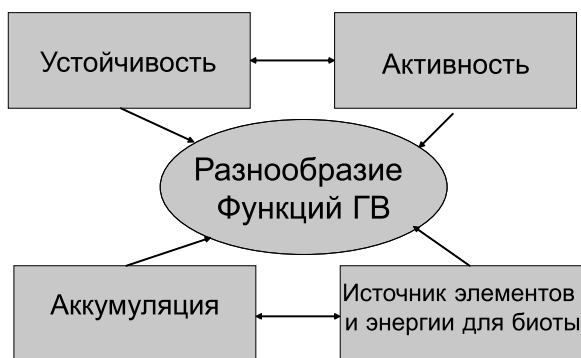


Рис. 3. Синергизм и антагонизм экологических функций гумусовых веществ.

- образование и распад в системе простейших ассоциатов из атомарных кластеров или молекул;
- минимальная степень комплементарного связывания простейших структурных единиц «прогуминовых» мономеров (продуктов разложения и трансформации органических остатков), сорбированных на поверхности минеральной частицы.

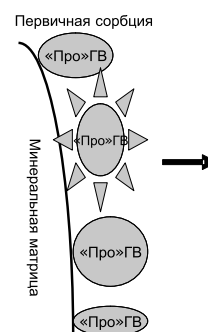


Рис. 4. Мелкомасштабные флуктуации – «темplatная» стадия.

атомарных кластеров или молекул, обеспечивая минимальную степень комплементарного связывания простейших структурных единиц «прогуминовых» мономеров (продуктов разложения и трансформации органических остатков), своей гидрофильной частью сорбированных на поверхности минеральных частиц (рис. 4.).

Далее развивается стадия среднемасштабных флуктуаций, в ходе которой происходит «самоорганизация» системы путём формирования более долгоживущих (стабильных) кластерных ансамблей прогуминовых веществ в форме коротких цепей, микрослоёв и микрокаркасов. Эта стадия в случае более крупных молекулярных систем, сорбированных на поверхности минеральных частиц, завершается комплементарным образованием двух- или трёхмерных ассоциатов в виде супрамолекулярных ансамблей путём свободнорадикальной полимеризации (рис. 5).

Эти две стадии проходят в оптимальных для микробиологической деятельности гидротермических условиях, когда в почвенном растворе в достаточном количестве присутствуют

продукты трансформации растительных остатков – мономеры органических соединений различной природы. Образующиеся в этих условиях прогуминовые вещества в достаточной степени гидратированы и имеют максимальный конформационный объём. Основным двигателем этого процесса является свободнорадикальная полимеризация как наиболее реальный механизм формирования структур, подобных данной модели (рис. 6). Исходными компонентами являются относительно низкомолекулярные мономеры – продукты разложения органических остатков. Однако формирование свободных радикалов и полимеризация по свободнорадикальному механизму тесно связаны с окислительными условиями среды [7].

Следующая стадия или процесс «собственно гумификации» (по Орлову) – это крупномасштабные флуктуации – автокатализ или «самосборка» системы: комплементарная трёхмерная конденсация или свободнорадикальная полимеризация кластерных сверхпредшественников или супрамолекулярных ансамблей ГВ в глобальные макромолеку-

лярные структуры ГВ. Она наступает при смене гидротермических условий, для которых характерна дегидратация и уменьшение конформационного объёма гумусовых веществ в результате дефицита влаги или других причин. Уменьшение объёма разветвлённых макромолекул приводит к сближению отдельных ветвей и возникновению ковалентных связей между ними и минеральной частью.

В результате в почве образуются макромолекулярные и надмолекулярные системы

- формирование более долгоживущих (стабильных) кластерных ансамблей прогуминовых веществ в форме коротких цепей, микрослоев и микрокаркасов;
- в случае более крупных молекулярных систем, сорбированных на поверхности минеральной частицы – комплементарное образование из молекул двух- или трехмерных ассоциатов в виде супрамолекулярных ансамблей.

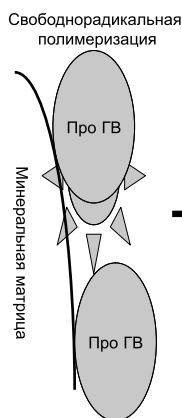


Рис. 5. Среднемасштабные флуктуации – «самоорганизация» системы.

ГВ стохастического характера на основе кольцевых структур с участием бензольных и пирольных ядер с образованием устойчивой «двухслойной» амфифильной пленки ГВ на поверхности твёрдых частиц (рис. 7).

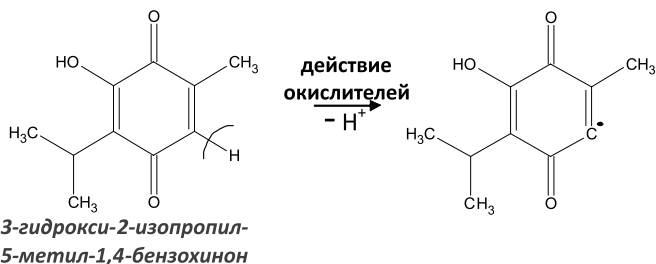
При достижении состояния равновесия (при сбалансированности процессов трансформации органических соединений углерода в почве) процесс окислительной свободнорадикальной полимеризации постепенно сменяется процессом фрагментарного об-

- комплементарная трехмерная конденсация или свободнорадикальная полимеризация кластерных сверхпредшественников или супрамолекулярных ансамблей ГВ;
- стадия формирования глобальных макромолекулярных структур ГВ;
- процесс «дальнейшей гумификации».

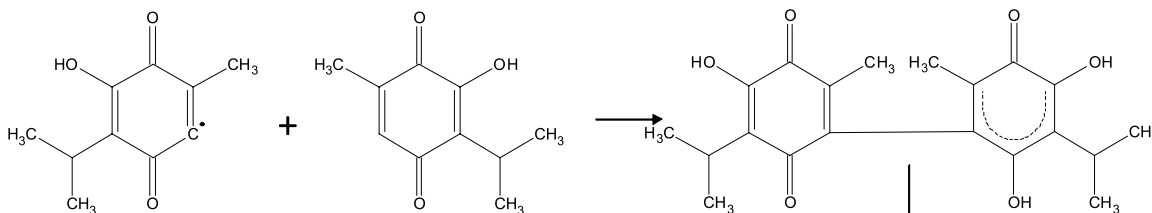


Рис. 7. Крупномасштабные флуктуации (явление автокатализа) – «самосборка» системы.

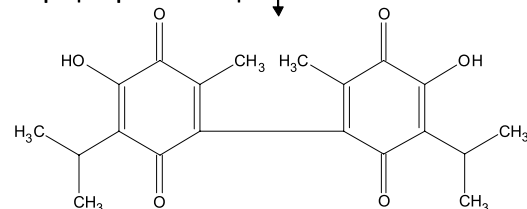
1. Под действием окислителя происходит отрыв атома водорода с образованием радикала



2. Реакция радикального замещения в ароматическом ядре осуществляется через стадию образования циклогексадиенильных радикалов



3. Процесс рекомбинации



4,4'-дигидрокси-5,5'-диизопропил-2,2'-диметил-1,1'-би(циклогекса-1,4-диен-1-ил)-3,3',6,6'-тетрон

Рис. 6. Вероятный механизм свободнорадикальной полимеризации.

новления ГВ в стадии «равновесной» почвы, когда состав и структурно-функциональные параметры органического вещества почв становятся константными. В случае резкого изменения факторов внешней среды вся система органического вещества почв начинает трансформироваться в сторону нового равновесного состояния.

Однако наибольший интерес в аспекте эволюции гуминовых веществ в биосфере представляет процесс «дальнейшей гумификации» (по Орлову), протекающий в условиях либо дефицита, либо полного отсутствия свежих органических остатков. Отчасти на эти вопросы могут ответить гумусовые вещества пахотных, а ещё лучше погребённых почв, максимально полно исключённых из биологического круговорота. По сути это механизмы длительной консервации гуминовых веществ в биосфере, конечным итогом эволюции которых являются максимально устойчивые в условиях современной биосферы структуры, подобные каменному углю.

Выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-04-01623.

Литература

1. Brown Lester R. World on the Edge: How to Prevent Environmental and Economic Collapse. W. W. Norton & Company, 2011. 265 p.
2. Кудяров В.Н., Заварзин Г.А., Благодатский С.А., Борисов А.В., Воронин П.Ю., Демкин В.А., Демкина Т.С., Евдокимов И.В., Замолодчиков Д.Г., Карелин Д.В., Комаров А.С., Курганова И.Н., Ларионова А.А., Лопес де Гереню В.О., Уткин А.И., Чертов О.Г. Пулы и потоки углерода в наземных экосистемах России. М.: Наука, 2007. 315 с.
3. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса: Новый диалог человека с природой: Пер. с англ./ Общ. ред. В. И. Аршинова, Ю. Л. Климонтовича и Ю. В. Сачкова. М.: Прогресс, 1986. 432 с.
4. Gierer A., Meinhardt H. A theory of biological pattern formation // Kybernetik. 1972.12. P. 30–39.
5. Сид Дж. В., Этвуд Дж. Супрамолекулярная химия. В 2-х томах. М.: Академкнига, 2007. 480 с., 416 с.
6. Пожарский А. Ф. Супрамолекулярная химия. Часть 2. Самоорганизующиеся молекулы // Соросовский образовательный журнал. 1997. Т. 9. С. 40–47.
7. Князев Д.А., А.Д. Фокин, А.В. Очкин Свободно-радикальная конденсация как естественный механизм образования гуминовых кислот // Почвоведение. 2009. № 9. С. 1061–1065.

Особенности строения многолетнемёрзлых торфяников на Европейском Северо-Востоке и состава их органического вещества

© 2015. Д. А. Каверин, к.г.н., с.н.с., Е. М. Лаптева, к.б.н., зав.отделом,
А. В. Пастухов, к.г.н., н.с.,
Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
e-mail: alpast@mail.ru

В статье рассмотрены особенности строения многолетнемёрзлых торфяников, распространённых в пределах южной части Большеземельской тундры. Выявлено трёхкомпонентное строение почвенно-геокриологического комплекса бугристых торфяников как системы «сезонно-талый слой – верхние многолетнемёрзлые породы – нижние многолетнемёрзлые породы». Исследованы особенности профильного распределения и состава некоторых компонентов почвенного органического вещества бугристых торфяников. Показано, что параметры гумусного состояния, оцениваемые по данным фракционно-группового состава гумуса, хорошо маркируют условия формирования сезонно-талых слоёв и многолетнемёрзлых пород в почвах бугристых торфяников юго-востока Большеземельской тундры. Наиболее показательными в этом отношении являются: содержание углерода водорастворимых органических соединений, соотношение гуминовых и фульвокислот и соотношение фракций в составе группы гуминовых кислот. Отсутствие растительного покрова на торфяных пятнах согласуется с низким содержанием в их почвах легкоминерализуемых органических соединений, обеспечивающих растения азотом и питательными элементами.

The paper deals with structure of permafrost peatlands from the southern part of the Bolshezemelskaya Tundra region. The soil-geocryological complex of peatlands was found for three constituents in its structure as 'active layer – upper permafrost – lower permafrost'. Profile distribution and composition of some soil organic matter components at peatlands was studied. The humus state parameters which are accessed on base of fraction-group humus composition data are good markers of formation conditions of active layers and permafrost rocks in soils of peatlands from the south-eastern part of the Bolshezemelskaya Tundra region. The most indicative among them are: carbon content of water-soluble organic compounds, humic to fulvic acids ratio, ratio of fractions in composition of humic acids. Zero vegetation cover on peat circles corresponds with low content of easy-mineralizable organic compounds in soil which provide plants with nitrogen and nutrients.

Ключевые слова: торфяные олиготрофные почвы, торфяные пятна, почвенное органическое вещество, сезонно-талый слой, многолетнемёрзлые породы.

Keywords: peaty oligotrophic soils, peat circles, soil organic matter, active layer, permafrost.

Введение

Болотные экосистемы Арктики и Субарктики, включая полигональные и бугристые торфяники, представляют собой специфические образования, значимость которых определяется их ведущей ролью в аккумуляции органического вещества (ОВ) в ландшафтах тундры и лесотундры [1]. Изучение торфяников Крайнего Севера началось с конца XIX столетия. К середине XX века были выделены и исследованы различные варианты бугристых комплексов, формирующихся на территории европейского и западно-сибирского севера России, получены данные об условиях их питания, строения, характере растительного покрова, стратиграфии торфяных залежей [2]. Для отдельных регионов Большеземельской тундры (БЗТ) были охарактеризованы некоторые физико-химические свойства торфяников [3–6], установлен ботанический

состав торфов и химический состав болотных вод [7], высказаны гипотезы об эволюции болотных экосистем БЗТ в голоцене [8]. Показано, что многолетнемёрзлые торфяники широко распространены на слабодренированных водоразделах и озёрно-аллювиальных комплексах БЗТ, занимая до 10% их площади [9].

В условиях прогнозируемого глобального потепления климата интерес исследователей к многолетнемёрзлым торфяникам определяется возможностью активной минерализации ОВ торфяной залежи при оттаивании многолетней мерзлоты и последующего возрастания эмиссии парниковых газов в атмосферу [10, 11]. В настоящее время получены новые данные о запасах органического углерода в почвах болотных экосистем тундры и лесотундры [12] и составе их водорастворимых компонентов, определяющих особенности миграции ОВ в ландшафтах БЗТ [14].

Цель данной работы заключалась в оценке специфики почвенного органического вещества с учётом особенностей его профильного и пространственного распределения в пределах торфяной залежи многолетнемёрзлого бугристого торфяника, формирующегося в южной части Большеземельской тундры.

Объекты и методы исследований

Исследования проведены в южной части БЗТ, в бассейне р. Сейдс – притока р. Усч (Печорский речной бассейн). В данном регионе широко распространены бугристо-мочажинные комплексы, которые занимают обширные пространства междуречий и древних долин. В почвенном покрове бугристых болотных комплексов преобладают *тундровые остаточно-торфяные почвы бугров и болотные верховые торфяные почвы мочажин* [4, 13]. Подробная характеристика района исследований и почв рассматриваемого торфяника представлена в работах [9, 14]. Здесь отметим следующее. В качестве объекта исследования выбран плосковершинный торфяной бугор высотой около

1 м и диаметром порядка 20 м. Основную часть плоской вершины бугра занимает торфяное пятно, лишённое растительного покрова. От центра бугра до его склона нами была заложена траншея протяжённостью 10 м.

Для выявления закономерностей распределения и состава органического вещества образцы торфа отбирали в трёх основных зонах траншеи: в центре оголённого пятна (2-1), в его краевой зоне (2-2) и периферической части торфяного бугра, на его склоне (2-3) (рис. 1). Из сезонно-талого слоя (СТС) образцы торфа отбирали в мерные цилиндры объёмом 503 см³, из многолетнемёрзлых слоёв (ММП) – при помощи ручного и машинного бурения, в мочажинах – буром торфоразведочным с пробоотборочным челноком [15]. Влажность образцов торфа из СТС и ММП определяли весовым методом. Измерения температур СТС, ММП и воздуха фиксировали с помощью цифровых логгеров НОВО U-12. Химические анализы почв выполнены в аккредитованной экоаналитической лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.511257 от 26.02.2014 г.) и

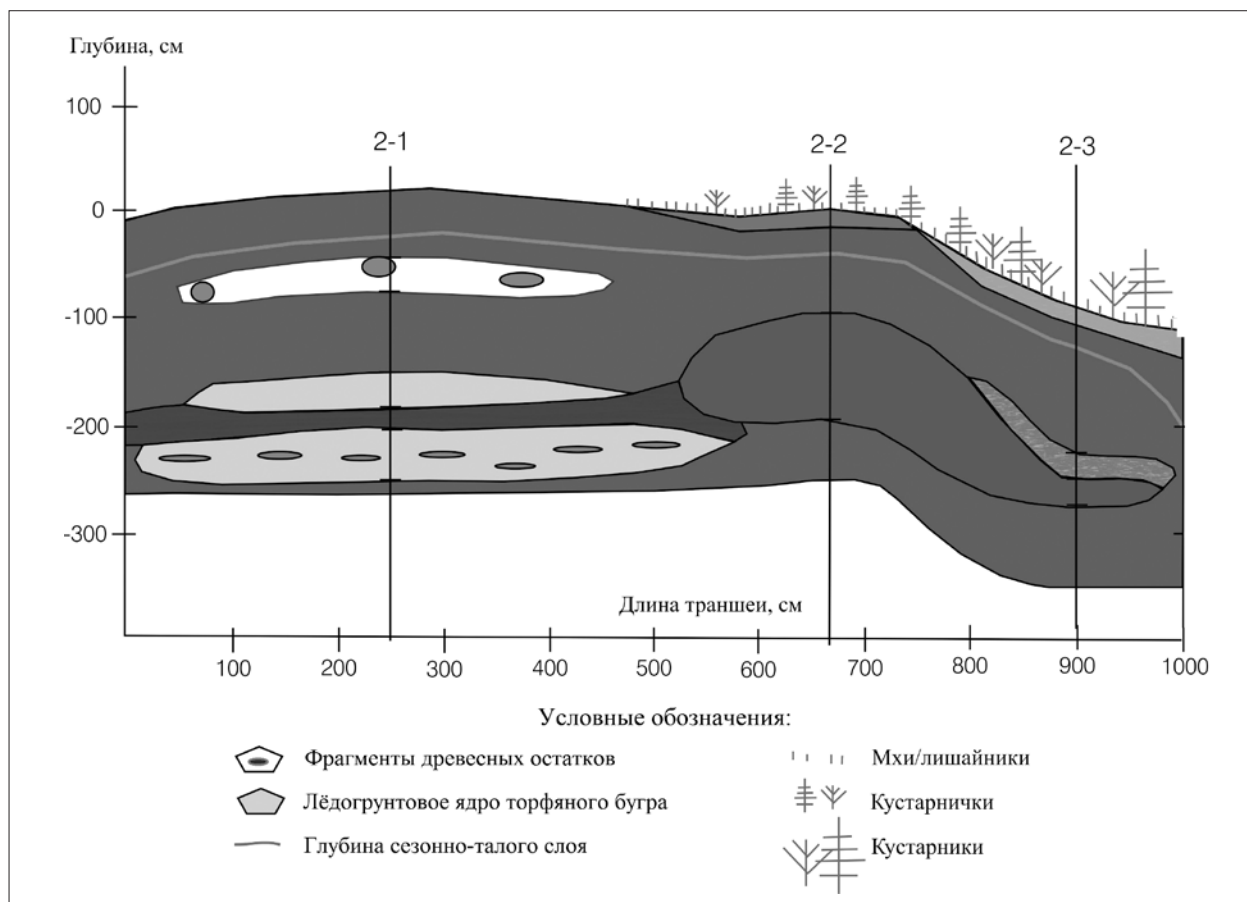


Рис. 1. Морфологическое строение почвенно-геокриологического комплекса в пределах катены «пятно – склон бугра»: 2-1 – почва оголённого пятна, лишённого растительного покрова; 2-2 – почва краевой зоны пятна; 2-3 – почва склона торфяного бугра.

в лаборатории отдела почвоведения. Валовое содержание углерода и азота определяли на анализаторе EA-1100, рН водных суспензий – потенциометрически с применением стеклянного электрода [16]. Групповой и фракционный состав гумуса – по схеме Тюрина в модификации Пономарёвой-Плотниковой [17] со спектрофотометрическим окончанием [16]. Содержание углерода водорастворимых компонентов гумуса – последовательной экстракцией холодной и горячей (кипячение в течение 1 часа с обратным холодильником) дистиллированной водой при соотношении почва : вода 1 : 25. Для сравнительной оценки гумусного состояния почв использовали систему, предложенную Д. С. Орловым с соавторами [18].

Результаты и обсуждение

Появление лишённых растительности пятен на поверхности торфяных бугров обусловлено криогенными процессами – пучением [19], ветровой и термоэрозией [8], определяющими выход на дневную поверхность бугра хорошо разложенных слоёв торфа, залегающих в многолетнемёрзлой толще. Они отличаются по своему ботаническому составу и зольности от массы торфа, слагающей СТС краевой зоны пятна и склона бугра. Как показали проведённые нами исследования, поверхностные горизонты СТС почвы склона бугра сложены сфагновым торфом, зольность которого составляет 3,9–5,7%. В краевой зоне пятна торф также сфагновый, но его зольность в верхнем 0–10 см слое характеризуется величиной 5,3%, а ниже, на глубине 20–25 см – 9,5%. В почве пятна поверхностный горизонт сложен ивово-осоково-гипновым низинным торфом с зольностью 6,0–8,0%, в нижней части СТС сменяющимся на хвощово-осоковый с зольностью 9,6%. Многолетнемёрзлые горизонты

сложены низинным торфом из травянистых (осоки) и древесных (различные виды берёзы и ели) растений с небольшой примесью бриевых мхов [20]. Зольность торфа в этих горизонтах составляет величины порядка 8–12%. ММП, подстилающие почву торфяного пятна, на глубине 1,5–2 м и ниже характеризуются наличием лёдогрунтовых горизонтов (рис. 1) с максимальным содержанием весовой влаги. Эти горизонты являются составной частью лёдогрунтового ядра торфяного бугра. Почва пятна отличается относительно холодным зимним и годовым температурными режимами и значительным прогреванием в летний период (табл. 1). Последнее обусловлено залеганием на поверхности тёмно-коричневого торфа, что способствует повышенному поглощению солнечной радиации. Соответственно, мощность СТС в направлении от пятна к склону торфяного бугра уменьшается с 55 до 35 см.

Различия в составе торфа, условиях его промерзания и оттаивания нашли своё отражение в характере профильного и пространственного распределения различных компонентов почвенного органического вещества. Следует отметить, что торфяные горизонты, залегающие на одинаковой глубине, во всех профилях характеризуются приблизительно сходным содержанием $C_{\text{общ}}$ – 46–49% (рис. 2В). Исключением являются две глубины: 20–40 и 200–220 см. В первом случае минимальное (38,1%) содержание $C_{\text{общ}}$ выявлено в почве склона бугра, во втором (34%) – в почве торфяного пятна. Минимум в содержании $C_{\text{общ}}$ на глубине 200–240 см приурочен к слою торфа, содержащему слабо разложившиеся фрагменты древесины.

Обогащённость ОВ торфа во всех рассмотренных разрезах, по градации Д. С. Орлова с соавторами [18], очень низкая – 15–32 (рис. 2С). Сезонно-талые горизонты почвы пятна отличаются несколько большей обогащённо-

Таблица 1

Диапазоны основных температурных показателей в почве пятна (I) и склона торфяного бугра (II), по данным за период с 2007-го по 2012 г.

Параметр		Глубина							
		0 см		20 см		50 см		120 см	
		I	II	I	II	I	II	I	II
Среднегодовая температура, °С	мин	-4.9	-1.8	-4.7	-1.9	-4.6	-2	-4.4	-0.4
	макс	-0.7	0.5	-0.6	-0.6	-1.7	-1	-1.8	-0.3
Суммы положительных среднесуточных температур, °С·дней	мин	719	532	497	164	18	0	0	0
	макс	1004	902	818	237	89	0	0	0
Суммы отрицательных среднесуточных температур, °С·дней	мин	-2508	-1264	-2204	-841	-1709	-713	-1507	-580
	макс	-1276	-804	-1040	-440	-708	-350	-657	-349

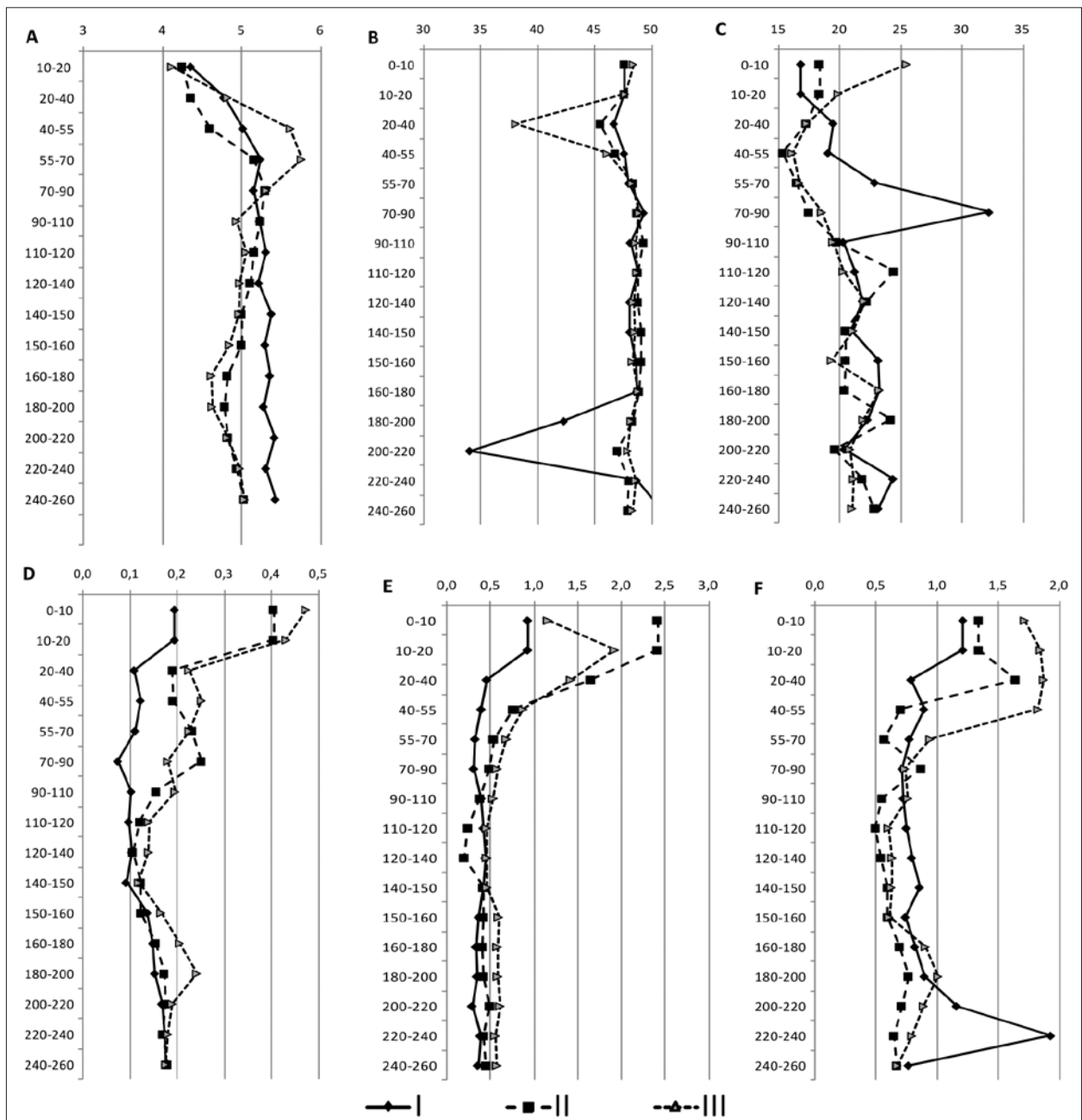


Рис. 2. Профильное распределение величины рН водной вытяжки (А; ед. рН), общего содержания органического углерода (В; массовая доля C_{общ.}, %), величины отношения C:N (С), массовой доли углерода водорастворимых органических соединений, экстрагируемых холодной (D; C_{воб.}, %) и горячей (E; C_{вобг.}, %) водными вытяжками, массовой доли углерода кислоторастворимой фракции гумуса ФК-1а (F; %). Почвы: I – оголённого торфяного пятна; II – краевой зоны пятна; III – склона торфяного бугра.

стью азотом (величина C:N равна 15–19), по сравнению с ММП (20–23), что подтверждает более высокую степень разложённости его органического вещества. Резкое повышение величины C:N под пятном на глубине 70–90 см объясняется консервацией здесь слаборазложившихся фрагментов древесины.

Аналогичная картина характерна для почвы краевой зоны пятна. Однако в отличие от почвы пятна, здесь величина соотношения

C:N порядка 15–19 прослеживается на более значительную глубину (до 90 см от дневной поверхности почвы), что обусловлено менее выраженными здесь процессами пучения и выноса глуболежащих слоёв торфа на дневную поверхность торфяного бугра, а также, возможно, более активной минерализацией в периоды оттаивания в среднесубатлантическое время [8]. В почве склона бугра, содержание азота в сфагновом торфе, слагающем её

СТС, ниже, что обуславливает более высокие значения здесь величины С:N (20–25).

Во всех рассмотренных профилях выделяется толща «нижних ММП» (глубже 90 см), в которой соотношение С:N варьирует в узком диапазоне величин (19–24), незначительно различаясь между почвами (рис. 2С). Возможно, это обусловлено схожими палеогеографическими условиями формирования торфа на локальном уровне и «консервацией» нижних слоёв торфа мерзлотой, которая не оттаивала в течение последних двух тысяч лет [24].

Одной из важных характеристик ОВ почв является содержание в почве углерода водорастворимых органических соединений [18]. Анализ водных вытяжек рассмотренных почв показал, что они по величине рН водных вытяжек все, за редким исключением (рис. 2А), относятся к категории кислых (рН 3,6–5,5 единиц). При этом сезонно-талые и многолетнемерзлые горизонты почвы пятна характеризуются более высокими показателями величины рН, по сравнению с почвой склона бугра и краевой зоны пятна.

Торфяная толща чётко дифференцирована по абсолютному содержанию водорастворимых компонентов (рис. 2D, 2E). Нижние слои ММП во всех разрезах характеризуются близкими величинами $C_{\text{ВОВ}}$, экстрагируемых водой при комнатной температуре (0,09–0,24% от массы почвы). Дополнительная обработка горячей водой в 3–5 раз увеличивает выход водорастворимых органических веществ из образцов торфа ММП. В СТС содержание водорастворимых компонентов в 2–2,5 раза выше по сравнению с ММП. В направлении от почвы пятна к почве склона торфяного бугра их содержание увеличивается практически в 2 раза (рис. 2D). Соответственно, рассмотренные почвы достаточно чётко различаются по запасам как общего органического углерода, так и его водорастворимых компонентов (рис. 3А, 3В). Как видно из рис. 3, в почвах краевой зоны пятна и склона бугра основной вклад в запасы ОВ вносят СТС (глубина 0–55 см) и верхний слой ММП (55–105 см), который в зависимости от конкретных погодных условий года может периодически включаться в процессы оттаивания-промерзания.

Эти данные свидетельствуют о том, что в верхней части торфяной залежи в летний период времени достаточно активно идут процессы трансформации торфа с высвобождением легкоминерализуемых фракций, мигрирующих с внутрипочвенным стоком к слону торфяного бугра. Водорастворимые органические соединения (сахара, аминокислоты, низкомо-

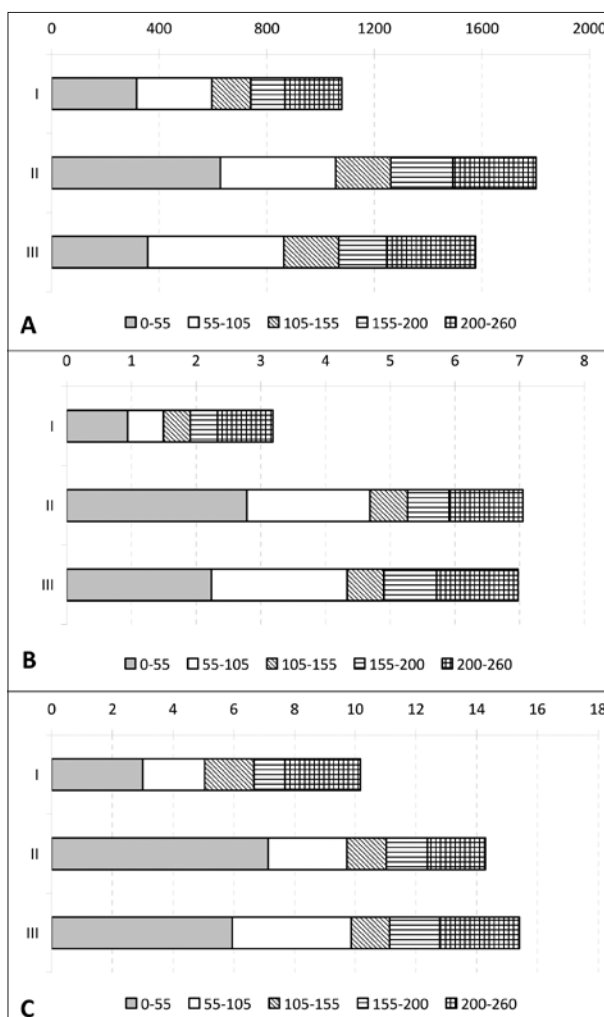


Рис. 3. Запасы (т/га) общего органического углерода (А; $C_{\text{общ}}$), углерода водо- (В; $C_{\text{ВОВ}}$) и кислоторастворимых (С; ФК-1а) органических соединений в разных по глубине слоях (см) почв торфяного бугра: I – пятно; II – краевая зона пятна; III – склон торфяного бугра.

лекулярные кислоты и т. д.) необходимы для поддержания жизнедеятельности почвенной микробиоты, а также для роста и развития растений. Относительно высокое их содержание в СТС почвы склона бугра (по градации Д. С. Орлова с соавторами [18] оно соответствует категории «выше среднего») может быть связано с низкой микробиологической деятельностью, обуславливающей накопление водорастворимых органических соединений в почвах, и возрастанием в направлении оголённое пятно → краевая зона пятна → склон торфяного бугра увлажнённости почв [23]. Низкое содержание $C_{\text{ВОВ}}$ в СТС почвы пятна в определённой мере может объяснять отсутствие здесь восстановления растительного покрова.

Использование для оценки состава ОВ фракционно-группового анализа гумуса позволило выявить некоторые особенности тор-

фяных почв БЗТ и закономерности изменения состава ОВ как в пределах рассмотренных профилей, так и в пределах всего торфяного бугра (табл. 2). В целом, для торфов характерна высокая доля негидролизуемого остатка – гумина [4, 22], что отмечено нами и для почв торфяного бугра плоскобугристого торфяника БЗТ. Его содержание дифференцировано в профиле краевой зоны пятна и склона торфяного бугра, где доля гумина хорошо маркирует периодически оттаивающую и многолетнемёрзлую толщину (табл. 2). Исключением является верхний 0–10 см слой сфагнового торфа в почве склона бугра, характеризующийся достаточно высокой долей гумина (67%), не характерной для СТС остальных почв. В почве пятна дифференциация профиля по содержанию гумина наименее выражена. Только его верхний 0–20 см слой торфа отличается более низким (46%) содержанием гумина по сравнению с остальной толщиной торфяной залежи (50–59%).

К особенностям ОВ мерзлотных торфяников БЗТ следует отнести преобладание гуминовых кислот (ГК) над фульвокислотами

(ФК). Соотношение Сгк : Сфк в рассмотренных профилях варьирует от 1,1 до 5, возрастающая в слоях ММП, что может быть следствием трансформации дисперсных гумусовых веществ в жёстких условиях промерзания [21]. Максимальным относительным содержанием группы гуминовых кислот характеризуются слои торфа, находящиеся на границе между постоянно мёрзлой толщей и верхней сезонно-талой (до глубины 70–90 см). Такая картина, по всей видимости, обусловлена процессами периодической надмерзлотной коагуляции и накопления ГК, которые могли происходить в периоды опускания кровли ММП. В почве пятна максимальные концентрации гуминовых кислот наблюдаются в поверхностном горизонте и на глубине 110–140 см.

Для группы фульвокислот отмечено возрастание их относительного содержания в СТС (табл. 2) и запасов наиболее «агрессивных» компонентов группы ФК – фракции ФК-1а (рис. 3С) в направлении от почвы пятна к почве склона торфяного бугра. Это связано с возрастанием уровня увлажнения почв в этом

Таблица 2

Некоторые параметры гумусного состояния почв плоскобугристого торфяника

Глубина, см	Содержание углерода, % от Собщ.			Содержание углерода фракций, % к сумме ГК		Тип гумуса, Сгк:Сфк	Степень гумификации ³	
	ΣГК ¹	ΣФК ²	Гумин	ГК-1	ГК-2		I	II
2-1. Почва торфяного пятна								
0-20	38	17	46	58	8	2,3	38	1,58
20-40	28	14	59	35	8	2,1	28	0,84
40-55	33	13	54	22	13	2,6	33	0,56
55-90	28	10-13	56-59	22	7	2,2-3,3	28	0,42-0,46
90-150	35-39	11-13	50-53	19-31	1-6	2,8-3,4	35-39	0,46-0,73
150-200	26-31	13-16	55-61	30-46	3-9	2,0	26-31	0,77
200-260	28-40	19-31	36-53	37-51	1-11	1,1-2,1	28-40	0,63-1,05
2-2. Почва краевой зоны пятна								
0-20	49	19	32	71	0	2,6	49	1,62
20-40	37	20	44	73	0	1,9	37	1,30
40-55	40	12	48	60	2	3,4	40	1,35
55-90	46-47	8-13	41-60	24-38	0-1	3,6-3,9	46-47	0,46-1,04
90-150	17-32	6-8	62-78	24-41	0	2,9-4,4	17-32	0,36-0,45
150-200	21-28	7-8	62-71	20-28	0	2,7-3,9	21-28	0,30
200-260	28-37	8-9	55-64	21-26	0-2	3,1-4,5	28-37	0,35-0,49
2-3. Почва склона торфяного бугра								
0-10	19	17	67	54	0	1,1	19	0,41
10-20	29	24	47	62	0	1,2	29	0,91
20-40	33	31	36-37	64	0	1,1	33	1,01
40-55	43	20	37	61	0	2,0	43	1,56
55-90	39-51	7-11	38-55	24-53	0	4,3-4,9	39-51	0,49-1,45
90-150	29-39	9-12	49-61	21-33	0-2	2,8-3,3	29-39	0,36-0,43
150-200	26-36	6-9	58-65	18-29	0-10	2,7-5,1	26-36	0,28-0,49
200-260	25-32	10-12	56-64	23-26	6	2,4-2,6	25-32	0,44-0,50

Примечание. ¹ ΣГК – суммарное содержание углерода фракций гуминовых кислот; ² ΣФК – суммарное содержание углерода фракций фульвокислот; ³ степень гумификации: I – по Д. С. Орлову, $\frac{\sum \text{ГК}}{\sum \text{ГК}} \cdot E_{465\text{nm}, 1\text{cm}}^{0,001\%C}$ [Орлов и др.]; II – по Т. А. Гореловой, $\frac{\sum \text{ГК}}{\text{Собщ}} \cdot 100\%$

направлении и с характером растительности (моховый ярус представлен преимущественно сфагновыми мхами), обуславливающими продуцирование и накопление как высокомолекулярных фульвокислот, так и низкомолекулярных органических кислот [23].

Подвижность почвенного ОВ, оцениваемая по содержанию лабильных гумусовых веществ, извлекаемых 0,1 моль/л NaOH (фракции ГК-1 и ФК-1), т. е. способных участвовать в миграции в профиле и в ландшафтах, выше в сезонно-талых слоях торфяных почв (табл. 2). При этом, в отличие от почвы пятна, почвы его краевой зоны и склона торфяного бугра до глубины 70–90 см характеризуются высоким содержанием фракции ГК-1, что может быть обусловлено миграцией гуминовых кислот и их соединений с железом и алюминием как по профилю почвы, так и на ландшафтном уровне – в пределах микрокатены «торфяное пятно – склон торфяного бугра». В ММП, начиная с глубины 70 см и ниже, в составе группы ГК преобладают «прочно связанные» гуминовые кислоты, которые экстрагируются из образцов торфа при дополнительном нагревании в присутствии щёлочи (фракция ГК-3).

Интересной особенностью рассмотренного нами торфяного бугра является практически полное отсутствие (почва краевой зоны пятна и склона торфяного бугра) или незначительное количество (почва торфяного пятна) фракции ГК, предположительно связанной с кальцием (ГК-2). Это в принципе характерно для кислых северных почв [4, 21], но, как показывает анализ имеющейся литературы [22], в торфяниках Сибири фракция ГК-2 в составе ОВ торфов присутствует и её доля может достигать до 10%.

Степень гумификации органического вещества рассмотренных почв значительно дифференцирована как по профилю, так и в катене «торфяное пятно – склон торфяного бугра». Поверхностные горизонты почвы пятна и краевой зоны характеризуются высокой и очень высокой степенью гумификации, тогда как верхний горизонт почвы склона торфяного бугра отличается слабой степенью гумификации (табл. 2). Максимальная степень гумификации характерна для контакта сезонно-талых и многолетнемёрзлых горизонтов во всех трёх профилях. Использование для оценки степени гумификации величины ПГТ (показатель гумификации торфа), предложенной Т. А. Гореловой [18], учитывающей помимо содержания ГК их оптическую плотность, позволило выявить достаточно интересную картину. При

низкой степени гумификации торфов, законсервированных в многолетнемёрзлой толще, торфа сезонно-талого слоя, особенно почвы краевой зоны пятна, отличаются средней величиной ПГТ. Верхние горизонты СТС почвы склона торфяного бугра, где идёт процесс современного накопления сфагнового торфа, также характеризуются низкой степенью гумификации. Низкая степень гумификации СТС почвы пятна (за исключением верхнего 0–20 см слоя) подтверждает существенную роль процессов пучения в её формировании и выносе нижних слоёв ММП на дневную поверхность в пределах торфяных пятен [9, 14].

Заключение

По морфологическому строению, ботаническому составу и особенностям органического вещества торфа выявлено трёхуровневое строение почвенно-геокриологического комплекса многолетнемёрзлых торфяников как системы «сезонно-талый слой – верхний слой ММП – нижний слой ММП». Верхние многолетнемёрзлые горизонты, по сути, являются аналогом переходного слоя между СТС почвы и нижележащей торфяной эпигенетически промёрзшей толщей. В процессе формирования и эволюции торфяников они включаются в процессы промерзания – оттаивания в соответствии с циклическими периодами похолодания – потепления. С криогенными процессами тесно связано формирование оголённых торфяных пятен, почвы которых по составу органического вещества и параметрам гумусного состояния отличаются от почв их краевой зоны и склонов торфяного бугра, имеющих хорошо развитый мохово-кустарничковый покров. В почвах пятен ниже кислотность, выше степень разложения и гумификации органического вещества торфа. Отсутствие растительного покрова на торфяных пятнах согласуется с низким содержанием в почве легкоминерализуемых органических соединений, обеспечивающих растения азотом и питательными элементами.

Параметры гумусного состояния, оцениваемые по данным фракционно-группового состава гумуса, хорошо маркируют условия формирования сезонно-талых слоёв и многолетнемёрзлых пород в почвах бугристых торфяников юго-востока Большеземельской тундры. Наиболее показательными в этом отношении являются: соотношение гуминовых и фульвокислот, соотношение фракций в составе группы гуминовых кислот, абсолютное и относительное содержание углерода водораствори-

мых органических соединений. Показано, что для многолетнемерзлых торфяных отложений характерно резкое преобладание ГК над ФК (соотношение Сгк:Сфк > 2), а в составе группы ГК – фракции ГК-3, представленной органическими соединениями, переходящими в 0.02 н щелочную вытяжку при повторной обработке ею образцов торфа при нагревании.

Учитывая современные прогнозы потепления климата, существование оголённых пятен на торфяных буграх может способствовать деградации многолетней мерзлоты в плоскобугристых болотах, широко распространённых на южном пределе криолитозоны.

Работа выполнена при поддержке проекта ПРООН ГЭФ 00059042 и гранта РФФИ 14-05-31111 мол_а «Многолетнемерзлые торфяники Большеземельской тундры: экологическое состояние почвенно-мерзлотного комплекса при климатическом потеплении в 21 веке».

Литература

1. Hugelius G., Virtanen T., Kaverin D., Pastukhov A., Rivkin F., Marchenko S., Romanovsky V. and Kuhry P. High-resolution mapping of ecosystem carbon storage and potential effects of permafrost thaw in periglacial terrain, European Russian Arctic // J. Geophys. Res. 2011. V. 116. G03024. doi: 10.1029/2010JG001606.
2. Пьявченко Н.И. Бугристые торфяники. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 280 с.
3. Попов В.А. Почвы бугристых торфяников Крайнего Севера // Материалы по почвам Коми АССР (почвы равнинных и горных территорий Коми АССР и их плодородие). Сыктывкар. 1974. С. 10–16.
4. Атлас почв Республики Коми / Под ред. Г.В. Добровольского, А.И. Таскаева, И.В. Забоевой. Сыктывкар. 2010. 356 с.
5. Русанова Г.В., Денева С.В., Канев В.В. Почвы Северо-Запада Большеземельской тундры (бассейн р. Ортин) // Почвоведение. 2004. № 7. С. 791–803.
6. Trans-Ural Polar Tour. Guidebook / G. Mazhitova and E.M. Lapteva (eds.). Syktyvkar, Publishing Service Institute of Biology KSC UD Russian Academy of Sciences, 2004. 54 p.
7. Алексеева Р.Н., Канев В.В., Кюхри П., Оксанен П. Мерзлотные торфяники восточноевропейской лесотундры // Почвоведение. 1998. № 5. С. 570–576.
8. Максимова Л.Н., Оспенников Е.Н. Эволюция болотных систем и мерзлотных условий Большеземельской тундры в голоцене // Криосфера Земли. 2012. Т. 16. № 3. С. 53–61.
9. Каверин Д.А., Пастухов А.В. Генетическая характеристика мерзлотных оголённых пятен на плоскобугристых торфяниках Большеземельской тундры

// Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т. 15. № 3. С. 55–62.

10. Christensen T.R., Johansson T., Akerman H.J., Mastepanov M., Malmer N., Friborg T., Crill P., Svensson B.H. Thawing sub-arctic permafrost: Effects on vegetation and methane emissions // Geophys. Res. Lett. 2004. V. 31. L04501. doi: 10.1029/2003GL018680.

11. Hollesen J., Elberling B., Jansson P.E. Future active layer dynamics and carbon dioxide production from thawing permafrost layers in Northeast Greenland // Glob. Change Biol. 2011. V. 17. P. 911–926. doi: 10.1111/j.1365-2486.2010.02256.x.

12. Пастухов А.В., Каверин Д.А. Запасы почвенного углерода в тундровых и таёжных экосистемах Северо-Восточной Европы // Почвоведение. 2013. № 9. С. 1084–1094.

13. Государственная почвенная карта России. Масштаб 1 : 1000000. Пояснительная записка к листу Q-41 (Воркута). Сыктывкар, 2011. 76 с.

14. Шамрикова Е.В., Каверин Д.А., Пастухов А.В., Лаптева Е.М., Кубик О.С., Пунегов В.В. Водорастворимые органические кислоты торфяных мерзлотных почв юго-востока Большеземельской тундры // Почвоведение. 2015. № 3. С. 288–295.

15. ГОСТ 17644-83 Торф. Методы отбора проб из залежи и обработки их для лабораторных испытаний. М.: Издательство стандартов, 1983. 14 с.

16. Воробьёва Л.А. Теория и практика химического анализа почв. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.

17. Пономарёва В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения). М.: Наука, 1980. 222 с.

18. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Розанова М.С. Дополнительные показатели гумусного состояния почв и их генетических горизонтов // Почвоведение. 2004. № 8. С. 918–926.

19. Осадчая Г.Г., Тумель Н.В. Локальные ландшафты как индикаторы геоэкологической зональности (на примере европейского Северо-Востока) // Криосфера Земли. 2012. Т. 16. № 3. С. 62–71.

20. Routh J., Gustaf H., Kuhry P., Filley T., Tillman P.K., Becher M., Crill P.M. Multi-proxy study of soil organic matter dynamics in permafrost peat deposits reveal vulnerability to climate change in the European Russian Arctic // Chemical Geology. 2014. V. 368. P. 104–117.

21. Фоминых Л.А., Золотарёва Б.Н., Холодов А.Л., Ширшова Л.Т. Фракционно-групповой состав гумуса почв тундровой зоны Евразии // Криосфера Земли. 2009. Т. 13. № 2. С. 44–54.

22. Ефремова Т.Т., Ефремов С.П., Куценогий К.П., Онучин А.А., Переседов В.Ф. Биогеохимия Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Ti, V, Mo, Ta, W, U в низинном торфянике на междуречье Оби и Томи // Почвоведение. 2003. № 5. С. 557–567.

23. Шамрикова Е.В. Кислотность почв таёжной и тундровой зон Европейского Северо-Востока России. СПб.: Наука, 2013. 160 с.

Вторичная структура макромолекулы гуминовых кислот

© 2015. А. А. Миронов, к.б.н., доцент,
Югорский государственный университет,
e-mail: aa_mironov@ugrasu.ru

Целью исследований являлось создание графической 3D-модели молекулярной структуры гуминовых кислот (ГК) аллювиально захороненного листового опада на основе информации, полученной современными физико-химическими методами анализа: CNHS – анализ, ЯМР – C^{13} спектроскопия, ИК – спектроскопия, электронный анализ, ЭПР спектроскопия, ТГ, ДТА. В пиролизатах ГК методом ГХ-МС идентифицированы ряд алканов от C12 до C33 и изоалканов, моноядерные циклические системы. Также установлено наличие би-, три-, и тетраароматических углеводородов, таких, как нафталин, фенантрен и пирен, с широким рядом их замещённых представителей. Были идентифицированы высокомолекулярные циклические терпеноидные соединения с кислородными или гидроксильными заместителями. Обнаружены группы альдегидов, кетонов, спиртов, жирных кислот, эфиров.

Предложенная 3D графическая модель макромолекулы ГК базируется на основе принципа стохастической сборки мономерных звеньев в макромолекулу.

Модель макромолекулы ГК в виде «планарной сетки» позволила понять механизм дальнейшей «упаковки» её отдельных структурных фрагментов. Структура упакованного фрагмента немногим напоминает слой графита. Такие вторичные структуры в составе макромолекулы гуминовых кислот мы назвали «книжными ассиметричными углеродными структурами» или «book asymmetric carbon structure», в сокращении «BACS».

The aim of the research was to create a 3D graphic model of the molecular structure of humic acids alluvial buried leaf litter on the basis of information received modern physico-chemical methods of research: CNHS – analysis, NMR ^{13}C spectroscopy, infrared spectroscopy, electronic analysis, EPR spectroscopy, TG, DTA. In pyrolysate of humic acids method GC-MS identified a number of alkanes from C12 to C and ISO-alkanes, menagerie cyclic system. Also, the presence of bi-, tri-, and tetraaromatic hydrocarbons such as naphthalene, phenanthrene and pyrene, with a wide range of their substituted representatives. Identified high molecular weight cyclic terpenoid compounds with oxygen or hydroxyl substituents. From other groups of polar oxygen-containing organic compounds detected in the group of aldehydes, ketones, alcohols, fatty acids, esters.

Created 3D graphic model of the macromolecule of humic acids. This model is based on the principle of stochastic assembly of monomeric units in a macromolecule.

The model of the macromolecule of humic acids in the form of a planar grid made it possible to understand the mechanism hereinafter «packaging» of its individual structural fragments. The structure of the packed fragment slightly resembles the layers of graphite. Such secondary structure composition of the macromolecules of humic acids we called «book asymmetric carbon structure», the abbreviation «BACS».

Ключевые слова: трансформация гуминовых кислот, молекулярная структура гуминовых кислот, химические особенности гуминовых кислот, моделирование молекулярной структуры гуминовых кислот.

Keywords: transformation of humic acids, the molecular structure of humic acids, chemical characteristics of humic acids, the simulation of the molecular structure of humic acids.

Необходимость углубления современных представлений о химической природе и молекулярной структуре гуминовых кислот (ГК) разного генезиса, как переходной или конечной формы существования органического вещества в биосфере, вызвана уникальностью их многочисленных полезных свойств и функций.

По рассмотренным примерам структурных формул разных авторов [1] можно проследить эволюцию (накопление, углубление) знаний о ГК. Прослеживается переход от общих блок-схем ГК до сложных структурных

формул, объясняющих многие химические свойства ГК [2, 3].

Целью работы являлось создание графической 3D-модели молекулярной структуры гуминовых кислот аллювиально захороненного листового опада на основе информации, полученной современными физико-химическими методами исследования.

В работе [4] с помощью современных физико-химических методов анализа (CNHS – анализ, ЯМР – C^{13} спектроскопия, ИК – спектроскопия, электронный анализ, ЭПР спектроскопия, ТГ, ДТА) показано, что с увеличением

времени гумификации происходит усиление ароматической части макромолекул ГК этих образцов.

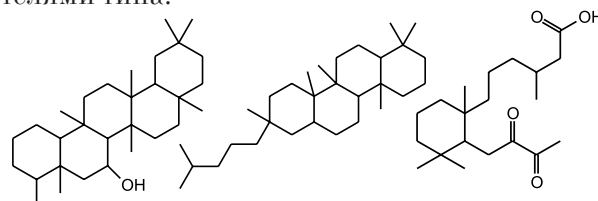
Гуминовые кислоты экстрагировали 0,1 моль/л NaOH по стандартной методике из образцов аллювиально захороненного листового опада, отобранного в одной географической точке на территории Елизаровского заказника. Возраст образца листового опада под шифром 1 на момент отбора составлял 2 года, возраст образца под шифром 2 – 6 лет, возраст образца под шифром 3 – 11 лет. Образец 0 представлял собой листовой опад 2009 г. (год отбора образцов).

Термолиз образцов ГК выполнялся на термогравиметрическом анализаторе TGA/sDTA 851e фирмы Mettler Toledo (Швейцария) в атмосфере инертного газа (аргон) при 1000°C. Скорость подъема температуры устанавливалась 20°C/мин. для всех образцов. Продукты термолиза абсорбировались в смеси растворителей гексан – хлороформ в соотношении 5:1. Объем абсорбента составлял 1,5 мл. Анализ продуктов термолиза проводили на хромато-масс-спектрометре Clarus 500/Turbomass-Gold фирмы Perkin-Elmer (США), снабженном капиллярной колонкой 30 м * 0,25 мм * 0,25 мкм с метилфенилсиликоновым эластомером MS-5 в качестве неподвижной фазы. Для эффективного разделения органических веществ на используемой аналитической колонке были подобраны следующие условия:

- программирование температуры термостата колонки от 40 до 310°C со скоростью нагрева 5°C/мин., выдержка конечной температуры 20 мин.;
- газ-носитель – гелий;
- температура источника электронов детектора масс-спектрометра 190°C;
- температура инжектора 220°C;
- энергия электронов 70 эВ;
- ввод образца 1 мкл, в режиме без деления потока.

Во всех пиролизатах ГК методом ГХ-МС идентифицированы ряд алканов от C12 до C33 и изоалканов, моноядерные циклические системы. Также установлено наличие би-, три-, и тетраароматических углеводородов, таких, как нафталин, фенантрен и пирен, с широким рядом их замещенных представителей.

Среди кислородсодержащих органических соединений, идентифицированных в пиролизатах ГК, присутствуют высокомолекулярные циклические терпеноидные соединения с кислородными или гидроксильными заместителями типа:



Из других групп полярных кислородсодержащих органических соединений обнаружены группы альдегидов, кетонов,

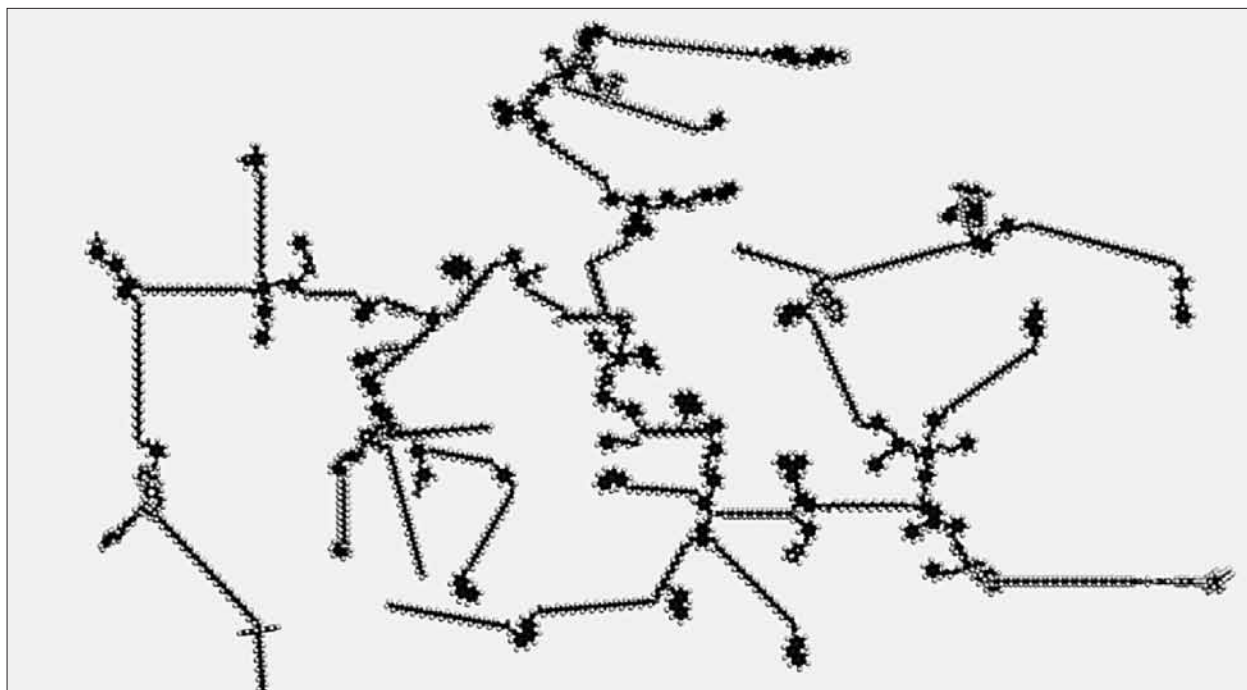


Рис. 1. Графическая модель макромолекулы ГК.

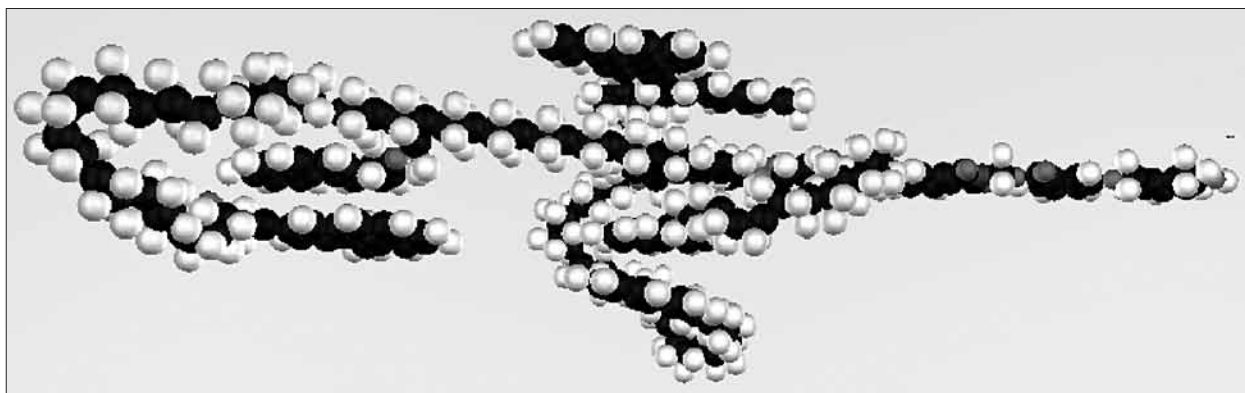


Рис. 2. Графическая модель «упаковки» части макромолекулы ГК до «BACS».

спиртов, жирных кислот, эфиров. При этом значительную массу составляют соединения с ароматической структурой.

Создана 3D графическая модель макромолекулы ГК (рис. 1). Данная модель базируется на основе принципа стохастической сборки мономерных звеньев в макромолекулу. Масштаб модели макромолекулы ГК соотнесён с реальными масштабами атомов соответствующих элементов.

Представленная модель макромолекулы ГК в виде «планарной сетки» позволила понять механизм дальнейшей «упаковки» её отдельных структурных фрагментов (рис. 2).

Подобное упорядочивание структурных частей макромолекулы ГК возможно на основе принципа «подобное стремится к подобному». Ароматические звенья в макромолекуле ГК сближены с ароматическими ван-дерваальсовыми силами за счёт алифатических звеньев, обладающих достаточной степенью свободы благодаря sp^3 -гибризованному углероду. Структура упакованного фрагмента немногим напоминает слои графита (рис. 2). Такие вторичные структуры в составе макромолекулы гуминовых кислот мы назвали «книжными ассиметричными углеродными структурами» или «book asymmetric carbon structure», в сокращении «BACS». О наличии подобных структур в ГК теоретически предпо-

лагали в работе [2] на основе математических расчётов с определённым допущением.

В настоящий момент проблема наиболее полного отражения молекулярной структуры ГК не решена однозначно и вопрос остаётся открытым для дискуссии из-за сложности объекта.

Литература

1. Яговкин А.К., Миронова Ю.В., Миронов А.А. Развитие представлений о молекулярной организации сложных органических систем – гуминовых кислот // Вестник Югорского государственного университета. 2009. № 3 (14). С. 80–86.
2. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Структурная схема и моделирование макромолекул гуминовых кислот // Гуминовые препараты: научные труды ТСХИ. Тюмень: Изд-во ТСХИ, 1971. Т. XIV. С. 131–142.
3. Орлов Д.С., Чуков С.Н. Гуминовые кислоты: функции и особенности строения // IV съезд Докучаевского общества почвоведов: Тезисы. Новосибирск, 2004. Т. 1. С. 323.
4. Дроботова Ю. Н. Особенности молекулярной структуры препаратов гуминовых кислот разновозрастного листового опада по данным элементного анализа, ИК и ЯМР ^{13}C – спектроскопии // VII открытая научно-практическая конференция студентов, аспирантов Института природопользования ЮГУ: Материалы конференции. Ханты-Мансийск: РИНЦ ЮГУ, 2011. С. 62–64.

Сравнительный анализ гуминовых кислот палеопочв Хакасии с использованием компьютерной программы ИК-ЭКСПЕРТ

В. Д. Тихова¹, к.х.н., зав. лабораторией, Т. Ф. Богданова¹, вед. инженер,
М. И. Дергачёва^{2,3}, д.б.н., г.н.с., В. П. Фадеева¹, д.х.н., г.н.с.,
Е. В. Каллас³, к.б.н., доцент

¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,

²Институт почвоведения и агрохимии СО РАН,

³Национальный исследовательский Томский государственный университет,
e-mail: tikhova@nioch.nsc.ru

Цель данной работы – выявление и сравнительный анализ крупных ИК-характеристичных блоков, которые предположительно входят в состав макромолекул гуминовых кислот (ГК) различного возраста, на основе компьютерного анализа фрагментного состава органических соединений, ИК спектры которых наиболее похожи на таковые исследуемых образцов ГК. Предложен новый подход к идентификации полос поглощения ИК-спектра с использованием программы ИК-ЭКСПЕРТ, позволяющий получать дополнительную информацию о структуре ГК без расходования и разрушения образца. В качестве объектов исследования использованы гуминовые кислоты, выделенные из пяти легкосуглинистых почв озёрных котловин Чулымо-Енисейской впадины степной зоны Хакасии, возраста от 850 до 3500 лет (по ¹⁴C-датированию). Анализ структур соединений полученных поисковых ответов выявил в исследуемых образцах ГК наличие азотистых гетероциклических структур, цепочек сопряжённых двойных связей, фосфатных моноэфиров. Отмечено отсутствие в ГК палеопочв остова птеридина, ранее найденного в ГК торфов и тундровых почв. Накопление сравнительных данных о ГК различного генезиса и возраста будет способствовать выявлению структурных перестроек в гуминовых кислотах как в зависимости от условий формирования, так и во времени.

The objectives of this work are to reveal and to compare large-scale IR characteristic blocks, which are hypothetically constituents of humic acids (HA) macromolecules of different age. It is based on computer-assisted assay of fragmental composition of organic compounds, which IR spectra are the most similar to those of the HA samples. A new approach is suggested to identification of IR absorption bands with IR Expert computer program designed to obtain additional information about the structure of HA with no spending and no destructing of the sample. Humic acids were isolated from five loam soils of lake basins in the Chulym-Yenisei valley located in steppe zone of Khakassia, and dated at between 850 and 3500 years (by the ¹⁴C method). Analysis of compounds' structures on post-retrieval step has revealed a presence of nitrogen heterocyclic structures, chains of conjugated olefinic linkages, and phosphate monoesters. Absence of pteridine backbone in paleosol HA that previously found in HA from peat and tundra soils is noted. Accumulation of comparative data about HA of different origin and age is to contribute revealing structural changes in HA both depending on conditions of formation and in time.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, гуминовые кислоты, палеопочвы, базы данных по ИК-спектроскопии.

Keywords: IR spectroscopy, humic acids, paleosols, IR databases.

В большинстве работ, касающихся химической структуры гуминовых кислот (ГК), применение ИК-спектроскопии ограничено традиционным подходом, основывающимся на использовании корреляционных таблиц, отражающих взаимосвязь наличия характеристических групп и полос поглощения в определённых участках спектра.

Цель данной работы – выявление и сравнительный анализ крупных ИК-характеристичных блоков, которые предположительно входят в состав макромолекул ГК различного возраста, на основе компьютерного анализа

фрагментного состава органических соединений, ИК спектры которых наиболее похожи на таковые исследуемых образцов ГК. Проведение такого анализа представляется важным, так как гуминовые кислоты являются одним из компонентов почвы, обладающих сенсорностью и рефлекторностью к природной среде, отражают и запоминают в своей структуре её особенности [1]. Поэтому сопоставление гуминовых кислот ряда палеопочв в пределах одного региона позволяет связать информацию об изменениях этого компонента гумуса с колебаниями условий формирования палеопочв.

В предыдущих работах систему ИК-ЭКСПЕРТ использовали как для определения строения индивидуальных органических соединений [2], так и для анализа сложных смесей экстрактивных веществ торфов Томской области [3] и гуминовых кислот сибирских почв и торфов [4].

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использованы гуминовые кислоты, выделенные из пяти легкосуглинистых почв озёрных котловин Чулымо-Енисейской впадины степной зоны Хакасии.

Почвы, из которых выделены гуминовые кислоты, подробно охарактеризованы в работе [5]. Гуминовые кислоты выделялись общепринятым методом [6]. Характеристика гуминовых кислот дана в работе [7]. ИК-спектры образцов в таблетках с KBr (1:150) регистрировали в диапазоне частот $4000-400\text{ см}^{-1}$ на спектрометре Vector 22 с программным обеспечением OPUS 3.0.

Компьютерная система ИК-ЭКСПЕРТ использует базу данных, содержащую около 32 тыс. записей о структурах органических соединений и соответствующих ИК спектрах. Каждое соединение представлено в БД только одной записью. Описание структур в виде исчерпывающего списка неизоморфных фрагментов позволяет анализировать фрагментный состав структур, отобранных в поисковый ответ, а также легко и быстро вычислить степень их структурного подобия. Декомпозиция молекулярных графов с целью построения фрагментных составов проводится один раз при формировании БД системы. В данном варианте системы зарегистрировано около 2 млн фрагментов. Методика использования ИК-ЭКСПЕРТ для анализа ИК спектров гуминовых кислот подробно описана ранее [4].

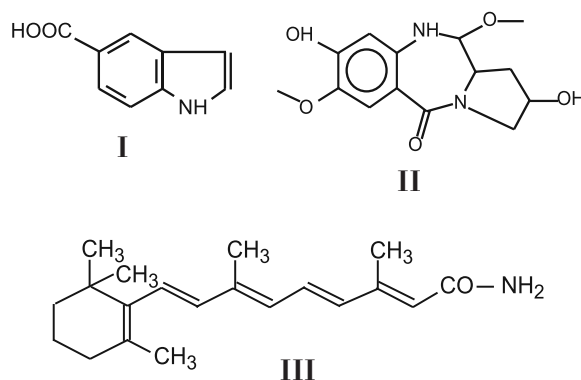
Результаты и их обсуждение

Процедуру определения наиболее вероятных структурных фрагментов неизвестного образца при помощи системы ИК-ЭКСПЕРТ проводят в два этапа. Сначала спектр исследуемого образца сравнивают с каждым спектром из БД и в поисковый ответ (ПО) отбирают соединения, ИК-спектры которых наиболее близки спектру изучаемого соединения. Было использовано сравнение по евклидовой метрике и рассмотрено по 10 бли-

жайших спектральных аналогов (с наименьшими коэффициентами спектрального подобия ($K_{\text{сп}}$)). На втором этапе ИК-ЭКСПЕРТ анализирует фрагментные составы структур ПО и предлагает список фрагментов, которые могут содержаться в структурах исследуемого образца. В первую очередь отбираются фрагменты, которые имеют сравнительно высокую встречаемость в структурах ПО и относительно низкую – в структурах всей БД, т. е. для каждого фрагмента оценивается статистическая неслучайность его появления в структурах ПО.

Результатом данной работы являются списки возможных фрагментов структур, предположительно присутствующих в основных компонентах предъявленных образцов, а также индивидуальные соединения из базы данных, обладающие достаточно близкими ИК спектрами по отношению к спектрам образцов. Эти индивидуальные соединения могут служить в качестве своеобразных ориентиров, подсказок при дальнейшей работе с образцами – выделении индивидуальных компонентов смесей и/или применении других спектральных или химических методов анализа.

Было проведено сравнение структур ближайших спектральных аналогов и выделенных фрагментов ГК палеопочв с результатами, полученными в предыдущих исследованиях. Так, например, три структуры (I–III) ближайших спектральных аналогов для образцов 1, 2, 4 совпадают с таковыми для ряда образцов ГК почв и торфов, исследованных ранее [4]. Особенно часто встречается сложная гетероциклическая структура II, вполне укладывающаяся в теоретическое представление о ГК как о сложной полифункциональной системе.



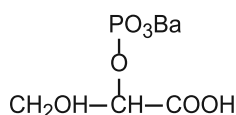
В поисковом ответе для образцов 3 и 5 получены весьма необычные ближайшие спектральные аналоги (IV–V), причём доказана высокая неслучайность их появления, а имен-

Таблица 1

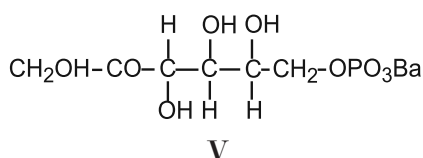
Характеристики исследованных ископаемых почв

Образец (глубина, см)	Разрез	Тип почвы	C _{орг}	C _{ГК} :C _{ФК}	Возраст (¹⁴ C датирование, лет)
5–15	16–96 оз. Утичье	Чернозём обыкновенный	4,28	1,80	850±45
7–17	4–96 оз. Шунет	Чернозём обыкновенный	6,00	2,03	940±45
20–27	2–96 оз. Шунет	Лугово-болотная перегнойная с погребённым оторфованным горизонтом	4,28	1,70	1940±35
32–37	25–96 оз. Утичье	Лугово-чернозёмная	1,52	1,11	2800±90
45–59	4–96 оз. Шунет	Чернозём обыкновенный	0,93	0,82	3370±85

но – это структуры фосфатных моноэфиров и их соединений с барием и/или кальцием (II и III). Наличие фосфатных моно- и диэфиров в ГК было подтверждено ранее методом ЯМР ³¹P. Эти данные также согласуются и с результатами определения фосфора, образец 3 содержит наибольшее количество фосфора (0,77%) из всех исследованных.

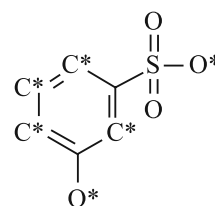
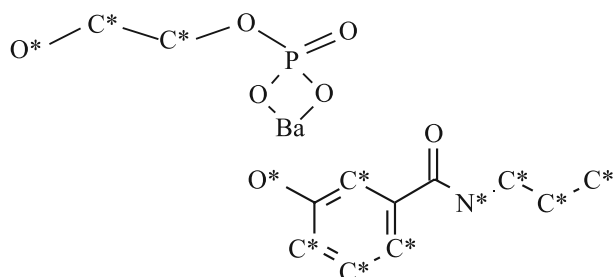


IV

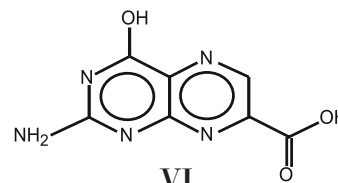


V

После проведения процедуры разложения структур поискового ответа на десятивершинные фрагменты для исследуемых образцов было выявлено следующее количество фрагментов с неслучайностью появления в поисковом ответе более 0,9 – для образца 1 – 32 фрагмента, для образца 2 – 5 фрагментов, образца 3 – 123 фрагмента, образца 4 – 61 фрагмент, образца 5 – 122 фрагмента. Наиболее часто встречающиеся фрагменты представлены на рисунке:



Следует также отметить, что выявленный нами ранее, характерный для ГК торфов и ряда почв, фрагмент структуры птеридина (VI) ни разу не встретился в ГК палеопочв, что может свидетельствовать о недостаточной устойчивости во времени такого рода структур с большим содержанием азота.



VI

Выводы

Таким образом, новый подход к идентификации полос поглощения ИК-спектра с использованием программы ИК-ЭКСПЕРТ позволяет получать дополнительную информацию о структуре ГК без расходования и разрушения образца, а накопление сравнительных данных о ГК различного генезиса и возраста будет способствовать выявлению структурных перестроек в гуминовых кислотах как в зависимости от условий формирования, так и во времени.

Литература

1. Дергачёва М.И. Гумусовая память почв // Память почв: Почва как память биосферно-геосферно-антропоферных взаимодействий. М.: Изд. ЛКИ, 2008. С. 530–559.
2. Дерендяев Б.Г., Пиоттух-Пелецкий В.Н., Чмутина К.С., Жбанков Р.Г., Королевич М.В. Информационная система ИК ЭКСПЕРТ для решения спектральных и структурных задач // Журн. прикл. спектроскопии. 2003. Т. 70. № 4. С. 544–554.
3. Никуличева О.Н., Фадеева В.П., Пиоттух-Пелецкий В.Н., Покровский Л.М., Богданова Т.Ф., Юдина Н.В. Исследование экстрактивных веществ торфов с использованием ИК и хромато-масс-спектрометрии // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 8. С. 1388–1394.
4. Тихова В.Д., Богданова Т.Ф., Фадеева В.П., Пиоттух-Пелецкий В.Н. Исследование гуминовых кислот различного происхождения с использованием компьютерной системы ИК-ЭКСПЕРТ // Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68. № 1. С. 90–98.
5. Каллас Е.В. Гумусовые профили почв озерных котловин Чулымо-Енисейской впадины. Новосибирск: Изд-во «Гуманитарные технологии», 2004. 170 с.
6. Орлов Д.С. Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: МГУ, 1981. 272 с.
7. Тихова В.Д., Шакиров М.М., Фадеева В.П., Дергачёва М.И., Каллас Е.В., Орлова Л.А. Исследование гуминовых кислот ископаемых почв различного возраста аналитическими методами // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 8. С. 1343–1347.

Биологические параметры почв и техногенных субстратов хвостохранилищ предприятия по добыче железной руды

© 2015 Т. А. Пигарева, лаборант-исследователь, Е. В. Абакумов, д.б.н., с.н.с., Санкт-Петербургский государственный университет, e-mail: e_abakumov@mail.ru

Статья посвящена исследованию загрязнённых почв и субстратов хвостохранилищ, образующихся в результате складирования отходов горноперерабатывающей промышленности в Курской области. Проведено исследование почвенно-экологического состояния нарушенных земель и оценка биологических параметров почв и субстратов. Результаты определения параметров метаболической активности микробного сообщества почв свидетельствуют о том, что антропогенно-ненарушенные почвы характеризуются наибольшим содержанием микробной биомассы. Содержание микробной биомассы в верхнем горизонте зональной почвы больше, чем в верхних горизонтах антропогенно-нарушенных почв (агротёмносерая серогумусовая почва, агрозём серогумусовый с признаками стратификации, литозём серогумусовый). Наибольшие показатели метаболической активности наблюдаются в складированном тёмногумусовом верхнем горизонте (бурт органолитострата), а наименьшее – в литострате техногенного происхождения. По уровням содержания микробной биомассы и показателя базального дыхания было установлено, что в результате загрязнений происходит угнетение микробного сообщества. Значения метаболического коэффициента в почвах и техногенных субстратах подтверждают гипотезу о низкой эффективности рекультивации.

The article is devoted to research of contaminated soils and substrates of tailing dumps resulting from the storage of wastes of iron mining and processing industry in the Kursk region. Soil-ecological conditions of disturbed lands development and biological parameters of soils and substrates has been investigated. Levels of microbial biomass content and basal respiration values shows that the antropogenic factor affects the depression of the microbial community. Results of methabolic activity determination in soils show that antropogenically unaffected soils characterizes by increased level of microbial biomass content. The highest portion of microbial biomass was revealed in benchmark soil, while the lower values were characteristic for arable soils: Gray-humus soils, Stratified Agrosoil and Lithosol). The maximum methabolical activity levels were revealed in removed dark-humus layer of organic lithostrat heap. Levels of microbial biomass content and basal respiration levels shows that contamination affect the microbial community. The values of metabolic index in soils and substrates confirms the hypothesis of low effectiveness of remediation.

Ключевые слова: антропогенно нарушенные почвы, базальное дыхание, микробная биомасса, метаболический коэффициент.

Keywords: anthropogenically disturbed soil, basal respiration, microbial biomass, metabolic index.

Введение

Технологические процессы горнодобывающей и горноперерабатывающей промышленности неразрывно связаны с трансформацией компонентов природных ресурсов и формированием разнообразных отходов, накапливающихся в окружающей среде. В целом из недр Земли ежегодно извлекается около 100 млрд т полезных ископаемых, в том числе 20 млрд т горной массы в виде железных, медных, марганцевых, цинковых и иных полезных ископаемых горно-химического сырья. В результате добычи железной руды и её переработки в приповерхностных отложениях ежегодно накапливается около 17,4 млрд т отходов [1]. Техногенные процессы

сопровождаются изъятием значительных площадей земли, а также негативным воздействием загрязняющих веществ в результате организованных и неорганизованных выбросов от различных источников (хвостохранилищ, карьеров, перерабатывающих цехов), что способствует формированию значительных по площади ареалов загрязнения.

Особую значимость решение этой проблемы приобрело для тех территорий, где осуществляются техногенные процессы с локальной концентрацией производств горнодобывающих и перерабатывающих отраслей промышленности, в частности, в районе расположения крупнейшего железорудного комбината Михайловского ГОКа (МГОК) Курской магнитной аномалии (рай-

он г. Железногорск), специализирующегося на добыче и обогащении железных руд [1]. В результате антропогенного воздействия МГОКа произошло коренное преобразование ландшафта; сформировались техногенные формы рельефа; карьеры площадью более 12 км², глубиной до 200 м, стратифицированные отложения в балках и оврагах, а также выемки, частично заполненные водой. Значительное число загрязняющих веществ поступает в окружающую среду из хвостохранилищ. В настоящее время в Михайловском хвостохранилище площадью 1395 га уложено 197·10⁶ т отходов обогащения [2], что свидетельствует о масштабах возможных геохимических эффектов.

В результате хозяйственной деятельности промышленных объектов ОАО «Михайловский ГОК» в атмосферу, а затем и на прилегающие территории выбрасывается значительное количество пыли и газов. Это, в свою очередь, влияет на перестройку всего биогеоценоза, в целом на изменение его структурно-функциональной организации. Происходит количественная и качественная перестройка основных компонентов биогеоценоза. Это касается смены основных эдификаторов, фауны, флоры и микроорганизмов. Такие изменения могут носить временный характер и различаться по масштабам воздействия [3]. Для объективной экологической оценки современного состояния почв, как фоновых, так и антропогенно нарушенных, необходимо многоплановое рассмотрение биологических параметров почв.

Цель настоящей работы – проведение исследования параметров биологической активности антропогенно нарушенных почв и фоновых почв. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи: 1) исследовать внутрипрофильные закономерности изменения биологических параметров инициальных и зональных почв; 2) оценить влияние антропогенной нагрузки на отдельные параметры биологической активности почв.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования послужили почвы и субстраты хвостохранилища, расположенного на территории одного из крупнейших предприятий по добыче железной руды, ОАО «Михайловский ГОК». Михайловское месторождение железной руды расположено на северо-западе Курской области в бассей-

не реки Свапы и занимает площадь 500 км². Основными видами деятельности предприятия являются: добыча, обогащение железных руд, производство продукции на основе комплексного использования минерального сырья (агроруда, железный концентрат, доменная руда, окатыш). В процессе переработки железной руды происходит образование отходов с последующим их складированием в хвостохранилища с площадью земельного отвода 22,5 км².

Для оценки экологической ситуации на хвостохранилищах и в прилегающих к ним районах изучались почвы разных отделов и почвенные субстраты (рис. 1). Морфологические описания проведены и названия почв, даны с использованием Классификации и диагностики почв России 2004 г. [4]. Использование этой классификации более оправдано, чем использование Классификации почв СССР 1977 г., поскольку в новой классификации существуют возможности диагностики и идентификации антропогенных и техногенных почв, распространённых на обследуемой территории.

Описание растительного покрова на участках локализации почвенных профилей и отбор проб почв проводились в соответствии с общепринятыми методическими рекомендациями. Отбор проб осуществлялся в ноябре 2013 г. в каждом горизонте нарушенных почв (агротёмносерая суглинистая, агрозём серогумусовый, литострат, пелозём серогумусовый, разнообразные литозёмы) и субстратов (литострат техногенного образования, плодородный слой почвы). Одновременно отбирались образцы почв на фоновом участке (тёмно-серая почва). Все биологические параметры определялись в мелкозёме, в трёхкратной повторности. Параметры биологической активности почв определялись в соответствии с методиками, описанными ранее [5].

Результаты исследований и их обсуждение

Биологические показатели почв наиболее чутко реагируют на все изменения внешней среды, отражают напряжённость и направленность современных почвообразовательных процессов. К основным характеристикам функционирования микробных комплексов относят величину углерода микробной биомассы и показатель активности функционирования микробоценозов –

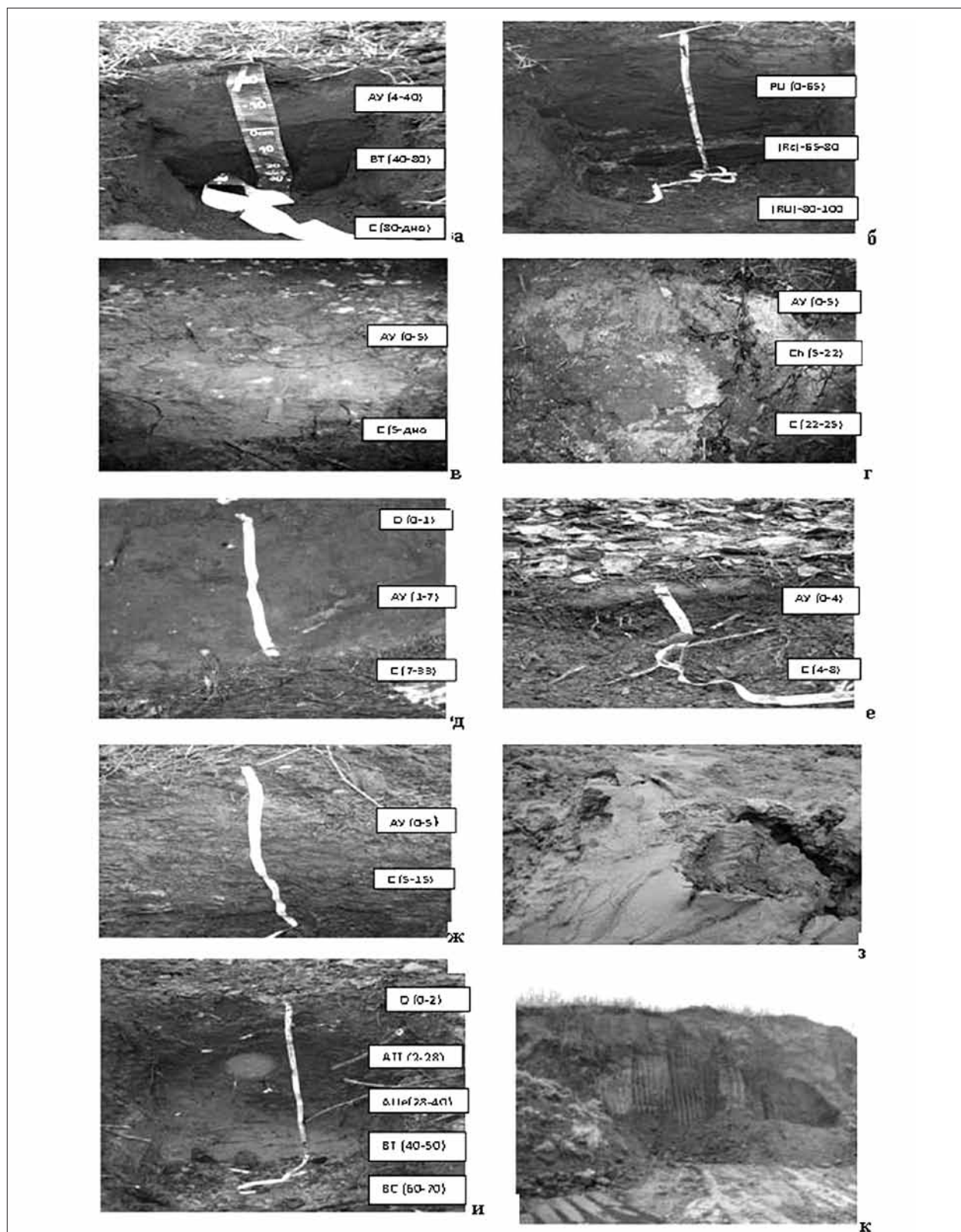


Рис. 1. Морфологическое описание почв и почвенных субстратов: а. Агротёмносерые суглинистые почвы (отдел – Агротёмносерые); б. Агрозёмы серогумусовые с признаками стратификации (отдел – Агрозёмы); в. Техногенный грунт, Литостраты (отдел – Техногенные поверхностные образования); г. Пелозёмы серогумусовые (отдел – Техногенные поверхностные образования); д. Литозёмы серогумусовые (отдел – Литозёмы); е. Реплантозёмы, литозёмы (отдел – Техногенные поверхностные образования); ж. Литозёмы слабогумусовые сильно щебнистые (отдел – Литозёмы); з. Литостраты техногенного образования (отдел – Техногенное почвоподобное образование); и. Тёмно-серые почвы (отдел – Текстурно-дифференцированные); к. Плодородные слои почвы, складированные бурты (отдел – Техногенное почвоподобное образование).

МОНИТОРИНГ АНТРОПОГЕННО НАРУШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

выделение углекислоты, характеризуемое по уровню базального дыхания микробного сообщества. Анализ этих показателей позволяет дать дополнительную оценку состояния микробных комплексов после антропогенных нарушений [6].

Способность продуцировать углекислоту – суммарный (обобщающий) показатель биологической активности почв. Скорость продуцирования углекислоты почвой – базальное дыхание, или микробное дыхание, может служить показателем изменений состояния микробоценозов почв после антропогенных нарушений. Содержание общей микробной биомассы в почвах – показатель нестабильный и зависящий от многих фак-

торов. На значение этого фактора в первую очередь оказывают влияние гидротермические условия и наличие в почвах доступных органических веществ.

Интенсивность эмиссии C-CO₂ в почвах обусловлена группой факторов – наличием доступных органических и неорганических компонентов, количеством микроорганизмов и температурным режимом [7]. По результатам проведённых исследований наибольшие показатели базального дыхания наблюдаются в субстрате (литострате техногенного происхождения), а наименьшие – в нижних горизонтах антропогенно нарушенных почв (агротёмносерых серогумусовых, литозёмах серогумусовых, пелозёмах серогумусовых)

Таблица 1

Биологические показатели изученных почв

Горизонт, глубина, см	Базальное дыхание, мкг C-CO ₂ на г/сутки	Микробная биомасса, мкг/г	Метаболический коэффициент
<i>Агротёмносерая серогумусовая почва</i>			
AУ 0-40	0,0031	0,04	0,077
BT 40-80	0,0025	0,02	0,125
C 80↓	0,0021	0,001	0,210
<i>Агротёмносерый с признаками стратификации</i>			
PU 0-65	0,0033	0,04	0,083
[PU] 65-80	0,0035	0,04	0,088
C 80-100	0,0025	0,04	0,063
<i>Литозём серогумусовый</i>			
AУ 0-7	0,004	0,04	0,100
C 7-33	0,002	0,03	0,066
<i>Литозём слабогумусированный сильнощелочистый</i>			
AУ 0-5	0,0039	0,05	0,078
C 5-15	0,0024	0,05	0,048
<i>Техногенный грунт, литострат</i>			
A 0-5	0,0046	0,07	0,065
C 5↓	0,0033	0,04	0,082
<i>Пелозём серогумусовый</i>			
AУ 0-5	0,0030	0,05	0,060
Ch 5-22	0,0026	0,07	0,037
C 22-35	0,0024	0,04	0,060
<i>Реплантозём, литозём</i>			
AУ 0-4	0,0030	0,07	0,050
C 4-8	0,0028	0,06	0,047
<i>Тёмногумусовый слежавшийся ортолитострат</i>			
AУ	0,0026	0,08	0,033
<i>Литострат техногенного происхождения</i>			
Литострат	0,0077	0,02	0,385
<i>Тёмносерая (фоновая) почва</i>			
AУ 2-28	0,0034	0,06	0,057
AУе 28-40	0,0033	0,06	0,055
BT 40-50	0,0031	0,05	0,062
BC 60-70	0,0029	0,05	0,058

(табл. 1). Стоит отметить, что в литозёмах серогумусовых и литозёмах слабогумусированных сильнощелочистых эмиссия выше, чем в фоновой почве (тёмно-серой). Интенсивность выделения углекислоты в антропогенно нарушенных почвах обусловлена загрязнением почв, что увеличивает количество микроорганизмов, но их видовое разнообразие невелико.

Стоит отметить неоднородное распределение показателей базального дыхания вниз по профилю в агрозёме серогумусовом с признаками стратификации, что связано с нарушением горизонтной организации профиля в результате антропогенных воздействий. Между показателями базального дыхания и микробной биомассы в изучаемых почвах существует корреляционная зависимость, что подтверждает деградацию микробного сообщества при антропогенном воздействии.

Результаты определения параметров метаболической активности микробного сообщества почв свидетельствуют о том, что антропогенно-ненарушенные почвы характеризуются наибольшим содержанием микробной биомассы. Так, показатель микробной биомассы в верхнем горизонте зональной почвы больше, чем в верхних горизонтах антропогенно нарушенных почв (агротёмносерая серогумусовая почва, агрозём серогумусовый с признаками стратификации, литозём серогумусовый). Наибольшие показатели метаболической активности наблюдаются в складированном тёмногумусовом верхнем горизонте (бурт органолитострата), а наименьшее – в литострате техногенного происхождения. Стоит отметить, что в основном содержание углерода микробной биомассы снижается вниз по профилю.

Интегральным показателем состояния и устойчивости микробного сообщества почвы может служить метаболический коэффициент, характеризующий удельную интенсивность метаболической активности микробного сообщества, т. е. долю $C-CO_2$ на массу микроорганизмов [8, 9]. Между показателями метаболического коэффициента и содержанием микробной биомассы в изучаемых почвах и субстратах хвостохранилищ отмечена обратная зависимость [10]. В верхнем горизонте фонового участка с высоким содержанием микробной биомассы имеют низкое значение величины метаболического коэффициента, а в антропогенно нарушенных почвах и субстратах с низким содержанием микробной биомассы – высокое значение параметры метаболического коэффициента [10]. Загрязнение почв

и субстратов хвостохранилищ приводит к возрастанию в несколько раз величины метаболического коэффициента по сравнению с фоновыми почвами.

Выводы

Обобщая вышесказанное, можно сделать вывод, что на начальных стадиях после антропогенных нарушений ведущую роль в изменении экологической обстановки играют почвенные факторы, в частности, активизация и ингибирование биологических процессов. Антропогенное воздействие нарушает целостность почвенного профиля, что выражается в перемешивании почвы, нарушении биогеохимических связей и процессов. Метаболический коэффициент, как показатель экофизиологического статуса почвенного микробного сообщества, отражающий устойчивость микробного сообщества почвы, в том числе и при антропогенных воздействиях, свидетельствует о том, что более благоприятное и стабильное состояние микробного сообщества характерно для фоновых почв, а наименьшая сбалансированность процессов микробиологической трансформации органического вещества наблюдается в техногенных субстратах. Это свидетельствует о том, что экосистемы Михайловского ГОКа подвержены сильному техногенному воздействию. Отдельным заключением проведённых исследований является вывод о том, что применение субстантивно-профильной классификации почв для изучения антропогенных и техногенных объектов является продуктивным и оправданным.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 1.37.151.2014.

Литература

1. Понурова И.К. Защита природной среды на основе рациональной технологии консервации отходов обогащения на Михайловском ГОКе. Автореф. ... канд. техн. Наук. СПбГИ. 2007. 30 с.
2. Пашкевич М.А., Понурова И.К. Геоэкологические особенности техногенного загрязнения природных экосистем зоны воздействия хвостохранилищ Михайловского ГОКа // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2006. № 5. С. 349–356.
3. Добровольский Г.В. Деградация и охрана почв. М.: Изд-во МГУ, 2002. 654 с.
4. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.

5. Федорова Н.Н. Методические указания к курсу «Биологические методы исследования почв». СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 8 с.
6. Ананьева Н.Д. Микробиологические аспекты самоочищения и устойчивости почв. М.: Наука, 2003. 222 с.
7. Тембо А., Самарджич М. и др. Анализ основных факторов, влияющих на почвенную эмиссию углекислого газа черноземами Стрелецкой степи // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 2. С. 15–23.
8. Anderson T.H., Doomsch K.H. Determination of ecophysiological maintenance carbon requirements of soil microorganisms in a dormant state // Biol. Fertin. Soils. 1985. V. 1. № 2. P. 81–89.
9. Anderson T.H., Doomsch K.H. Maintenance carbon requirements of actively-metabolizing microbial population under *in side* conditions // Soil Biology and Biochemistry. 1985. V. 17. № 2, P. 197–203.
10. Умер М.И., Ванькова А.А. Микробиологическая активность на поверхности и внутри почвенных агрегатов // Известия ТСХА. 2011. № 6. С. 78–83.
11. Vance E.D., Brooken P.C., Jenkinson D.S. An extraction method for measuring soil microbial biomass C // Soil Biology and Biochemistry. 1987. V. 17. № 6. P. 703–707.
-

Изменение гумусного состояния среднетаёжных подзолистых почв под влиянием сплошнолесосечных рубок

© 2015. Е. М. Лаптева, к.б.н., зав. отделом, Н. Н. Бондаренко, инженер, Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, e-mail: lapteva@ib.komisc.ru

В работе представлены результаты оценки гумусного состояния и состава гуминовых и фульвокислот типичных подзолистых почв, сформированных в коренных еловых лесах и хронологическом ряду вырубок. Показано, что изменение условий почвообразования на вырубках обуславливает снижение кислотности почв и возрастание миграционной и реакционной способности гумусовых веществ при сохранении основных зональных черт гумусного состояния – слабой степени гумификации органического вещества, преобладании в составе гумуса фульвокислот, практически полном отсутствии фракции ГК-2, низкой оптической плотности гуминовых кислот. Установлено, что гуминовые и фульвокислоты почв вырубок отличаются преобладанием в структуре макромолекул алифатических и аминокислотных фрагментов и повышенным содержанием азота. Наиболее чувствительным компонентом к изменению экологических условий на вырубках среднетаёжных еловых лесов являются гумусовые кислоты подзолистого горизонта.

The work includes the assessment results of humus condition and composition of humic and fulvic acids for typical podzolic soils formed in virgin spruce forests and in different-aged tree clear cuttings. Changes in soil formation conditions at tree cuttings decrease the soil acidity and increase the migration and reaction abilities of humic substances but the principle zonal characteristics of humus condition remain unchanged as a weak organic matter humification degree, domination of fulvic acids over humic acids in humus composition, almost zero presence of HA-2 fraction, and a low optical density of humic acids. Macromolecules of humic and fulvic acids at clear cuttings are structurally dominated by aliphatic and aminoacid fragments which contain large amounts of nitrogen. Humic acids of a podzolic soil horizon are most vulnerable in changing ecological conditions at clear cuttings in middle taiga spruce forests.

Ключевые слова: вырубки, подзолистые почвы, гумусное состояние почв, гуминовые и фульвокислоты, аминокислотный состав.

Keywords: clear cuttings, podzolic soils, humus soil condition, humic and fulvic acids, aminoacid composition.

Введение

Одним из мощнейших экологических факторов, определяющих изменение всех компонентов лесных экосистем, является лесозаготовительная деятельность. Последствия промышленных рубок затрагивают качество лесов, видовой состав и структуру напочвенного покрова, почвенной биоты, гидрологический режим водосборов, микроклиматические характеристики, а также свойства и режимы почв. На территории Республики Коми заготовка древесины для промышленных нужд началась еще в 80-е годы XIX в. [1]. Своих катастрофических масштабов она достигла ко второй половине XX в., когда практически полностью были вырублены наиболее продуктивные массивы коренных темнохвойных лесов южной и средней тайги. На месте вырубленных лесов сформировались малоценные вторичные лиственные насаждения из берёзы и осины [2].

К настоящему времени установлено, что в первые годы после сведения среднетаёжных еловых лесов происходит временное переувлажнение подзолистых почв [3] и изменяется их термический режим [4]. В этих условиях наблюдается снижение численности и функциональной активности почвенной микробиоты [5], повышается реакционная способность лабильных гумусовых веществ [6]. По мере естественного восстановления растительного покрова на вырубках меняется качественный и количественный состав опада [7], поступающего на поверхность почвы и включающегося в процессы гумусообразования.

Цель данной работы заключалась в выявлении основных закономерностей изменения гумусного состояния типичных подзолистых почв в процессе естественного лесовосстановления после сплошнолесосечных рубок среднетаёжных еловых лесов.

Объекты и методы исследования

Исследования проводились на территории Республики Коми (Усть-Куломский р-н), в подзоне средней тайги. Объектами исследования послужили почвы спелого ельника черничного (ключевой участок ПП-1) и производных лиственно-хвойных насаждений, сформировавшихся после рубок главного пользования, проведённых в зимний период 2001/2002 (ПП-2) и 1969/1970 гг. (ПП-3). Подробное описание ключевых участков дано в ранее опубликованных работах [3, 7, 8]. Почвенный покров участков представлен подзолистыми текстурно-дифференцированными почвами, сформированными на крупнопылеватых покровных суглинках. Отбор проб для изучения фракционно-группового состава гумуса почв коренного елового леса и разновозрастных вырубок проводили в 2005 году. Опорные разрезы закладывали в наиболее дренированных позициях рельефа ключевых участков ПП-1, ПП-2 и ПП-3 [3]. Пробы почв для выделения гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) отбирали в 2006 г. из верхних горизонтов (лесная подстилка, подзолистый горизонт) в прикопках вблизи опорных разрезов. При проведении физико-химических исследований использовали общепринятые в почвоведении методы [9]. Актуальную кислотность (рН водной вытяжки) определяли по-

тенциометрически на иономере «Анион-4100» при соотношении почва:раствор 1:25 для органогенных горизонтов и 1:5 – для минеральных. Групповой и фракционный состав гумуса анализировали модифицированным нами методом Кононовой-Бельчиковой [3]. Схема анализа приведена на рисунке 1. Концентрацию углерода органических соединений в вытяжках из почв, в т. ч. водных, определяли дихроматным методом со спектрофотометрическим окончанием [9].

Предложенная нами модификация метода Кононовой-Бельчиковой позволяет выделять группы и фракции гумусовых веществ, близкие по сути к аналогичным, выделяемым в классической схеме Плотниковой-Пономарёвой [10]. Использование классической схемы Плотниковой-Пономарёвой применительно к кислым подзолистым почвам зачастую даёт отрицательные значения при расчёте фракции ГК-2, что создаёт определённые проблемы при интерпретации полученных результатов [11]. К преимуществам модифицированной нами схемы фракционно-группового анализа гумуса следует отнести возможность достоверной оценки наличия или отсутствия фракции ГК-2 на основании расчёта погрешностей определения углерода гуминовых и фульвокислот в пирофосфатной и щелочной № 1 вытяжках. При интерпретации данных фракционно-группового анализа использовали систему

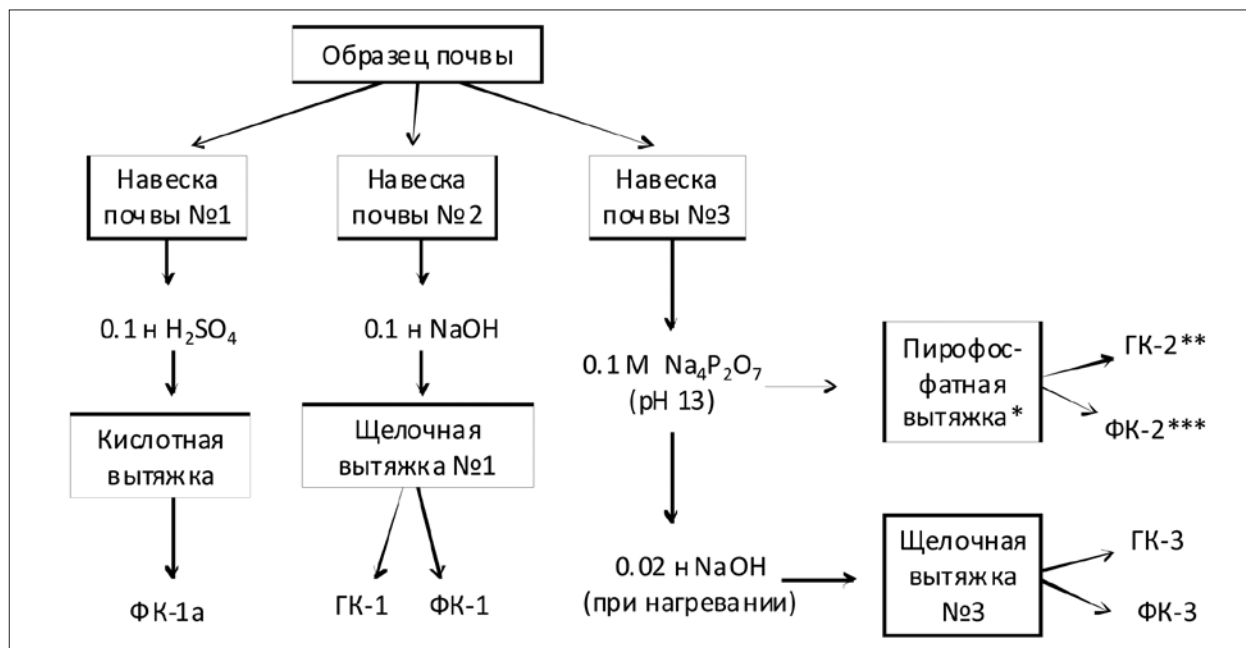


Рис. 1. Схема выделения групп и фракций гумусовых кислот в модифицированной схеме Кононовой-Бельчиковой: * ориентировочно соответствует щелочной вытяжке № 2 в схеме Пономарёвой-Плотниковой; ** фракция ГК-2 рассчитывается по разнице между содержанием углерода ГК в пирофосфатной и щелочной вытяжке № 1; *** фракция ФК-2 соответствует содержанию углерода ФК в пирофосфатной вытяжке за минусом углерода ФК в кислотной и щелочной № 1 вытяжках.

показателей гумусного состояния почв Д. С. Орлова и Л. А. Гришиной [12] с дополнениями [13]. Показатель относительной подвижности гумусовых веществ (Пг) рассчитывали как отношение суммы фракций ГК-1, ФК-1а, ФК-1 к сумме фракций ГК-2, ФК-2 [14].

Препараты гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) выделяли из верхних горизонтов почв – лесной подстилки и подзолистого горизонта – двукратной экстракцией раствором 0,1 моль/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в 0,1 моль/л NaOH (рН 13) при соотношении почва:раствор 1:10 [15]. Разделение гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) проводили при подкислении экстракта до рН 1-2 с использованием 6 М HCl . Очистку и приготовление сухих препаратов ГК и ФК осуществляли в соответствии с общепринятой методикой [16]. Зольность препаратов гумусовых кислот определяли прокаливанием до постоянной массы при 550°C, влажность – по обратному набору веса предварительно высушенной пробы [17].

Элементный состав гумусовых кислот, а также содержание углерода и азота в почвенных образцах определяли на CHNS-О-элементном анализаторе EA-1110 (Carlo Erba). Аминокислотный состав ГК и ФК исследовали после гидролиза препаратов 6 М HCl при соотношении 1:200 (масса : объём) в течение 24 часов при температуре 110°C. Количественное содержание аминокислот в гидролизатах измеряли на аминокислотном анализаторе AMINO ACID ANALYZER T339 (Microtechna Praha) в аккредитованной экоаналитической лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.511257 от 26.02.2014 г.). Содержание катионов кальция, магния, железа и алюминия в 0,1 моль-экв/л H_2SO_4 -вытяжках из почв измеряли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Результаты и обсуждение

Органическое вещество почв (ПОВ) – сложная система высоко- и низкомолекулярных органических соединений, которые, с одной стороны, образуются в процессе формирования и эволюции почв [18], а с другой – являются основным компонентом почв, определяющим устойчивое развитие и стабильное существование наземных экосистем [19]. Именно поэтому при исследовании природных экосистем, выявлении закономерностей их изменения под влиянием антропогенного

фактора первоочередное внимание уделяется оценке гумусного состояния почв [11, 14, 18] и особенностям строения и свойств основных компонентов гумусовых веществ – гуминовых и фульвокислот [20].

Для подзолистых почв таёжной зоны характерна аккумуляция ПОВ в форме горизонта оторфованной лесной подстилки, в которой сосредоточена основная часть общего запаса органического углерода, азота и элементов минерального питания растений. Минеральная часть профиля подзолистых почв отличается низким содержанием гумуса – менее 1%, с преобладанием в его составе фульвокислот [21]. Вырубка лесов обуславливает изменение морфологических и химических свойств подзолистых почв, максимальная выраженность которых прослеживается на ранних стадиях послерубочных сукцессий. Временное переувлажнение, характерное для почв молодых вырубок (5–10 лет), способствует развитию процессов глееобразования и возрастанию кислотности в верхней части почв [3], что приводит к снижению функциональной активности почвенных микробных сообществ [5] и скорости разложения растительного опада. Последнее способствует возрастанию мощности лесных подстилок, представленных преимущественно остатками мхов, и снижению их обогащённости азотом [22, 23].

В целом, мощность горизонтов лесных подстилок в исследованных нами почвах соответствует по градации Л. А. Гришиной и Д. С. Орлова [12], категории мощных (участки ПП-1, ПП-2) и средней мощности (ПП-3) с эндоморфным распределением запасов органического вещества в подстилке и в минеральной толще профиля. Анализ фракционно-группового состава гумуса (табл. 1) свидетельствует о том, что гумусное состояние почвы ключевого участка ПП-1 соответствует типу подзолистых почв [11, 21, 24]. Для неё характерен гуматно-фульватный (лесная подстилка) и фульватный (минеральная часть профиля) тип гумуса с преобладанием «подвижных» фракций гуминовых (ГК-1) и фульвокислот (ФК-1а, ФК-1) и полным отсутствием фракции ГК-2, предположительно связанной с кальцием. Содержание наиболее «агрессивных», подвижных, хорошо растворимых в воде компонентов ПОВ (кислоторастворимая фракция ФК-1а) дифференцировано в профиле типичной подзолистой почвы ненарушенного елового леса. В лесной подстилке их доля низка (2% от общего содержания углерода органических веществ – Собщ.), в то

МОНИТОРИНГ АНТРОПОГЕННО НАРУШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

время как в элювиальной части профиля она составляет 18–33% от Собщ., что соответствует высокому и очень высокому уровню [13]. Такое распределение фракции ФК-1а типично для подзолистых почв [21].

Доля водорастворимых компонентов в составе ПОВ достаточно высока (1,3–3,8% от Собщ.), что свидетельствует о существенной роли в формировании гумусного статуса типичных подзолистых почв неспецифических органических соединений, среди которых значимое место занимают низкомолекулярные органические кислоты [25]. Степень гумификации почвенного органического вещества на участке ПП-1 слабая (10–16) или очень слабая (9–10).

Восстановление растительного покрова на вырубках среднетаёжных еловых лесов сопровождается сменой пород и формированием лиственных насаждений из берёзы и

осины [2]. Опад таких сообществ качественно отличается от опада хвойных лесов [7], что обуславливает снижение кислотности почв на вырубках с переходом верхней части горизонта лесной подстилки в категорию слабокислых на участке ПП-3 (табл. 1). Тип гумуса, профильное распределение «агрессивных» компонентов ПОВ и относительное содержание водорастворимых органических соединений в почвах вырубок (ПП-2 и ПП-3) аналогичны почве целинного ненарушенного леса (ПП-1). В то же время изменения экологических условий на вырубках нашли своё отражение в некоторых параметрах гумусного состояния почв, свидетельствующих о возрастании миграционной способности (подвижности) гумусовых кислот в почвах вырубок. В первую очередь это касается профильного распределения фракции гуминовых кислот ГК-1. В почвах участков ПП-2 и ПП-3 фрак-

Таблица 1

Некоторые показатели гумусного состояния подзолистых почв ненарушенного ельника черничного (ПП-1) и лиственно-хвойных насаждений, сформировавшихся на вырубках 2001/2002 (ПП-2) и 1969/1970 (ПП-3) годов.

Горизонт	Глубина, см	рН. ¹	Собщ., %	Содержание углерода, % к Собщ.			Содержание углерода фракций, % к сумме ГК		Тип гумуса, Сгк:Сфк	Степень гумификации ⁴		Е ⁵	Пг ⁶
				ΣГК ²	ΣФК ³	ФК-1а	ГК-1	ГК-2		I	II		
ПП-1													
O1	0-2(4)	4,22	47,8	16	17	2	66	0	0,9	16	0,37	0,035	7
O2	2(4)-3(6)	3,82	33,0	12	17	2	66	0	0,7	12	0,42	0,053	12
EL	3(6)-6(12)	4,32	0,98	9	53	21	100	0	0,2	9	0,48	0,052	11
ELBfh	6-10(12)	4,04	2,55	16	59	18	100	0	0,3	16	0,85	0,054	17
EL	10(12)-31	4,75	0,18	0	88	33	0	0	0,0	0	0	1,054	-
ПП-2													
O1	0-5	4,33	47,3	16	15	2	65	7	1,1	16	0,39	0,038	11
O2	5-6	3,68	45,7	15	17	1	62	0	0,9	15	0,48	0,051	6
ELhg	6-8(20)	4,34	1,32	10	45	14	100	0	0,2	10	0,56	0,057	9
ELBfh	8(20)-17(21)	4,32	1,77	10	54	29	100	0	0,2	10	0,42	0,043	92
EL	17(21)-38(40)	4,77	0,32	0	74	34	0	0	0,0	0	0	0,046	139
ПП-3													
O1	0-0,5(1,0)	5,62	48,6	9	14	2	65	0	0,6	9	0,15	0,025	4
O2	1-2(4)	5,08	45,7	14	20	3	64	5	0,7	14	0,27	0,031	6
OELh	2(4)-5	4,35	19,8	15	27	3	72	0	0,6	15	0,55	0,049	3
EL	5-9(23)	4,34	0,79	11	66	23	100	0	0,2	11	0,49	0,043	3
ELn	10-15	4,67	0,68	17	68	35	100	0	0,1	9	1,27	0,144	12
EL	9(23)-26(31)	4,67	0,35	17	65	23	100	0	0,3	17	1,09	0,064	4

Примечание. ¹ – рН водной вытяжки; ² ΣГК – суммарное содержание углерода фракций гуминовых кислот; ³ ΣФК – суммарное содержание углерода фракций фульвокислот; ⁴ степень гумификации: I – по Д. С. Орлову, $\frac{\sum \text{ГК}}{\text{Собщ}} \cdot 100\%$; II – по Т. А. Гореловой, $\sum \text{ГК} \cdot E_{465\text{нм},1\text{см}}^{0,001\%C}$ [13]; ⁵ E – оптическая плотность гуминовых кислот, $E_{465\text{нм},1\text{см}}^{0,001\%C}$; ⁶ Пг – показатель относительной подвижности гумусовых кислот.

ция ГК-1 встречается до глубины 20–30 см, тогда как на участке ПП-1 глубина распространения гуминовых кислот, извлекаемых 0,1 моль/л раствором NaOH, ограничивается горизонтом ELBfh (10–12 см). Более показательными в этом отношении являются: (а) расчёт запасов различных компонентов гумуса на метровую толщину профиля почв; (б) соотношение основных катионов (Ca, Mg, Fe, Al) в 0,1 моль-экв/л H₂SO₄-вытяжке из почв. Как видно из рисунка 2, в почвах вырубков возрастают запасы суммарного содержания углерода различных фракций фульвокислот (рис. 2А), за счёт увеличения в 1,3–1,5 раза их наиболее «агрессивной» фракции – ФК-1а (рис. 2В). Для углерода водорастворимых компонентов гумусовых веществ также отмечено возрастание в 1,1–1,3 их запасов в почвах вырубков (рис. 2С). Этот рост обусловлен в основном за счёт увеличения в 1,4–1,7 раза запасов водорастворимых органических

соединений в горизонтах лесных подстилок почв участков ПП-2 и ПП-3 по сравнению с ПП-1. Возрастание доли легкорастворимых, миграционно-активных компонентов гумуса может быть обусловлено, с одной стороны, временным переувлажнением подзолистых почв после рубки леса и развитием процессов оглеения [26], а с другой – снижением активности почвенной микробиоты, использующей в качестве источника энергии легко-растворимые сахара, спирты, аминокислоты, низкомолекулярные органические кислоты, составляющие основу водорастворимых компонентов гумуса [5]. Полученные расчётные данные хорошо согласуются с результатами оценки соотношения гидрофильных и гидрофобных компонентов в составе ПОВ, извлекаемого 0,1 моль/л раствором NaOH [6]. После сведения еловых лесов в подзолистых почвах наблюдается возрастание доли гидрофильных фракций, определяющих активную

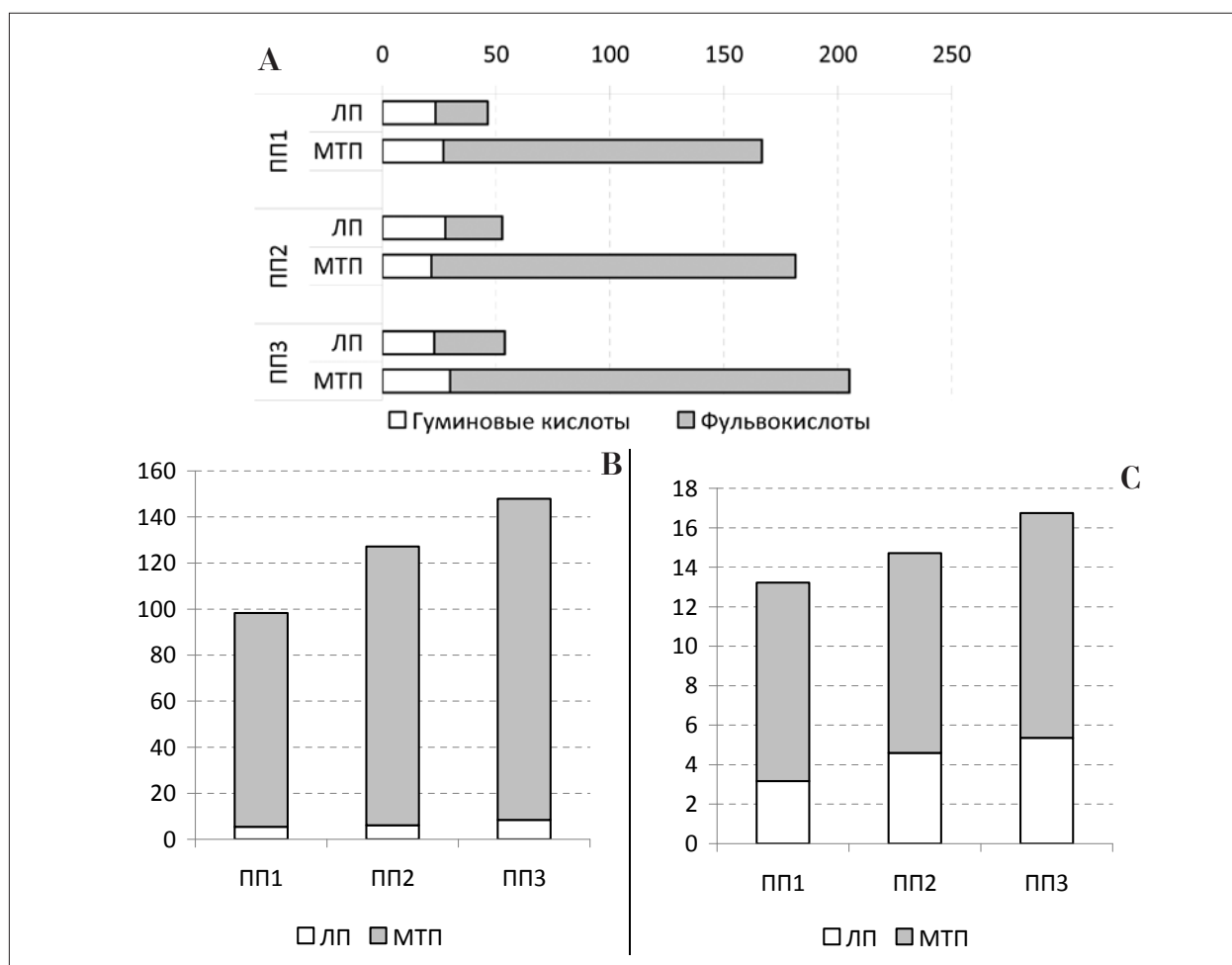


Рис. 2. Распределение запасов (т/га) суммарного содержания углерода гуминовых (ΣГК) и фульвокислот (ΣФК) (А), «агрессивной» фракции фульвокислот ФК-1а (В) и водорастворимых компонентов гумуса (С) между горизонтами лесной подстилки (ЛП) и минеральной толщей профиля (МТП) в подзолистых почвах ненарушенного ельника черничного (ПП-1) и лиственнично-хвойных насаждений, сформировавшихся на вырубках 2001/2002 (ПП-2) и 1969/1970 (ПП-3) годов.

миграцию гумусовых веществ в почвах вырубок, особенно в первые годы естественного возобновления растительного покрова. Высокая миграционная активность гумусовых веществ в почвах вырубок подтверждается также расчётом такого показателя, как относительная подвижность гумусовых веществ (Pr), величины которого наиболее высоки в почве молодой вырубки (табл. 1).

Смена типа растительного сообщества, поступление на поверхность почвы богатого азотом и зольными элементами листовенного опада объясняют появление во фракционно-групповом составе гумуса подзолистых почв вырубок фракции ГК-2, предположительно связанной с кальцием (табл. 1). Эта фракция отмечена в отдельных подгоризонтах лесных подстилок почв участков ПП-2 и ПП-3, где на их долю приходится до 5–7 % от суммарного содержания углерода группы гуминовых кислот. Подтверждением влияния на процессы гумусообразования богатого кальцием и магнием опада берёзы и осины является изменение катионного состава 0,1 моль-экв/л H₂SO₄-вытяжек. В отличие от почвы участка ПП-1 в почвах вырубок отмечено возрастание в катионном составе декальцинов доли ионов кальция и магния до 11–34% в органогенных горизонтах и 2–15% – в минеральных. По остальным показателям гумусного состояния почвы рассмотренных ключевых участков существенно не отличаются друг от друга и

попадают, как правило, в одну категорию в соответствии с градациями, предложенными Д. С. Орловым с соавторами [13].

Ведущим компонентом почвенного органического вещества является его высокомолекулярная часть – гуминовые и фульвокислоты [18]. Изменения экологических условий почвообразования после рубки хвойных лесов нашли своё отражение в изменении элементного и аминокислотного составов препаратов ГК и ФК, выделенных из верхних горизонтов подзолистых почв разновозрастных вырубок. Как видно из таблицы 2, в препаратах ГК содержание углерода варьирует от 50,96 до 56,58, азота – от 2,80 до 4,76, водорода – от 4,06 до 5,71, кислорода - от 33,37 до 39,61%. В ФК содержание С, N и H ниже и составляет, соответственно, 47,41–51,41, 0,88–1,81 и 2,88–4,73%. Концентрация кислорода и соотношение O:C существенно выше в макромолекулах ФК по сравнению с ГК, что в целом характерно для элементного состава ФК и свидетельствует о более высоком содержании в них карбоксильных групп и более высокой миграционной способности ФК [18].

Отличительной особенностью элементного состава ГК почв вырубок (ПП-2 и ПП-3) является повышение в 1,3–1,7 раза доли N по сравнению с почвой целинного леса (ПП-1). В ФК возрастание содержания азота и уменьшение величины C:N отмечено только для молодой вырубки (табл. 2). На участке ПП-3

Таблица 2

Элементный состав и молярные отношения гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК), выделенных из подзолистых почв хронологического ряда вырубок*

Горизонт	Препарат	Массовая доля, %				Атомные отношения			(H:C) _{испр}
		C	N	H	O	H:C	O:C	C:N	
ПП-1, ельник черничный									
O	ГК	53,56	2,80	4,06	39,58	0,90	0,55	22,32	1,65
EL	ГК	55,00	2,82	4,38	37,80	0,95	0,52	22,77	1,64
O	ФК	49,29	0,88	3,61	46,22	0,87	0,70	65,26	1,82
EL	ФК	48,30	1,81	4,33	45,56	1,07	0,71	31,08	2,01
ПП-2, листовенный молодняк, сформировавшийся на вырубке 2001/2002 гг.									
O	ГК	52,59	3,38	4,42	39,61	1,00	0,57	18,15	1,76
ELhg	ГК	56,58	4,34	5,71	33,37	1,20	0,44	15,19	1,79
O	ФК	51,41	1,75	4,22	42,61	0,98	0,62	34,18	1,81
ELhg	ФК	49,70	1,00	3,75	45,55	0,90	0,69	57,93	1,82
ПП-3, листовенно-хвойное насаждение, сформировавшееся на вырубке 1969/1970 гг.									
O	ГК	56,34	3,26	5,50	34,90	1,16	0,46	20,19	1,78
EL	ГК	50,96	4,76	4,72	39,56	1,10	0,58	12,49	1,88
O	ФК	48,84	0,88	2,88	47,40	0,70	0,73	64,99	1,68
EL	ФК	47,41	1,49	4,73	46,37	1,19	0,73	37,01	2,17

Примечание. * все расчёты приведены на безводные, беззольные навески; $(H:C)_{испр} = (H:C) + 2 \cdot (O:C) \cdot 0,67$ [18].

эти показатели приближаются к параметрам почвы целинного леса. Увеличение доли азота в составе макромолекул ГК, по всей видимости, связано со спецификой растительного опада. В листовенно-хвойных насаждениях, формирующихся на вырубках, основная доля опада приходится на листовые пластинки мелколиственных пород, отличающиеся повышенным содержанием азота [7]. Гуминовые кислоты, экстрагируемые из верхних горизонтов почв вырубков, имеют также более высокие значения Н:С (табл. 2), что свидетельствует об относительном возрастании в структуре их макромолекул доли алифатических фрагментов.

В гидролизатах ГК и ФК идентифицировано 15 аминокислот. Их состав во всех выделенных препаратах однотипен – это аспарагиновая и глутаминовая аминокислоты, аланин, аргенин, валин, гистидин, глицин, лейцин и изолейцин, лизин, метионин, пролин, серин, тирозин, треонин, фенилаланин, цистин. Однако суммарное содержание аминокислот, входящих в состав ГК и ФК, существенно различается в исследованных нами почвах (табл. 3). В препаратах ГК, выделенных из почв вырубков, особенно из их подзолистых горизонтов, содержание аминокислот в 4,5–4,8 раза выше по сравнению с аналогичными горизонтами целинного леса. Для фульвокислот такая картина отмечена только для лесной подстилки молодой вырубки. Возрастание общего количества гидролизуемых аминокислот свидетельствует о более развитой периферической части в структуре гумусовых кислот, формирующихся в почвах вырубков, и,

соответственно, об упрощении их строения. Изменение соотношения ядерной и периферической частей в структуре макромолекул гумусовых веществ в сторону увеличения доли последней вполне объяснимо снижением микробиологической активности почв на ранних стадиях восстановления растительного покрова после рубки леса, обусловленным временным переувлажнением почв.

Во всех препаратах гумусовых кислот преобладают нейтральные и кислые аминокислоты (рис. 3), причём содержание последних в ФК в 1,1–1,7 раз выше, по сравнению с препаратами ГК. К характерной особенности гумусовых кислот почв молодых вырубков следует отнести уменьшение в составе аминокислот доли циклических (суммарное содержание ароматических и гетероциклических) и возрастание – доли алифатических аминокислот, особенно в препаратах ГК и ФК, выделенных из подзолистого горизонта (табл. 3). По всей видимости, такое изменение в соотношении алифатических и циклических аминокислот связано с существенным ухудшением условий функционирования почвенной микробиоты в первые годы после сведения древостоя. Снижение функциональной активности и численности микробных сообществ обуславливает менее активную трансформацию более доступных с энергетической точки зрения алифатических аминокислот и, соответственно, их относительное накопление в составе макромолекул гуминовых и фульвокислот.

Следует отметить, что по мере восстановления древостоя на вырубках, соотношение

Таблица 3

Некоторые параметры аминокислотного состава гуминовых и фульвокислот, выделенных из подзолистых почв ненарушенного ельника черничного (ПП-1) и листовенно-хвойных насаждений, сформировавшихся на вырубках 2001/2002 (ПП-2) и 1969/1970 (ПП-3) годов

Показатель	Ключевой участок, горизонт почвы					
	ПП-1		ПП-2		ПП-3	
	О	EL	О	ELhg	О	EL
Гуминовые кислоты						
Суммарное содержание аминокислот, г/100 г препарата	9,9	3,2	10,8	15,5	10,2	14,5
Доля алифатических аминокислот (Ал), %	78,9	82,2	79,7	83,6	77,8	79,1
Доля циклических аминокислот (Цл), %	21,1	17,8	20,3	16,4	22,2	20,9
Отношение Ал/Цл	3,7	4,6	3,9	5,1	3,5	3,8
Фульвокислоты						
Суммарное содержание аминокислот, г/100 г препарата	3,2	4,5	4,2	1,6	1,9	4,2
Доля алифатических аминокислот (Ал), %	79,9	87,7	86,8	87,5	75,0	72,8
Доля циклических аминокислот (Цл), %	20,1	12,3	13,2	12,5	25,0	27,2
Отношение Ал/Цл	4,0	7,1	6,6	7,0	3,0	2,7

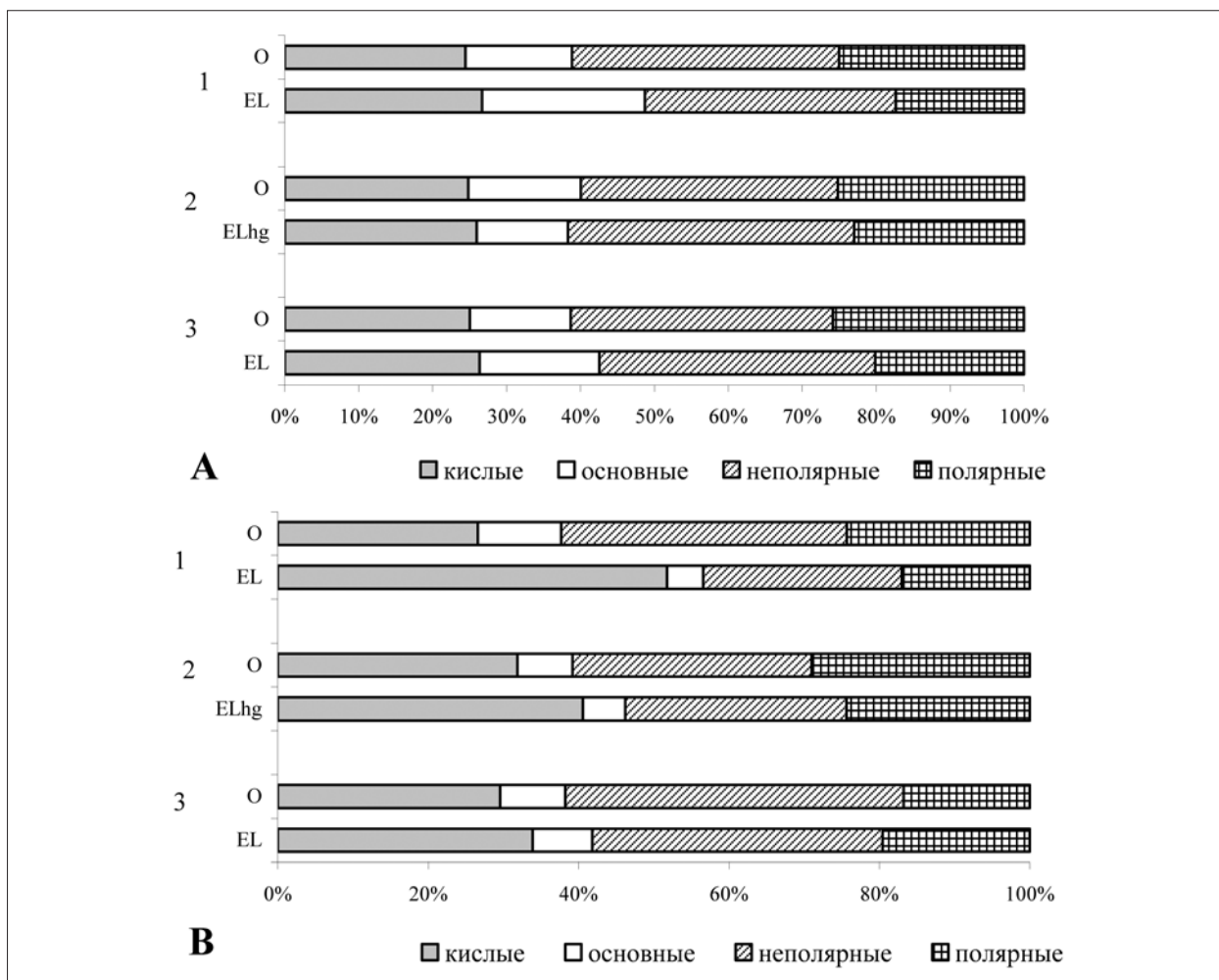


Рис. 3. Соотношение отдельных групп аминокислот в препаратах гуминовых (А) и фульвокислот (В), выделенных из лесных подстилок (О) и подзолистого горизонта (EL и ELhg) подзолистых почв ненарушенного ельника черничного (1) и лиственнично-хвойных насаждений, сформировавшихся на вырубках 2001/2002 (2) и 1969/1970 (3) годов.

алифатических и циклических аминокислот возвращается к исходному состоянию. Причём в гумусовых кислотах почвы участка ПП-3, где лесная подстилка представлена преимущественно опадом мелколиственных пород, характеризующихся высоким содержанием зольных элементов, обуславливающих соответственно снижение кислотности и улучшение условий жизнедеятельности бактериального комплекса, доля алифатических аминокислот снижается не только по сравнению с почвой молодой вырубки, но и целинного ненарушенного леса. Это снижение доли алифатических аминокислот может быть обусловлено не только изменением функциональной активности почвенной микробиоты, но и существенным изменением характера органического вещества самой лесной подстилки (преимущественное включение в процессы гумификации и гумусообразования опада лиственных пород деревьев и травяни-

стого напочвенного покрова) [3, 7, 8]. Следует отметить, что по мере развития древостоя в аминокислотном составе препаратов ГК, кроме того, возрастает доля аспарагиновой и глутаминовой кислоты. Для препаратов ФК отмечена противоположная картина.

Заключение

Таким образом, сплошнолесосечные рубки еловых лесов, формирующихся в подзоне средней тайги на типичных подзолистых почвах суглинистого гранулометрического состава, оказывают определённое влияние на изменение гумусного состояния подзолистых почв, а также строение и состав высокомолекулярных компонентов гумуса – гуминовых и фульвокислот. Переувлажнение почв на ранних стадиях восстановления растительного покрова на вырубках, снижение активности почвенной микробиоты обуславливают

возрастание миграционной и реакционной способности гумусовых веществ, что прослеживается в: (1) повышении доли кислоторастворимых компонентов гумуса – группы фульвокислот, а в их составе – наиболее «агрессивной» фракции фульвокислот ФК-1а; (2) возрастании подвижности гумуса, за счёт увеличения в его составе фракции гуминовых кислот ГК-1; (3) увеличении в лесных подстилках продуцирования водорастворимых органических соединений. Восстановление древостоя через смену пород приводит к снижению актуальной кислотности верхних горизонтов почв при сохранении основных зональных особенностей органического вещества почв вырубок – преобладании в его составе фульвокислот, слабой степени гумификации почвенного органического вещества, отсутствии или крайне низкой доли гуминовых кислот фракции ГК-2, низкой оптической плотности гуминовых кислот.

Смена пород и изменение условий гумусообразования и гумификации на вырубках определяют соответствующие изменения элементного и аминокислотного составов гуминовых и фульвокислот. Для почв вырубок характерно возрастание доли азота в элементном составе ГК и ФК, а также упрощение строения их макромолекул, о чём свидетельствует возрастание атомных отношений Н:С и суммарного содержания аминокислот в гидролизатах ГК и ФК, выделенных из почв вырубок. Наиболее чувствительным к изменению экологических условий на вырубках еловых лесов в подзоне средней тайги компонентом в структуре гумусовых веществ подзолистых текстурно-дифференцированных почв являются гумусовые кислоты подзолистого горизонта.

Авторы выражают искреннюю признательность д.б.н. Г. А. Симонову, к.с.-х.н. Г. М. Втюрину, к.б.н. А. А. Дымову за помощь в проведении полевых работ, ведущему инженеру-химику Т. В. Зоновой – за выполнение фракционно-группового анализа гумуса в соответствии с модифицированной нами методикой Кононовой-Бельчиковой.

Литература

1. Итоги экономического исследования крестьянского населения Устьсысольского уезда Вологодской губернии / Под ред. Л. Рума. Т. 1. Результаты повторного исследования Верхне-Вычегодских волостей, произведенного в 1902 г. Пермь: Типография газеты «Пермский край», 1903. 399 с.

2. Лесное хозяйство и лесные ресурсы Республики Коми / Под ред. Г.М. Козубова, А.И. Таскаева. М.: Издательско-продюсерский центр «Дизайн. Информациа. Картография», 2000. 512 с.

3. Путеводитель научной почвенной экскурсии. Подзолистые суглинистые почвы разновозрастных вырубок (подзона средней тайги). Сыктывкар. 2007. 84 с.

4. Дымов А.А., Лаптева Е.М. Влияние рубок главного пользования на изменение температурного режима среднетаежных подзолистых почв Республики Коми // Экологические функции лесных почв в естественных и нарушенных ландшафтах: Матер. IV Всерос. науч. конф. с междунар. участием по лесному почвоведению. Ч. 1. Апатиты. 2011. С. 77–81.

5. Виноградова Ю.А., Лаптева Е.М., Перминова Е.М., Анисимов С.С., Новаковский А.Б. Микробные сообщества подзолистых почв на вырубках среднетаежных еловых лесов // Известия Самарского НЦ РАН. 2014. Т. 16. № 5. С. 74–80.

6. Дымов А.А., Милановский Е.Ю. Изменение органического вещества таежных почв в процессе естественного лесовозобновления растительности после рубок (средняя тайга Республики Коми) // Почвоведение. 2014. № 1. С. 39–47.

7. Дымов А.А., Бобкова К.С., Тужилкина В.В., Ракина Д.А. Растительный опад в коренном ельнике и лиственно-хвойных насаждениях // Лесной журнал. 2012. № 3. С. 7–18.

8. Осипов А.Ф., Бобкова К.С., Тужилкина В.В., Дымов А.А. Продуктивность спелого ельника и производных лиственно-хвойных насаждений на типичных подзолистых почвах // Освоение Севера и проблемы природовосстановления: Доклады IX Всероссийской научной конференции. Сыктывкар. 2014. С. 58–62.

9. Воробьева Л.А. Теория и практика химического анализа почв. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.

10. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения). М.: Наука, 1980. 222 с.

11. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И. Органическое вещество почв Российской Федерации. М.: Наука, 1966. 256 с.

12. Гришина Л.А., Орлов Д.С. Система показателей гумусного состояния почв // Проблемы почвоведения. М., 1978. С. 42-47.

13. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Розанова М.С. Дополнительные показатели гумусного состояния почв и их генетических горизонтов // Почвоведение. 2004. № 8. С. 918–926.

14. Мартынов Н.А. Химия почв: органическое вещество почв. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2011. 255 с.

15. Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А., Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры гумусовых веществ подзолистых и болотно-подзолистых почв. СПб.: Наука, 2007. 145 с.

16. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1981. 272 с.
17. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М. 2000. 50 с.
18. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 326 с.
19. Prescott C.E., Maynard D.G., Laigo R. Humus in northern forests: Friend or foe? // *Forest Ecol. and Manag.* 2000. V. 133. № 1-2. С. 23–36.
20. Чуков С.Н. Изучение гумусовых кислот антропогенно нарушенных почв методом ^{13}C -ЯМР // *Почвоведение*. 1998. № 9. С. 1085–1093.
21. Атлас почв Республики Коми / Под ред. Г.В. Добровольского, А.И. Таскаева, И.В. Забоевой. Сыктывкар, 2010. 356 с.
22. Дымов А.А. Изменение почв в процессе естественного лесовосстановления (на примере подзолов средней тайги, сформированных на двучленных отложениях): Автореф. дис...канд. биол. наук. Сыктывкар, 2007. 24 с.
23. Лаптева Е.М., Бондаренко Н.Н., Дымов А.А. Влияние сплошнолесосечных рубок на изменение органического вещества подзолистых почв // *Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: Матер. X Всерос. науч.-практ. конф. с международным участием. В 2-х кн. Киров: ООО «Лобань», 2012. Кн. 2. С. 117–121.*
24. Бирюкова О.Н., Орлов Д.С. Содержание и состав гумуса в основных типах почв России // *Почвоведение*, 2004. № 2. С. 171–188.
25. Шамрикова Е.В. Кислотность почв таежной и тундровой зон Европейского Северо-Востока России. СПб.: Наука, 2013. 160 с.
26. Зайдельман Ф.Р. Процесс глееобразования и его роль в формировании почв. М.: Изд-во МГУ, 1998. 316 с.

Гуминовые вещества и полициклические ароматические углеводороды в тундровых почвах

© 2015. В. А. Безносиков, д.с.-х.н., зав. лабораторией, Е. Д. Лодыгин, к.б.н., с.н.с., Д. Н. Габов, к.б.н., с.н.с., Р. С. Василевич, к.б.н., н.с.,
Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук,
e-mail: lodigin@ib.komisc.ru, gabov@ib.komisc.ru

Методом ^{13}C -ЯМР-спектроскопии идентифицированы функциональные группы и молекулярные фрагменты гумусовых веществ (ГВ) криогидроморфных и криоповерхностно-глеевых тундровых почв. Анализ препаратов ГВ показал, что молекулы гуминовых кислот (ГК) обогащены ароматическими фрагментами относительно фульвокислот (ФК). В углеродном скелете ФК преобладают алифатические цепочки и структуры типа углеводов, аминокислот. Предложен интегральный показатель гидрофобности ГВ, который позволяет косвенно оценить амфифильные свойства ГВ. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии проведено изучение состава полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в тундровых почвах. Дифференциация профиля по содержанию ПАУ для почв имеет отчетливо выраженный аккумулятивный характер. Пул полиаренов в почвах определяется процессами криогенеза и представлен, главным образом, низкомолекулярными 2–4-ядерными ПАУ; высокомолекулярные ПАУ в органогенных горизонтах составляют не более 20% от общего содержания полиаренов в почве, в минеральной толще 5,6-ядерные структуры практически отсутствуют.

Using the method of NMR-spectroscopy, we have identified functional groups and molecular fragments of humic substances (HSs) from cryo-hydromorphic and cryo-surface-gley tundra soils. By the analysis of HS preparations, molecules of humic acids (HAs) are better enriched with aromatic fragments than those of fulvic acids (FAs). Carbon skeleton of FAs is mostly composed of aliphatic chains and structures like carbohydrates and amino acids. We have proposed an integral index of HS hydrophobicity that allows for indirect assessment of HS amphiphilic properties. Composition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tundra soils has been surveyed by the method of highly-efficient liquid chromatography. Soil profile differentiation by PAH content is of a prominent accumulative character. Accumulation of polyarenes in soils depends on cryogenesis processes. The pool of polyarenes in soils normally includes low-molecular-weight 2-4-nuclear PAHs; high-molecular-weight PAHs in soil organic horizons take less than 20% of total content of polyarenes in soils; mineral soil layer has practically no 5,6-nuclear structures.

Ключевые слова: тундра, гумусовые вещества, структурно-функциональный состав, ЯМР-спектроскопия, полициклические ароматические углеводороды.

Keywords: tundra, humic substances, structural and functional composition, NMR-spectroscopy, polycyclic aromatic hydrocarbons.

Введение

Территория европейского северо-востока России – типичный мерзлотный регион циркулярного пояса Земли. Суровые климатические условия тундры способствуют глубокому промерзанию почвогрунтов, накоплению в них больших запасов холода, образованию многолетней мерзлоты. Влияние мерзлоты на почвообразование отмечалось многими исследователями [1, 2]. Над мерзлым слоем, который является водоупором, вследствие коагуляции органических веществ может происходить накопление гумуса, связанного с надмерзлотной ретинизацией, процессами криогенного массообмена, надмерзлотного оглеения, даже при небольшом годовом количестве осадков [3, 4]. Специальные исследования органического

вещества тундровых глеевых почв показали, что в его составе преобладают вещества неспецифической природы, в специфической части фульвокислоты резко преобладают над гуминовыми кислотами. Биоклиматические условия тундрового почвообразования определяют специфический спектр низкомолекулярных органических соединений. Однако гетерогенность этих классов соединений, а также широко используемые классические методы анализа органического вещества не позволяют с достаточной степенью уверенности судить о геохимической дифференциации низкомолекулярных органических соединений в почвах криолитозоны. К настоящему времени имеются работы с использованием современных физико-химических методов при исследовании структуры и трансформа-

ции гумусовых веществ в условиях таёжного почвообразования [5, 6], однако подобные исследования для почв тундровых ландшафтов единичны.

Полициклические ароматические углеводороды образуются в природных экосистемах, включая почвы, в результате биогеохимической трансформации органического вещества, а также имеют антропогенное происхождение: неполное сгорание органических материалов, что способствует постоянному присутствию данных соединений в объектах окружающей среды [7]. ПАУ обладают канцерогенными, мутагенными и токсическими свойствами и внесены в список приоритетных загрязнителей Агентством по охране окружающей среды США (US EPA). В почве полиарены вовлечены в процессы миграции и трансформации, поэтому в естественных условиях система накопления, биодegradации и миграции полиаренов находится в равновесном состоянии.

Вполне очевидно, что для дальнейшего познания фундаментальных процессов гумусообразования и накопления неспецифических органических соединений в тундровых почвах требуется переход на молекулярный уровень исследований с использованием современных физико-химических методов. Полученные результаты комплексного изучения геохимии специфических и неспецифических соединений тундровых почв, предлагаемая методология и использование передовых высокочувствительных хроматографических методов, будут способствовать пониманию фундаментальных процессов гумусообразования и созданию теоретических основ науки о сложных по составу, структуре природных низко- и высокомолекулярных соединениях в почвах в зоне криогенеза.

Цель работы – изучение молекулярного состава почвенного органического вещества: определение функциональных групп и молекулярных фрагментов препаратов ГК и ФК тундровых почв в целинных и освоенных экосистемах, изучение количественного и качественного состава полициклических ароматических углеводородов, выявление закономерностей накопления и миграции их в профилях криогенных почв.

Объекты и методы

Исследования проведены в Большеземельской тундре в Воркутинском р-не Республики Коми, с распространением массивно-островной многолетней мерзлоты. Объектами

исследований были почвы южной кустарниковой подзоны: тундровые поверхностно-глеевые целинные, тундровые поверхностно-глеевые освоенные (криополугидроморфные) и типичной мохово-лишайниковой подзоны: тундровые торфянисто-глеевые, тундровые торфяно-глеевые (криогидроморфные).

Морфологическое описание, физико-химическая характеристика почв и более подробное описание гумусного состояния опубликованы ранее [8–10].

Экстракцию препаратов ГК и ФК проводили по методике, рекомендованной международным обществом по изучению гумусовых веществ [11]. Обессоливание препаратов ГК проводили методом диализа, ФК очищали на активированном угле (марка АГ-3) по Форситу [12] и обессоливали пропусканием через катионит КУ-2 в Н⁺-форме. Спектры ¹³С-ЯМР воздушно-сухих препаратов ГК и ФК регистрировали на ЯМР спектрометре JNM-ECA 400 (JEOL, Япония) с рабочей частотой 100.53 МГц с использованием твёрдофазной методики CP-MAS (кросс-поляризация с вращением под «магическим» углом). Частота вращения образца 6 кГц, время контакта 5 мс, время релаксации 5 с, количество накоплений 3500–13000 сканов. Химические сдвиги представлены относительно тетраметилсилана со сдвигом 0 ppm, в качестве стандарта использовали пик адамантана (в слабом поле) при 38,48 ppm. Для количественной обработки применяли численное интегрирование по областям, соответствующим расположению функциональных групп и молекулярных фрагментов, с использованием программы Delta v. 4.3.6. (JEOL, Япония). Содержание углерода и азота в почвах и препаратах ГВ определяли газохроматографически на CHNS-O – анализаторе EA-1110 (Италия).

В основу определения ПАУ в почвах положены методика [13], а также работа [14]. Качественное и количественное определение содержания ПАУ осуществляли методом обращённо-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии в градиентном режиме и спектрофлуориметрическом детектировании на хроматографе «Люмахром» (ООО Люмакс, Россия).

Результаты и обсуждение

Для изучения особенностей структурно-функционального состава органического вещества тундровых почв нами были сняты ¹³С-ЯМР-спектры (техника CP-MAS) пре-

паратов ГК и ФК. Все полученные спектры гумусовых кислот характеризуются широкими полосами поглощения, обусловленными перекрыванием большого количества сигналов. Максимумы интенсивности наблюдаются в диапазоне незамещённых алифатических фрагментов, в «углеводной», карбоксильной и ароматической областях спектра. Особенно интенсивные и сильно перекрывающиеся линии приходится на «углеводную» область. Ввиду сильного перекрывания пиков, отнесение сигналов в твёрдофазных ¹³C-ЯМР-спектрах возможно только по диапазонам,

согласно положению резонансов атомов со сходным химическим окружением.

Анализ ¹³C-ЯМР-спектров препаратов гумусовых кислот исследованных почв позволил выделить диапазоны химических сдвигов, принадлежащих атомам углерода различных функциональных групп и молекулярных фрагментов ГК и ФК [6, 15] (табл. 1).

Для стандартизации количественных характеристик макромолекул ГВ использованы следующие параметры: отношение углерода ароматических структур к углероду алифатических цепей – Ar/AL [16], процентный

Таблица 1

Химические сдвиги атомов C¹³ молекулярных фрагментов гумусовых кислот

Химический сдвиг, ppm	Тип молекулярных фрагментов
0-47	C, N-замещённые алифатические фрагменты метоксильные и O-, N-замещённые алифатические фрагменты алифатические фрагменты, дважды замещённые гетероатомами (в т. ч. углеводные) и метиновый углерод простых и сложных эфиров
47-60	
60-105	
105-144	C, N-замещённые ароматические фрагменты
144-164	
164-183	O, N-замещённые ароматические фрагменты карбоксильные группы, сложные эфиры, амиды и их производные хинонные группы
183-190	
190-204	
	группы альдегидов и кетонов

Таблица 2

Интегральные показатели молекулярного состава гумусовых веществ тундровых почв

Горизонт	Глубина, см	Ar / AL*	Ароматичность, %	AL _{H,R} + Ar _{H,R} **, %	C,N-алкил / O,N-алкил***
Гуминовые кислоты					
тундровая поверхностно-глеевая освоенная					
Адер.	0-5	0,23	18,4	48,6	1,1
тундровая поверхностно-глеевая					
A0	0-5	0,27	21,5	44,7	0,8
торфянисто-тундровая глеевая					
O1	0-9	0,39	28,3	45,0	0,7
торфяно-тундровая глеевая					
O1	0-10	0,29	22,3	44,5	0,8
Фульвокислоты					
тундровая поверхностно-глеевая освоенная					
Адер.	0-5	0,04	4,1	12,9	0,1
тундровая поверхностно-глеевая					
A0	0-5	0,30	23,0	35,4	0,4
торфянисто-тундровая глеевая					
O1	0-9	0,21	17,4	26,7	0,2
торфяно-тундровая глеевая					
O1	0-10	0,16	13,9	29,3	0,4

Примечание:

*сигналы от ароматических структур (Ar) суммировали по областям 105–164, 183–190 ppm, алифатических (AL) – 0–105, 164–183 и 190–204 ppm;

** сигналы суммировали по областям 0–47 и 105–144 ppm;

*** сигналы от C,N-алкилов суммировали в диапазоне 0–47 ppm, O,N-алкилов по областям 47–60 и 60–105 ppm.

показатель ароматичности – $Ar/(Ar+AL)$ [17] и степень разложения органического вещества (С,Н-алкил / О,Н-алкил) [18]. Кроме того, нами предложен интегральный показатель гидрофобности ГВ ($AL_{H,R}+Ar_{H,R}$), представляющий собой суммарную долю неокисленных атомов углерода, т. е. замещённых атомами водорода или другими алифатическими фрагментами (табл. 2), который позволяет косвенно оценить амфифильные свойства ГВ.

Сравнительный анализ молекулярной структуры препаратов гуминовых и фульвокислот показал, что препараты ФК обогащены кислородсодержащими фрагментами, что обеспечивает их лучшую растворимость в

воде и миграционную способность по профилю почв по сравнению с ГК (рис. 1). Схожие результаты были получены при изучении тундровых почв Аляски [19]. Высокое относительное содержание карбоксильных групп в структуре ФК тундровых почв обуславливает их кислотную «агрессивность» по отношению к почвенным минералам и способность образовывать комплексные соединения с катионами железа, алюминия и других металлов, переводя их в растворимые формы. Низкая ароматичность ФК тундровых поверхностно-глеевых освоенных почв обусловлена повышенной минерализацией злаковой растительности по сравнению с мохово-лишайниковым опадом в

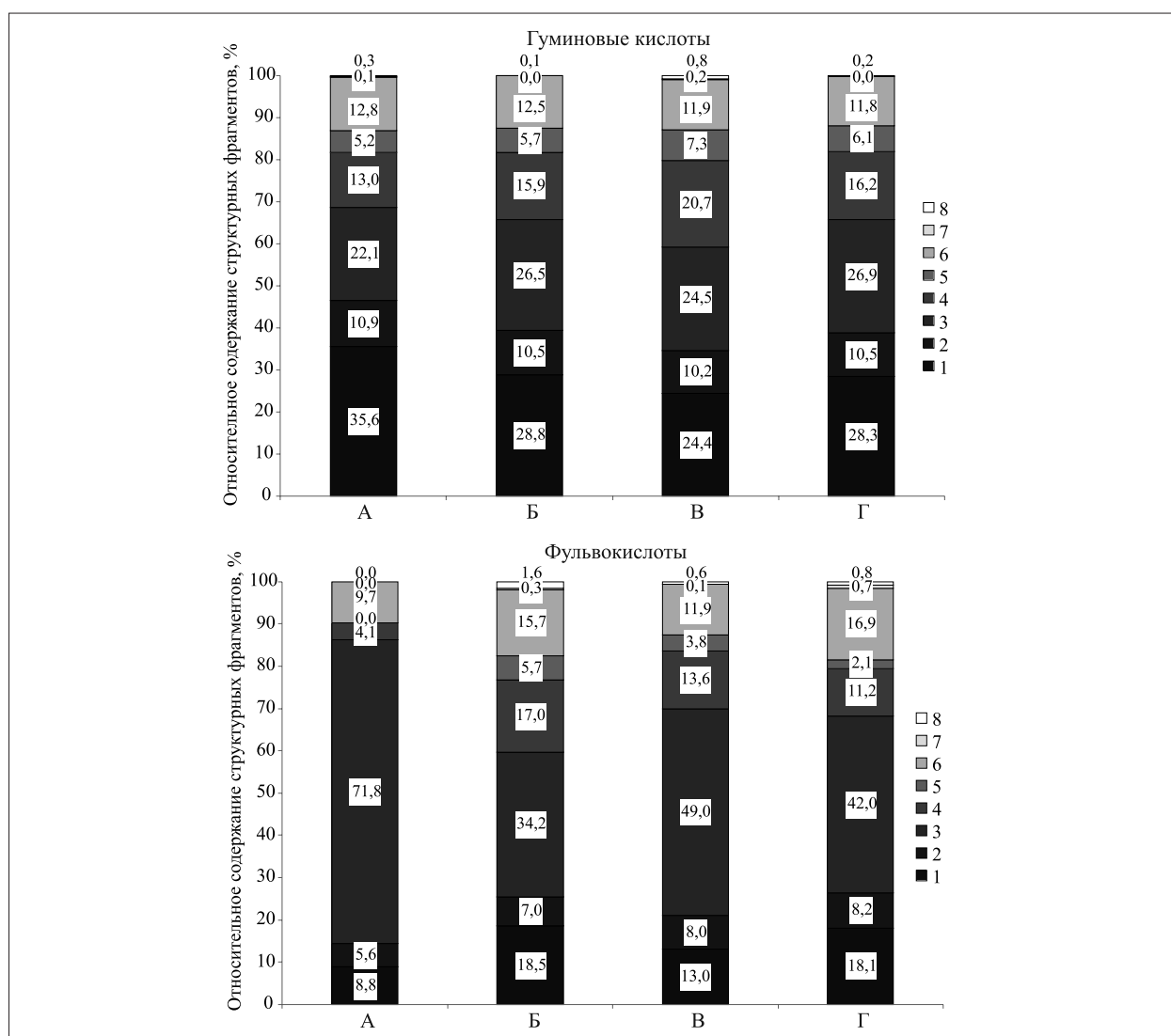


Рис. 1. Относительное содержание углерода (%) структурных фрагментов гуминовых и фульвокислот тундровых почв: А – тундровая поверхностно-глеевая освоенная, Б – тундровая поверхностно-глеевая, В – торфянисто-тундровая глеевая, Г – торфяно-тундровая глеевая. 1 – С,Н-замещённые алифатические фрагменты; 2 – метоксильные и О,Н-замещённые алифатические фрагменты; 3 – алифатические фрагменты, дважды замещённые гетероатомами (в т. ч. углеводные) и метиновый С простых и сложных эфиров; 4 – С,Н-замещённые ароматические фрагменты; 5 – О,Н-замещённые ароматические фрагменты; 6 – карбоксильные группы, сложные эфиры, амиды и их производные; 7 – хинонные группы; 8 – группы альдегидов и кетонов.

целинных поверхностно-глеевых почвах, что способствует быстрому «омолаживанию» ФК в освоенных почвах, которые наиболее интенсивно перерабатываются микроорганизмами, при этом уменьшая массовую долю ФК.

Анализ интегральных показателей молекулярного состава гумусовых веществ показал, что ГК, в целом, более зрелые и устойчивы к окислению (в т. ч. микробному) по сравнению с ФК (табл. 2). Суммарная доля неокисленных атомов углерода ГК лежит в диапазоне 44,5–57,6%, в то время как для ФК этот показатель заметно ниже – 12,9–44,2%. Оценка содержания функциональных групп и молекулярных фрагментов гуминовых кислот целинных тундровых почв свидетельствует об их схожем молекулярном составе. Некоторые отличия отмечены для тундровой поверхностно-глеевой освоенной почвы, ГК которой имеют относительно высокие значения соотношения С,Н-алкил / О,Н-алкил (1,1–1,9), что свидетельствует об их более значительной степени гумификации по сравнению с целинными аналогами.

Для численного описания строения гумусовых кислот нами был использован способ графического представления данных в координатах С,Н-алкил / О,Н-алкил – $AL_{H,R} + Ar_{H,R}$ (рис. 2), который служит удобным приемом для демонстрации вклада процессов окисления (гумификации) и конденсации (устойчивости). Обособленное положение

ФК на диаграмме позволяет нам предположить, что механизм их образования из растительных остатков несколько иной, чем для ГК. Графико-статистический анализ демонстрирует более высокую окисленность ФК по сравнению с ГК, что указывает на развитие О,Н-замещённых алифатических фрагментов. ГК тундровых почв представлены менее окисленными соединениями и являются более устойчивыми к факторам окружающей среды.

Полученные аналитические материалы для исследуемых почв выявили влияние гидроморфизма на структурно-функциональный состав гумусовых соединений. Избыточное увлажнение приводит не только к аккумуляции ГВ, но и обуславливает накопление в криогидроморфных почвах ГВ, обогащённых алифатическими структурами.

Сравнительный анализ молекулярного состава гуминовых кислот тундровых почв показал, что исследованные препараты ГК почв Большеземельской тундры менее обогащены ароматическими структурами и содержат высокую долю алифатических фрагментов, по сравнению с ГК таёжных почв, которые содержат в своём составе значительное количество ароматических фрагментов (до 44,6%) [20, 21].

Общее содержание суммы (Σ ПАУ) в горизонтах исследуемых почв варьирует в пределах от $2,3 \pm 0,7$ до 380 ± 90 нг/г. В составе органо-генных горизонтов тундровой поверхностно-глеевой, тундровой поверхностно-глеевой

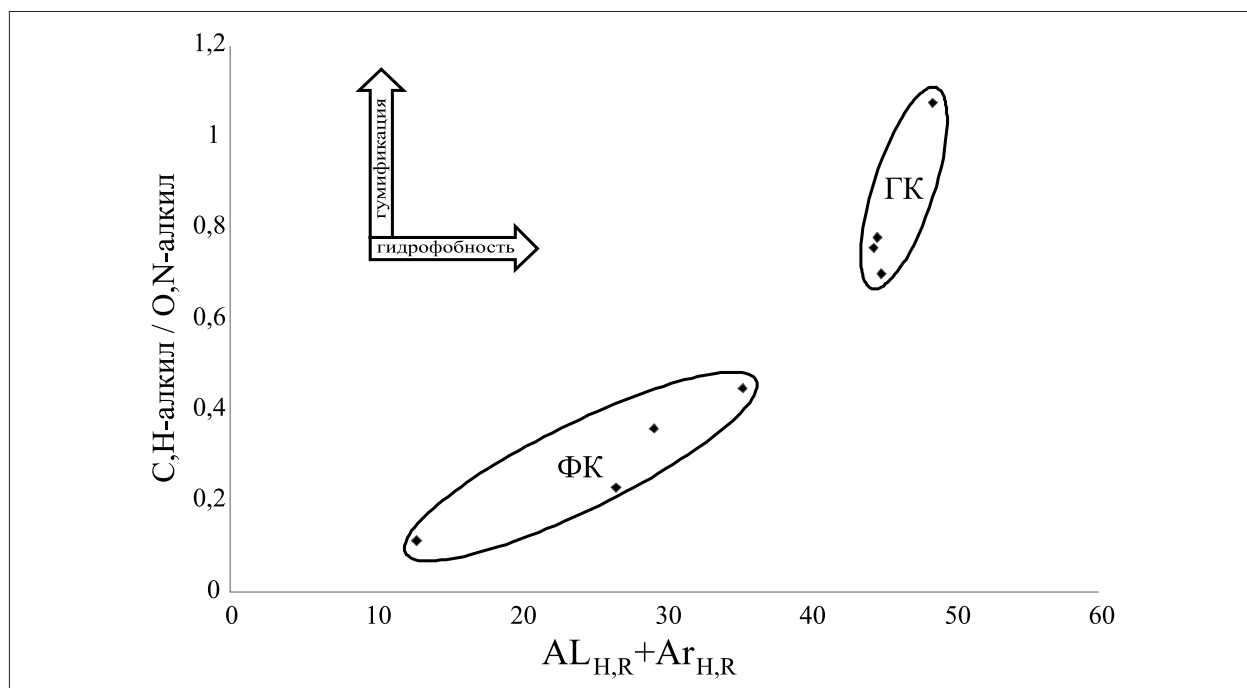


Рис. 2. Диаграмма интегральных показателей молекулярной структуры гуминовых и фульвокислот тундровых почв в координатах С,Н-алкил / О,Н-алкил – $AL_{H,R} + Ar_{H,R}$.

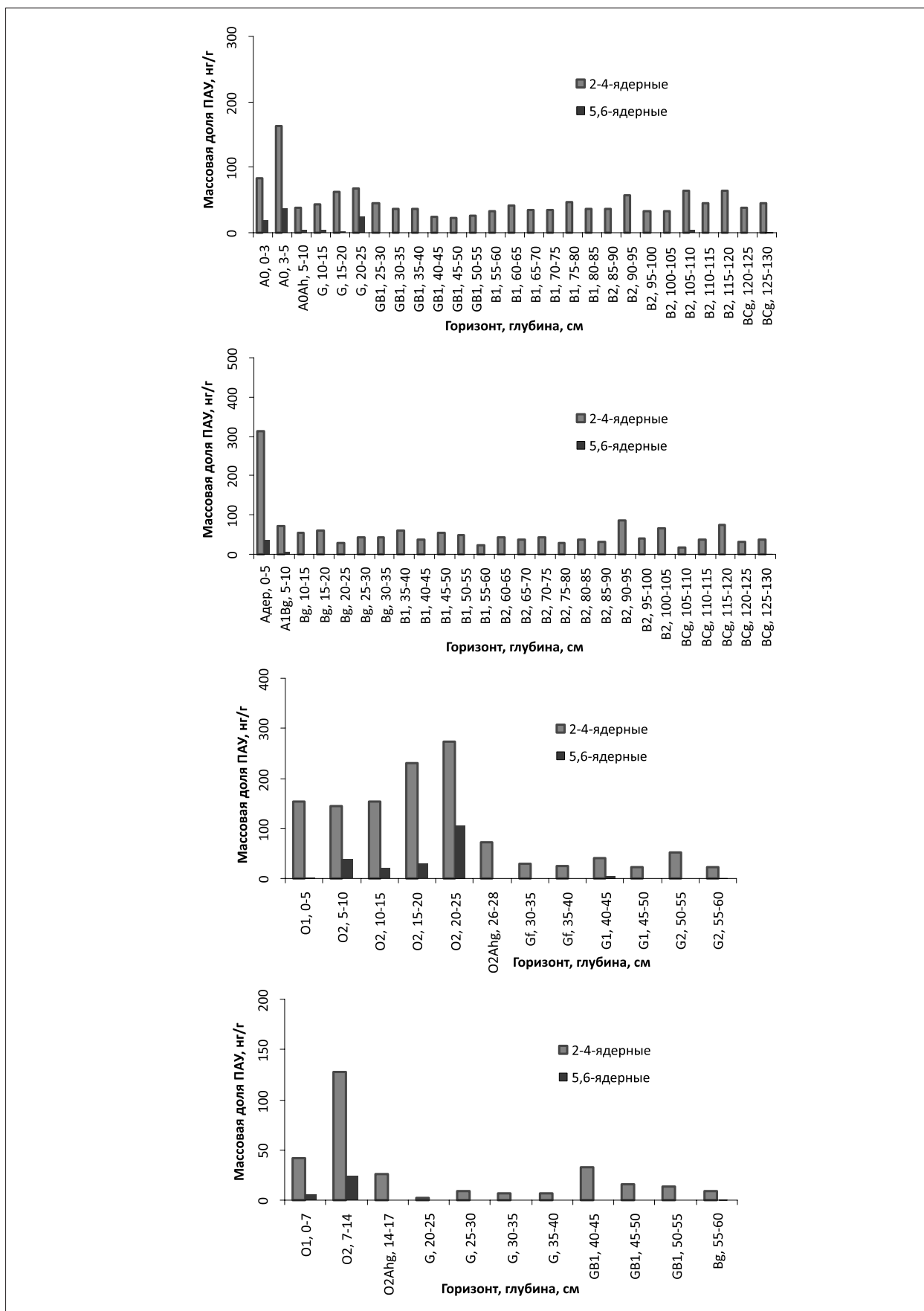


Рис. 3. Распределение низкомолекулярных и высокомолекулярных ПАУ по профилю тундровых почв: А – тундровой поверхностно-глеевой, Б – тундровой поверхностно-глеевой освоенной, В – торфянисто-тундровая глеевой, Г – торфяно-тундровая глеевой.

освоенной, тундровой торфянисто-глеевой, тундровой торфяно-глеевой почв наибольшим количеством представлены нафталин (43 ± 10 , 65 ± 16 , 27 ± 9 и 52 ± 12 нг/г соответственно), фенантрен (24 ± 8 , 50 ± 12 , 18 ± 6 и 45 ± 11), пирен (12 ± 4 , 30 ± 10 , $8,9 \pm 2,8$ и 20 ± 7), флуорантен (14 ± 4 , 25 ± 8 , 10 ± 3 и 17 ± 5), хризен ($6,7 \pm 2,1$, 17 ± 5 , $5,8 \pm 1,8$ и 15 ± 5), бенз[b]флуорантен ($4,6 \pm 1,5$, 13 ± 4 , $5,2 \pm 1,7$ и $6,7 \pm 2,1$), бенз[ghi]перилен ($4,5 \pm 1,4$, 16 ± 5 , $3,6 \pm 1,1$ и $8,0 \pm 2,6$).

Специфичность вертикального распределения ПАУ в суглинистых поверхностно-глеевых почвах обуславливается криогенными процессами – режимом промерзания-оттаивания. Сезонно-мёрзлый слой в весенне-летний период является временным водоупорным горизонтом, который перемещается вниз по профилю по мере протаивания толщи почвы. Это способствует длительному застою влаги в верхней части минерального слоя профиля, переувлажнению, вследствие наличия в нём тиксотропных свойств и низкой фильтрующей способности. С наступлением морозного периода нисходящий ток почвенных растворов прерывается криогенной (морозной) миграцией влаги, и происходит направленное движение почвенных растворов к фронту промораживания.

Анализируя полученные материалы, можно отметить, что профили, как поверхностно-глеевой освоенной, так и целинных почв имеют одинаковый характер вертикального распределения полиаренов (рис. 3). Данные показывают, что вертикальная дифференциация ПАУ криоповерхностно-глеевых почв имеет аккумулятивный характер – наибольшие содержания ПАУ зафиксированы в верхних органогенных горизонтах, в которых выражена резкая локализация полиаренов в небольших по мощности слоях (0–5 см). Содержание суммы ПАУ в этих горизонтах довольно высокое – 200 ± 50 нг/г в тундровой целинной поверхностно-глеевой почве и 350 ± 80 нг/г – в освоенном аналоге. Заметное увеличение массовой доли полиаренов в органогенном горизонте поверхностно-глеевой освоенной почвы связано с освоением целинных тундровых поверхностно-глеевых почв и трансформации их под мятликово-лисохвостный луг. В освоенных почвах А дер. 0–5 см морфологически представляет собой в верхней части слаборазложившийся растительный материал (мятликово-лисохвостный опад и их корни), ниже бурый подгоризонт (3–5 см), который густо переплетён корнями трав, что является источником органического

вещества, и, как следствие, здесь увеличивается содержание ПАУ.

Профиль ПАУ криогидроморфных почв, сформированных на суглинистых породах, создаётся комплексом процессов: криогенного массообмена, мерзлотной ретинизации, гумусонакопления за счёт разложения главным образом корневого опада *in situ*. Для этих почв, формирующихся под растениями, характерна органофильность – приуроченность подземных побегов и корней к органогенному горизонту. Распределение ПАУ по профилю криогидроморфных почв имеет аккумулятивно-потечно-иллювиальный характер с максимумом содержания полиаренов в гумусово-аккумулятивном горизонте (гор. О) и резким его уменьшением в глеевом тиксотропном горизонте. Содержание ПАУ в слое 0–10 см тундровых торфянисто- и торфяно-глеевых почв составляет 150 ± 40 и 180 ± 40 нг/г соответственно. В нижней части органогенного горизонта торфяно-глеевой почвы (15–20 см) отмечено максимальное накопление полиаренов (380 ± 90 нг/г). Гор. O2Ahg является для криогидроморфных почвах субгоризонтом, образующимся в результате внутрпочвенного гумусонакопления. Он формируется на мерзлотной подошве верхней части гор. G. Внутрпочвенное накопление ПАУ в гор. O2Ahg происходит как за счёт миграции полиаренов из верхней части подстилки (мерзлотная ретинизация), с последующей деградацией (криогенная денатурация), так и за счёт термокапиллярного перемещения ПАУ к фронту промораживания. Данный горизонт, с одной стороны, является водоупором, а с другой – «насосом», обуславливающим возвратное перемещение (подтягивание) и внутрпочвенное закрепление части растворенных низкомолекулярных ПАУ в верхней части профиля в осенне-зимний период и накопление ПАУ.

В криогидроморфных почвах в гор. G увеличивается подвижность органических веществ, мощность пропитанного гумусом минерального тиксотропного слоя. В весенне-летний период высокая переувлажнённость, особенно верхней части тиксотропного горизонта, обуславливает увеличение потёчности гумуса, что приводит к растянутости гумусового профиля почв. В морозные периоды года почвенные растворы концентрируются в нижней части тиксотропного горизонта благодаря вымораживанию влаги и дальнейшей коагуляции и перевода их в труднорастворимое состояние. С этими процессами, по-

видимому, связано увеличение содержания ПАУ в гор. GB1.

Сопоставляя данные по содержанию ПАУ в профилях тундровых почв, следует отметить преобладание низкомолекулярных 2–4-ядерных ПАУ. Они мигрируют вниз по профилю в значительных количествах и в минеральных горизонтах являются преобладающими полиаренами. Высокомолекулярные 5,6-ядерные ПАУ вследствие своей низкой миграционной способности аккумулируются в органогенных горизонтах и в нижележащих горизонтах практически не обнаруживаются. Таким образом, характерной особенностью изучаемых почв с сезонно-талым слоем более 1 м является высокое содержание ПАУ в грубогумусовых органо-аккумулятивных горизонтах и резкое его уменьшение с глубиной, что характерно для условий несплошного залегания многолетнемерзлых пород.

Заключение

Проведены исследования структурных характеристик гумусовых кислот почв, сформированных на покровных суглинках Большеземельской тундры европейского северо-востока России. Анализ молекулярного состава препаратов ГВ показал, что молекулы гуминовых кислот обогащены ароматическими фрагментами, относительно фульвокислот, в углеродном скелете которых преобладают алифатические цепочки и структуры типа углеводов и аминокислот. Структурно-функциональный состав гуминовых кислот тундровых почв менее обогащён ароматическими структурами по сравнению с ГК таёжных почв. Избыточное увлажнение приводит не только к аккумуляции ГВ, но и оказывает воздействие на их молекулярный состав, а именно, обуславливает накопление в криогидроморфных почвах ГВ, обогащённых алифатическими структурами.

Предложен интегральный показатель гидрофобности ГВ ($AL_{H,R} + Ag_{H,R}$), представляющий собой суммарную долю неокисленных атомов углерода. Установлено, что ГК более зрелые и устойчивы к окислению по сравнению с ФК. Суммарная доля неокисленных атомов углерода ГК лежит в диапазоне 44,5–57,6%, в то время как для ФК этот показатель заметно ниже – 12,9–44,2%. ГК тундровых поверхностно-глеевых освоенных почв имеют более высокие значения соотношения C,H-алкил/O,N-алкил, что свидетельствует об их более высокой степени гумификации по

сравнению с целинными аналогами. Наличие карбоксильных, гидроксильных, карбонильных групп в сочетании с ароматическими структурами обеспечивает способность гумусовых кислот вступать в обменные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, активно участвовать в сорбционных процессах.

Специфичность вертикального распределения ПАУ в суглинистых поверхностно-глеевых и криогидроморфных почвах обуславливается комплексом криогенных процессов. Распределение ПАУ по профилям тундровых почв имеет аккумулятивный и аккумулятивно-потечно-иллювиальный характер с максимумом содержания полиаренов в органогенных горизонтах. Пул полиаренов в исследованных почвах представлен, главным образом, легкими ПАУ – фенантеном, флуорантеном и пиреном. Тяжёлые ПАУ в органогенных горизонтах составляют не более 20% от общего содержания полиаренов в почве, в минеральной толще 5,6-ядерные структуры практически отсутствуют.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №№ 13-04-00070, 14-04-31303 и УрО РАН № 15-2-4-5.

Литература

1. Гришина Л.А. Особенности формирования органического вещества почв в условиях криогенеза // Проблемы почвенного криогенеза. Сыктывкар. Коми филиал АН СССР, 1985. С. 49–50.
2. Иванова Е.Н., Полинцева О.А. Почвы Европейских тундр // Тр. Коми филиала АН СССР, 1952. Вып. 1. С. 72–122.
3. Игнатенко И.В. Почвы Восточноевропейской тундры и лесотундры. Л., Наука, 1979. 280 с.
4. Караваяева Н.А. Тундровые почвы Северной Якутии. М.: Наука, 1969. 208 с.
5. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
6. Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб: Изд-во СПбГУ, 2001. 216 с.
7. Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Флоровская В.Н., Алексеева Т.А., Козин И.С., Оглоблина А.И., Раменская М.Е., Теплицкая Т.А., Шурубур Е.И. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1996. 196 с.
8. Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д. Фракционно-групповой состав гумуса криогенных поверхностно-глеевых и гидроморфных почв Большеземельской

тундры // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 3. 2012. Вып. 4. С. 107–120.

9. Габов Д.Н., Безносиков В.А. Полициклические ароматические углеводороды в тундровых почвах Республики Коми // Почвоведение. 2014. № 1. С. 30–38.

10. Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А., Василевич Р.С. Молекулярный состав гумусовых веществ тундровых почв (¹³С-ЯМР-спектроскопия) // Почвоведение. 2014. № 5. С. 546–552.

11. Swift R.S. Methods of Soil Analysis // Madison (WI). Soil Sci. Soc. Amer. 1996. Pt. 3. P. 1018–1020.

12. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М., 1981. 272 с.

13. U.S. Environmental Protection Agency. Method 8310: Polynuclear aromatic hydrocarbons. 1986. Revision 0. 13 pp.

14. Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М. Полициклические ароматические углеводороды в подзолистых и торфянисто-подзолисто-глееватых почвах фоновых ландшафтов // Почвоведение. 2007. № 3. С. 282–291.

15. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. В 2-х томах. М.: Мир, 1968. (Т. 1. 630 с.; Т.2. 468 с.).

16. Lorenz K., Preston C.M., Kandeler E. Soil organic matter in urban soils: Estimation of elemental carbon by

thermal oxidation and characterization of organic matter by solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy // Geoderma. 2006. V. 130. P. 312–323.

17. Liang B.C., Gregorich E.G., Schnitzer M., Schulten H.R. Characterization of water extracts of two manures and their absorption on soils // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1996. V. 60. P. 1758–1763.

18. Baldock J.A., Preston C.M. Chemistry of carbon decomposition processes in forests as revealed by solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance // Carbon Forms and Functions in Forest Soils / Ed. by McFee W.W., Kelly J.M. Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin, 1995. P. 89–117.

19. Dai X.Y., Ping C.L., Candler R., Haumaier L., Zech W. Characterization of soil organic matter fractions of tundra soils in arctic Alaska by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy // Soil Sci. Soc. Am. J. 2001. V. 65. P. 87–93.

20. Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А. Изучение молекулярной структуры гумусовых кислот подзолистых и болотно-подзолистых почв методом ¹³С-ЯМР спектроскопии // Почвоведение. 2003. № 9. С. 1085–1094.

21. Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А., Ванчикова Е.В. Функциональные группы фульвокислот торфянисто-подзолисто-глеевой почвы // Почвоведение. 2001. № 4. С. 430–435.

Высоко- и низкомолекулярные органические соединения в тундровых торфяниках

© 2015. Р. С. Василевич, к.б.н., н.с., Д. Н. Габов, к.б.н., с.н.с.,
В. А. Безносиков, д.с.-х.н., зав. лабораторией,
И. В. Груздев, к.х.н., с.н.с., Е. Д. Лодыгин, к.б.н., с.н.с.,
Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения
Российской академии наук,
e-mail: vasilevich.r.s@ib.komisc.ru, gabov@ib.komisc.ru

Работа посвящена изучению особенностей состава гумусовых веществ и неспецифических органических соединений в тундровых бугристых торфяниках. Верхний слой торфа является биохимическим барьером, обладающим способностью сорбировать органические и органо-минеральные соединения. Проведено сопоставление экологических потенциалов гуминовых кислот почв тундровой и таёжной зон и тундровых бугристых торфяников. Гумусовые вещества бугристых торфяников обладают низким экологическим потенциалом, что свидетельствует о высокой восприимчивости органического вещества торфяных отложений к деградации и изменению экологических параметров окружающей среды. Специфические и неспецифические органические соединения бугристых торфяников в мерзлотных горизонтах находятся в законсервированном состоянии и не подвержены трансформации по сравнению с сезоннооттаивающим слоем. В случае изменения климата будет меняться верхняя граница многолетней мерзлоты, что приведёт к модификации количественных и качественных параметров органических соединений и включение новых слоев торфа в глобальный цикл углерода. Характерные спектры распределения карбоновых кислот, изучение различных их соотношений в сезоннооттаивающих слоях и многолетней мерзлоте торфяников возможно использовать в качестве маркеров (диагностических критериев) глобального изменения климата высоких широт.

The work examines the characteristics of humic substances and non-specific organic compounds in the tundra hummock peatlands. The upper peat layer serves a biochemical barrier and can sorb organic and organic-mineral compounds. The ecological potentials of soil humic substances from the tundra and taiga zones and tundra hummock peatlands were compared. Humic substances of hummock peatlands are of a low ecological potential and so evidence a high susceptibility of organic matter of peat deposits to degradation and change of environmental ecological parameters. Specific and unspecific organic compounds of hummock peatlands in permafrost soil horizons do not transform in contrast to active layer. In case of climate change, the upper permafrost border will also be changed and so modify qualitative and quantitative parameters of organic compounds and include new peaty layers into the global carbon cycle. Characteristic distribution spectra of carboxylic acids, their ratio in active and permafrost layers of peatlands can be markers (diagnostic criteria) of global climate change in high latitudes.

Ключевые слова: тундра, торфяник, гумусовые вещества, элементный состав, карбоновые кислоты, фенолы.

Keywords: tundra, peatland, humic substances, elemental composition, carboxylic acids, phenols.

Введение

В глубоких слоях многолетнемёрзлых пород, в которых хранится огромный объём многослойной информации о былых процессах, органическое вещество может сохраняться в реликтовой форме длительное время. В торфяных месторождениях северного полушария в районах многолетней мерзлоты законсервировано, по последним оценкам, 277 млрд т органического углерода [1]. Считается, что глобальные изменения климата, в первую очередь, коснутся высоких широт из-за по-

тенциального выброса большого количества парниковых газов от торфяных месторождений [2]. Становится всё более распространённым поиск маркеров глобального изменения климата. Причём некоторые авторы уже используют подход к реконструкции климата прошлого и условий окружающей среды в северных широтах с применением различных индикаторов химического и биологического происхождения [3–5]. Комплексная оценка трансформации специфических и неспецифических органических соединений позволит сделать значительный шаг к оценке устойчивости экологических

систем тундры, а по их изменению выявить влияние глобального потепления климата на их структурно-функциональные параметры.

Современные представления свидетельствуют о вариации состава и свойств гумусовых веществ (ГВ) с течением времени и под действием экологических факторов. Изменения условий окружающей среды, имеющие как сезонный характер, так и длительную временную динамику, связанную, например, с изменением климата, имеют последствия в изменении состава гумусовых веществ почв. Содержание функциональных групп и молекулярных ГВ торфа также зависит от его ботанического состава и от степени разложения исходных растительных остатков [6, 7].

Аккумуляция различных низкомолекулярных органических соединений в торфяниках, включающихся в общий круговорот углерода, может быть связана с почвообразовательными процессами (продукты деструкции гумусовых веществ могут являться природными источниками низкомолекулярных органических соединений), с антропогенными факторами вследствие того, что северные регионы индустриально развиты в плане добычи ископаемого топлива, а также возможно и с геохимическим фоном, в том числе – с утечкой и эрозией ископаемого углерода.

Фенолы – необходимые компоненты биологических и биокосных систем [8], принимают участие в гумусообразовании и в почвообразовательном процессе в целом, являясь одновременно и продуктом деструкции гумусовых веществ почвы, и исходным веществом в процессах гумификации [9]. В этом смысле фенол можно отнести к лабильным компонентам почвы, которые не накапливаются в ней в значительном количестве в ходе естественных процессов почвообразования, а значительные превышения фонового содержания фенола могут носить техногенный характер [10]. С другой стороны, он является высокотоксичным компонентом, способным оказывать ингибирующее действие на микрофлору и растительность, подобное накопление может приводить к деформации процесса почвообразования. Различные экологические, а также биологические проблемы, связанные с распадом растительных материалов, могут быть решены только при наличии информации о количестве содержащихся в почве фенолов, а также о характере их распределения по различным почвенным горизонтам.

Карбоновые кислоты также широко распространены в природе и являются важными питательными веществами и метаболитами

в живых организмах [11, 12]. Они являются основными строительными блоками для многих классов липидов почв, образуются в результате разложения и преобразования в специфических условиях органических остатков под влиянием растений, животных и микроорганизмов. С наличием карбоновых кислот связывают направление ряда важнейших почвообразовательных процессов. Органические кислоты широко используются как информативные маркеры для обнаружения присутствия различных групп почвенных микроорганизмов и определения структуры их сообществ, а также выявления изменений, связанных с химическим загрязнением почв.

Цель работы – определение структурно-функциональных параметров ГВ, изучение количественного и качественного состава фенолов и карбоновых кислот в тундровых бугристых торфяниках, выявление особенностей их накопления и миграции в зоне криогенеза, поиск возможностей их использования как маркеров глобального изменения климата.

Объекты исследований

Район исследования расположен в северной лесотундре (бассейн р. Сейды), в Воркутинском районе Республики Коми, с распространением массивно-островной многолетней мерзлоты. Территория представляет собой полого-увалистую равнину, покрытую чехлом покровных пылеватых суглинков, мощностью менее 10 м [13]. Климат умеренно континентальный, среднегодовая температура воздуха по метеостанции г. Воркуты – минус 5,8°С, среднесуточная сумма положительных температур – около 1000°С, среднегодовое количество осадков – 550 мм [14].

Исследования проведены в пределах плоскобугристо-мочажинного комплекса на сухоторфяных мерзлотных почвах бугров (разрез 13-Ж) и почвах «оголённых» торфяных пятен (разрез 12-Ж). Послойный отбор проб проведён до глубины 1,5 м. Торф по всей толще тёмно-коричневый, хорошо разложившийся, перегнойного типа. Растительный покров плоскобугристого торфяника представлен багульниково-мохово-лишайниковыми сообществами, по склонам бугров – карликовая берёза. Растительность на вершинах бугров нарушена – обнажается тёмно-коричневый торф под влиянием ветровой и морозной корразии, образуются «оголённые» пятна [15]. Верхняя граница многолетней мерзлоты находится на глубине 50–60 см. По всему

профилю преобладают гипновые мхи, ниже 80 см наблюдается увеличение доли осок и древесных остатков.

Методы исследований

Препараты гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) выделены из образцов торфа по методике, рекомендованной Международным обществом по изучению гумусовых веществ IHSS [16]. Определение элементного состава гумусовых кислот выполнено на CNHS-анализаторе EA 1110 (Carlo-Erba, Италия) в соответствии с аттестованными методиками количественного химического анализа № 88-17641-94-2009, 88-17641-116-01.00076-2011. Значения массовой доли элементов в препаратах ГК и ФК пересчитаны с учётом массовой доли гигроскопической влаги и зольности. Аминокислотный состав 6 моль/дм³ HCl вытяжки установлен методом жидкостной хроматографии на ионообменных смолах (анализатор аминокислот ААА 339), согласно аттестованной методике КХА МВИ № 88-17641-97-2010.

Фенол из почвы извлекали дистиллированной водой, переводили в бромпроизводные и анализировали на газовом хроматографе «Хроматэк Кристалл 5000» с детектором электронного захвата, согласно аттестованной методике КХА МВИ № 88-17641-006-2013. Извлечение органических кислот из почвы проводили смесью органических растворителей при помощи ультразвуковой обработки. Затем получали силильные производные органических кислот, которые определяли на хромато-масс-спектрометре «Trace DSQ» (Thermo) в режиме полного ионного тока.

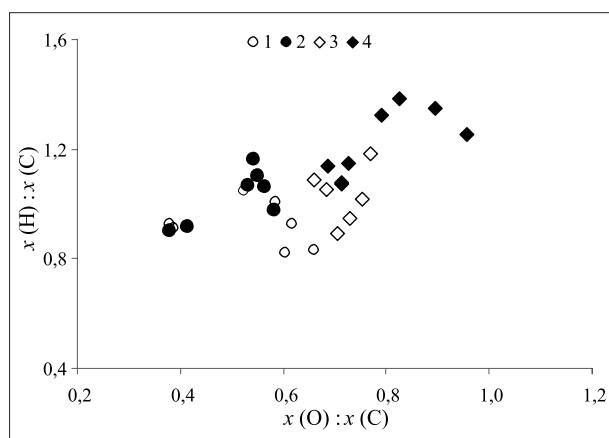


Рис. 1. Мольные отношения элементов $x(H) : x(C) - x(O) : x(C)$ в препаратах ГК разреза 12-Ж (1), ГК разреза 13-Ж (2), ФК разреза 12-Ж (3), ФК разреза 13-Ж (4).

Результаты и их обсуждение

Элементный состав гумусовых кислот – одна из важнейших характеристик, которая используется в качестве показателя уровня гумификации и степени окисленности гумусовых кислот, а также для оценки их конденсированности. Массовая доля углерода в ГК почв оголённых торфяных пятен составляет 50,1–60,8%, в ФК – 45,8–49,6% и сухоторфяных мерзлотных почв бугров 52,2–60,8%, в ФК – 41,1–48,8%. Более высокая обуглероженность гуминовых кислот по сравнению с фульвокислотами обусловлена отщеплением боковых цепей молекул с накоплением наиболее устойчивых конденсированных структур. На основании графико-статистического анализа элементного состава отмечаются близкие значения атомного соотношения $x(O) : x(C)$ для препаратов гуминовых кислот бугристых торфяников, приуроченных к верхним и центральным слоям торфяной толщи (рис. 1). Расположение ГВ на диаграмме позволяет отнести различия между препаратами за счёт неодинакового развития алифатических цепей и степени конденсированности ГК и ФК. Диагностируются значительные отличия $x(H) : x(C)$ препаратов ГК и ФК, относящихся к различным слоям торфа. Особую область на диаграмме занимают препараты ГВ, относящиеся к горизонтам на границе многолетней мерзлоты и нижним горизонтам. По данным степени окисленности и атомного соотношения $x(O) : x(C)$ ГК и ФК нижних слоёв представлены восстановленными молекулами, что обусловлено более низким содержанием кислородсодержащих функциональных групп. Накопление биотермодинамически устойчивых фрагментов ГК на глубине 20–60 см и ФК на глубине 20–40 см почв оголённых торфяных пятен предположительно обусловлено динамическими процессами оттаивания и замерзания на границе многолетней мерзлоты (рис. 2). Отсутствие мохового термоизолирующего покрова почв оголённых мерзлотных пятен способствует более резкому градиенту температур в периоды наступления метеорологической зимы и лета. По мнению ряда исследователей, динамические процессы приводят к отщеплению от молекул ГК и ФК наименее конденсированных молекулярных фрагментов, вследствие чего растёт доля ФК.

Отношение $x(H) : x(C)$ указывает на конденсированность и зрелость молекул ГВ. Установлено уменьшение мольного соотношения $x(H) : x(C)$ для ГК по профилю почв

оголённых торфяных пятен с 1,05 до 0,83 и сухоторфяных мерзлотных почв бугров с 1.16 до 0.90, что обусловлено естественным отбором биотермодинамически устойчивых молекулярных структур и определяет большую степень гумификации органического вещества нижних слоёв торфа (рис. 2).

Уменьшение атомного отношения $x(H) : x(C)$ по профилю связано с изменением ботанического состава торфа и увеличением доли травянистой растительности на глубине от 60 см и остатков древесной растительности в нижних торфяных горизонтах. Степень гумификации органического вещества в большей степени связана с температурными режимами почв в тёплый период года. Сухоторфяные почвы бугров вследствие буферного действия моховой подстилки хуже прогреваются в летний период. Вероятно, именно этим обусловлена меньшая конденсированность молекул ГК и ФК торфяных горизонтов до верхней границы многолетней мерзлоты.

Сопоставление данных по содержанию кислорода и степени окисленности ГВ бугристых торфяников с данными для минеральных почв тундровой зоны [17] показало, что ГК и ФК торфяников представлены более восстановленными молекулами. Анаэробные условия почвообразования в бугристых торфяниках также определяют более низкое содержание кислорода и $x(O) : x(C)$ фульвокислот. Атомные отношения $x(O) : x(C)$ для фульвокислот бугристых торфяников значительно ниже, чем в минеральных почвах Большеземельской тундры (0.85–1.71). Это определяет более низкие растворимость и реакционную способность ФК по отношению к тяжёлым металлам.

Аминокислотные (АК) фрагменты являются важными структурными компонентами

гумусовых веществ. Одним из основных источников АК в почве и гумусовых веществ являются растительные остатки. Состав и количество аминокислотных фрагментов характеризуют степень полимеризации органического вещества, отражая различные уровни биологической активности почв [18]. Аминокислотный состав гумусовых кислот часто используется в виде маркеров, отражающих изменения параметров окружающей среды, обусловленных влиянием как природных, так и антропогенных факторов [19, 20].

В гидролизатах гуминовых и фульвокислот бугристых торфяников идентифицированы 15 аминокислот (рис. 3). Накопление аминокислотных фрагментов в составе гумусовых веществ по профилю торфяной залежи имеет бимодальный характер. Массовая доля АК фрагментов в сухом веществе ГВ уменьшается по профилю почв оголённых мерзлотных пятен: для ГК от 8,6 до 3,6%, для ФК от 4,7 до 1,4% и сухоторфяной мерзлотной почвы бугров: для ГК от 8,6 до 5,5%, для ФК от 4,9 до 3,4%. В нижних слоях торфа содержание аминокислотных фрагментов ГВ резко увеличивается.

Данные по изменению содержания аминокислотных фрагментов в составе гидролизной части молекул ГВ по профилю тундровых торфяников согласуются с результатами элементного состава ГВ и свидетельствуют об уменьшении содержания общего азота и азота в составе олиго- и полипептидных фрагментов молекул. Совокупность параллельно протекающих процессов: минерализация лабильных аминокислотных фрагментов молекул, активное участие в качестве доступного азота для питания микроорганизмов, а также взаимодействие данных фрагментов с фенольными группами ядерной части молекул приводит к

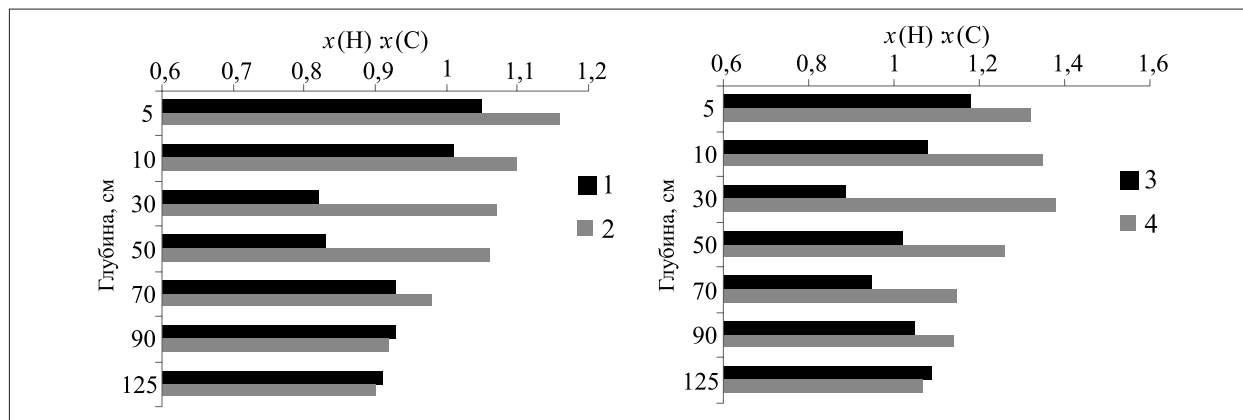


Рис. 2. Мольные отношения элементов $x(H) : x(C)$ в препаратах ГК разреза 12-Ж (1), ГК разреза 13-Ж (2), ФК разреза 12-Ж (3), ФК разреза 13-Ж (4).

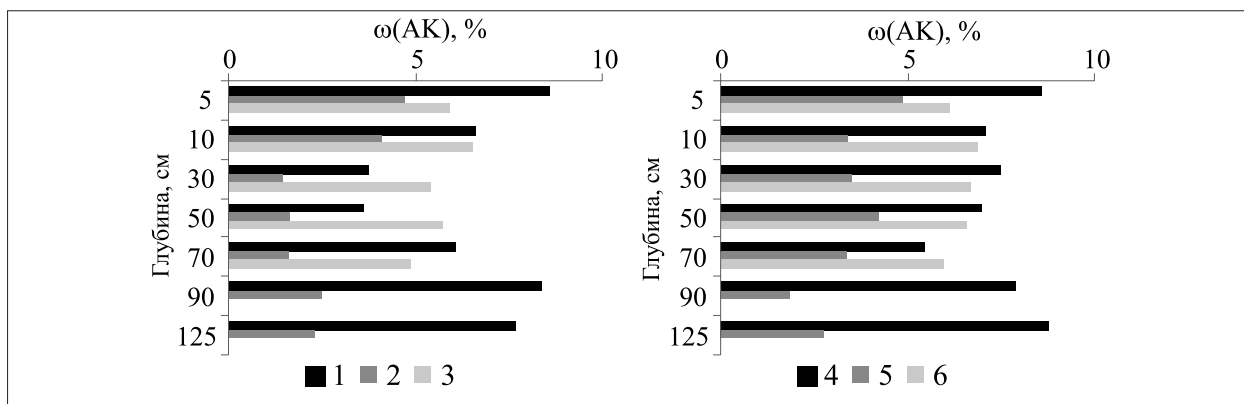


Рис. 3. Массовая доля аминокислотных фрагментов в препаратах ГК разреза 12-Ж (1), ГК разреза 13-Ж (4), ФК разреза 12-Ж (2), ФК разреза 13-Ж (5), торфа разреза 12-Ж (3), торфа разреза 13-Ж (6).

перераспределению гидролизующего азота в составе ГВ и его перевода в гидрофобную составляющую молекул ГВ. Уменьшение массовой доли азота от общего для ГВ также связано с образованием гетероциклических азотистых оснований, недоступных для питания микроорганизмов и растений, образующих каркас молекул гуминовых и фульвокислот. Высокая доля аминокислотных фрагментов ГВ нижних слоёв торфа, по-видимому, вызвана совокупным действием двух основных факторов: особенностями торфонакопления и гумификации органического вещества в условиях многолетней мерзлоты. Нижние слои торфа по ботаническому составу представлены преимущественно травянистой и древесной

растительностью в процессе образования мерзлоты (порядка 2000 лет назад), были законсервированы слоем многолетней мерзлоты и изолированы от дальнейших процессов трансформации органического вещества.

Содержание отдельных аминокислотных фрагментов в составе ГК и ФК тундровых почв колеблется, но общие закономерности их накопления укладываются в единую картину аминокислотного спектра (рис. 4). Согласно работам ряда исследователей и собственным данным, такая однотипность аминокислотного состава характерна не только для гумусовых веществ, но и для почв, высших, низших растений и микроорганизмов [21, 22]. Аминокислотный состав доминирующей растительности

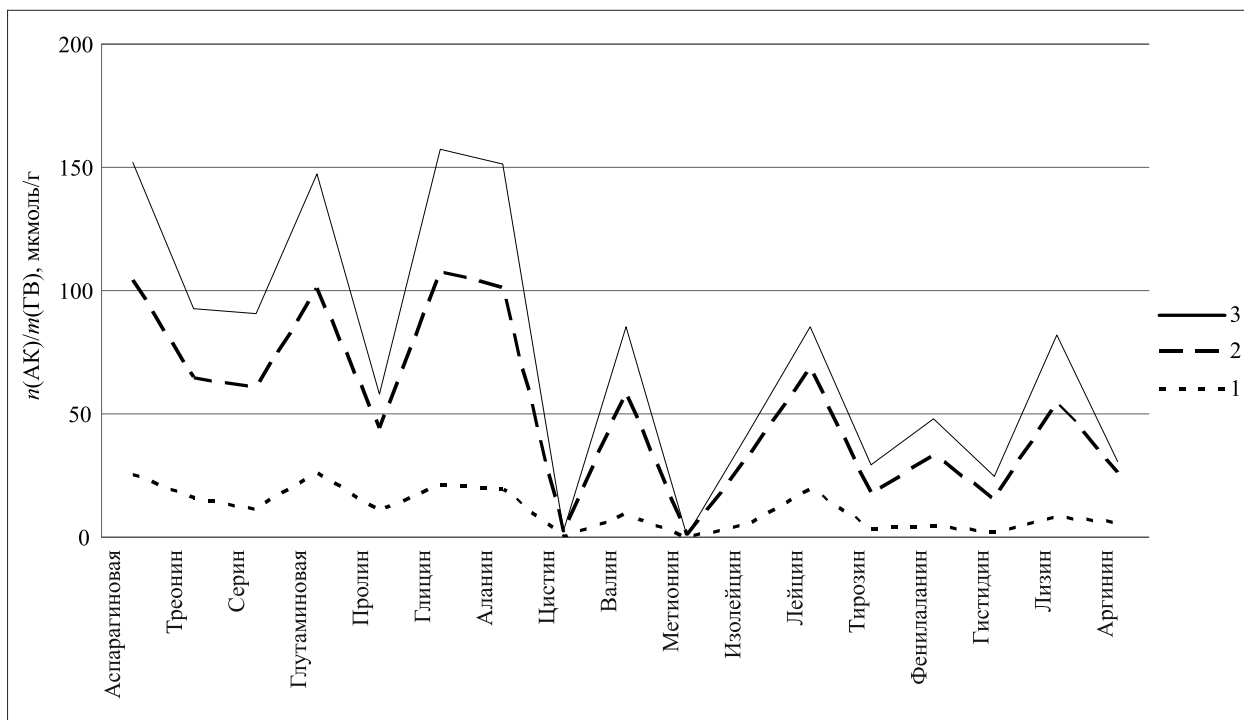


Рис. 4. Аминокислотный состав мха (*Polytrichum commune*) (1), ФК (2) и ГК (3) горизонта Т1 (0-10 см) сухоторфяной мерзлотной почвы бугров.

напочвенного покрова мха *Polytrichum commune* определяет качественный и количественный состав АК гумусовых веществ. Отмечается близкое соотношение аминокислот в составе моховой растительности и АК фрагментов в составе гуминовых и фульвокислот, что свидетельствует о доминирующем влиянии растительности на состав гумуса исследованных почв.

В составе гидролизуемой фракции гуминовых кислот преобладают нейтральные аминокислоты (глицин, аланин, треонин и др.), относительная мольная доля которых составляет 66,5–70,5% (рис. 5). Считается, что нейтральные аминокислоты являются наиболее устойчивыми. Доля кислых АК в ГК почв оголённых мерзлотных пятен составляет 19,3–25,6%, основных – 5,7–11,4%, ароматических – 4,2–7,0% и в ГК сухоторфяной мерзлотной почвы бугров доля кислых аминокислот составляет 22,1–22,4%, основных – 10,1–11,4%, ароматических – 5,7–6,4%. ФК характеризуются большим содержанием кислых (24,5–34,4%) и меньшим – основных АК (5,4–10,7%), что хорошо согласуется с их более кислой природой. Анализ полученных данных показывает близкий количественный состав нейтральных АК гуминовых и фульвокислот, что, возможно, связано с криогенной трансформацией ГК до структур ФК.

Экологический потенциал (ЭП) является количественным параметром экологических функций органического вещества. Степень ароматичности определяет биотермодинамическую устойчивость ГК, парамагнитная активность и количество ионогенных групп гуминовых кислот – общий уровень биохимической активности. Наличие ионогенных групп определяет экологические функции органического вещества почв путём иммобилизации и инактивации минеральных поллютантов. Экологический потенциал (ЭП) рассчитывается по следующей формуле:

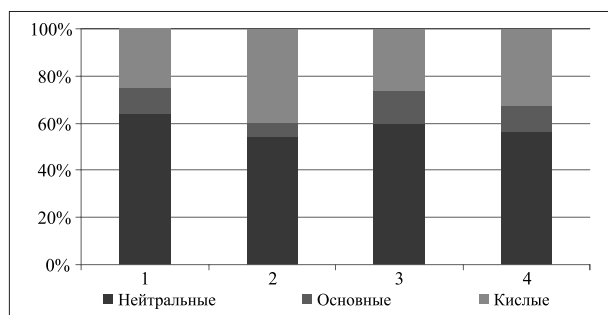


Рис. 5. Массовая доля групп АК в составе ГК (1) и ФК (2) почв оголённых мерзлотных пятен и ГК (3) и ФК (4) сухоторфяной мерзлотной почвы бугров.

$$\text{ЭПГВ} \approx fa \cdot K_{\text{КСР}} \cdot \Sigma IG \quad [23],$$

где fa – показатель ароматичности:

$$fa = AR / (AR + AL);$$

$K_{\text{КСР}}$ – коэффициент пропорциональности, обусловленный взаимодействием свободных радикалов с катионами металлов;

ΣIG – сумма ионогенных групп по данным ^{13}C -ЯМР.

Верхний слой торфа является биохимическим барьером, обладающим способностью сорбировать органические и органоминеральные соединения. На основании данных литературы [24] и собственных результатов, с применением однотипной методики расчёта, проведено сопоставление экологических потенциалов гуминовых кислот почв тундровой и таёжной зон с ЭП тундровых бугристых торфяников (табл.). Показано уменьшение экологического потенциала при переходе от почв таёжной к почвам тундровой зоны. Наименьшие значения ЭП соответствуют ГК сухоторфяной мерзлотной почвы бугров. Это свидетельствует о меньшей биотермодинамической устойчивости к деградации и минерализации под воздействием биологических и абиотических факторов гумусовых веществ криогенных торфяников. На основании этого очевиден вывод о высокой чувствительности органического вещества плоскобугристых торфяников тундровой зоны европейского северо-востока России к изменению климатических условий, усилению экологического пресса на природные экосистемы Арктики.

В тундровых плоскобугристых торфяниках идентифицирован гомологический ряд насыщенных органических кислот – С6 – С29, в составе органического вещества почв преобладают структуры с «чётным» числом атомов углерода С16, С18, С20, С22, С24, С26, С28

Таблица
Экологический потенциал гуминовых кислот для различных почв Республики Коми

Тип почвы	Горизонт	Экологический потенциал
Типичная подзолистая [24]	A0	16,1
Торфянисто-тундровая глеевая	O	11,4
Тундровая поверхностно-глеевая	A0	9,2
Торфяно-тундровая глеевая	O	6,9
Сухоторфяная мерзлотная почва бугров	T1	5,9

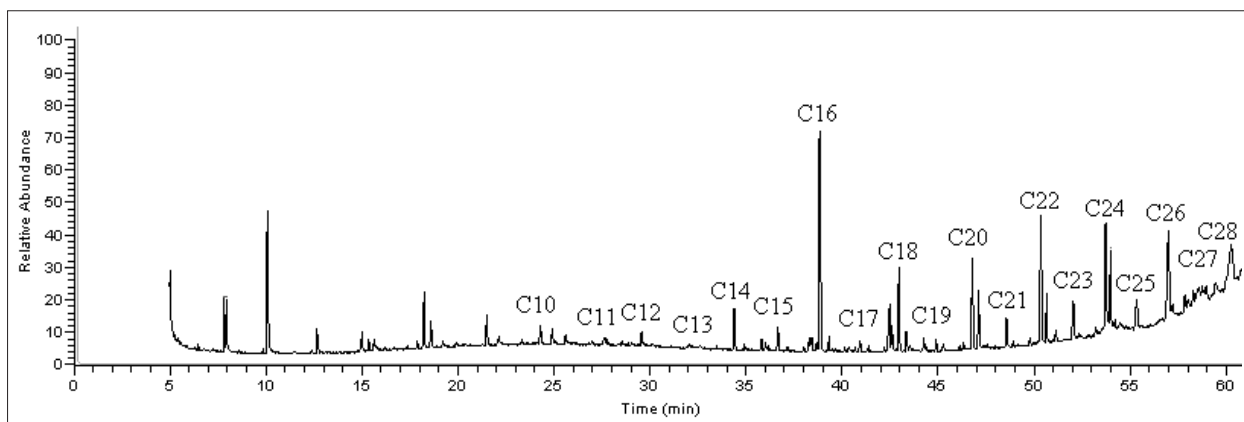


Рис. 6. Хроматограмма предельных органических кислот экстракта тундровой торфяной почвы.

(рис. 6). Суммарное содержание карбоновых кислот в горизонтах торфяников составляет 1,3–20,0 мг/г. Накопление «чётных» карбоновых кислот в органогенных горизонтах почв происходит в основном в результате трансформации органического вещества и их содержание значительно выше, чем в «нечётных».

Суммарное фоновое содержание органических кислот в бугристых торфяниках под растительными сообществами преобладает над торфяниками «оголённых» пятен. В мёрзлых слоях торфяников (80–150 см) массовая доля карбоновых кислот выше по сравнению с сезонно-оттаивающими горизонтами. Это связано с образованием их в периоды голоценового оптимума в торфяниках с последующей мерзлотной консервацией (рис. 7).

Проведён анализ накопления и детальное исследование профильного распределения водорастворимых фенолов в тундровых торфяниках (рис. 8).

Общее содержание водорастворимых фенолов в плоскобугристых торфяниках варьирует от 1,9 до 32 мкг/г, в «оголённых» мерзлотных пятнах – от 1,3 до 36 мкг/г.

В сезонно-оттаивающих горизонтах 0–60 см фенолы, как естественного, так и возможно техногенного происхождения, более подвержены химической и биохимической трансформации, что обуславливает их пониженные концентрации. В мерзлотных горизонтах 60–150 см, сформированных в период атлантического климатического оптимума в голоцене, содержание фенолов повышается

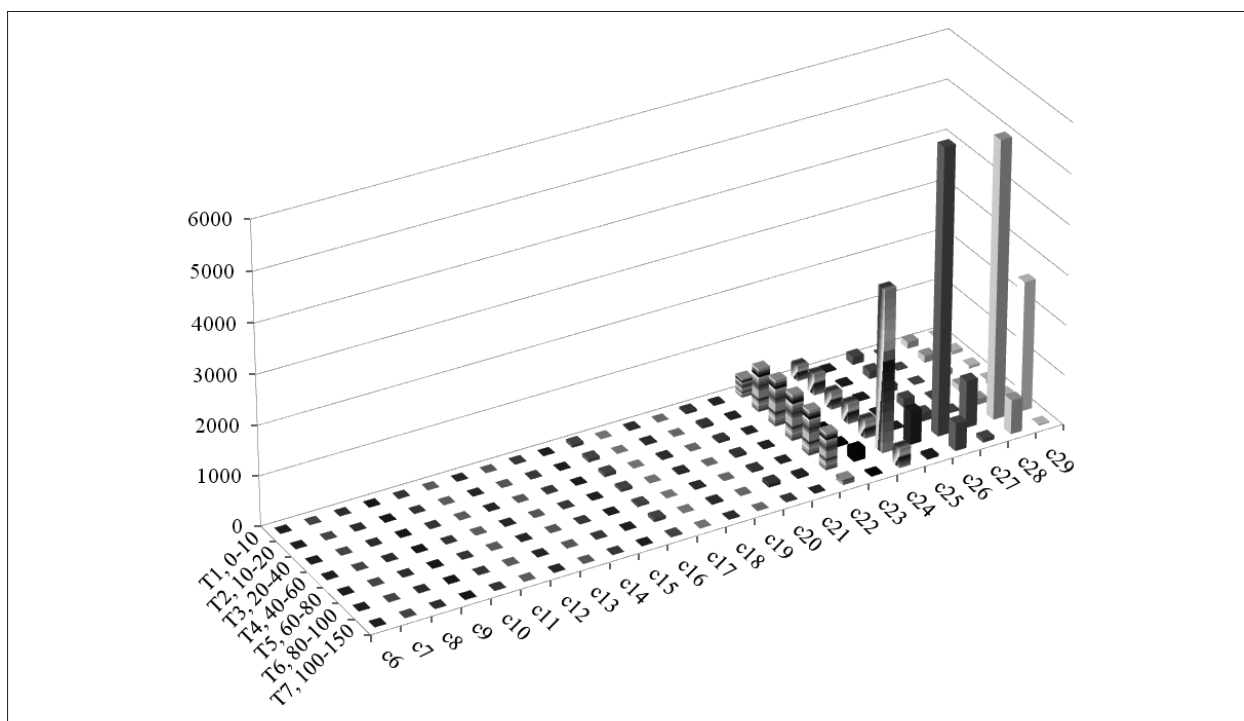


Рис. 7. Распределение карбоновых кислот в тундровых бугристых торфяниках, мкг/г.

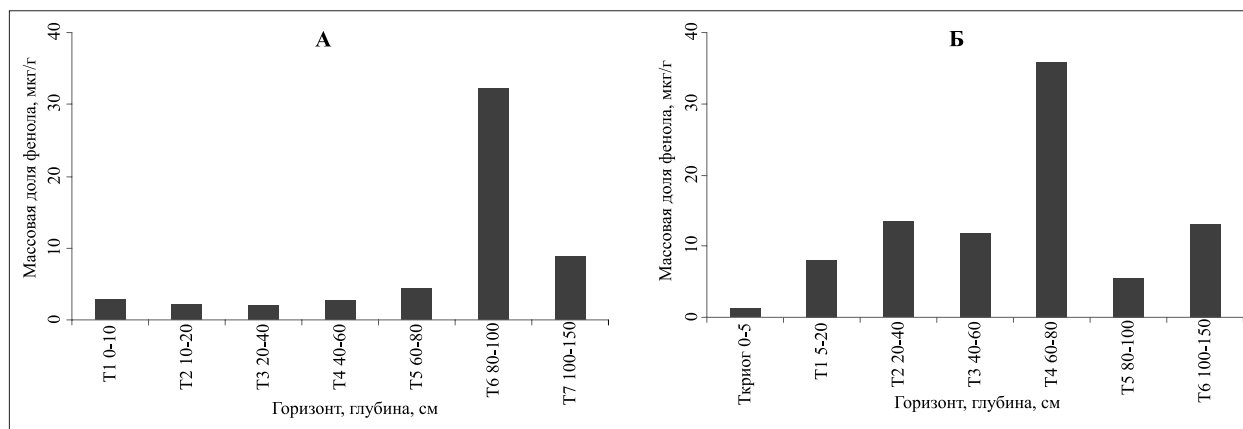


Рис. 8. Распределение фенола в тундровых бугристых торфяниках (сухоторфяная мерзлотная почва бугров – А, и почва оголённых мерзлотных пятен – Б).

в 2–8 раз. Следует отметить, что профильное распределение фенолов коррелирует с содержанием близких по структуре ароматических соединений – полициклических ароматических углеводородов, которые также являются продуктом деструкции и исходным веществом в процессах гумификации [25]. Это указывает на преимущественно природное происхождение фенола, образовавшегося в прошлых периодах при разложении остатков преобладающей в то время моховой и древесной растительности законсервированной в слое многолетней мерзлоты.

Таким образом, показано изменение элементного и аминокислотного состава по профилю торфяной толщи, что связано как с особенностями ботанического состава торфа, так и с криогенными процессами, протекающими на границе многолетней мерзлоты. Гумусовые вещества представлены слабоконденсированными структурами с низкими значениями экологического потенциала. Специфические и неспецифические органические соединения бугристых торфяников в мерзлотных горизонтах находятся в законсервированном состоянии и не подвержены трансформации по сравнению с сезоннооттаивающим слоем. В случае изменения климата будет меняться верхняя граница многолетней мерзлоты, что приведёт к модификации количественных и качественных параметров органических соединений и включению новых слоёв торфа в глобальный цикл углерода. Характерные спектры распределения карбоновых кислот, изучение различных их соотношений в сезоннооттаивающих слоях и многолетней мерзлоте торфяников возможно использовать в качестве маркеров (диагностических критериев) глобального изменения климата высоких широт.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-04-31303 и проекта молодых учёных и аспирантов УрО РАН № 14-4-НП-51.

Литература

1. Tarnocai C., Canadell J., Schuur E., Kuhry P., Mazhitova G., Zimov S., Soil organic carbon pools in the northern circumpolar permafrost region // *Global Biogeochemical Cycles*. 2009. V. 23. GB2023. P. 1–11.
2. Zimov S.A., Schuur E.A.G., Chapin F.S. Permafrost and the global carbon budget // *Science*. 2006. V. 312. P. 1612–1613.
3. Schouten S., Woltering M., Rijpstra W.I.C., Sluijs A., Brinkhuis H., Sinninghe Damst J.S. The Paleocene–Eocene carbon isotope excursion in higher plant organic matter: differential fractionation of angiosperms and conifers in the Arctic // *Earth and Planetary Science Letters*. 2007. V. 258. P. 581–592.
4. Zech M., Andreev A., Zech R., Mller S., Hambach U., Frechen M., Zech W. Quaternary vegetation changes derived from a loess-like permafrost palaeosol sequence in northeast Siberia using alkane biomarker and pollen analyses // *Boreas*. 2010. V. 39. P. 540–550.
5. Yunker M.B., Macdonald R.W., Snowdon L.R., Fowler B.R. Alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments // *Organic Geochemistry*. 2011. V. 42. P. 1109–1146.
6. Гостищева М.В., Инишева Л.И., Щеголихина А.И. Характеристика органического вещества торфяных почв эвтрофного болота Таган Томской области // *Вестник ТПУ*. 2010. № 3. С. 114–119.
7. Сартаков М.П., Тихова В.Д. Графостатистический анализ и спектроскопия ¹³C-ЯМР молекул гуминовых кислот торфов Среднего Приобья // *Вестник КрасГАУ*. 2009. № 6. С. 76–80.
8. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. М.: Мир, 1977. 239 с.
9. Елин Е. С. Фенольные соединения в биосфере. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 392 с.

10. Geisler C., Swanson A.R., Zieve L., Anders M.W. Phthalate Interference in Gas-Chromatographic Determination of Long-Chain Fatty Acids in Plasma // *Clin. Chem.* 1979. V. 25. P. 308–310.
11. Евграфова С. Ю., Шантручкова Х., Шибистова О. Б., Элхоттова Д., Черна Б., Зражевская Г. К., Ллойд Д. Композиция жирных кислот мембран клеточных стенок микроорганизмов в почвах сосновых лесов средней Сибири // *Известия Российской академии наук. Серия биологическая.* 2008. № 5. С. 528–534.
12. Спозито Г. Термодинамика почвенных растворов. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 240 с.
13. Карта четвертичных отложений. Серия Северо-Уральская. Q–41–V. Масштаб 1:200000 / В.С. Енокиян. М.: Мин-во геологии и охраны недр СССР, 1959.
14. Атлас Республики Коми по климату и гидрологии / Под ред. А.И. Таскаева. М.: ДиК, Дрофа, 1997. 116 с.
15. Атлас почв Республики Коми / Г.В. Добровольский, А.И. Таскаев, И.В. Забоева. Сыктывкар: ООО «Коми республиканская типография», 2010. 356 с.
16. Swift R.S. *Methods of Soil Analysis* // *Soil Sci. Soc. Amer.* 1996. V. 3. P. 1018–1020.
17. Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А., Василевич Р.С. Молекулярный состав гумусовых веществ тундровых почв (¹³C-ЯМР-спектроскопия) // *Почвоведение.* 2014. № 5. С. 546–552.
18. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Моск. гос. ун-т, 1990. 325 с.
19. Зырин Н.Г., Овчинникова М.Ф., Орлов Д.С. Аминокислотный состав гуминовых кислот и фульвокислот некоторых типов почв // *Агробиохимия.* 1964. № 4. С. 108–120.
20. Василевич Р.С. Аминокислотный состав гумусовых веществ почв Большеземельской тундры // *Молодежь и наука на севере: Матер. докл. II Всерос. молодеж. науч. конфер. Сыктывкар.* 2013. Т. 1. С. 17–19.
21. Дюнос А.И., Кордуняну П.Н. Содержание и динамика аминокислот во фракциях органических соединений азота в обыкновенном черноземе // *Почвоведение.* 1978. № 9. С. 46–53.
22. Алиева М.И., Бездудная О.А., Володина С.О., Филиппова В.Н., Потапов Г.П., Володин В.В. Сравнительный аминокислотный состав растений – продуцентов экидистероидов // *Химия растительного сырья.* 2002. № 1. С. 63–68.
23. Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А., Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры гумусовых веществ подзолистых и болотно-подзолистых почв. СПб: Наука, 2007. 145 с.
24. Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А. Изучение молекулярной структуры гумусовых кислот подзолистых и болотно-подзолистых почв методом ¹³C-ЯМР спектроскопии // *Почвоведение.* 2003. № 9. С. 1085–1094.
25. Габов Д.Н., Безносиков В.А., Груздев И.В., Яковлева Е.В. Дифференциация неспецифических органических соединений в тундровых бугристых торфяниках // *Гуминовые вещества в биосфере: Матер. VI Всерос. науч. конфер. с междунар. участием. Сыктывкар.* 2014. С. 13–15.

Амфифильные свойства почвенного органического вещества в парцеллах преобладающих хвойных деревьев средней тайги

© 2015. А. А. Дымов^{1,2}, к.б.н., н.с., Н. А. Низовцев^{2,1}, магистрант,

¹Институт биологии Коми НЦ УрО РАН,

²Сыктывкарский государственный университет,

e-mail: aadymov@gmail.com

Рассмотрены особенности морфологического строения, физико-химических свойств и амфифильности органического вещества почв, формирующихся в парцеллах основных лесообразующих пород средней тайги Республики Коми. Исследуемые почвы имеют близкое морфологическое строение, физико-химические свойства и профильное распределение амфифильных фракций. Основное количество миграционноспособных органических соединений сосредоточено в нижних подгоризонтах органогенных горизонтов. Распределение фракций в верхних минеральных горизонтах определяется гранулометрическим составом почвообразующих пород. Профильное распределение гидрофильных фракций в значительной степени повторяет закономерности содержания общего углерода. Показано, что органогенные горизонты исследуемых почв различаются по содержанию гидрофильных фракций. Наибольшее содержание выявлено в парцеллах с доминированием в напочвенном покрове зелёных мхов и кустарничков, минимальное – в парцелле сосняка лишайникового. Показано, что компоненты растительного опада, являющиеся прекурсорами почвенного органического вещества, существенно различаются по содержанию амфифильных фракций.

The paper deals with morphological structure, physical-chemical and amphiphilic properties of soil organic matter in parcels of dominating tree species in the middle taiga zone of the Komi Republic. The study soils have similar morphologic structure, physical-chemical properties and profile distribution of amphiphilic fractions. The majority of migrating organic compounds accumulate in lower organic sub-horizons. Distribution of fractions in upper mineral sub-horizons depends on texture (granulometric composition) of soil-forming rocks. Profile distribution of hydrophilous fractions largely resembles total carbon distribution. Organic soil horizons differ by content of hydrophilous fractions which is at its maximum value in parcels with prevailing green mosses in soil cover and at its minimum value in parcel of lichen pine forest. Plant waste components which are precursors of soil organic matter greatly vary by content of amphiphilic fractions.

Ключевые слова: лесные почвы, почвенное органическое вещество, хроматография гидрофобного взаимодействия, древесные парцеллы.

Keywords: forest soils, soil organic matter, hydrophobic-interaction chromatography, tree parcels.

Введение

Лесные почвы имеют первостепенное значение для Республики Коми (РК), поскольку более 75% площади региона относится к землям лесного фонда [1]. Основными факторами, приводящими к изменению лесных почв, являются рубки леса [2] и пожары [3]. К настоящему времени остаётся всё меньше лесных массивов, не испытывающих существенного антропогенного влияния. При этом, слабоизученным аспектом является влияние отдельных древостоев в ненарушенных ландшафтах на свойства почв и состав почвенного органического вещества [4, 5]. Лесные почвы аккумулируют в себе значительные запасы углерода [6], имеющие важное общепланетарное значение. Почвенное органическое вещество (ПОВ) является неперменным и наиболее

реакционно-активным компонентом почв. В настоящее время происходит изменение взглядов на состав и пространственную организацию ПОВ [7, 8]. Среди современных методов выделения, фракционирования, анализа структуры и функций органических макромолекул центральное место занимает совокупность хроматографических методов [9]. При минимальном деструктивном воздействии они позволяют разделить и выделить из гетерогенной совокупности компоненты, обладающие молекулярной однородностью по строго контролируемому признаку [10]. Для среднетаёжных почв, формирующихся в условиях промывного водного режима, важной характеристикой ПОВ является возможность проявлять гидрофильные свойства, поскольку основной транспорт органических веществ протекает под действием водных растворов.

Цель данной работы заключалась в изучении содержания гидрофильных и гидрофобных фракций органического вещества (ОВ) верхних горизонтов лесных почв, формирующихся в различных древесных парцеллах средней тайги Республики Коми.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны почвы, формирующиеся в автоморфных (хорошо дренируемых) позициях рельефа в подзоне средней тайги Республики Коми (РК). В ходе проведения работ проанализированы особенности почв и ПОВ 6 разрезов, формирующихся в парцеллах доминирующих древесных растений на территории РК (рис.). Распределение разрезов, в зависимости от принадлежности к определённой парцелле (микроассоциации), приведены в таблице 1. Все исследуемые разрезы заложены на территориях, испытывающих минимальное антропогенное воздействие, являющихся эталонами девственных экосистем Республики Коми. Разрезы 1–3 были заложены в Усть-Куломском районе РК, в коренном ельнике чернично-зеленомошном, гранулометрический состав почв – пылеватые суглинки. Разрез 4 (парцелла лиственницы) – в заказнике «Удорский» Удорского района, на песчаных отложениях. Разрез 5 в парцелле

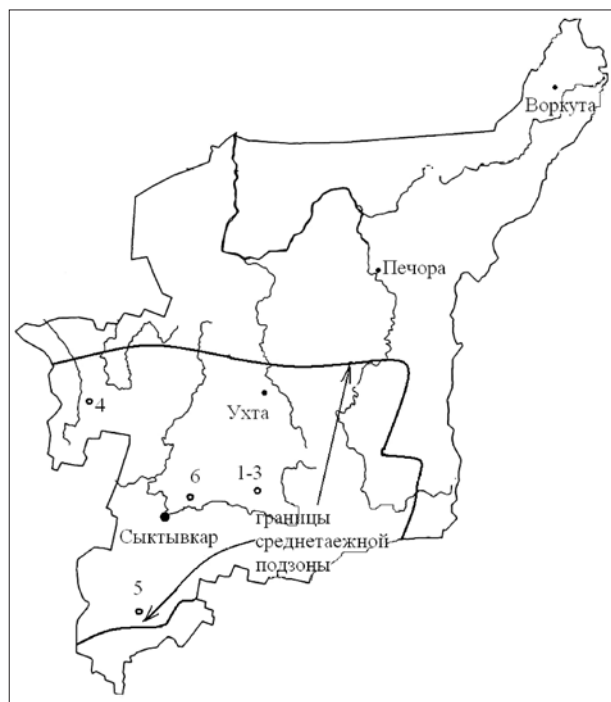


Рис. Карта-схема расположения объектов исследования (цифрами указаны номера разрезов).

сосны (сосняк бруснично-зеленомошный, Прилузский р-н РК), на двучленных отложениях – песках, подстилаемых суглинками. Разрез 6 – в парцелле сосны (сосняк лишайниковый, Сыктывдинский район, РК), песчаные отложения. Разрезы заложены на участках, расположенных в серединах кроны древесного растения (за исключением разреза 1). При выборе участков учитывалась ландшафтная приуроченность отдельных типов леса к типам почв и почвообразующим породам.

Химический анализ почв выполнен классическими методами анализа [11]. Общее содержание углерода и азота – на анализаторе EA-1100 (Carlo Erba). Обменные катионы извлекали ацетатно-аммонийной вытяжкой (рН 7) с последующим определением на атомно-эмиссионном спектрофотометре ICP Spectro ciros, рН водной и солевой суспензий определяли потенциометрически. Для разделения гумусовых веществ (ГВ) по способности вступать в гидрофобные взаимодействия использовали метод жидкостной хроматографии гидрофобного взаимодействия (ХГВ). Хроматографическое фракционирование проводили на колонке 1 x 10 см с гидрофобизированным гелем агарозы (Octyl Sepharose CL-4B, Pharmacia) на хроматографической системе BioLogic LP (BioRad, USA). Оптическую плотность элюата измеряли при 280 нм. Анализировали щелочные экстракты почв (1:10). От минеральных примесей экстракт и растворённые препараты очищали центрифугированием (10000 об./мин. в течение 20 мин.). Содержание ГВ в составе исследуемых образцов оценивали по оптической плотности в точке максимума хроматографических фракций. Относительное содержание фракций ГВ определяли по площади каждой фракции, выраженной в процентах от общей площади хроматографических пиков с помощью программы МультиХром (Амперсенд, Россия).

Согласно [10], можно предположить, что первые две фракции представлены наиболее гидрофильными и реакционно-активными веществами (преимущественно низкомолекулярные соединения и фульвокислоты). Третий и четвёртый пики связаны с компонентами ГВ, образующимися в результате разложения органических остатков *in situ* (вероятно, представлены продуктами деструкции лигнино- и целлюлозоподобных соединений). Пятый пик представлен органическими комплексными соединениями железа и алюминия.

Таблица 1

Краткая характеристика объектов исследования (средняя тайга Республики Коми)

Номер разреза	Тип леса, район исследования	Микроассоциация	Тип почвы	Строение профиля почв
1	Ельник чернично-зеленомошный (Усть-Куломский р-н)	межкрупное пространство	подзолистая с микропрофилем подзола	O (L) (0-3) – O (F) (3-6) – O (H) (6-8) – Ele (8-11) – ELbh (11-14) – EL (14-40) – BEL (40-80) – BT1 (80-110) – BT2 (110-125)
2	Ельник чернично-зеленомошный (Усть-Куломский р-н)	парцелла пихты	подзолистая	O (L) (0-2) – O (F+H) (2-4) – ELh (4-10) – EL (10-20) – EBh (20-40) – BEL (40-55) – BT1 (55-65) – BT2 (65-80)
3	Ельник чернично-зеленомошный (Усть-Куломский р-н)	парцелла ели	подзолистая (конкреционная)	O (L) (0-2) – O (F) (2-4) – O(H) (4-6) – EL (6-10) – Elt (10-20) – (EBh) (10-20) – Ebt (20-30) – Elf (20-30) – EBtn,t (30-45) – BT1 (45-60) – BT2 (60-80)
4	Ельник черничный (Удорский р-н)	парцелла лиственницы	подзол иллювиально-железистый	O(L) (0-1) – O(F+H) (1-5) – E (5-10) – BF (10-45) – BC (45-65)
5	Сосняк бруснично-зеленомошный (Прилузский р-н)	парцелла сосны	подзол иллювиально-железистый, литобарьерный	O(L) (0-2) – O(F+H) (2-5) – E (5-13) – BHF (13-40) – De (40-60)
6	Сосняк лишайниковый (Сыктывдинский р-н)	парцелла сосны	подзол иллювиально-железистый	O(L) (0-1) – O(F+H) (1-3) – E (3-13) – BF (13-45) – BC (45-60)

Результаты и обсуждение

Морфологические свойства исследуемых почв являются типичным для рассматриваемых почвенных разностей. Разрезы 1–3 формируются на суглинистых отложениях и представлены текстурно-дифференцированными подзолистыми почвами. Морфологические отличия прослеживаются в строении верхних генетических горизонтов. Для почвы, формирующейся в межкрупном пространстве, характерно строение верхних генетических горизонтов с вложенным микропрофилем подзола. Для парцеллы пихты выявлено морфологически диагностируемое потемнение верхнего минерального горизонта потёчным гумусом. В верхних минеральных горизонтах еловой парцеллы выявлено высокое содержание конкреционных образований в элювиальной части профиля. Нижние минеральные горизонты (BEL, BT) разрезов 1–3 имеют близкое морфологическое строение. Почвы разрезов 4 и 6 формируются на песчаных отложениях и представлены типичными подзолами иллювиально-железистыми с характерным морфологическим строением. Широко распространёнными являются почвы, формирующиеся на двучлен-

ных отложениях (разрез 5). К таким почвам и почвообразующим породам приурочены наиболее продуктивные сообщества сосняков бруснично-зеленомошных. Морфологические отличия наблюдаются в утяжелении гранулометрического состава почвообразующих пород, с глубины 40–50 см пески подстилаются суглинистыми отложениями. В сравниваемых разрезах выявлены различия в морфологии подстилок. Для разрезов 1 и 3 характерна более мощная подстилка (до 6–8 см), формирующаяся по типу «мор» с чётко выраженными подгоризонтами L, F, H. Для остальных участков характерно строение, соответствующее типу подстилки «модер», с меньшей мощностью и менее выраженным подгоризонтом H.

По основным физико-химическим свойствам (табл. 2) исследуемые почвы близки между собой. Почвы сильноокислые, минимальное значение pH наблюдается в нижней части подстилок, либо в элювиальных горизонтах. Минимальные значения pH в органогенных горизонтах выявлены в парцелле лиственницы, наибольшие – в пихтовой парцеллы. Обменные катионы Ca²⁺ и Mg²⁺ аккумулируются в подстилке, в минеральных горизонтах их количество значительно меньше. Наиболее высокие

концентрации обменного кальция и магния выявлены в опаде пихты, минимальные – в опаде сосновых парцелл, что совпадает с данными [12]. Основные количества азота и углерода сосредоточены в подстилках. Содержание углерода изменяется от 32 до 47%. Высокое содержание углерода характерно для компонентов «свежего» растительного опада (подгоризонты L) и валежины. Верхние минеральные горизонты текстурно-дифференцированных почв содержат большее количество органического углерода (от 1,0 до 3,2%). В почвах на песчаных отложениях,

расположенных в сосновых и лиственничных парцеллах, концентрации углерода составляют 0,12–0,80%. Для большинства исследуемых почв характерно плавно убывающее профильное распределение углерода. В нижних минеральных горизонтах содержание углерода крайне низкое.

Анализ относительного содержания молекулярно-гомогенных фракций органического вещества (табл. 3) позволил выявить сходства и различия лабильного ОВ в почвах исследуемых парцелл. Основным фактором,

Таблица 2

Физико-химические свойства исследуемых почв

Номер разреза	Горизонт	Глубина, см	рН		Нг ⁺ ммоль/100 г почвы	Са ²⁺	Mg ²⁺	V*	С	N	C/N
			Н ₂ O	KCl							
Разрез 1	валежина		3,9	2,8	88,2	12,8	1,4	14	55,1	0,30	157
	O(L)	0-3	4,6	3,9	58,8	21,4	7,8	33	44,2	1,63	23
	O(F)	3-6	4,3	3,3	56,3	15,7	3,0	25	43,2	1,90	19
	O(H)	6-8	4,0	2,9	73,7	11,4	3,0	16	35,8	1,58	18
	ELe	8-11	3,9	3,0	14,9	0,6	0,3	6	2,2	0,15	13
	ELbt	11-14	4,1	3,3	17,3	0,7	0,3	6	3,2	0,22	12
	ELh	14-40	4,9	3,8	8,9	0,6	0,2	8	0,4	0,05	8
	BEL	40-80	5,5	3,8	5,5	8,3	3,4	68	0,1	0,03	4
Разрез 2	BT ₁	80-90	5,7	3,9	4,2	10,4	5,6	80	0,1	0,03	4
	O(L)	0-2	5,7	4,8	42,9	34,8	10,9	51	45,9	1,80	23
	O(F+H)	2-4	4,7	3,7	57,5	22,4	5,4	33	37,9	1,50	22
	ELh	4-10	4,1	3,2	13,6	0,6	0,3	6	1,9	0,12	14
	EL	10-20	4,6	3,8	10,5	0,6	0,2	7	1,0	0,05	17
	EBh	20-40	5,0	4,0	8,3	0,7	0,3	11	0,4	0,03	11
	BEL	40-55	5,2	3,7	9,8	2,0	1,2	25	0,2	0,03	6
Разрез 3	BT ₁	55-65	5,3	3,7	9,8	7,6	3,1	52	0,1	0,03	4
	O(L)	0-2	5,2	4,5	50,3	32,1	7,9	44	45,7	1,80	22
	O(F)	2-4	4,8	4,0	60,2	25,0	5,1	33	46,2	1,90	21
	O(H)	4-6	4,1	3,1	88,2	10,8	2,5	13	41,8	1,70	21
	EL	6-10	4,0	3,1	14,9	0,6	0,3	6	2,0	0,13	14
	ELt	10-20	4,3	3,6	16,9	0,8	0,3	6	2,0	0,13	14
	Ebt	20-30	4,5	3,6	16,9	0,7	0,3	6	2,1	0,14	13
	EBtn,t	30-45	4,8	3,8	15,5	1,0	0,5	9	0,9	0,07	11
Разрез 4	BT ₁	45-60	5,1	3,7	13,9	2,3	1,5	22	0,3	0,03	8
	O(L)	0-1	4,0	4,5	53,8	17,0	6,7	31	46,6	1,08	50
	O(F+H)	1-5	3,0	3,8	82,5	8,7	3,9	13	46,1	1,30	41
	E	5-10	3,1	3,9	2,6	0,2	0,1	11	0,6	0,04	19
Разрез 5	BF	10-45	4,1	4,9	5,4	0,3	0,1	7	0,3	0,04	10
	O(L)	0-2	4,7	4,0	45,9	11,3	2,7	17	45,9	1,16	46
	O(F+H)	2-5	4,0	3,1	72,1	5,1	1,3	9	43,3	1,24	41
	E	5-13	4,5	3,7	3,5	–	–	–	0,3	0,03	13
	BHF	13-40	4,5	3,8	7,3	–	–	–	0,8	0,05	19
Разрез 6	Deg	40-60	5,0	3,9	4,3	1,0	0,4	25	0,2	0,02	10
	O(L)	0-1	4,1	3,1	52,6	7,3	1,5	14	32,8	0,87	44
	O(F+H)	1-3	4,3	3,4	45,9	8,8	1,4	18	43,7	0,69	74
	E	3-13	4,2	3,4	3,6	0,3	0,1	10	0,9	0,03	42
Разрез 6	BF	13-45	5,4	4,3	2,0	0,8	0,2	32	0,1	0,01	18

* степень насыщенности основаниями, прочерк – не обнаружено.

обусловливающим различия, является состав растений напочвенного покрова и опада, поступающих на поверхность почвы [13, 14]. Максимальное содержание гидрофильных фракций было выявлено для образцов подстилок, формирующихся под мхами и кустарничками. Это согласуется с данными [15], показавшими возрастание гидрофильных соединений в экстрактах из мхов и кустарничков. Для большинства исследуемых почв органическое вещество характеризуется близким соотношением отдельных фракций. Для всех почв максимальная степень гидрофильности выявлена в нижних подгоризонтах подстилок (гор. O(H) и O(F+H)). Именно в этих горизонтах продвигается максимальное количество способных к миграции в водных растворах органических соединений (фракции 1 и 2).

На содержание и распределение органических компонентов в минеральных горизонтах профиля оказывает влияние механический состав почвообразующих пород. Основное отличие органических компонентов минеральных горизонтов заключается в возрастании

доли пятой фракции, связанной с железом и алюминием. В большинстве исследуемых почв максимальная доля этих фракций сосредоточена в иллювиальных горизонтах. Концентрации фракции, связанной с железом и алюминием, в существенной степени определяется возможностью закрепления органических соединений на минеральной матрице. Основная специфика распределения данной фракции в минеральных горизонтах заключается в отличиях почвообразующих пород. В минеральных горизонтах почв, формирующихся на песках, концентрация данной фракции несколько ниже по сравнению с почвами на суглинистых отложениях. В горизонтах с высоким содержанием конкреций содержание пятой фракции существенно возрастает. Вероятно, концентрации пятой фракции в существенной степени определяются доступностью способных к связыванию ионов железа и алюминия.

О концентрациях отдельных фракций и их профилем распределении можно судить по значениям оптических плотностей в точке максимума хроматографических пиков (табл. 4).

Таблица 3

Относительное содержание хроматографических фракций и степень гидрофильности (Dh)

Разрез	Горизонт	Глубина, см	Номер хроматографической фракции					Dh
			1	2	3	4	5	
Разрез 1 (межкрупное пространство)	O(L)	0-3	35,6	16,5	18,2	28,1	1,5	1,1
	O(F)	3-6	31,8	18,4	19,6	28,9	1,3	1,0
	O(H)	6-8	44,0	25,8	20,0	1,4	8,9	2,3
	ELe	8-11	15,8	4,7	0,8	–	78,7	0,3
	ELbh	11-14	14,9	2,6	0,8	–	81,7	0,2
Разрез 2 (парцелла пихты)	O(L)	0-2	33,0	18,1	22,0	24,7	1,4	1,1
	O(F+H)	2-4	37,8	12,9	26,0	22,1	0,9	1,0
	ELh	4-10	26,8	–	1,8	3,4	68,0	0,4
	EL	10-20	15,1	–	0,1	0,6	84,3	0,2
Разрез 3 (парцелла ели)	O(L)	0-2	31,0	18,0	22,5	27,5	0,9	1,0
	O(F)	2-4	32,1	19,2	21,5	25,9	1,3	1,0
	O(H)	4-6	33,9	21,0	25,4	17,9	1,8	1,2
	EL	6-10	29,3	4,5	1,1	2,7	62,6	0,5
	ELt	10-20	29,3	4,5	1,1	2,7	62,6	0,5
Разрез 4 (парцелла лиственницы)	O(L)	0-1	54,8	14,4	15,9	20,0	1,2	1,9
	O(F+H)	1-5	49,1	20,3	14,5	15,4	0,7	2,3
	E	5-10	28,0	–	4,8	6,4	60,8	0,4
	BF	10-45	18,1	–	1,7	2,5	77,7	0,2
Разрез 5 (парцелла сосны)	O(L)	0-2	58,5	12,3	12,2	15,9	1,1	2,4
	O(F+H)	2-5	47,4	15,8	15,1	20,7	0,8	1,7
	E	5-13	70,6	–	0,9	11,6	16,8	2,4
	BHF	13-40	46,5	–	2,1	4,8	46,7	0,9
Разрез 6 (парцелла сосны)	O(L)	0-1	37,3	13,1	15,2	35,5	1,7	1,0
	O(F+H)	1-3	44,5	14,2	9,5	30,5	1,1	1,4
	E	3-13	39,1	–	–	42,9	17,9	0,6
	BF	13-45	17,1	–	–	–	82,9	0,2

Примечание: – не обнаружено.

Профильное распределение значений оптических плотностей наиболее гидрофильных фракций в значительной степени отражает особенности распределения общего углерода. Содержание гидрофобных фракций биополимеров растительного происхождения (3–4 фракций) максимально в органогенных горизонтах, в минеральных горизонтах их концентрации существенно уменьшаются. По содержанию наиболее гидрофильных соединений первой фракции в органогенных горизонтах почв можно выстроить убывающий ряд: парцелла сосны (бруснично-зеленомошная) > парцелла ели > парцелла пихты = парцелла межкрупного пространства > парцелла лиственницы = парцелла сосны (лишайниковая). Таким образом, свойства органического вещества определяются принадлежностью к отдельным парцеллам, особенностями опада и составом подстилок. При этом можно предположить, что ведущая роль заключается в растениях напочвенного покрова, а не в отдельных деревьях. Это особенно четко видно при сравнении результатов сосновых

парцелл разрезов 5 и 6, которые различаются по содержанию гидрофильных компонентов в подстилке более чем в четыре раза.

Для оценки свойств потенциальных источников было проведено фракционирование органического вещества, извлекаемого из преобладающих компонентов древесного опада (табл. 5). Выявлено, что компоненты растительного опада также различаются по содержанию амфифильных фракций в составе лабильного органического вещества. Анализ содержания отдельных фракций показал, что концентрации наиболее гидрофильных фракций органических соединений связаны с составом опада. Наиболее высока концентрация гидрофильных соединений в валежине > хвоя ели > хвоя сосны > листья осины > кора сосны. Содержание наиболее гидрофобной фракции максимально в коре сосны и разлагающейся древесине, в остальных исследуемых компонентах опада содержание этой фракции низкое. Состав высокомолекулярных гидрофобных соединений различных компонентов опада также различается. Наибольшие

Таблица 4

Значения оптических плотностей A_{280} хроматографических фракций*

Разрез	Горизонт	Глубина, см	Номер хроматографической фракции				
			1	2	3	4	5
Разрез 1 (межкрупное пространство)	O(L)	0-3	1,39	0,35	0,49	0,38	0,04
	O(F)	3-6	1,59	0,45	0,50	0,41	0,03
	O(H)	6-8	1,33	0,29	0,32	0,22	0,03
	ELe	8-11	0,37	0,1	0,12	–	0,02
	ELbh	11-14	0,43	0,05	0,11	–	0,03
Разрез 2 (парцелла пихты)	O(L)	0-2	1,18	0,39	0,38	0,64	0,09
	O(H)	2-4	1,49	0,41	0,53	0,59	0,08
	ELh	4-10	0,25	–	0,003	0,05	0,15
	EL	10-20	0,01	–	0,001	0,01	0,25
Разрез 3 (парцелла ели)	O(L)	0-2	1,41	0,42	0,50	0,73	0,06
	O(F)	2-4	1,46	0,51	0,50	0,74	0,10
	O(H)	4-6	1,63	0,66	0,79	0,61	0,10
	EL	6-10	0,07	0,005	0,002	0,004	0,17
	ELt	10-20	0,06	0,007	0,001	0,003	0,15
Разрез 4 (парцелла лиственницы)	O(L)	0-1	0,63	0,05	0,07	0,23	0,05
	O(F+H)	1-5	0,89	0,09	0,12	0,31	0,09
	E	5-10	0,29	–	0,05	0,12	0,04
	BF	10-45	0,16	–	0,001	0,005	0,07
Разрез 5 (парцелла сосны)	O(L)	0-2	2,77	0,31	0,32	0,63	0,07
	O(F+H)	2-5	3,65	0,63	0,64	1,26	0,1
	E	5-13	0,06	–	0,0003	0,02	0,02
	BHF	13-40	0,21	–	0,02	0,01	0,17
Разрез 6 (парцелла сосны)	O(L)	0-1	0,63	0,12	0,18	0,44	0,05
	O(F+H)	1-3	0,81	0,18	0,16	0,78	0,03
	E	3-13	0,07	–	–	0,06	0,005
	BF	13-45	0,005	–	–	–	0,02

*при соотношении почва: 0,1n NaOH, 1:10. Прочерк – не обнаружено.

Таблица 5
Значения оптических плотностей A_{280}
хроматографических фракций

Компонент опада	Номер хроматографической фракции				
	1	2	3	4	5
хвоя сосны	1,55	0,25	0,30	0,64	0,04
хвоя ели	1,88	0,29	0,28	0,48	0,07
лист осины	0,94	0,14	0,09	0,27	0,02
лист березы	1,50	0,19	0,11	0,34	0,03
кора сосны	0,72	0,19	0,15	0,65	0,24
валежина (4 ст. разложения)	2,12	0,80	1,60	3,14	0,17

концентрации выявлены для разлагающейся древесины, коры и хвои сосны (эти компоненты наиболее богаты лигнинами). Наименьшее количество гидрофобных щелочекстрагируемых полимеров третьей и четвертой фракций характерно для листьев осины и березы. Минимальная степень гидрофильности выявлена в коре сосны и разлагающейся валежине.

Заключение

Изучение морфологических и физико-химических свойств исследуемых почв показало, что их свойства в значительной степени определяются основным эдификатором сообществ. При близких профильных закономерностях распределения различия выявлены в соотношении отдельных фракций и их закрепления на минеральной матрице почв. Показано, что основное количество миграционноспособных органических соединений сосредоточено в нижних подгоризонтах органогенных горизонтов. Распределение фракций в верхних минеральных горизонтах определяется гранулометрическим составом почвообразующих пород, и, в целом, повторяет особенности распределения общего углерода. Выявлено, что органогенные горизонты исследуемых почв различаются по содержанию гидрофильных фракций. Наибольшее содержание выявлено в парцеллах с доминированием в напочвенном покрове зелёных мхов и кустарничков, минимальное – в парцелле сосняка лишайникового. Показано, что компоненты растительного опада, являющиеся прекурсорами почвенного органического вещества, существенно различаются по содержанию амфифильных фракций. Наибольшие концентрации гидрофильной органики сосредоточены в разлагающейся древесине.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-2905.2015.4 и проекта РФФИ 13-04-00570а.

Литература

1. Государственный доклад о состоянии окружающей среды в Республике Коми в 2012 г. Сыктывкар, 2013. 199 с.
2. Дымов А.А., Милановский Е.Ю. Изменение органического вещества таежных почв в процессе естественного лесовозобновления растительности после рубок (средняя тайга Республики Коми) // Почвоведение. 2014. № 1. С. 39–47.
3. Dymov A.A., Gabov D.N. Pyrogenic alterations of Podzols at the North-East European part of Russia: morphology, carbon pools, PAH content // Geoderma. 2015, V. 241–242. P. 230–237.
4. Чертов О.Г. Математическая модель экосистемы одного растения // Журн. общ. биол. 1983. Т. 44. С. 406–414.
5. Орлова М.А., Лукина Н.В., Камаев И.О., Смирнов В.Э., Кравченко Т.В. Мозаичность биогеоценозов и продуктивность почв // Лесоведение. 2011. № 6. С. 39–48.
6. Lal R. Forest soils and carbon sequestration // Forest ecology and Management. 2005. V. 220. P. 242–258.
7. Kögel-Knabner I., Amelung W., Dynamics, chemistry and preservation of organic matter in soils // Treatise on Geochemistry / Ed. by H.D. Holland, K.K. Turekian. V. 12. Oxford: Elsevier, 2014. P. 157–215.
8. Sutton R., Sposito G. Molecular structure in soil Humic Substances: The new view // Environmental science and technology. 2005. № 23. V. 39. P. 9009–9015.
9. Hutta M., Gora R., Halko R., Chalanyova M. Some theoretical aspects in the separation of humic substances by combined liquid chromatography methods // J. of Chromatography A. 2011. № 1218. P. 8946–8957.
10. Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофильно-гидрофобные соединения. М.: ГЕОС. 2009. 186 с.
11. Теория и практика химического анализа почв // Под ред. Л.А. Воробьевой. М. 2006. 400 с.
12. Лукина Н.В., Орлова М.А., Исаева Л.Г. Плодородие лесных почв как основа взаимосвязи почва-растительность // Лесоведение. 2010. № 5. С. 45–56.
13. Ведрова Э.Ф., Решетникова Т.В. Масса подстилки и интенсивность ее разложения в 40-летних культурах основных лесообразующих пород Сибири // Лесоведение. 2014. № 1. С. 42–50.
14. Vesterdal L., Schmidt I.K., Callesen I., Nilsson L.O., Gundersen P. Carbon and nitrogen floor and mineral soil under six common European tree species // Forest Ecology and Management. V. 255. 2008. P. 35–48.
15. Hilli S., Stark S., Derome J. Litter decomposition rates in relation to litter stock in boreal coniferous forest along climatic and soil fertility gradients // Applied Soil Ecology. 2010. V. 46. P. 200–208.

Аминокислоты в инертном органическом веществе илистой фракции лесостепных почв и глинистых осадочных пород плиоценового комплекса

© 2015. А. А. Шинкарёв¹, д.б.н., профессор, А. А. Шинкарёв (мл.)², к.г.-м.н., доцент,
Е. С. Руселик³, н.с., Р. В. Окунев¹, аспирант, Е. В. Тарасова¹, студент,
А. С. Ерофеева¹, студент

¹Казанский федеральный университет,

²Казанский национальный исследовательский технологический университет,

³Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых,
e-mail: ashinkar@mail.ru, alex.shinkarev@gmail.com

Исследован аминокислотный состав органического вещества, связанного тонкодисперсными фазами почв, и плиоценовых глин в форме, устойчивой к обработке H_2O_2 . В работе использовались профильные образцы лесостепных почв и образцы бентонитоподобных глин акчагыльского яруса верхнего плиоцена. Фракцию с размером частиц <2,5 мкм выделяли методом отмучивания из устойчивой суспензии после обработки образцов 1 моль/л CH_3COOH , отмывки их дистиллированной водой с последующей многократной обработкой в течение 30–40 дней H_2O_2 (30%) при комнатной температуре. Кислотный гидролиз илистой фракции проводили 6 моль/л HCl при 110°C в течение 24 часов. Определение аминокислотного состава проводили методом ВЭЖХ. В гидролизатах инертного органического вещества обнаружены типичные белковые аминокислоты. Группировка аминокислот в кислые, основные и нейтральные показывает, что в составе инертного органического вещества практически отсутствуют кислые аминокислоты. Основная часть аминокислот представлена нейтральными. В составе нейтральных аминокислот преобладают аминокислоты, не несущие парциальных зарядов и не сольватирующиеся водой. В основе закономерностей, определяющих особенности аминокислотного состава органического вещества, связанного тонкодисперсными минеральными фазами плиоценовых глин и лесостепных почв в устойчивой к окислению форме, лежит селективное связывание нейтральных и гидрофобных аминокислот, которое обусловлено физико-химическими причинами.

We investigated the amino acid composition of organic matter bounding fine-dispersed Pliocene clays and soils mineral phases in resistant to H_2O_2 treatment forms. In this work, forest-steppe soil profile samples and bentonite-like clay samples of Upper Pliocene Akchagylic Stage were used. The <2.5- μm fraction was separated by the elutriation of a stable suspension after the treatment of the samples with 1 mol/l CH_3COOH and their washing with distilled water. Then, they were multiply treated with 30% H_2O_2 at room temperature for 30–40 days. Acid hydrolysis was performed using 1 mol/l HCl at 110°C for 24 h. Amino acids were determined by HPLC. In the acid hydrolysis products of the stable organic matter typical proteinaceous amino acids are presented. We could see that the grouping of amino acids in acidic, basic and neutral groups show that in the composition of stable organic matter there are no acidic amino acids practically. The main part of their is presented by neutral amino acids. In the neutral amino acids composition amino acids not bearing partial charges and not solvated water prevail. At the heart of mechanism which define amino acid composition features of organic matter bounding fine-dispersed Pliocene clays and forest-steppe soils mineral phases in resistant to H_2O_2 treatment forms the selective binding of neutral and hydrophobic amino acids which is caused by the physical and chemical reasons lays.

Ключевые слова: органическое вещество, окислительная деструкция, пероксид водорода, аминокислотный состав, лесостепные почвы, бентониты.

Keywords: organic matter, oxidative degradation, hydrogen peroxide, amino acid composition, forest-steppe soils, bentonites.

Введение

Механизмы органо-минеральных взаимодействий в почвах пока недостаточно изучены, и в первую очередь это относится к образованию того пула органического углерода, который в ряде моделей круговорота определяется как устойчивое к биологической атаке

инертное органическое вещество (ОВ) [1, 2]. Биохимическая деструкция ОВ в значительной степени является окислительным процессом, поэтому к перспективным химическим процедурам для препаративного отделения инертного ОВ от менее устойчивых фракций органических компонентов относят обработку почв окислителями, например, H_2O_2 , $Na_2S_2O_8$

и NaOCl [3, 4]. В ряде работ принималось [5], что такая обработка удаляет органические компоненты с поверхностей глинистых минералов, не затрагивая межслоевого пространства, и в последние годы получены экспериментальные свидетельства присутствия устойчивого к окислительной деструкции ОВ в межслоевых промежутках глинистых минералов непосредственно в почвенных условиях [6, 7]. Этот феномен может иметь прямое отношение к характеристике структурных особенностей смектитов месторождений и проявлений вторичных бентонитов в Центральной России. Однако научный поиск в этом направлении ни в почвоведении, ни в осадочной геологии до настоящего времени практически не проводился.

Главным источником монтмориллонитовых глин – бентонитов являются пласты преобразованного вулканического пепла, но в пределах Центральной России значимых месторождений подобного типа нет. В качестве альтернативных используются вторичные бентониты, отложенные в солоноватоводных или пресноводных бассейнах [8] за счёт продуктов деградации вторичных слюд при активном участии биокосных явлений. Структурные особенности глинистых минералов конкретной залежи могут быть результатом биокосных взаимодействий не только в процессе накопления осадков, но и на стадии выветривания на палеоводосборах [9], где зонами наиболее интенсивного взаимодействия ОВ с глинистыми минералами и реализации биокосных процессов являются неконсолидированные осадки и почвы. Начиная с девона, образование, разрушение, снос и переотложение материала почв или их погребение являются постоянным звеном осадочного процесса, и большая часть твёрдого речного стока представлена материалом почвенных профилей на той или иной стадии их развития [10]. Почвообразовательный процесс развивался также и на значительных территориях прибрежно-морских равнин. Развитие ландшафтов с активно протекающим почвообразованием, с большой долей вероятности, предполагается для низинных прибрежных равнин, возникших во время регрессии. При трансгрессиях обогащённый ОВ почвенный материал мог поступать в моря и накапливаться [11]. Следовательно, структурные особенности глин конкретной залежи могут иметь почвенную предысторию, а органоминеральные взаимодействия в почвах рассматриваться как звено осадочного процесса при формировании месторождений

и проявлений вторичных бентонитов в Центральной России.

Цель исследования – сравнительный анализ аминокислотного состава продуктов кислотного гидролиза, устойчивого к окислительной деструкции ОВ илистой фракции лесостепных почв, сформировавшихся на исходно вертикально однородных почвообразующих породах, и глинистых пород плиоценового комплекса с высоким содержанием смектитовой компоненты и наличием сингенетического ОВ.

Экспериментальная часть

В экспериментах с лесостепными почвами (табл. 1) использованы профильные образцы тёмно-серой лесной легкоглинистой почвы на жёлто-бурых карбонатных лёгких глинах (Алексеевский район РТ) и чернозёма выщелоченного среднемоющего тучного легкоглинистого на жёлто-бурых делювиальных карбонатных лёгких глинах (Камско-Устьинский район РТ). Исходная вертикальная однородность почвообразующих пород показана по отношениям концентраций Ti, Zr и Y [12]. В экспериментах с глинистыми осадочными породами (табл. 2) использованы бентонитоподобные глины акчагыльского яруса верхнего плиоцена, приуроченные к отложениям опреснённой лагунно-морской и пресноводной озёрно-болотной фаций, развитых в пределах Мелекесской впадины, Казанской седловины и южного купола Татарского свода.

Обработку H_2O_2 использовали как проверенный временем способ селективного удаления ОВ перед гранулометрическим и минеральным анализом глинистых пород и почв [13]. Появление новообразованной фазы оксалата кальция в пробах, содержащих карбонаты и обменный кальций, при обработке H_2O_2 хорошо известно, поэтому окислительной деструкции ОВ в образцах предшествовала обработка 0,1 моль/л раствором CH_3COOH , с последующей отмывкой деионизованной водой.

Обычная процедура удаления ОВ основана на обработке декальцированных и отмытых образцов свежими порциями водного раствора H_2O_2 без их предварительного высушивания [14]. Следует, однако, учитывать, что органические компоненты могут присутствовать и в межслоевых промежутках смектитов. Состояние предельного структурного набухания предполагает, что доступность органических компонентов в пористом объёме смектитов для молекул окислительного реагента будет опреде-

Таблица 1

Содержание органического углерода в профильных образцах лесостепных почв

Горизонт	Мощность, см	Глубина взятия образца, см	C, %
<i>Тёмно-серая лесная почва</i>			
A ₀	0–4		
A ₁	4–31	4–10	8,36
		10–20	4,78
		20–30	3,60
AB	31–45	30–40	2,50
B ₁	45–64	50–60	0,76
B ₂	64–110	80–90	0,54
BC _K	110–130	110–120	0,29
C _K	>130	140–150	0,27
<i>Чернозём выщелоченный</i>			
A _д	0–5		
A ₁	5–42	5–15	5,82
		15–25	4,68
		25–35	3,53
		35–42	2,80
AB	42–62	46–56	1,98
B ₁	62–82	65–75	1,11
B _{2K}	82–119	95–105	0,42
BC _K	119–137	125–135	0,31
C _K	>137	140–150	0,26

Таблица 2

Содержание органического углерода во фракции <10 мкм образцов плиоценовых глин, выделенной после удаления карбонатов

Номер образца	Название и местоположение объекта	C, %
18	Бехтеревское месторождение (Елабужский район РТ)	0,96
19	Муслимкинское проявление (Чистопольский район РТ)	1,24
21		1,27
22		1,34
23	Берёзовское месторождение (Нурлатский район РТ)	1,80
24	Тарн-Варское месторождение (Нурлатский район РТ)	1,30
25	Верхне-Нурлатское месторождение (Нурлатский район РТ)	1,16
26		1,24
27		1,07
28	Апастовское месторождение (Апастовский район РТ)	1,55
30	Верхне-Табынское месторождение (Муслимовский район РТ)	0,49
31		0,61

ляться транспортным процессом межфазного молекулярно-диффузионного переноса в межслоевом пространстве. Кинетика этого процесса может быть очень медленной, однако полноту удаления ОВ можно попытаться повысить, накладывая на кинетику внутренней диффузии кинетику гидратации путём повторения обработки окислительным реагентом после высушивания обработанного образца.

В экспериментах с окислительной деструкцией пероксидом водорода последовательность операций включала обработку образцов 0,1 моль/л раствором CH₃COOH, отмывку их деионизованной водой, многократную обработку в течение 30–40 дней 30% H₂O₂ при комнатной температуре, отделение фракции частиц со стоксовым эквивалентным диаметром <2,5 мкм (после расчётной седи-

ментации в столбе жидкости), её высушивание и гомогенизацию. Проводили несколько повторных обработок 30% H_2O_2 отдельных препаратов фракции <2,5 мкм, каждый раз после высушивания обработанной пробы.

Для сравнительных исследований из профильных образцов лесостепных почв и образцов глинистых пород выделяли фракцию <2,5 мкм методом отмучивания из устойчивой суспензии, полученной после обработки 1 моль/л CH_3COOH и ультразвуком при частоте 22 Гц без обработки 30% H_2O_2 .

Кислотный гидролиз илистой фракции проводили 6 моль/л HCl при 110°C в течение 24 ч. Гидролизат отделяли от негидролизуемого остатка центрифугированием и выпаривали при 50°C в вакууме. К сухому остатку добавляли деионизованную воду и выпаривание повторяли. Операцию повторяли трижды, после чего остаток растворяли в смеси метанола, воды и триэтиламина. Определение аминокислотного состава проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе Flexar, производства Perkin Elmer. В качестве модификатора использовали фенилизотиоцианат (Sigma Aldrich). Хроматографическая колонка Brownlee Analytical C18 размером 150×4,6 мм. Обработку результатов проводили с помощью программы «Chromera».

Содержание органического углерода определяли на СНН анализаторе PE 2400

Series II производства Perkin Elmer. Спектры отражения регистрировали на спектрофотометре V-650 производства Jasco (программное обеспечение Spectra Manager II). Цветовые характеристики определяли на спектрофотометре X-RiteColor Digital Swatchbook DTP22 производства X-Rite, Inc. (программное обеспечение X-Rite ColorPort 2.0.5).

Обработку данных проводили с использованием MS Excel.

Результаты и их обсуждение

Остаточное содержание органического углерода во фракции <2,5 мкм после одного цикла обработки 30% H_2O_2 показывает сильную (лесостепные почвы) и среднюю (плиоценовые глины) прямую корреляционную связь с содержанием органического углерода в исходных образцах. Для лесостепных почв это явление было обнаружено ранее [15].

Повторение циклов обработки фракции <2,5 мкм окислительным реагентом и высушивания обработанного образца приводит к дополнительному удалению ОВ из препаратов (рис. 1). Однако более чем двукратное повторение циклов обработки окислителем нецелесообразно, поскольку остающиеся органические компоненты явно обладают повышенной устойчивостью к окислительной деструкции.

Визуальная оценка препаратов фракции <2,5 мкм лесостепных почв и пород плиоце-

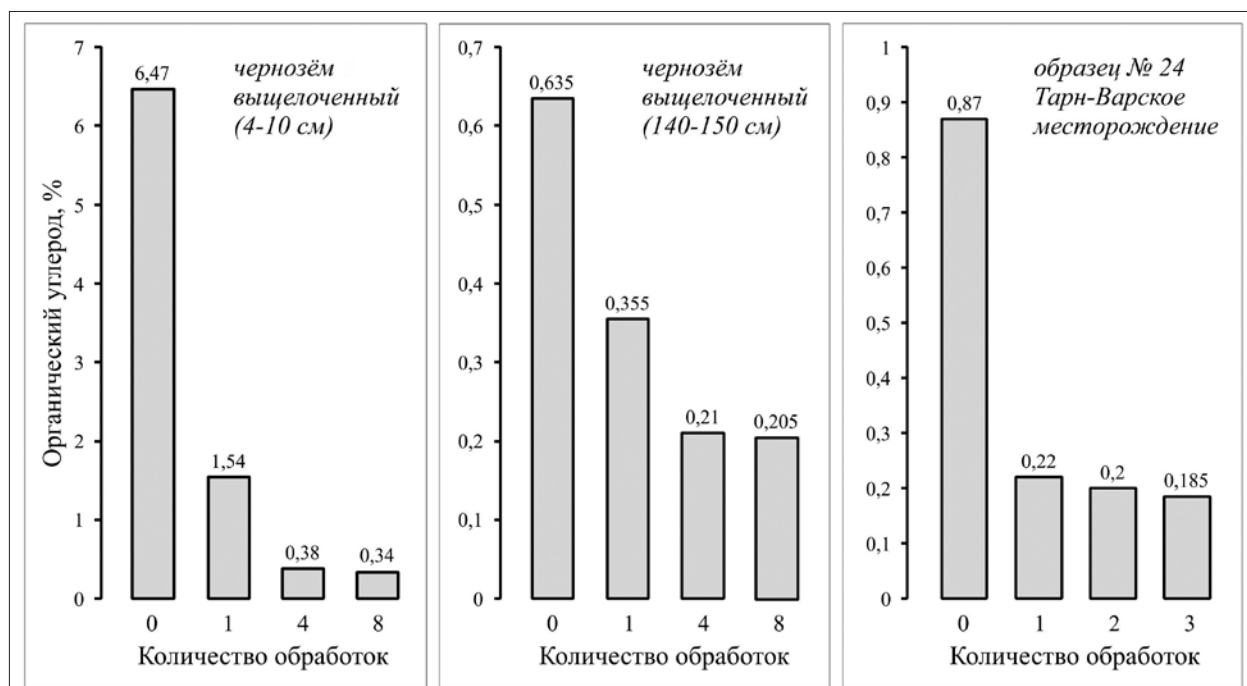


Рис. 1. Влияние повторных обработок H_2O_2 фракции <2,5 мкм образцов выщелоченного чернозёма и плиоценовой глины на содержание органического углерода.

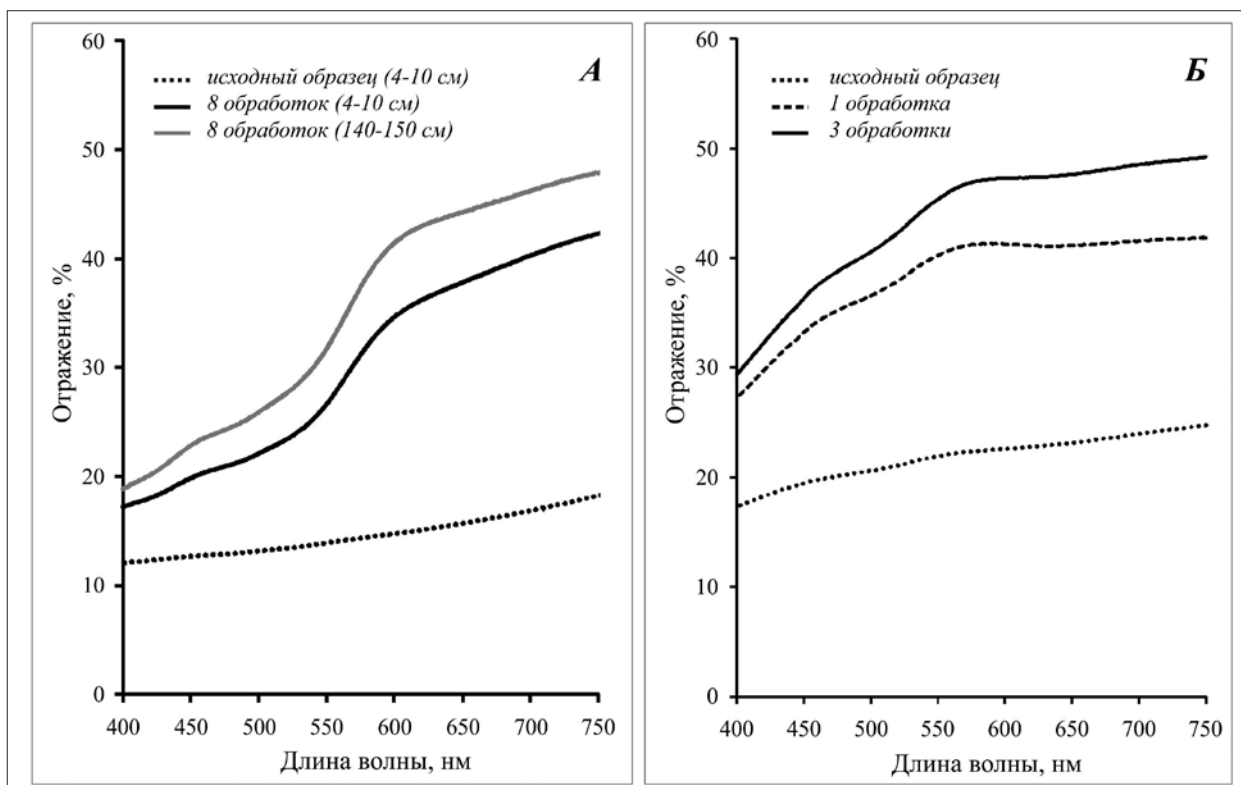


Рис. 2. Влияние повторных обработок H_2O_2 фракции <2,5 мкм образцов выщелоченного чернозёма (А) и палеоценовой глины Тарн-Барского месторождения (Б) на спектры отражения.

нового комплекса, выделенных без обработки и после обработки пероксидом водорода, показывает, что окислительная деструкция ОВ приводит к существенному осветлению окраски. По спектрам отражения в видимой области исходные образцы характеризуются регулярно увеличивающимся отражением, выражающимся в форме простой выпуклой кривой (рис. 2). Обработка окислителями приводит к сильному увеличению отражения. При этом на спектрах отражения появляются перегибы в областях 400–500 и 500–600 нм. Они вполне очевидно связаны с присутствием в образцах соединений железа (валовое содержание Fe_2O_3 в исходных образцах лесостепных почв и палеоценовых глин варьирует в интервалах 4,09–5,51% и 7,72–9,94% на прокалённую массу, соответственно), окраска которых уже в меньшей степени маскируется сингенетическим ОВ.

Численная оценка цвета в цветовом пространстве CIELAB показывает, что обработка пероксидом водорода приводит к росту значений координаты L (светлоты). Особенно чётко это проявляется для образцов из верхних слоёв лесостепных почв (рис. 3). На рисунке 4 приведены результаты сопоставления значений координаты L с содержанием органического углерода в препаратах палеоценовых глин

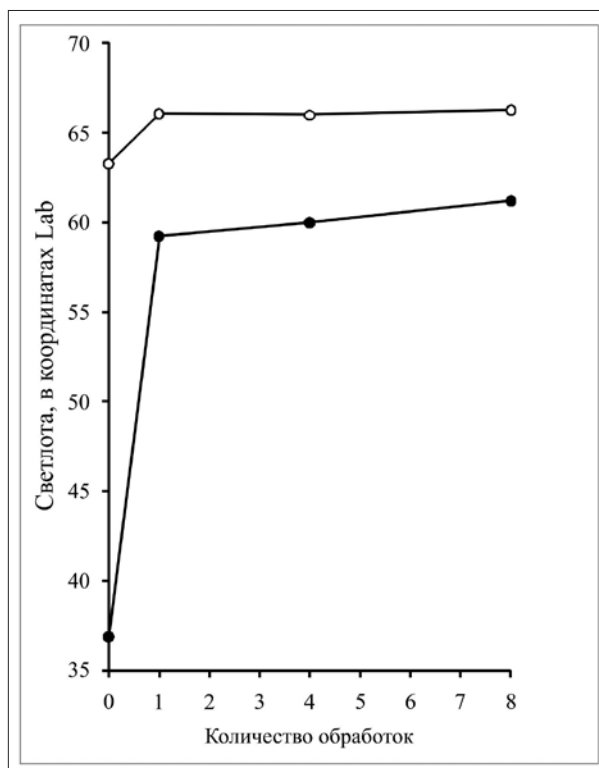


Рис. 3. Влияние повторных обработок H_2O_2 фракции <2,5 мкм образцов выщелоченного чернозёма на значения координаты L в цветовом пространстве CIELAB.

выделенных без обработки и после обработки пероксидом водорода. Для всех этих показателей расчётные значения статистики критерия Шапиро-Уилка выше критического значения для уровня значимости $\alpha = 0,05$, что позволяет использовать параметрический показатель – коэффициент корреляции Пирсона. Результаты корреляционного анализа и в том, и в другом случае показывают сильную обратную связь на уровне значимости $\alpha = 0,001$. Таким образом, можно заключить, что изменение окраски вполне однозначно связано с удалением сингенетического ОВ.

Спектры рентгеновской дифракции образцов фракции <2,5 мкм после кислотного гидролиза свидетельствуют, что обработка 6 моль/л HCl удаляет значительную часть глинистых минералов. В остатке преобладают аморфные фазы. Оставшиеся глинистые фазы, судя по рефлексу при 10Å, относятся к слюдам.

В гидролизатах инертного ОВ илистой фракции профильных образцов лесостепных почв и образцов из месторождений бентонитоподобных глин плиоценового комплекса обнаружены типичные белковые аминокислоты. Группировка аминокислот в кислые, основные и нейтральные показала, что в составе инертного ОВ лесостепных почв и плиоценовых глин практически отсутствуют кислые аминокислоты (рис. 5). Их содержание почти на порядок ниже, чем в препаратах илистой фракции, выделенных после удаления карбонатов, но без обработки 30%-ным H₂O₂. Основная часть аминокислот представлена нейтральными. В составе нейтральных аминокислот преобладают аминокислоты, не

несущие парциальных зарядов и не сольватирующиеся водой (гидрофобные). Групповые составы аминокислот инертного ОВ в илистой фракции лесостепных почв и плиоценовых глин достаточно подобны.

Установлено, что повторение последовательных циклов обработки препаратов илистой фракции лесостепных почв и плиоценовых глин 30%-ным H₂O₂ и высушивания, не приводит к удалению аминокислот из инертного ОВ. При этом основные закономерности группового состава аминокислот не претерпевают особенных изменений (табл. 3).

Результаты анализа аминокислотного состава гидролизатов ОВ препаратов илистой фракции лесостепных почв и осадочных пород получены при соблюдении полностью однотипной прописи пробоподготовки и анализа для всех сравниваемых образцов. Поэтому основные закономерности группового состава аминокислот гидролизатов инертного ОВ, полученные методом ВЭЖХ с предколоночной дериватизацией фенилизотиоцианатом, не вызывают сомнений. Однако в процессе модификации аминокислот этим реагентом могут наблюдаться потери (по-

Таблица 3

Влияние повторных обработок илистой фракции из горизонта A₁ (слой 15–25 см) выщелоченного чернозёма окислительным реагентом на аминокислотный состав гидролизатов, в мольных %

Аминокислота	Без обработки	Один цикл обработки H ₂ O ₂	Четыре цикла обработок H ₂ O ₂
Lys	4,43	3,38	6,10
His	3,51	6,79	6,36
Arg	3,96	5,74	6,42
Основные:	11,90	15,91	18,89
Asp	6,91	0,97	0,34
Glu	13,16	2,48	1,29
Кислые:	20,06	3,46	1,62
Tre	5,58	4,33	2,11
Ser	6,32	8,96	6,11
Гидрофильные:	43,86	32,66	28,73
Pro+Ala	17,65	21,49	23,96
Gly	16,05	14,87	14,37
Val	7,89	9,46	9,50
Ile	4,19	5,29	5,44
Leu	5,42	10,80	12,08
Phe	2,23	3,19	4,05
Гидрофобные:	53,43	65,10	69,40
Tyr	2,70	2,25	1,88
Нейтральные	68,03	80,63	79,49

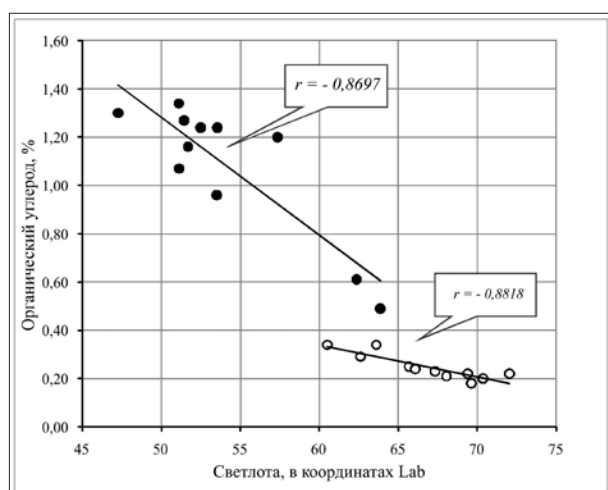


Рис. 4. Зависимость между содержанием органического углерода в образцах плиоценовых глин до (●) и после одного (○) цикла обработки H₂O₂ и значениями координаты L в цветовом пространстве CIELAB.

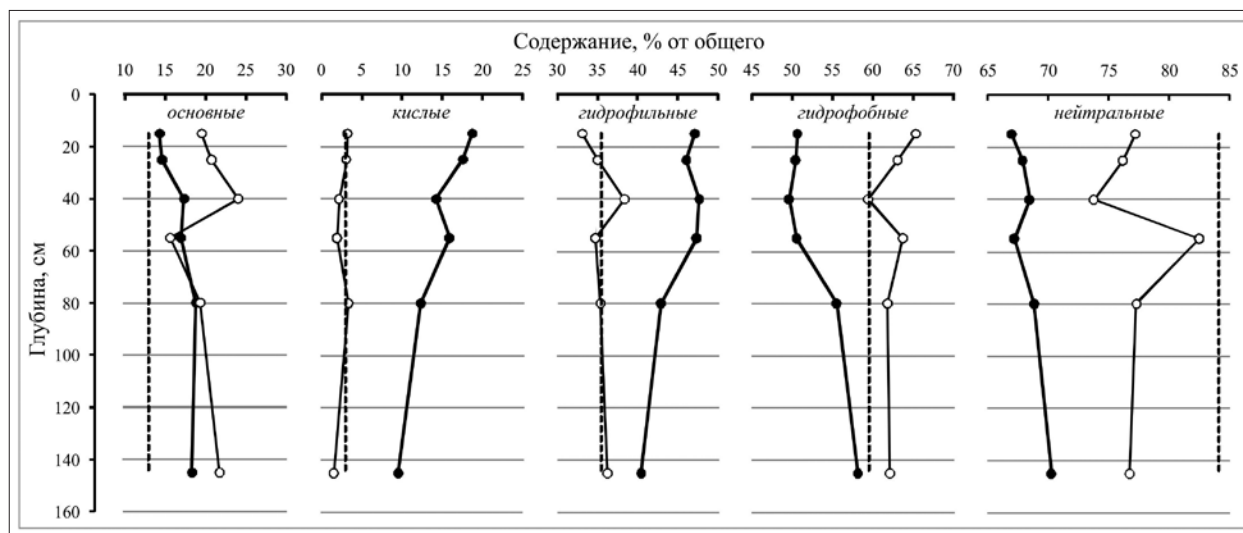


Рис. 5. Групповой состав аминокислот кислотных гидролизатов органического вещества фракции <2,5 мкм тёмно-серой лесной почвы до (●) и после одного (○) цикла обработки H₂O₂. Штриховой линией показано среднее содержание групп аминокислот в иллитовой фракции плейстоценовых глин после одного цикла обработки H₂O₂.

ниженный выход) аспарагиновой и глутаминовой кислот и матричные влияния со стороны основы пробы, которые в конечном итоге завышают или занижают результаты [16, 17]. Наиболее совершенным методом количественного анализа аминокислотного состава в настоящее время является ионообменная хроматография с шаговым градиентом pH и послеклоночной дериватизацией нингидрином. Целесообразно провести анализ аминокислотного состава гидролизатов с использованием классического аминокислотного анализатора.

Заключение

Присутствие полипептидов в составе инертного ОВ представляется маловероятным. Реалистичные объяснения, имеющие ясный физический смысл, могут быть основаны на сорбции низкомолекулярных органических компонентов на поверхностях глинистых минералов с лабильной кристаллической решёткой. Определяющими становятся сродство молекул аминокислот к фазе водного раствора и сродство их к функциональным группам минеральных поверхностей. В основе закономерностей, определяющих особенности аминокислотного состава ОВ, связанного тонкодисперсными минеральными фазами лесостепных почв в устойчивой к окислению форме лежит селективное связывание нейтральных и гидрофобных аминокислот, которое обусловлено физико-химическими причинами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-04-01599-а).

Литература

1. Franko U., Oelschlägel B., Schenk S. Simulation of temperature-, water- and nitrogen dynamics using the model CANDY // *Ecol. Model.* 1995. V. 81. P. 213–222.
2. Jenkinson D.S. The turnover of organic carbon and nitrogen in soil // *Philosophical Transactions of the Royal Society London Series B–Biology Sciences.* 1990. V. 329. P. 361–368.
3. Eusterhues K., Rumpel C., Kögel-Knabner I. Stabilization of soil organic matter isolated via oxidative degradation // *Org. Geochem.* 2005. V. 36. P. 1567–1575.
4. Siregar A., Kleber M., Mikutta R., Jahn R. Sodium hypochlorite oxidation reduces soil organic matter concentrations without affecting inorganic soil constituents // *Europ. J. Soil Sci.* 2005. V. 56. P. 481–490.
5. Schulten H.R., Leinweber P., Theng B.K.G. Characterization of organic matter in an interlayer clay-organic-complex from soil by pyrolysis methylation-mass spectrometry // *Geoderma.* 1996. V. 69. P. 105–118.
6. Шинкарёв А.А., Гиниятуллин К.Г., Лыгина Т.Э., Шинкарёв А.А. (мл), Кринари Г.А., Губайдуллина А.М., Латыпов М.К. Специфическая стабилизация органического вещества в органо-сметитовых комплексах и некоторые аспекты её прикладного применения // *Окружающая среда и устойчивое развитие регионов: новые методы и технологии исследований. Том IV: Экологическая безопасность, инновации и устойчивое развитие. Образование для устойчивого развития.* Казань: Изд-во «Отечество», 2009. С. 274–278.
7. Skiba M., Szczerba M., Skiba S., Bish D.L., Grybos M. The nature of interlayering in clays from a podzol (Spodosol) from the Tatra Mountains, Poland // *Geoderma.* 2011. V. 160. P. 425–433.

8. Минералогия верхнепермского и мезокайнозойского комплексов Республики Татарстан / Под ред. И.А. Ларочкиной, Е.М. Аксенова. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2007. 456 с.
9. Фролов В.Т. Литология. Кн. 2. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993. 432 с.
10. Nichols G. *Sedimentology and stratigraphy*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2009. 419 p.
11. Гаврилов Ю.О. Закономерности накопления и распределения органического вещества в осадках и осадочных породах // *Осадочные бассейны: методика изучения, строение и эволюция*. М.: Научный мир, 2004. С. 94–103.
12. Шинкарев А.А., Корнилова А.Г., Лыгина Т.З., Гиниятуллин К.Г., Гильмутдинов Р.Р. Использование элементного анализа для оценки исходной вертикальной однородности почвообразующей породы // *Учёные записки Казанского государственного ун-та. Естеств. науки*. 2010. Т. 152. Кн. 4. С. 78–91.
13. Pansu M., Gautheyrou J. *Handbook of soil analysis. Mineralogical, organic and inorganic methods*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. 993 p.
14. Carrado K.A., Decarreau A., Petit S., Bergaya F., Lagaly G. *Synthetic clay minerals and purification of natural clays // Handbook of Clay Science. V. 1. Developments in Clay Science*. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2006. P. 115–140.
15. Гиниятуллин К.Г., Шинкарев (мл.) А.А., Шинкарев А.А., Крибари Г.А., Лыгина Т.З., Губайдуллина А.М., Корнилова А.Г., Мельников Л.В. Необратимая фиксация органических компонентов в лабильных промежутках как механизм кинетической стабилизации глино-органических структур // *Почвоведение*. 2012. № 11. С. 1211–1225.
16. Gonzalez-Castro M.J., Lopez-Hernandez J., Simal-Lozano J., Oruna-Concha M.J. Determination of amino acids in green beans by derivatization with phenylisothiocyanate and high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection // *J. Chromatogr. Sci.* 1997. V. 35. P. 181–185.
17. Lai F., Mayer A., Sheehan T. Matrix effects in the derivatization of amino acids with 9-fluorenylmethyl chloroformate and phenylisothiocyanate // *Biotechniques*. 1991. V. 11. P. 236–244.

**Реликтовые бугристые мерзлотные торфяники
на южном пределе Восточно-Европейской криолитозоны**

© 2015. А. В. Пастухов, к.г.н., н.с., Д. А. Каверин, к.г.н., с.н.с.,

Н. Н. Гончарова, к.б.н., н.с.,

Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,

e-mail: alpast@mail.ru

Детально охарактеризована стратиграфия залежей двух реликтовых мерзлотных торфяников, сохранившихся в крайнесеверной тайге европейского Северо-Востока России. С целью выявления генезиса торфяников крайнесеверной тайги была изучена стратиграфия залежей на равнинном и предгорном участках.

Показано, что в настоящее время комплексы мерзлотных торфяников могут иметь схожую морфоскульптуру, однако их генезис может значительно отличаться в зависимости от их геоморфологического положения и гидрологического режима. На предгорном участке формирование болота происходило по схеме развития большинства таёжных верховых болот: от эвтрофных облесённых и безлесных сообществ болотных сообществ через промежуточную стадию к переходному и далее верховому болоту. Смена стадий обусловлена изменением водно-минерального режима по мере накопления и нарастания торфяной массы. Болото на равнинном участке развивалось в относительно постоянных условиях водно-минерального режима.

Ботанический состав исследованных торфяников крайнесеверной тайги указывает на время начала формирования отложений в позднем бореале (ВО-2) (8500–8000 л. н.), когда широкое развитие получили болотно-тундровые формации. В тёплый атлантический период (АТ) (8000–4600 л. н.) резко активизировались процессы болотообразования, и происходило накопление основной массы торфа. Значительное похолодание климата, начавшееся 2500 л. н., привело к формированию современного облика болот и нивелировало разницу условий водно-минерального режима различных болот. В настоящее время сохранившиеся мерзлотные болота практически прекратили своё развитие, накопление торфа замедлилось или совсем остановилось, идут процессы эрозии и разрушения торфяных бугров.

Stratigraphy of relict permafrost peatland sis characterized in details which conserved in extreme northern taiga of the European Northeast of Russia. In order to identify the genesis of peatlands in extreme northern taiga peat stratigraphy was studied in detail at the plain and foothill key sites.

Current permafrost peat plateau might have a similar morphosculpture, but their genesis may vary significantly depending on their geomorphological position and hydrological regime. At the foothill key site peat plateau formation occurred under the scheme of the majority of taiga upland bogs: from eutrophic afforested and treeless wetland communities through an intermediate stage to the transition and then upland bogs. Change of stages determined due to the change of water-mineral regime with the accumulation and growth of the peat mass. Peatland developed in more or less constant conditions of water-mineral regime at plain key site only.

Botanical composition of the studied peatlands of extreme northern taiga marks the beginning of deposits formation in the late Boreal (BO-2) (8500–8000 BP), when the widely developed swampy tundra formation. In the warm Atlantic period (AT) (8000–4600 BP) the bog processes and the accumulation of the bulk peat sharply intensify. A significant cooling of the climate, which began in 2500 BP, led to the formation of the modern morphosculpture of peat plateaus and offsetting the difference of water-mineral regime of plain and foothill key sites. At the moment preserved permafrost peatlands almost stopped development, peat accumulation slowed or stopped, processes of erosion and destruction of peat mounds take place.

Ключевые слова: торфяные олиготрофные почвы, ботанический состав, криолитозона, стратиграфия залежей.

Keywords: oligotrophic peat soils, botanical composition, cryolithozone, stratigraphy of deposits.

Введение

В торфе законсервированы значительные запасы органического углерода, поэтому торфяной пул играет важную роль в биогеохимическом цикле углерода и процессах изменения климата [1]. Зависимость свойств торфа от условий среды, в которой он формировался, а также изменчивость его состава в

пределах мерзлотных торфяников (торфяных болот) изучены сравнительно слабо. Ботанический состав определяет многие характеристики торфа. Например, осоковый или древесный торф, как правило, в 2–4 раза богаче азотом, чем сфагновый или пушицевый торф [2]. Древесный торф обычно содержит мало целлюлозы и гемицеллюлозы и большое количество лигнина. Поскольку целлюлоза и

гемицеллюлоза легко разлагаются, а лигнин является устойчивым компонентом, доля последнего возрастает по мере разложения торфа, особенно в древесных торфах. Осоковый торф разлагается медленно и слабо. Поэтому целью данного исследования является анализ развития двух мерзлотных торфяников, существующих за пределами распространения современной границы криолитозоны, чтобы выявить зависимость между условиями торфообразования и свойствами торфа на основе ботанического состава торфа.

Объекты и методы исследований

Исследуемая территория расположена между 65°20'–66°15' с. ш. и 59°20'–61°20' в. д. в междуречье рр. Косью – Бол. Кочмес – Лемва – Кожим (рис. 1, цв. вкладка). Район исследований находится в подзоне крайнесеверной тайги, территориально приурочен к центральной части Интинского района Республики Коми. Общая площадь исследуемого участка 4877 км². Большая часть территории представляет собой пологоувалистые моренные равнины Предуралья со сглаженными грядами-мусюрами высотой 50–60 м, сложенными песками и моренными суглинками. Почвообразующими породами почти повсеместно являются четвертичные отложения. Поверхность равнин сложена морскими и ледниковыми суглинками и песчаными отложениями. Все многочисленные реки района – Косью, Кожим, Лемва, Б. и М. Кочмес, Б. и М. Инта являются частью бассейна р. Усы.

Для изучения растительности были выполнены геоботанические описания по общепринятой методике [3]. Идентификацию почв проводили согласно Пояснительной записке [4]. Для понимания генезиса и условий формирования исследованных болот был выполнен анализ торфяной залежи. В торфяных буграх отбор мёрзлых кернов производили при помощи бурения, сезонно-талые горизонты торфа отбирались в мерные цилиндры, в топах – при помощи торфоразведочного бура с пробоборочным челноком [5]. Отбор производился послойно, через каждые 10–15 см. Ботанический состав и степень разложения торфа определены в лаборатории болотных экосистем ИБ Кар НЦ Н. В. Стойкиной. Иллюстративно-графические материалы отображения послойного строения торфяников выполнены в программной среде «Когри», предназначенной для визуализации данных по ботаническому и химическому составу слоёв торфа [6].

Результаты и обсуждение

На основе полевых исследований, геоинформационного анализа листов Государственной почвенной карты масштаба 1:1000000 и снимков среднего разрешения Landsat 7 (разрешение 30 м) исследована структура почвенного покрова (рис. 1, цв. вкладка). Таёжные почвы характерны для 50% территории исследований, тундровые – 30%, интразональные – около 20%. В таёжных ландшафтах преобладают полугидроморфные типы почв (65%). Наиболее распространёнными типами почв являются торфяно-подзолисто-глеевые и торфянисто-подзолисто-глееватые почвы. Для тундровых ландшафтов характерны бугристые комплексы торфяных мерзлотных почв и торфяных почв мочажин.

В целом, район исследований относится к территории высокой заторфованности (рис. 2, цв. вкладка), что связано с преобладанием слабодренированных массивов в контурах водораздельных и приречных пространств, влажным и холодным климатом. Широкое распространение торфяных болот обусловлено благоприятными условиями торфонакопления в голоцене, присутствием водоупорных суглинистых отложений и многолетней мерзлоты.

Многолетняя мерзлота с мощностью мёрзлых пород в пределах 0–25 м, температурой – 0–0.5°С приурочена, главным образом, к крупнобугристым болотам, тогда как в болотах с относительно плоским мезорельефом не обнаруживается. Мерзлотные крупнобугристые торфяники в равнинной части Интинского района встречаются вплоть до 65°50' с. ш., в то же время на левобережье р. Кожим отсутствуют, уступая место немерзлотным типам болот. В горной части района исследований (Приполярный Урал) южная граница распространения крупнобугристых мерзлотных торфяников проходит по широте 65°15' с. ш., тогда как в торфянисто-глеевых почвах многолетняя мерзлота обнаруживается на широте 65°25' с. ш. в низкогорной тундре.

Исследование криогенного строения верхнего слоя подстилающих торфяных многолетнемёрзлых пород показало наличие массивных, линзовидных и слоистых криогенных текстур. Для верхней части многолетнемёрзлых пород характерно постепенное повышение льдистости. Топаи и мочажинны в лесотундре талые со сквозными таликами.

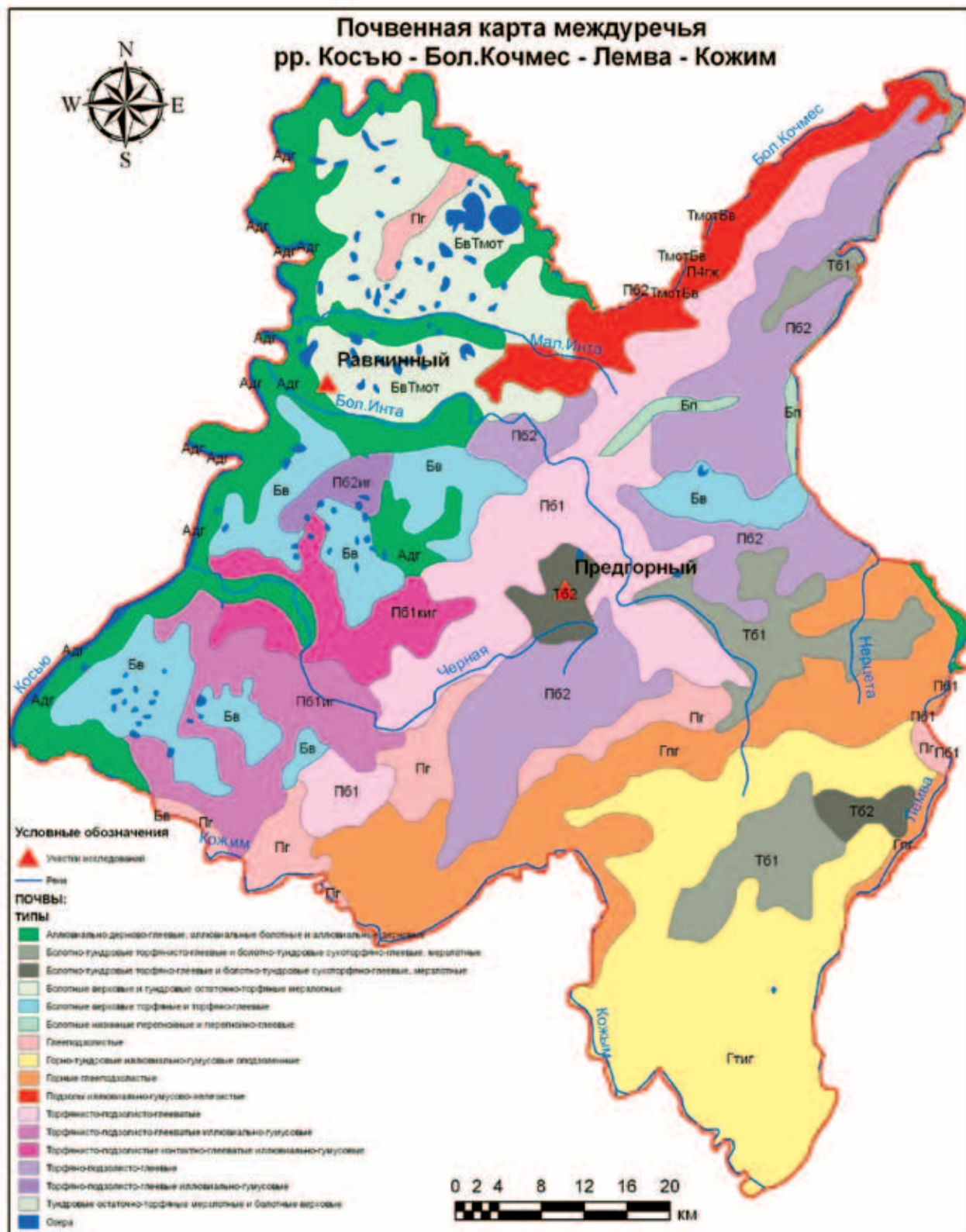


Рис. 1. Почвенная карта междуречья рр. Косью – Кочмес – Лемва – Кожим (центральная часть Интинского района Республики Коми).

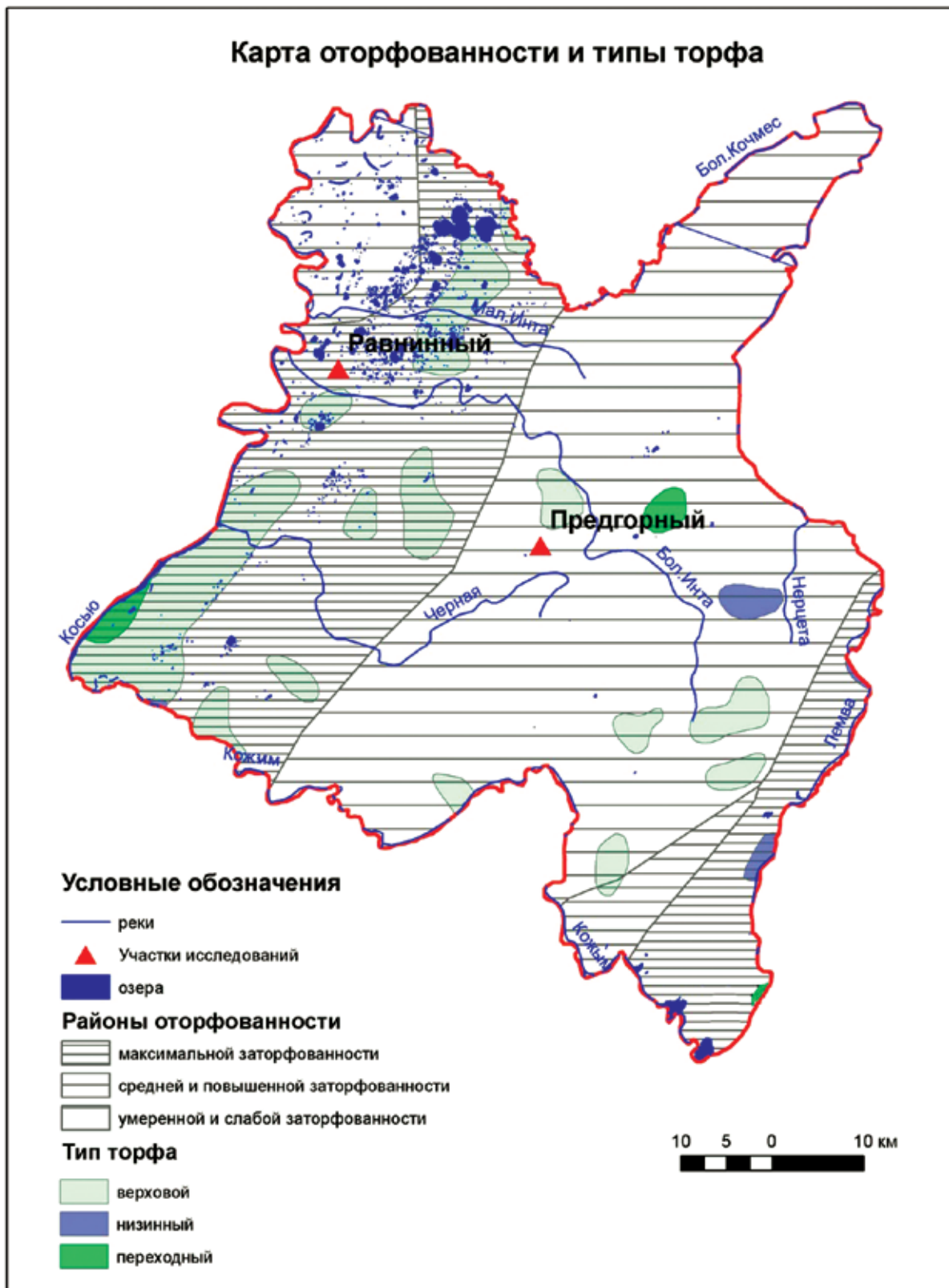


Рис. 2. Карта оторфованности и типов торфа междуречья рр. Косью – Кочмес – Лемва – Кожим (центральная часть Интинского района Республики Коми), составлена на основе Атласа Республики Коми [8].

Характеристика участков исследований

Район исследований охватывает равнинные и предгорные ландшафты, в каждом из которых был выбран ключевой участок:

1. **Предгорный.** Урочище Ниче-Кулицанюр, заболоченный водораздел рр. Чёрная и Бол. Инта. Крупнобугристая комплексная болотная система с кустарничково-лишайниковыми буграми и травяно-сфагновыми обводнёнными понижениями (топиями, мочажинами, озерками). На участке исследовано два разреза.

Разрез Инта 11. 166 м над ур. м. Крупнобугристо-топяной комплекс. Высота торфяных бугров 3–4 м.

Основную часть бугра занимает кустарничково-лишайниковое сообщество (рис. 3). Его слагают карликовая берёза (*Betula nana* L.), багульник (*Ledum palustre* L.), брусника (*Vaccinium vitis-idaea* L.), голубика (*V. uliginosum* L.), вороника (*Empetrum hermaphroditum* L.), морозка (*Rubus chamaemorus* L.), зелёные мхи (рр. *Dicranum*, *Polytricum*) и лишайники (преимущественно представители р. *Cladina*). Оголённые торфяные пятна занимают до 3% площади. Сезонная протайка 60 см.

Строение почвенного профиля:

О 0–3 см – светло-коричневая рыхлая кустарничково-мохово-лишайниковая тор-

фянистая подстилка, переплетена корнями, переход чёткий по цвету и структуре.

T₁ 3–70 см – коричнево-бурый сфагновый переходный торф, с 60 см слоистая криотекстура, степень разложения торфа (R) 25%.

T₂ 70–190 см – буро-коричневый льдистый осоково-шейхцериевый переходный торф, слоистая криотекстура, конжеляционный лёд, прослой льда толщиной 1–4 мм. R = 25–30%, в нижней части до 30–35%.

T₃ 190–220 см – тёмно-коричнево-бурый осоковый переходный торф, слоистая криотекстура с элементами линзовидной, слаборазложившиеся фрагменты кустарничков.

T₄ 220–280 см – тёмно-коричнево-бурый вахово-хвощовый низинный торф, слоистая криотекстура с элементами атакситовой, R = 30–35%.

T₅ 280–350 см – коричнево-бурый льдистый хвощовый низинный торф, слоистая криотекстура, R = 30–35%.

D 350–1000 см – сизовато-светло-бурый средний суглинок, массивная и слоистая криотекстура.

Почва: Торфяная олиготрофная почва бугров.

Исследование торфяной залежи показало, что на начальной стадии развития на месте бугра было облесённое сосной (*Pinus sylvestris* L.) мезоэвтрофное травянистое сообщество с



Рис. 3-а. Общий вид растительного покрова.



Рис. 3-б. Профиль формирующейся под ним сухоторфяной мерзлотной почвы (справа).

господством хвоща топяного (*Equisetum fluviale* L.), осоки дернистой (*Carex caespitosa* L.), сабельника болотного (*Comarum palustre* L.), также отмечено участие ивовых кустарников (р. *Salix*) и вересковых кустарничков (сем. *Ericaceae*). На следующей стадии в сообществах всё ещё доминируют мезоэвтрофные травы, в них возрастает участие вахты (*Menyanthes trifoliata* L.). При этом появляются сфагновые и бриевые мхи, а также менее требовательные к минеральному питанию травы, например, осока топяная (*Carex limosa* L.) или пушица рыжеватая (*Eriophorum russeolum* Fries). Здесь, как и во всех вышерасположенных слоях залежи, древесные остатки отсутствуют, что указывает на то, что в течение длительного времени болото было открытым. По мере нарастания торфа богатые питательными веществами грунтовые воды становились менее доступными для растений, это привело к смене мезоэвтрофной растительности на олиготрофную (стадии III–V, рис. 4). В торфяной залежи на глубине от 220 до 0 см обильны остатки осоки топяной, шейхцерии болотной (*Scheuchzeria palustris* L.), пушицы рыжеватой и сфагновых мхов. На диаграмме

(рис. 4) отсутствует слой с остатками кустарничков и лишайников, это связано с тем, что в настоящее время бугор подвергается эрозии. Точное время формирования мёрзлого бугра без радиоуглеродных датировок достоверно определить сложно.

2. Равнинный. Заболоченный водораздел рр. Бол. Инта и Мал. Инта. Крупнобугристая болотная система с бугристо-топяными и бугристо-озерковыми комплексами. На буграх распространены кустарничково-лишайниковые, в понижениях травяно-сфагновые растительные сообщества. Выполнено три почвенных разреза.

Разрез Инта 1. 60 м над ур. м. Бугристо-топяной комплекс. Торфяные бугры относительно плоские высотой около 2–3 м, частично покрыты оголёнными торфяными пятнами.

Вершину бугра занимает кустарничково-лишайниковое сообщество (рис. 5), в котором господствуют вересковые кустарнички: багульник, брусника, голубика, вороника, карликовая берёза, морошка, зелёные мхи и лишайники. Торфяные пятна занимают до 10% площади. Глубина сезонного протаивания 35 см.

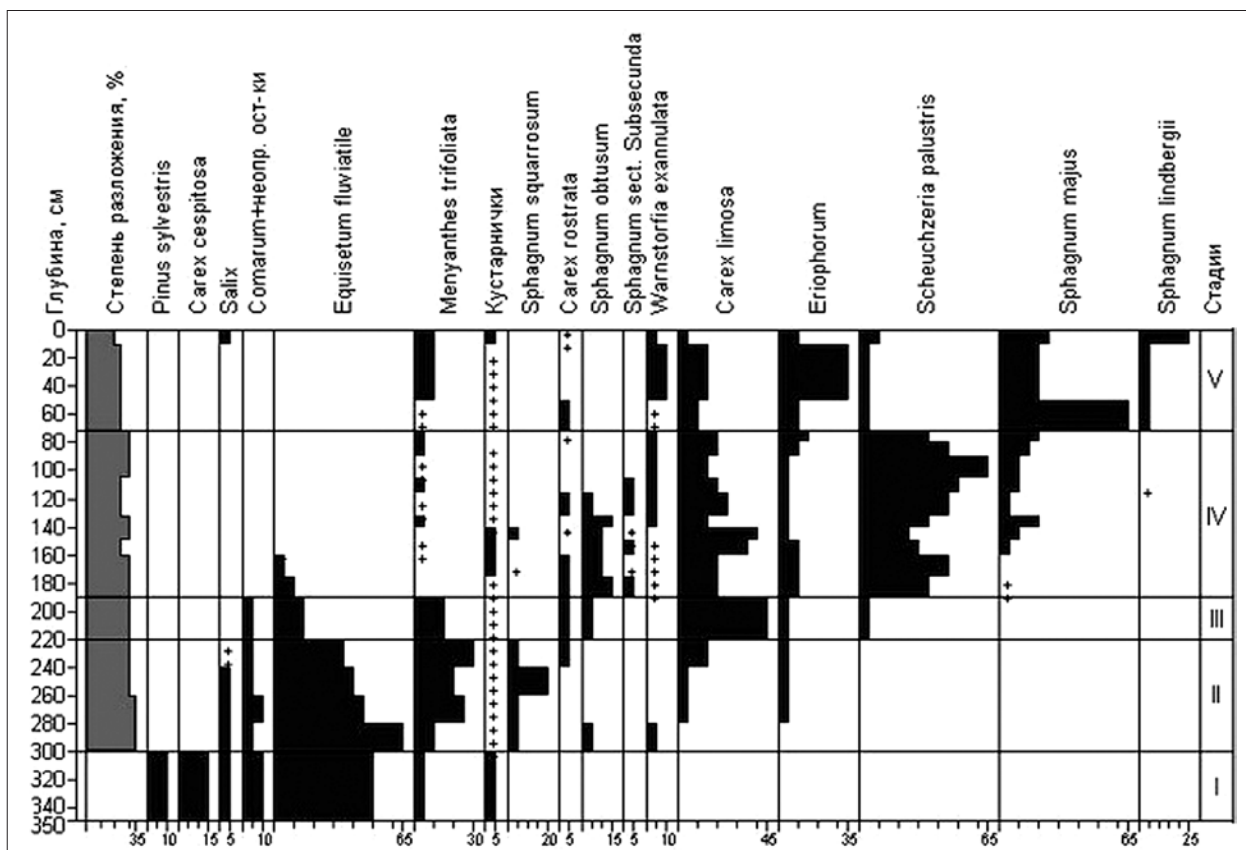


Рис. 4. Ботанический состав торфа предгорного крупнобугристого болота.

Строение почвенного профиля:

00–5 см – желтовато-тёмно-бурая рыхлая сухая кустарничково-мохово-лишайниковая торфянистая подстилка, переплетена корнями, переход чёткий по цвету и структуре.

T₁ 5–25 см – буро-коричневый кустарничковый верховой слоистый торф, R = 15–20% в верхней части, R = 25% – в нижней.

T₂ 25–90 см – тёмно-коричневый осоково-гипновый низинный торф, R = 20–25%, с 45 см – массивная криотекстура.

T₃ 90–140 см – тёмно-коричневый осоковый сильнольдистый низинный торф, атакситовая текстура, крупнозернистый (зёрна 2–3 мм) чистый прозрачный лёд, R = 30–35% до 45–50%.

T₄ 140–170 см – коричнево-бурый древесно-осоковый сильнольдистый низинный торф, атакситовая криотекстура, фрагменты стеблей кустарничков, R = 30–35%.

T₅ 170–190 см – коричнево-бурый сфагновый низинный торф, атакситовая с элементами слоистой криотекстура, R = 25%.

T₆ 190–220 см – тёмно-коричнево-бурый ивово-сфагновый сильнольдистый низинный торф, атакситовая криотекстура, R = 45%.

T₇ 220–250 см – светло-коричнево-бурый сфагновый низинный торф, атакситовая криотекстура, R = 20–25%.

T₈ 250–280 см – светло-коричнево-бурый гипновый низинный торф, прослойки льда толщиной до 3 мм, R = 20–25%.

T₉ 280–300 см – светло-бурый сфагновый низинный торф, в верхней части примесь коричневого гипнового низинного торфа, массивная криотекстура, R = 20–25%.

T₁₀ 300–320 см – светло-коричневый гипновый низинный торф, массивно-слоистая криотекстура, слои льда толщиной до 2 мм, R = 20–25%.

T₁₁ 330–360 см – светло-коричнево-бурый вахтово-гипновый низинный торф, массивно-слоистая криотекстура, слои льда 1–2 мм, R = 25%.

D₁ 360–590 см – сизо-серая супесь, массивная и слоистая криотекстура.

D₂ 590–1000 см – серовато-сизый сильнольдистый суглинок, крупные кристаллы льда.

Почва: Торфяная олиготрофная мерзлотная почва бугров.

Исследованный торфяной бугор сложен, преимущественно, травяно-гипновыми, осоково-гипновыми и травяно-сфагновыми, иногда с примесью карликовой берёзы, торфами (рис. 6). На начальной стадии развития болота на месте бугра было травяно-гипновое



Рис. 5-а. Общий вид растительного покрова.



Рис. 5-б. Профиль формирующейся под ним торфяной олиготрофной мерзлотной почвы (справа).

эвтрофное сообщество с господством гигрофильных видов (*Warnstorfia* sp., *Meesia* sp., вахта и др.). В последующем бриевые мхи сменили сфагны (*Sphagnum obtusum* Warnst., *S. teres* (Schimp.) Angstr. и др.) на достаточно продолжительный период. Также в травяно-кустарничковом ярусе появились мезотрофные кустарники и кустарнички (*Salix* sp., карликовая берёза и представители сем. *Ericaceae*). В более поздний период снова возрастает участие травянистых растений и гипновых мхов. Близкие по составу травяно-гипновые сообщества и травяно-моховые ивняки в настоящее время приурочены к проточным топям вблизи болотных рек и ручьёв. Сухой торф, в составе которого преобладают кустарнички, формирующие кустарничково-лишайниковую растительность бугра, отмечен только в верхнем слое торфяной залежи. Его мощность менее 20 см, что говорит о смене, предположительно в конце суббореального периода (SB-3), климатических условий и наступившем похолодании. Вероятно, за этот период происходило мерзлотное пучение, и сформировался данный бугор.

В регионе среднегодовая температура воздуха в крайнесеверной тайге -4°C , в лесотундре -5°C [8], при этом среднегодовая температура почвогрунтов на $3.5-4.5^{\circ}\text{C}$ выше. Если в восточно-европейской лесотундре

и тундре образование наиболее древних и крупных торфяных залежей началось ещё в пребореальный период (VPB) (10300–9300 л. н.) [9], то ботанический состав исследованных торфяников крайнесеверной тайги позволяет предположить время начала формирования отложений поздним бореалом (BO-2) (8500–8000 л. н.), когда широкое развитие получили болотно-тундровые формации. В атлантический период (AT) (8000–4600 л. н.) резко активизировались процессы болотообразования. Климат был теплее современного на $3-4^{\circ}\text{C}$, сумма осадков на $50-75$ мм выше [10]. По-видимому, именно в этот период произошло накопление основной массы торфа. Первоначально торф накапливался в немерзлотных болотах, покрытых древесными растениями, осоками и мхами. В это время региональные климатические условия были теплее, и граница леса доходила до побережья [11].

Во время значительного среднего суббореального потепления (SB-2, 4300-3200 л. н. соответствует стадии VI на равнинном участке и стадии V на предгорном участке) открытые площади были заняты травянисто-осоковыми ассоциациями. Большое участие сфагнума и растений, предпочитающих обводнённые участки обитания, указывает на большую увлажнённость территории.

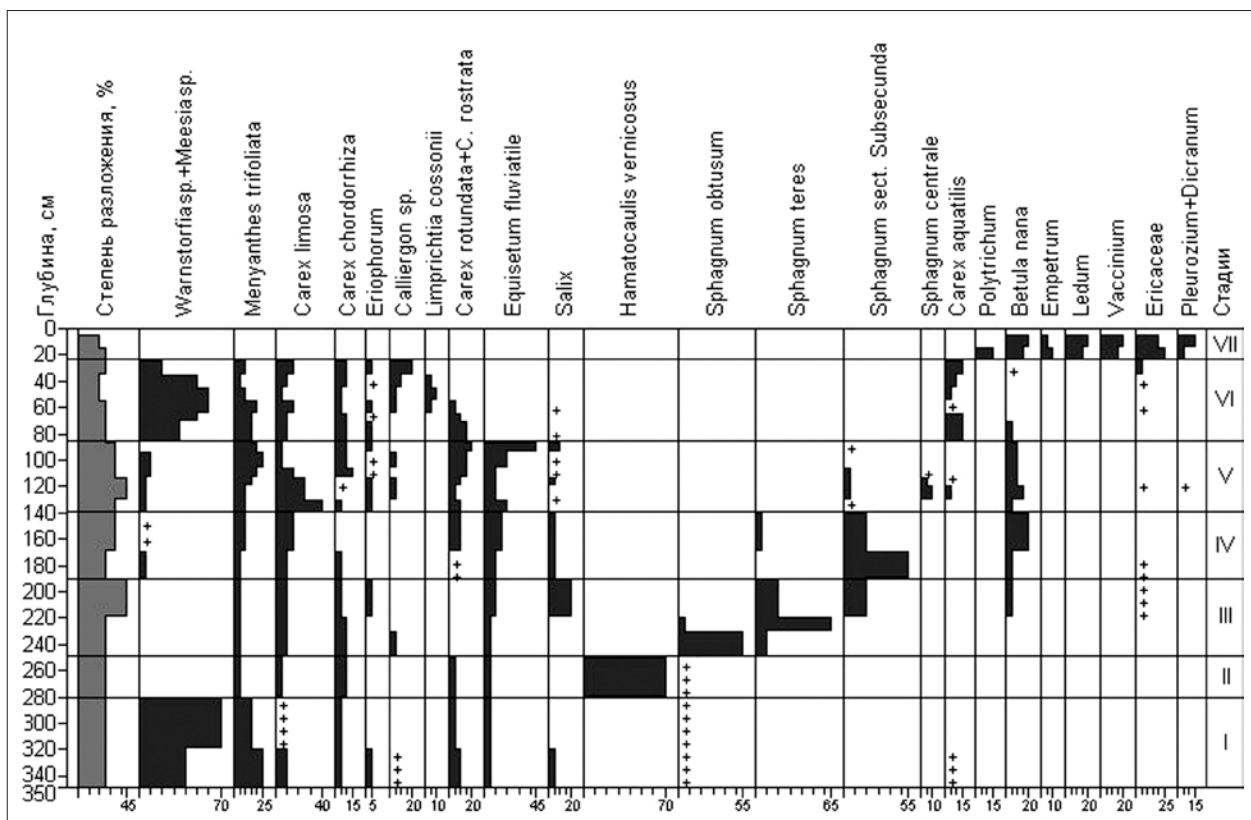


Рис. 6. Ботанический состав торфа равнинного крупнобугристого болота.

Современный этап (SB-3/SA-1–SA-R, 2500 л. н. – настоящее время, соответствует стадии VII на равнинном участке, отсутствует на предгорном участке, т. к., по всей видимости, была эродирована) отражает последовавшее похолодание, которое привело к господству группировок из карликовой берёзы, вересковых кустарничков и лишайников. В лесотундре около 2500 л. н. началась аградация многолетней мерзлоты, что проявилось в виде мерзлотного пучения и резкого снижения торфонакопления из-за сухих условий поднятой поверхности торфа [9]. Произошло формирование мёрзлых торфяников современной морфоскульптуры.

Заключение

С целью выявления генезиса торфяников крайнесеверной тайги была детально изучена стратиграфия залежей. Несмотря на то, что в настоящее время морфологический облик торфяников сходен, их стратиграфические колонки указывают на различные пути развития болот предгорного и равнинного участков. В первом случае формирование болота происходило по схеме развития большинства таёжных верховых болот: от эвтрофных облесённых и безлесных сообществ болотных сообществ через промежуточную стадию к переходному и далее верховому болоту. Смена стадий обусловлена изменением водно-минерального режима по мере накопления и нарастания торфяной массы. Болото равнинного участка развивалось в более-менее постоянных условиях водно-минерального режима. Значительное похолодание климата, начавшееся около 2500 л. н., привело к формированию современного облика болот и нивелировало разницу условий водно-минерального режима различных болот.

Таким образом, основные различия в структуре почвенного покрова бугристомочажинных болот крайнесеверной тайги на крупномасштабном уровне определяются условиями их формирования – обводнённостью и трофностью.

Сохранившиеся на южном пределе криолитозоны до настоящего времени мерзлотные бугристые торфяники являются уникальными образованиями. К настоящему моменту они практически прекратили своё развитие, торфонакопление замедлилось или совсем остановилось, идут процессы эрозии и разру-

шения торфяных бугров. Учитывая тенденции изменения климата и современные процессы разрушения мерзлотных бугров, относительная доля мерзлотных почв в будущем будет постепенно и медленно уменьшаться.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ 14-05-31111.мол_а «Многолетние мёрзлые торфяники Большеземельской тундры: экологическое состояние почвенно-мерзлотного комплекса при климатическом потеплении в 21 веке», ПРООН ГЭФ 00059042.

Литература

1. Borgmark A. Holocene climate variability and periodicities in south-central Sweden, as interpreted from peat humification analysis // *Holocene*, 2005. V. 15. № 3. P. 387-395. doi: 10.1191/0959683605hl816rp.
2. Lucas R.E. Organic soils (Histosols). Formation, distribution, physical and chemical properties and management for crop production. Michigan State University, Research Report № 435. (Farm Science).
3. Шенников А.П. Введение в геоботанику. Л.: ЛГУ, 1964. 447 с.
4. Пояснительная записка к листу Q-41 (Воркута) // Государственная почвенная карта России. Масштаб 1 : 1000000. Сыктывкар, 2011. 76 с.
5. ГОСТ 17644-83 Торф. Методы отбора проб из залежи и обработки их для лабораторных испытаний. М.: Издательство стандартов, 1983. 14 с.
6. Кутенков С.А. Компьютерная программа для построения стратиграфических диаграмм состава торфа «Kogri» // Труды Карельского научного центра РАН. № 6. 2013. С. 171–176.
7. Атлас Республики Коми. М.: Феория, 2011. 448 с.
8. Атлас Республики Коми по климату и гидрологии / Под ред. А. И. Таскаева. М.: ДиК, Дрофа, 1997. 116 с.
9. Routh J., Hugelius G., Kuhry P., Filley T., Tillman P.K., Becher M., Crill P. Multi-proxy study of soil organic matter dynamics in permafrost peat deposits reveal vulnerability to climate change in the European Russian Arctic // *Chemical Geology*. 2014. V. 368. P. 104–117.
10. Климанов В.А. Меридиональное изменение гидротермического режима на Русской равнине в голоцене // Изучение озёрно-болотных формаций в целях палеогеографических реконструкций. Таллинн: РИСО АН ЭССР, 1986. С. 68–70.
11. Андреичева Л.Н., Голубева Ю.В., Марченко-Вагапова Т.И. Развитие природной среды и климата в голоцене на севере Европейской России. Сыктывкар: Геопринт, 2007. 27 с.

Гуминовый препарат из низинного торфа

© 2015. И. В. Грехова, д.б.н., профессор,
Государственный аграрный университет Северного Зауралья,
e-mail: grehova-rostok@mail.ru

Гуминовый препарат «Росток» обладает стимулирующими и адаптогенными свойствами. В полевых и производственных опытах в разных регионах страны получены прибавки (%) урожайности: яровая пшеница – 14–83, озимая пшеница – 22, подсолнечник – 17, сахарная свёкла – 21, ячмень – 17–55, овёс – 52, горох – 27, кукуруза (зелёная масса) – 40, клевер (семена) – 22, клевер (сено) – 32, донник (семена) – 50, донник (сено) – 87, рапс (семена) – 31, горчица (семена) – 47, сурепица (семена) – 48, картофель – 24–112, капуста – 27–40 и т. д. Повышалось и качество полученной продукции: содержание клейковины – в зерне яровой и твёрдой пшеницы на 12–40 относит. %; витамина «С» – в капусте на 11%, в картофеле на 19%; сухого вещества – в картофеле на 11%; сахара – в томатах на 16%, в капусте на 34%; белка – в растениях гороха на 14–43%; протеина – в зелёной массе овса на 17–18%, в зерне овса на 21–25%. Высокая эффективность препарата Росток обусловлена технологией получения. Для извлечения гуминовых кислот из низинного торфа выбран оптимальный режим, сохраняющий их природные биологические свойства.

Humic drug Rostock has a stimulating and adaptogenic properties. In field and factory experiments in different regions of the country received increase (%) crop: spring wheat – 15–83, winter wheat – 22, sunflower – 17, sugar beet – 21, barley – 17–55, oats – 52, pea – 27, maize (Z. M.) – 40, clover (seed) – 22, clover (hay) – 32, clover (seed) – 50, clover (hay) – 87, rape (seeds) – 31, mustard (seed) – 47, rape (seeds) – 48, potatoes – 24–112, cabbage – 27–40, etc. Increased and the quality of the final product: the gluten content – in grain of spring and durum wheat at 12–40 relates. %, vitamin C – in cabbage by 11%, potatoes by 19%; dry matter – in potatoes 11%; sugar – in tomatoes by 16%, in cabbage by 34%; the protein – in pea plant on 14–43%; protein – green mass of oats in the 17–18%, in grain oats on 21–25%. The high efficacy Rostock due to the production technology. For the extraction of humicacids from lowland peat selected optimal mode, preserving their natural biological properties.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, препарат «Росток», урожайность, качество продукции, адаптация.

Keywords: humic acid, the drug Rostock, yield, product quality, adaptation.

Для снижения потерь урожая сельскохозяйственных культур от болезней, вредителей и сорняков применяют преимущественно химический метод. Пестициды способны сохраняться и накапливаться в окружающей среде, оказывая вредное воздействие на живые организмы. Поступление пестицидов животным нарушает барьерные функции желудочно-кишечного тракта, приводит к развитию иммунологической недостаточности [1].

Устранить отрицательные последствия применения пестицидов можно с помощью физиологически активных веществ. Такими свойствами обладают соли гуминовых кислот с одновалентными катионами. Они в малых концентрациях стимулируют рост и развитие сельскохозяйственных растений, повышают сопротивляемость их заболеваниям и неблагоприятным условиям среды. Трёхразовое опрыскивание растений картофеля гуматами калия (300 мл/га, 300 л/га) и натрия (200 л/га, 0,04%) уменьшало развитие фитофтороза в

2 раза на сорте Борус и в 3 раза на сорте Этюд [2]. Гумат калия снижал поступление радиоактивного калия в 1,5 и цинка в 1,8 раза.

Гуминовые кислоты, особенно из торфа – это экологически чистые природные соединения. Они активизируют энергетический, нуклеиновый и белковый метаболизмы, способствуют лучшему опылению растений, формируют полноценный урожай. Гуминовые кислоты обладают антистрессовыми и антимутатогенными свойствами [3]. Это особенно важно для экологизации сельского хозяйства. В экстремальных условиях они активизируют процессы репарации ДНК, нормализуют процессы внутриклеточного метаболизма, уменьшают встречаемость генетических нарушений, стабилизируют параметры митотического цикла, что адаптирует растения к действию пестицидов, к пересадке и к неблагоприятным факторам окружающей среды.

В настоящее время гуминовые препараты производятся многими предприятиями из

различного природного сырья с различной степенью очистки. Гуматы, разные по происхождению и способам получения, оказывают и разное действие.

Цель исследований – изучение действия гуминового препарата «Росток» на рост и развитие сельскохозяйственных растений.

Объект исследований

В ГАУ Северного Зауралья (г. Тюмень) сотрудники кафедры общей химии под руководством д.б.н. И. Д. Комиссарова изучают гуминовые кислоты с 1961 года. За это время проведены многочисленные исследования по их строению и свойствам, а также эффективности применения гуминовых препаратов. В качестве сырья для выделения гуминовых кислот изучали уголь, сапропель и торф. Пришли к заключению, что более экологически безопасным для получения гуминовых препаратов является торф. И гуминовые кислоты торфа по составу и строению более близки к гуминовым кислотам почвы, поэтому растения быстро отзываются на их применение.

На основе полученных знаний разработана запатентованная технология производства гуминового препарата из низинного торфа. При кафедре в 2000 г. создан научно-производственный центр «Эврика» по выпуску препарата под зарегистрированной торговой маркой «Росток». Перед началом массового производства гуминового препарата изучили торф по выходу гуминовых кислот на трёх торфопредприятиях, расположенных вокруг г. Тюмени на Тарманском и Боровском месторождениях. Проведя анализ, остановились на древесно-травяном низинном торфе Боровского месторождения со степенью разложения 60% и содержанием золы менее 10%.

Гуминовый препарат «Росток» обладает стимулирующими и адаптогенными свойствами. Повышает энергию прорастания, всхожесть, устойчивость к болезням, к стрессам от пестицидов, низких температур, засухи и других внешних условий; увеличивает коэффициент использования питательных веществ; снижает содержание нитратов в продукции. Он ускоряет рост и развитие растений, повышает урожайность и качество продукции.

Высокая эффективность препарата «Росток» обусловлена технологией получения. Для извлечения гуминовых кислот из низинного торфа выбран оптимальный режим, сохраняющий их природные биологические свойства. Одним из важных факторов отличия техноло-

гии препарата является то, что мы готовим его из осаждённой гуминовой кислоты. Удаляется из гидролизата не только твёрдый осадок, но и «агрессивная» фракция фульвокислоты и примеси, содержащиеся в надосадочном растворе. Это, во-первых, позволяет получать препарат со стабильным составом. Содержание гуминовой кислоты контролируется в каждой партии препарата по оптической плотности. Постоянство состава гарантирует применение рекомендуемой дозы (0,001% рабочий раствор) и стабильность действия препарата на разных культурах во всех регионах России. Во-вторых, при применении препарата «Росток» не забиваются форсунки опрыскивателей.

Принципиально не вводятся в препарат «Росток» дополнительно макро- и микроэлементы. Макроэлементов при применяемой концентрации рабочего раствора регулятора растения получают малое количество. А при добавлении микроэлементов надо знать их содержание в почве. Лучше просто добавить чистый регулятор в баковую смесь к пестицидам и удобрениям. В первом случае «Росток» снимает химический стресс, во втором – увеличивает в 2 раза коэффициент использования питательных веществ удобрения.

Технология позволяет получать безбалластный гуминовый препарат с высоким содержанием парамагнитных центров, повышающих эффективность его действия. Небольшая концентрация рабочего раствора препарата «Росток» способствует раскручиванию упаковки полимерной цепи и изменяет конфигурацию молекул гуминовых кислот, что ускоряет проникновение препарата через клеточные мембраны. «Росток» – экологически безопасный препарат, не требует соблюдения особых мер безопасности при использовании, не наносит вреда окружающей среде.

Методика исследований

Изучение действия препарата «Росток» проводили в вегетационных, полевых и производственных опытах на сельскохозяйственных растениях в разных регионах страны. Для предпосевной обработки семян в 10 л протравителя добавляли препарат «Росток» в дозе 0,5 л/т. Некорневую обработку растений проводили баковой смесью гербицида и препарата «Росток» (доза 0,2 л/га) с расходом рабочего раствора 200 л/га. Контроль – обработка семян и растений растворами пестицидов. Биометрические замеры и определение структуры урожая проводили по общепринятым методикам.

Результаты исследований

Механизм положительного влияния гуминовых кислот на обмен веществ у растений связан с повышением в них активности природных регуляторов роста – ауксинов, гиббереллинов и цитокининов. Применение препарата «Росток» увеличивало ауксиновую активность на 44%, гибберелиновую – на 225%.

Препарат «Росток» применяется сельскохозяйственными предприятиями чаще всего как компонент баковых смесей с пестицидами. Он снимает стресс у культурных растений от применения ядохимиката, регулирует физиолого-биохимические процессы в растениях, восстанавливает нарушенный обмен веществ и деление клеток. Добавление препарата «Росток» в растворы пестицидов является эффективным приёмом, позволяет решать одновременно несколько задач: снижение кратности обработок и нормы расхода пестицида, увеличение урожайности и удешевление продукции, уменьшение накопления пестицидов, тяжёлых металлов в продукции и снижение экологической опасности загрязнения окружающей среды.

Наиболее эффективный способ применения препарата – сочетание предпосевной и некорневой обработки. Препарат повышает энергию прорастания, всхожесть и густоту стояния растений, культурные растения не замедляют развитие при химической прополке, наблюдается меньшее число аномальных

отклонений в развитии колоса, лучше развивается корневая система и формируется колос (увеличивается количество и масса зёрен в колосе, масса 1000 зёрен). Растения меньше были подвержены заболеваниям. Отмечена большая площадь листа, что усиливает фотосинтетические процессы в растениях. Уменьшалось полегание зерновых культур. Добавление препарата «Росток» в пестициды не снижало их действие против сорняков, вредителей и болезней. Об этом свидетельствуют многочисленные опытные и производственные данные.

Для независимой экспертизы препарат прошёл испытания не только в нашем вузе, но и в других научных организациях и хозяйствах. На яровой пшенице проведено самое большое число полевых и производственных опытов в разных регионах страны. Во всех опытах получена значительная прибавка от 14 до 83% в зависимости от погодных условий и стрессовых ситуаций. Например, в засушливых условиях при двукратном применении в Курганской области урожайность яровой пшеницы увеличилась на 6,9 ц/га (табл. 1).

В Орловской области при обработке семян озимой пшеницы «Ростком» в смеси с протравителем урожайность получена 35,0 ц/га, в контроле (протравитель) – 28,8 ц/га (прибавка 6,2 ц/га или 22%). Некорневая обработка «Ростком» подсолнечника в фазу образования 4 листа повысила урожайность на 3,5 ц/га (17%), кроме того, диаметр корзинки, натуру семян, массу семян с 1 корзинки и массу 1000

Таблица 1

Влияние препарата «Росток» на урожайность яровой пшеницы (опыты ООО «Планта», Курганская обл.)

Варианты	Урожайность, ц/га	Прибавка к контролю	
		ц/га	%
Премис 200 Секатор Турбо+Пума Супер 100	15,4	-	-
Премис 200+Росток Секатор Турбо+Пума Супер 100	20,6	5,2	34
Премис 200+Росток Секатор Турбо+Пума Супер 100+Росток	22,3	6,9	45

Таблица 2

Содержание протеина в зелёной массе и зерне овса

Сорта	Варианты	Протеин в зелёной массе		Протеин в зерне	
		%	прибавка	%	прибавка
Талисман	контроль	8,63	-	8,16	-
	Росток	10,19	1,56	10,20	2,04
Мегион	контроль	9,38	-	8,45	-
	Росток	10,94	1,56	10,20	1,75

семян. При двукратной некорневой обработке раствором «Ростка» сахарной свёклы урожайность получили 478,0 ц/га, в контроле – 396,0 ц/га (прибавка 21%). На других культурах при применении препарата «Росток» получены прибавки урожайности (%): ячмень – 17–55, овёс – 52, горох – 27, кукуруза (з.м.) – 40, клевер (семена) – 22, клевер (сено) – 32, донник (семена) – 50, донник (сено) – 87, рапс (семена) – 31, горчица (семена) – 47, сурепица (семена) – 48, картофель – 24–112, капуста – 27–40 и т. д. Повышалось и качество полученной продукции: содержание клейковины – в зерне яровой и твёрдой пшеницы на 12–40 относительных %; витамина «С» – в капусте на 11%, в картофеле на 19%; сухого вещества – в картофеле на 11%; сахара – в томатах на 16%, в капусте на 34%; белка – в растениях гороха на 14–43%.

В опытах НИИСХ Северного Зауралья в 2012 г. препарат «Росток» приводил к повышению содержания протеина в зелёной массе овса на 17–18%, в зерне – на 21–25% (относит.) (табл. 2).

Получены данные, свидетельствующие о регулирующей роли препарата в нитратонакоплении у овощей. Одновременно со снижением до 50% содержания нитратов в продукции повышалась их урожайность на 24–48%.

Заключение

«Росток» – универсальный препарат, который отличают: стабильность состава, высокая степень очистки от примесей, небольшой расход действующего вещества, легкое про-

никновение в растительную клетку, широкий спектр действия на все культуры и высокая биологическая активность. Гуминовый препарат «Росток» повышает урожайность на 14–83% и улучшает качество продукции.

Производственные и полевые испытания препарата «Росток» подтвердили положительное его действие, как на посевах зерновых культур, так и на овощах. По своему действию он относится и к регуляторам роста и развития растений, и к веществам, снижающим воздействие стрессовых ситуаций и накопление загрязнителей в растительной продукции. Малые дозы применения, невысокая цена, совмещение обработок определяют высокую экономическую эффективность препарата.

В целом, полученные результаты служат подтверждением способности веществ гуминовой природы снижать отрицательное воздействие неблагоприятных факторов окружающей среды, что является одним из многообразных проявлений их физиологической активности.

Литература

1. Цыремпилов П.Б. Патогенетические механизмы иммунотоксического действия пестицидов на животных, лечение и профилактика иммунологической недостаточности: Дис. ... д-ра вет. наук. Улан-Удэ, 2002. 279 с.
2. Порсев И.Н., Голощапов А.П., Голощапова Г.С. Там, где протекает Исеть. Курган: ГИПП Зауралье, 2002. 176 с.
3. Горовая А.И., Редько Е.С., Скворцова Т.В. Обоснование применения торфяных препаратов для целей экологизации сельскохозяйственного производства// Торфяная промышленность. 1992. № 2. С. 29–30.

Применение гуминового удобрения ВЮ-Don на чернозёме обыкновенном под озимую пшеницу

© 2015. О. С. Безуглова^{1,2}, д.б.н., профессор, Е. А. Полиенко¹, зав. лабораторией,
А. В. Горовцов^{1,2}, к.б.н., с.н.с., В. А. Лыхман^{1,2}, м.н.с., аспирант,
¹Донской зональный научно-исследовательский институт сельского хозяйства,
²Южный федеральный университет,
e-mail: lola314@mail.ru

Рассматриваются результаты применения гуминового удобрения ВЮ-Don, полученного путём экстракции из продуктов переработки навоза дождевым червём, на посевах озимой пшеницы. Полевые опыты закладывались на чернозёме обыкновенном карбонатном. Показано наличие в составе гуминового удобрения штаммов полезных микроорганизмов. Предпосевное внесение биопрепарата ВЮ-Don в почву и двукратная обработка посевов пшеницы (в фазе кущения и выхода в трубку) привела к стимуляции численности почвенной микрофлоры, достигающей у грибов и целлюлозоразрушающих актиномицетов более, чем 150% прибавки в численности. Содержание подвижного фосфора на вариантах с ВЮ-Don на протяжении всей вегетации было существенно выше, чем на варианте с минеральными удобрениями (фон). В условиях дефицита фосфора, свойственного карбонатным чернозёмом, это явилось одним из факторов оптимизации питания растений.

Прибавка урожайности озимой пшеницы при использовании удобрения ВЮ-Don в производственном эксперименте составила от 6,9 до 12,8 ц/га, то есть до 35% по сравнению с фоном. Эффективность применения биопрепарата под озимую пшеницу на чернозёме обыкновенном карбонатном обусловлена стимулирующим биологическую активность почвы действием, а также положительным влиянием на содержание подвижного фосфора и состояние почвенной структуры.

The results of the winter wheat treatment with ВЮ-Don humic fertilizer, obtained by extraction from the products of earthworm manure are discussed. Field experiments were carried out on ordinary chernozem carbonate. The presence of beneficial microorganisms strains in the humic fertilizer has been shown.

Preplant treatment of soil with biological product ВЮ-Don and double treatment of wheat crops (in the phase of tillering and booting) resulted in stimulation of soil microflora population, which reached more than 150% for soil fungi and cellulose decomposing actinomycetes. The content of mobile phosphorus in the variants with ВЮ-Don throughout the growing season was significantly higher than in the variant with mineral fertilizers (background). Given the shortage of phosphorus, characteristic of carbonate chernozem, it was one of the factors that optimized the plant nutrition.

The increase of the yield of winter wheat upon the usage of ВЮ-Don fertilizer in the production experiment ranged from 6.9 to 12.8 t/ha, which is up to 35% compared to the background. The positive effect of biological preparation for winter wheat on ordinary carbonate chernozem is due to its stimulating action on soil biological activity, as well as a positive influence on the content of available phosphorus and the soil structural state.

Ключевые слова: гуминовое удобрение, чернозём, озимая пшеница,
элементы питания, микробиологическая активность

Keywords: humic fertilizer, chernozem, winter wheat, mineral nutrition,
microbiological activity.

Введение

Исследованиями, обобщёнными в известной монографии [1], доказано, что гуминовые вещества (ГВ) обладают стимулирующим и адаптогенным действием на клеточном и субклеточном уровнях. Под воздействием ГВ повышается интенсивность процессов дыхания, фотосинтеза и водообмена, растёт концентрация хлорофилла и аскорбиновой кислоты, идёт воздействие на процессы транскрипции и трансляции белоксинтезирующей системы, состояние рибосом, митотическую активность

меристематических тканей, увеличивается проницаемость клеточных мембран.

В результате действия гуминовых удобрений (ГУ) на растительный организм урожайность сельскохозяйственных культур повышается в среднем на 30–90% даже в условиях последствий удобрений. Реакция растений на гуминовые удобрения определяется как особенностями культуры, так и внешними условиями: при дефиците влаги, питания, на низкоплодородных почвах отзывчивость растений на их внесение увеличивается. И даже культуры, слабо реагирующие на гуминовые

удобрения, например, фасоль, подсолнечник, могут дать очень хорошую прибавку урожайности в условиях засухи [2–4].

В настоящее время существует множество гуминовых препаратов и удобрений, получают их различными способами, при этом отличаются как исходное сырьё, так и методы экстракции гуминовых соединений из него. Различна и форма гуминовых препаратов: жидкие и твёрдые, порошкообразные и гранулированные, чистые препараты и обогащённые микроэлементами. В частности, на химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова проводятся исследования по разработке на основе гуматов натрия и калия новых препаратов гуминовой природы – гуминового хелата железа, силилированного гумата, а также гуматов, обогащённых комплексом микроэлементов [5, 6]. Показано [7], что состав, свойства и эффективность промышленных гуминовых препаратов определяются не только технологией их получения, но и генезисом органического сырья. Так, ГВ углей обогащены конденсированными ароматическими фрагментами и высокомолекулярны, ГВ торфов – моложе, сохраняют фрагменты липидных и лигнинных структур растительных тканей, остатки азота и значительное количество фульвокислот. В пелоидах гумификация протекает в условиях недостатка кислорода, и, в отличие от ГВ терригенного происхождения, основу макромолекул пелоидов составляет не лигно-протеиновый комплекс, а углеводно-протеиновый. Гуминовые вещества компостов – самые молодые, в их структуре ещё сохраняются полисахариды, а остальные свойства могут очень сильно варьировать в зависимости от природы компостируемого материала. Тем не менее автору не удалось выявить различия в проявлении ростстимулирующего эффекта гуминовых препаратов в зависимости от их сырьевого источника.

Нами было показано, что различия всё-таки имеются. Так, в экспериментах с жидкими гуминовыми препаратами, полученными из различного сырья, на картофеле наибольшая прибавка была при внесении биогумуса, в то время как под озимой пшеницей лучше проявил себя лигногумат [8]. Мы предполагаем, что различия в ростстимулирующей активности гуминовых препаратов могут быть обусловлены не только химическим составом и структурой молекул ГВ удобрений, но и наличием других компонентов, состав и количество которых варьируются в зависимости от сырья для получения ГУ. Например, микро-

биологический анализ гуминового удобрения ВЮ-Доп, полученного из вермикомпоста, показал, что биопрепарат содержит ценные с агрономической точки зрения культуры.

Таким образом, в настоящее время эффективность гуминовых препаратов является доказанным научным фактом, однако остаются вопросы по сравнению между собой препаратов, полученных различными способами и из разного сырья, не до конца ясны механизмы влияния ГУ на плодородие почвы. Отсюда актуальность подобного рода исследований, в том числе и послуживших материалом для данной статьи.

Цель и задачи исследования. Основная цель – изучение влияния гуминового удобрения ВЮ-Доп на свойства чернозёма обыкновенного и его плодородие. Для достижения цели были заложены полевые опыты, велись режимные наблюдения за содержанием элементов питания в почве и учёты урожайности озимой пшеницы.

Объекты и методы

Исследования проводили в условиях полевого эксперимента в опытно-производственном хозяйстве Южного федерального университета «Недвиговка» и в производственных посевах на стационаре Донского зонального научно-исследовательского института сельского хозяйства (ДЗНИИСХ). Почва – чернозём обыкновенный карбонатный мощный малогумусный тяжелосуглинистый, по классификации почв России (2004) – чернозём миграционно-сегрегационный. Учётная площадь делянки на территории ОПХ «Недвиговка» составляла 50 м². Полевая повторность – пятикратная. Сорт пшеницы – Черноградская-11. Обработку посевов гуминовым препаратом производили двукратно: осенью по всходам и весной в фазу кущения. Доза гуминового удобрения – 4 л/га. Влияние гуминового препарата оценивалось по динамике элементов питания в почве и по прибавке к урожайности. Производственный опыт на стационаре ДЗНИИСХ был заложен на 48 га с целью изучения влияния на биологическую активность почвы способов и доз внесения гуминового удобрения ВЮ-Доп под озимую пшеницу (сорт ДонЭко). Схема опыта приведена в таблице 1.

Принцип получения гуминового удобрения ВЮ-Доп заключается в обработке вермикомпоста раствором щёлочи с последующей экстракцией гуминовых кислот. Состав удобрения представлен в таблице 2.

Таблица 1

Схема производственного опыта с использованием гуминового препарата ВЮ-Доп при посеве озимой пшеницы ДонЭко

1	Фон + обработка семян Вигор Форте, КРП – 0,025 кг/т
2	Фон + предпосевное внесение в почву ВЮ-Доп – 1 л/га
3	Фон + обработка семян ВЮ-Доп – 0,25 л/т
4	Фон + 2-кратная обработка посевов (фазы выхода в трубку и колошения) ВЮ-Доп – 1 л/га
5	Фон + предпосевное внесение в почву ВЮ-Доп + 2-кратная обработка посевов (фазы выхода в трубку и колошения) ВЮ-Доп – 1 л/га
6	Фон минерального питания согласно рекомендациям техкарты для данной зоны: припосевное внесение диаммофоски 10:26:26 – 30 кг/га; весенняя подкормка аммиачной селитрой 100 кг/га

Таблица 2

Качественный состав гуминового удобрения ВЮ-Доп

N-NO ₃	N-NH ₄	P ₂ O ₅	K ₂ O	рН	С _{орг.} %	С _{гк}	С _{фк}
мг/л							
76,4	198,76	530,27	360	8,7	0,224	1,83	0,41

Таблица 3

Результаты микробиологического анализа гуминового удобрения ВЮ-Доп

Группа микроорганизмов	Численность, КОЕ/мл биопрепарата
Бактерии на МПА	2,75±0,17 • 10 ⁴
Бактерии на КАА	3,30±0,71 • 10 ³
Олигонитрофилы	1,93±0,56 • 10 ³
Азотфиксаторы	Не обнаружено
БГКП	Не обнаружено

В данном удобрении также было проведено определение численности следующих групп микроорганизмов: бактерии, использующие органические формы азота на среде МПА, бактерии, использующие минеральные формы азота на крахмало-аммиачном агаре, олигонитрофильные и азотфиксирующие бактерии на среде Эшби, бактерии группы кишечной палочки на среде Эндо. Результаты представлены в таблице 3.

Самыми многочисленными оказались бактерии, растущие на МПА, причём 78% из них представлены спорообразующими бактериями р. *Bacillus*, что связано с условиями производства биопрепарата и высоким значением рН. Отмечено не менее трёх различных видов данного рода (на основании морфологии). Данные бактерии являются непатогенными представителями нормальной почвенной микрофлоры, активными гидролитами, участвующими в разложении свежих органических веществ. Кроме спорообразующих бактерий р. *Bacillus*, были выявлены неспорообразующие грамположительные кокки, предположительно принадлежащие к р. *Rhodococcus* или р. *Micrococcus*. Однако суммарный титр бактерий достаточно низок – 10⁴ (при обычном для микробиологических препаратов титре до 10⁹), и при разбавлении биопрепарата они, вероятно, не будут оказывать прямого влияния на состояние растений или почвы.

На среде Эндо рост колоний не обнаружен, бактерий группы кишечной палочки выявлено не было, следовательно, с микробиологической точки зрения биопрепарат не представляет опасности.

Отбор почвенных образцов проводили из пахотного слоя до посева озимой пшеницы, в фазу кущения, в фазу выхода в трубку, в фазу созревания зерна – уборки. Исследовалось влияние гуминового удобрения (ГУ) на содержание подвижных форм азота: аммонийного (ГОСТ 26489-85), нитратного (ГОСТ 26951-86), фосфора и калия (ГОСТ 26205-91). Состояние структуры определяли по методу Саввинова, водопрочность агрегатов – по Андрианову. Результаты обрабатывали методами вариационной статистики, рассчитывался коэффициент Стьюдента и НСР₀₅ [9].

Численность эколого-трофических групп микроорганизмов определяли стандартным методом посева разведений почвенной суспензии на плотные питательные среды [10]. Определялась численность следующих групп

почвенных микроорганизмов: бактерии, использующие органические формы азота (копиотрофы) на среде МПА; бактерии, использующие минеральные формы азота на среде КАА; бактерии, развивающиеся за счёт веществ почвы (педотрофы) на почвенном агаре (ПА); азотфиксаторы и олигонитрофилы на безазотистой среде Эшби; почвенные микромицеты на агаре Чапека с добавлением стрептомицина. Подробно рассматривались актиномицеты, как микроорганизмы, принимающие участие в синтезе и разложении гуминовых веществ. Последние учитывались отдельно на средах КАА, ПА, Эшби и среде Гетчинсона (целлюлозоразрушающие актиномицеты).

Результаты и обсуждение

Изучить динамику подвижных форм азота в мелкоделяночном эксперименте не удалось. Был проведён анализ образцов только в фазе кущения. Как показывают результаты, обеспеченность подвижными формами азота в фазе кущения на всех вариантах соответствует категории «очень высокая» (табл. 4). Варианты с применением гуминового удобрения характеризуются более высокими значениями этого показателя по сравнению с контролем.

Производственный эксперимент показал, что происходит увеличение содержания азота аммонийного относительно исходного коли-

чества в почве до закладки опыта в 1,95–3,6 раза (табл. 5).

В период активной вегетации растений содержание аммонийного азота по сравнению с фоном изменяется в сторону снижения на всех вариантах с биологически активными веществами, независимо от способа применения препарата ВЮ-Доп, что объясняется повышенной потребностью растений в азоте, более эффективно, благодаря действию ГУ, набирающих вегетативную массу.

Существенное влияние внесение ГУ оказало на динамику нитратного азота в почве. Его содержание в фазу кущения (через месяц после внесения препарата) увеличилось на всех вариантах опыта по сравнению с исходным содержанием и фоном. Весной, в фазу кущения – выхода в трубку, наблюдалось достоверно более низкое содержание нитратов на всех вариантах с ГУ, особенно на варианте с сочетанием внесения ВЮ-Доп в почву и обработкой посевов по листу. В фазу созревания зерна – уборки содержание нитратов было самым низким на вариантах с предпосевным внесением ГУ и обработкой семян биологически активными препаратами. В то время как на вариантах с обработкой посевов гуминовым удобрением ВЮ-Доп оно было сопоставимо с фоном, а при двукратной обработке даже несколько превышало фоновое значение (рис. 1).

Таблица 4

Динамика элементов питания при внесении гуминового удобрения ВЮ-Доп под озимую пшеницу, $t_{st} = 2,56$ $n = 5$, $P = 0,95$

Вариант	Элементы питания мг/100 г почвы										
	фаза кущения							фаза выхода в трубку		фаза созревания зерна	
	P ₂ O ₅	t _d	N-NH ₄	t _d	N-NO ₃	t _d	ΣN	P ₂ O ₅	t _d	P ₂ O ₅	t _d
Контроль	2,67	-	10,08	-	3,1	-	13,18	4,25	-	4,70	-
ВЮ-Доп	5,53	25,39	10,39	3,47	6,35	18,63	16,74	4,70	3,08	4,55	0,84

Таблица 5

Влияние гуминового удобрения ВЮ-Доп на динамику аммонийного азота в чернозёме обыкновенном карбонатном

Вариант	Дата отбора образцов							
	17.10.13	17.11.13		23.04.14		11.07.14		
	мг/кг	мг/кг	t	мг/кг	t	мг/кг	t	
1	3,31	6,46	8,84*	17,24	12,83*	7,2	2,45	
2		7,8	2,33	8,39	16,12*	8,8	0,33	
3		7,61	2,30	16,24	12,58*	9,2	0,83	
4		8,77	0,58	10,04	15,76*	10,9	1,35	
5		9,01	0,68	12,07	12,74*	10,5	5,38*	
6		8,63	-	70,93		8,9		

Примечание: * – результаты, достоверно отличающиеся от фоновых значений (коэффициент Стьюдента)

На динамику в почве обменного калия гуминовое удобрение ВЮ-Don существенно не оказало. Относительно фона и исходного содержания после обработки ГУ наблюдалось незначительное увеличение содержания обменного калия.

Данные по обеспеченности чернозёма обыкновенного карбонатного подвижными формами фосфора в условиях мелкоделяночного опыта свидетельствуют об увеличении его доступности растениям в результате применения гуминовых удобрений (табл. 4). Уже в фазу кущения обеспеченность почвы подвижными формами фосфора на варианте с гуминовым удобрением соответствует категории «высокая» – 5,53 мг/100 г почвы. На контрольном варианте обеспеченность фосфором оценивается как «средняя», причём разница в уровне обеспеченности статистически достоверна. В фазу выхода в трубку обеспеченность подвижными формами фосфора на

контрольном варианте переходит в категорию «повышенная» – 4,25 мг/100 г почвы, в то время как на варианте с применением гуминового удобрения остаётся высокой.

В фазу созревания зерна все варианты характеризуются высокой обеспеченностью подвижными формами фосфора. Однако разница между вариантами статистически недостоверна, следовательно, лежит в пределах ошибки опыта.

Рассматривая динамику подвижного фосфора на контрольном варианте, можно заметить, что к лету его содержание постепенно увеличивается. То есть улучшение водного и температурного режима без внесения удобрений способствует извлечению труднодоступного фосфора. Тем не менее применение гуминовых удобрений активизирует процесс мобилизации фосфора.

В производственном эксперименте на протяжении всей вегетации содержание подвижного фосфора на вариантах с ВЮ-Don было также выше, чем на фоновом (рис. 2). Если минеральные удобрения дали только среднюю обеспеченность озимой пшеницы фосфором, то биологически активные вещества на фоне тех же доз минеральных удобрений способствовали формированию высокой обеспеченности. В условиях дефицита фосфора, свойственного карбонатным чернозёмам, это явилось одним из факторов оптимизации питания растений.

Возникает закономерный вопрос, каким образом может влиять на подвижность фосфора в почве гуминовое удобрение при его использовании по листу? Вероятно, ответ следует искать в улучшении состояния сельскохозяйственных растений при сравнении их с контрольными вариантами. Известно, что условия в корнеобитаемом слое почвы в значительной степени определяются воздействием корневых систем растений, включая как поглотительную, так и выделительную их функции. Растения в ходе своей жизнедеятельности через корневые системы постоянно воздействуют на почву, активно изменяя её состав и свойства непосредственно через корневые выделения и опосредованно через обитающую в корнеобитаемом субстрате микрофлору, изменяя тем самым интенсивность биохимических процессов в ней [11]. Выделительная функция растений, включая корневые выделения, зависит от физиологического состояния растений. Как показано [12], состав и интенсивность корневых выделений определяется видовой и сортовой специфи-

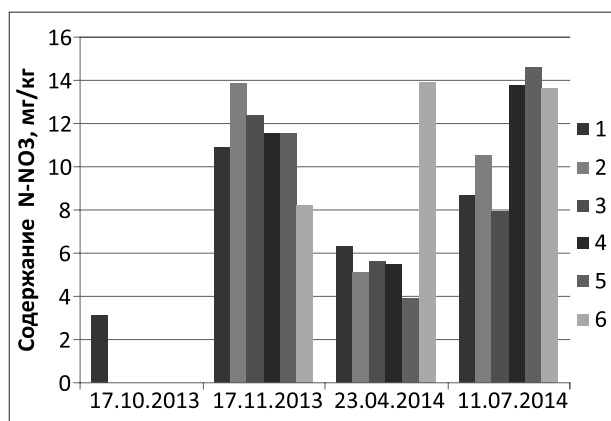


Рис. 1. Динамика содержания нитратного азота в чернозёме обыкновенном карбонатном при использовании гуминового удобрения ВЮ-Don под озимую пшеницу: 1–6 – варианты опыта.

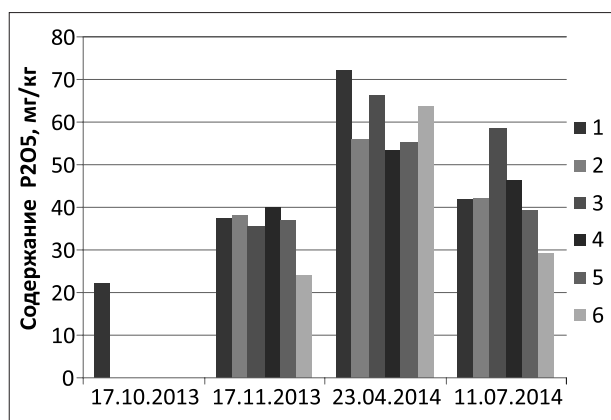


Рис. 2. Динамика содержания подвижного фосфора в чернозёме обыкновенном карбонатном по вариантам опыта с гуминовым удобрением ВЮ-Don: 1–6 – варианты опыта.

кой растений, их фазой развития, составом и свойствами корнеобитаемой среды, а также зависит от различных внешних воздействий на растения, влияющих на его физиологию. Следовательно, растения, развивающиеся под влиянием обработок гуминовым удобрением более интенсивно, способны более активно регулировать процессы мобилизации фосфора. Вероятнее всего, этот же механизм осуществляется и при других способах использования гуминовых удобрений, так как низкие дозировки удобрений при внесении в почву не влияют в существенной степени ни на рН среды, ни на другие параметры плодородия почвы.

Возможна также активация процессов перехода труднорастворимых фосфатов в подвижные формы через стимулирование микробиологической активности. Известно, что фосфатазной активностью обладают все изучаемые группы почвенной микрофлоры (бактерии, грибы и актиномицеты). Наиболее активными продуцентами фосфатазы в почвах являются бактерии и актиномицеты [13]. Причём это стимулирование может осуществляться как непосредственно гуминовым удобрением, так и корневыми выделениями растений.

Для изучения влияния препарата BIO-Dop на микробиологическую активность почвы было проведено сравнение количественных данных по эколого-трофическим группам микроорганизмов в различных вариантах опыта. Данные представлены в виде графика

в процентах изменений по отношению к контролю (рис. 3).

Из данных диаграммы (рис. 3) видно, что предпосевная обработка семян не оказывает выраженного стимулирующего влияния на микробиологическую активность почвы. Более того, при предпосевной обработке семян препаратом BIO-Dop наблюдалось снижение численности практически всех групп микроорганизмов на 10–83%. Предположительно, это может быть связано с негативным влиянием щелочной среды биопрепарата на эпифитную микрофлору зерна.

Наилучший стимулирующий эффект наблюдался при предпосевном внесении биопрепарата в почву (вариант 3) и двукратной обработке BIO-Dop в фазе кущения и выхода в трубку (вариант 4). При этом отмечена стимуляция численности почвенной микрофлоры, достигающая у некоторых групп микроорганизмов (например, грибов и целлюлозоразрушающих актиномицетов) более чем 150% прибавки в численности.

Сложившаяся ситуация сказалась и на состоянии почвенной структуры: на вариантах 3, 4, 5 коэффициент структурности выше по сравнению с контролем, а на вариантах с предпосевным внесением в почву гуминового удобрения BIO-Dop выше и коэффициент водопрочности структуры.

Учёт урожайности показал, что в мелкоделяночном опыте на варианте с гуминовым удобрением получена достоверная прибавка

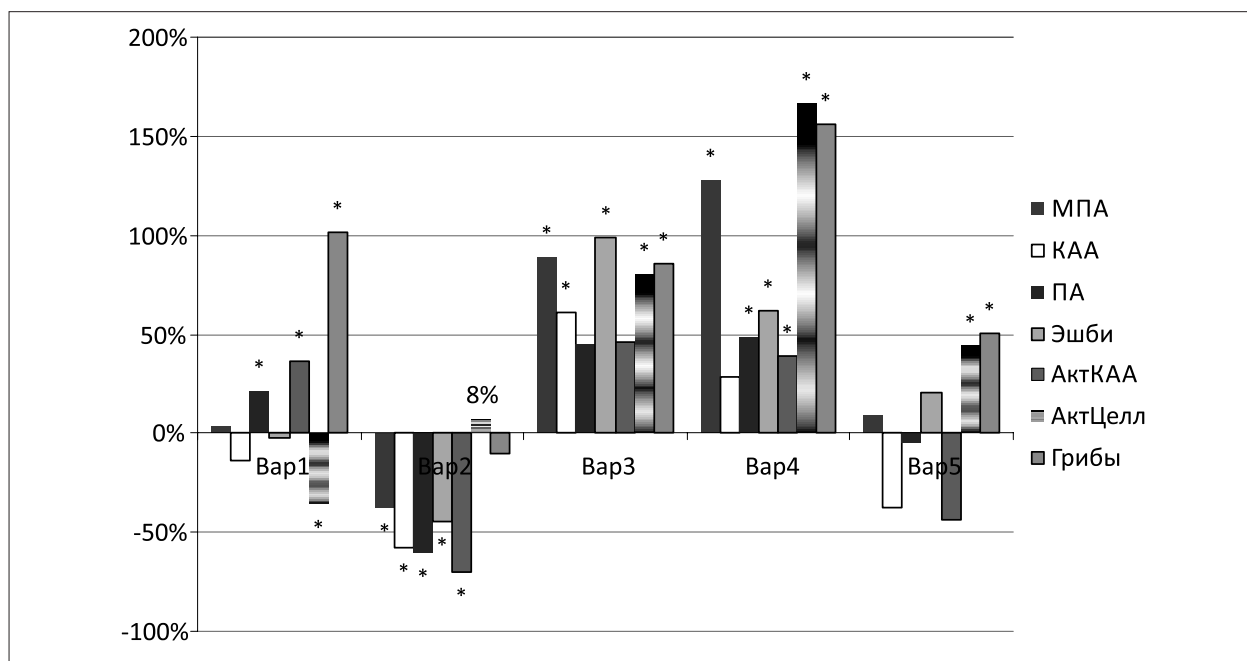


Рис. 3. Изменения численности основных групп микроорганизмов под влиянием внесения препарата BIO-Dop (* – различия достоверны при $p < 0,05$).

урожайности озимой пшеницы – 7,2 ц/га зерна, в то время как величина НСР₀₅ составила 2,02 ц/га. Прибавка урожайности озимой пшеницы при использовании удобрения ВЮ-Доп в производственном эксперименте составила от 6,9 до 12,8 ц/га, то есть до 35% по сравнению с фоном. Максимальная урожайность – 48,3 ц/га – получена при комбинированном использовании препарата ВЮ-Доп: предпосевное внесение в почву с двукратной обработкой посевов (фазы выхода в трубку и колошения).

Заключение

Таким образом, внесение гуминового удобрения способствует получению более высоких урожаев зерна по сравнению с контрольным вариантом, что связано с содержанием в нём физиологически активных веществ – гуминовых кислот, а также агрономически ценных культур бактерий р. *Bacillus*, которые входят в состав многих микробиологических удобрений.

Под влиянием гуминового удобрения ВЮ-Доп независимо от способа его применения на протяжении всего эксперимента наблюдалось существенное увеличение содержания подвижных форм фосфора в чернозёме обыкновенном карбонатном, что обусловлено активным регулированием процессов мобилизации фосфора растениями через механизм корневых выделений и увеличением численности микроорганизмов.

В период активной вегетации растений наблюдается снижение на всех вариантах с биологически активным препаратом ВЮ-Доп по сравнению с фоном содержания аммонийного азота, такая же картина была и с нитратным азотом весной в фазу кущения – выхода в трубку. Это объясняется повышенной потребностью растений в азоте, более эффективно, благодаря действию гуминового удобрения, набирающих вегетативную массу.

Литература

1. Горвая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества: строение, функции, механизм действия, протекторные свойства, экологическая роль. Киев: Наукова думка, 1995. 303 с.

2. Христова Л.А. Об участии гуминовых кислот и других органических веществ в питании высших растений // Почвоведение. 1953. №10. С. 24–29.

3. Безуглова О.С., Коган И.Б., Морозов И.В., Пономаренко А.В., Шевченко И.Д. Углегуминовое удобрение. Патент на изобретение № 2111195. Приоритет изобретения 19 июня 1996 г. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений 20 мая 1998 года.

4. Шаповал О.А., Можарова И.П., Мухина М.Т., Лазарева А.С. Инновационные удобрения на основе гуминовых кислот // Humic Substances and Other Biologically Active Compounds in Agriculture: Book of Abstracts. Moscow, Russia. 2014. P. 80–83.

5. Перминова И.В., Жилин Д.М. Гуминовые вещества в контексте зеленой химии // Зеленая химия в России. М.: Изд-во Московского университета, 2004. С. 146–162.

6. Соркина Т.А., Куликова Н.А., Филиппова О.И., Панкратов Д.А., Перминова И.В., Петросян В.С. Корректоры железodefицитного состояния растений на основе гуминовых веществ угля: получение и применение // Экология и промышленность России. 2010. № 2. С. 33–36.

7. Якименко О.С. Химическая структура и свойства промышленных гуматов различного происхождения // Гумінові речовини і фітогормони в сільському господарстві: Матеріали Міжнарод. конф. 2010. Днепропетровск. С. 48–50.

8. Безуглова О.С., Полиенко Е.А. Применение гуминовых препаратов под картофель и озимую пшеницу // Проблемы агрохимии и экологии. 2011. № 4. С. 29–32.

9. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). М.: Агропромиздат, 1985. 351 с.

10. Асеева И.В., Бабьева И.П., Бызов Б.А., Гузев В.С., Добровольская Т.Г., Звягинцев Д.Г., Зенова Г.М., Кожевина П.А., Кураков А.В., Лысак Л.В., Марфенина О.Е., Мирчинк Т.Г., Полянская Л.М., Паников Н.С., Скворцова И.Н., Степанов А.Л., Умаров М.М. Методы почвенной микробиологии и биохимии. М.: Изд-во МГУ, 1991. 304 с.

11. Иванов В.П. Растительные выделения и их значение в жизни фитоценозов. М.: Наука, 1973. 295 с.

12. Хомяков Ю.В. Роль корневых выделений растений в формировании биохимических свойств корнеобитаемой среды: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. СПб.: Агрофиз. науч.-исслед. ин-т. 2009. 22 с.

13. Котелев В.В. Роль микроорганизмов в разложении органических фосфатов и передвижении фосфора в почве: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. М.: Институт микробиологии АН СССР. 1964. 26 с.

Влияние гуминового препарата на сеянцы хвойных пород

© 2015. П. С. Немков, соискатель, И. В. Грехова, д.б.н., доцент,
Государственный аграрный университет Северного Зауралья,
e-mail: grehova-rostok@mail.ru

В ЗАО «Заводоуковскагрострой» Тюменской области созданы огромные мощности 2 лесозаводов по переработке хвойного и лиственного сырья. Ежегодная переработка составляет 98 тыс. м³ древесины. Для восстановления хвойных пород на базе предприятия создан лесной питомник, который предоставляет 1 200 тыс. шт. посадочного материала на 250 га ежегодных посадок леса. В первом опыте изучали действие на сеянцы сосны обыкновенной и ели сибирской гуминовых препаратов разных марок. Установлено, что препарат «Росток» стабильно повышал высоту сеянцев сосны обыкновенной и ели сибирской всех возрастов. Препараты «Заслон», «Биогумус» и «Берес-4» не показали однозначного положительного действия на сеянцы. Во втором опыте изучали сроки обработки семян (до снегования, после снегования) и две концентрации (0,001%, 0,002%) раствора препарата «Росток». При обработке семян сосны обыкновенной препаратом «Росток» в течение 12 часов перед закладкой на снегование необходимо применять раствор 0,001% концентрации, в течение 3 часов (как до снегования, так и перед посевом) – 0,002% концентрации. Обработку семян ели сибирской следует проводить препаратом «Росток» 0,001% концентрации.

In JSC «Zavodoukovskagrostroy» of the Tyumen region huge capacities of 2 timber mills for processing of coniferous and deciduous raw materials are created. Annual processing makes 98 thousand m³ wood. For restoration of coniferous breeds on the basis of the enterprise the forest nursery which provides 1 200 thousand pieces of landing material on 250 hectares of annual landings of the wood is created. In the first experience studied action on seedlings of a pine ordinary and fir-trees Siberian humic preparations of different brands. It is established that the preparation Rostock steadily increased height of seedlings of a pine ordinary and fir-trees Siberian all age. The preparations Barrier, Biogumus and Beres-4 didn't show unambiguous positive action on seedlings. In the second experience studied terms of processing of seeds (to a snegovaniye, after a snegovaniye) and two concentration (0,001%, 0,002%) of preparation solution Rostock. When processing seeds of a pine ordinary a preparation Rostock within 12 hours before a bookmark on a snegovaniye to apply solution of 0,001% of concentration, within 3 hours (both to a snegovaniye, and before crops) – 0,002% of concentration. Processing of seeds of a fir-tree Siberian to carry out a preparation Rostock of 0,001% of concentration.

Ключевые слова: сосна обыкновенная, ель сибирская,
лесной питомник, гуминовые регуляторы, препарат «Росток».

Keywords: pine ordinary, fir-tree Siberian, forest nursery,
humic regulators, preparation Rostock.

Общая площадь земель лесного фонда Тюменской области, по материалам лесного реестра 2007 г., составляет 11372,841 тыс. га, или 70,6% территории области. При этом земли, покрытые лесной растительностью, охватывают площадь 6920,885 тыс. га, из них 37,2% представлены ценными хвойными породами. Государство предоставляет лесные участки в аренду. Одним из таких арендаторов в Тюменской области является ЗАО «Заводоуковскагрострой» (ЗАО «Загрос»). Арендруемые участки леса находятся в четырёх районах: Заводоуковский, Ялуторовский, Упоровский, Исетский. Созданы огромные мощности 2 лесозаводов по переработке хвойного и лиственного сырья. Ежегодная переработка составляет 98 тыс. м³ древесины. При естественном лесовосстановлении неизбежными становятся массивы вторичных лиственных

лесов, имеющих меньшую хозяйственную и природоохранную ценность. Необходимо восстанавливать хвойные леса.

Основными поставщиками посадочного материала для лесовосстановления являются лесные питомники. На базе ЗАО «Загрос» создан лесной питомник, который функционирует с 2009 г. Потребность ЗАО «Загрос» в посадочном материале хвойных пород составляет 1 200 тыс. шт. Это примерно на 250 га ежегодных посадок леса. При выращивании сеянцев одной из задач является повышение посевных качеств семян хозяйственно ценных хвойных и лиственных пород [1]. Для выращивания сеянцев в лесных питомниках нужно затратить много сил и времени, чтобы получить качественный посадочный материал.

В связи с большим количеством посадок и необходимостью в посадочном материале

в ЗАО «Загрос» возникла потребность в разработке и применении новых технологий обработки семян и сеянцев для повышения качества и эффективности посадочного материала.

На кафедре общей химии ГАУ Северного Зауралья разработан натуральный гуминовый препарат из низинного торфа под торговой маркой «Росток». Препарат регулирует рост и развитие растений, а также адаптирует их к природным и техногенным воздействиям. На различных сельскохозяйственных культурах испытание препарата показало его высокую эффективность как стимулятора и адаптогена при предпосевной, корневой и некорневой обработках, но на лесных культурах его влияние изучено не было.

Цель работы – изучение действия гуминовых препаратов на рост сеянцев сосны обыкновенной (*Pinus silvestris*) и ели сибирской (*Picea obovata*).

Объекты и методы исследований

Сосна обыкновенная (*Pinus silvestris*) светлохвойная порода, распространена широко, от субарктики до лесостепной зоны. Требовательна к свету, но терпимая к другим внешним условиям [2]. Селится на бедных с малым содержанием гумуса почвах, на песках, скалах, известняках, заболоченных почвах. Сосна обыкновенная в Тюменской области занимает 1799,43 тыс. га, является основной хвойной лесобразующей породой. На Урале и в Сибири произрастает ель сибирская (*Picea obovata*), широко распространённое дерево из тёмнохвойных [2]. Ель требовательна к плодородию и влажности почвы [3]. Она не растёт на верховых болотах и песках. Очень чувствительна к весенним заморозкам, которые губят её молодые побеги. Ель сибирская в Тюменской области занимает 346,04 тыс. га.

Опыты по влиянию регуляторов гуминовой природы на рост сеянцев сосны обыкновенной и ели сибирской проводились в лесопитомнике фирмы ЗАО «Загрос» Заводуковского района Тюменской области. Почва в лесопитомнике дерново-подзолистая легкосуглинистая. В первом опыте (2011–2013 гг.) изучали действие на сеянцы гуминовых препаратов разных марок – «Росток», «Берес-4», «Биогумус», «Заслон», отличающихся по технологии получения и добавкам. Рабочие растворы были приготовлены согласно инструкциям, прилагаемым к препаратам. Семена сосны обыкновенной и ели сибирской имеют период покоя, поэтому их заложили в снежный

бурт для снегования на 3 месяца. Обработка семян холодом не только улучшает их посевные качества, но и повышает жизнеспособность молодых растений, их морозо- и засухостойчивость. После окончания снегования семена 18 часов обрабатывали в растворе смеси KMnO_4 и гуминовых препаратов. Семена просушивали и опудривали фунгицидом Байлетон (6 г/кг). Высевали семена 11 мая лесной сеялкой СЛН-5. Корневая обработка препаратами сеянцев разных лет жизни проводилась 2 раза через 2 недели.

Во втором опыте, заложенном в 2013 г., изучали сроки обработки семян (до снегования, после снегования) и две концентрации (0,001%, 0,002%) раствора препарата «Росток». Семена замачивали в растворах (KMnO_4 , препарат «Росток») на 12 часов и закладывали в снежный бурт для снегования на три месяца. После снегования перед посевом провели обработку семян в растворах препарата «Росток» в течение трёх часов. Схема опыта: 1. Контроль (KMnO_4 , до снегования, 12 час.); 2. «Росток» 0,001% (до снегования, 12 час.); 3. «Росток» 0,002% (до снегования, 12 час.); 4. KMnO_4 (9 час.) + «Росток» 0,001% (3 час.) (до снегования); 5. KMnO_4 (9 час.) + «Росток» 0,002% (3 час.) (до снегования); 6. KMnO_4 (до снегования, 12 час.) + «Росток» 0,001% (после снегования, 3 час.); 7. KMnO_4 (до снегования, 12 час.) + «Росток» 0,002% (после снегования, 3 час.). Семена просушивали, а затем опудривали фунгицидом «Байлетон» (6 г/кг) и высевали 13 мая.

Результаты исследований

Однолетние сеянцы сосны обыкновенной по приросту высоты растений в первом опыте превышали контроль при применении регуляторов роста «Заслон» и «Росток» на 78% (табл. 1), двулетние сеянцы – при применении препаратов «Росток» и «Берес-4». На трёхлетних сеянцах превышение контроля по приросту высоты наблюдалось только у растений, обработанных препаратом «Росток».

Регуляторы «Заслон» и «Росток» вызвали прирост высоты растений у однолетних сеянцев ели сибирской на 44% по сравнению с контролем. При использовании препаратов «Биогумус» и «Берес-4» прирост был ниже контроля на 12 и 88% соответственно. Двулетние сеянцы превышали контроль по приросту высоты при действии на них препаратами «Росток», «Заслон» и «Биогумус» на 110, 90 и 60% соответственно, препарат «Берес-4»,

Таблица 1

Влияние регуляторов роста на прирост высоты сеянцев хвойных пород, см

Варианты	Сосна обыкновенная			Ель сибирская		
	однолетка	2-летка	3-летка	однолетка	2-летка	3-летка
Контроль	0,9	4,3	8,7	0,9	1,0	1,6
Заслон	1,6	4,6	7,8	1,3	1,9	3,4
Биогумус	0,2	4,5	6,4	0,8	1,6	5,8
Берес-4	0,7	5,7	6,1	0,2	0,9	3,6
Росток	1,6	5,7	9,3	1,3	2,1	5,8

напротив, приводил к снижению прироста на 10% по сравнению с контролем. На трёхлетних сеянцах существенное превышение контроля по приросту высоты установлено при применении всех препаратов: «Росток» и «Биогумус» в 3,6 раза, «Берес-4» и «Заслон» – в 2,3 и 2,1 раза соответственно.

Во втором опыте всходы на всех вариантах с обработкой семян препаратом «Росток» появились на сутки раньше. Через 55 дней после посева (7 июля 2013 г.) в трёхкратной повторности выкопали сеянцы и провели замеры: длину корня, высоту растения и массу сеянца.

Обработка семян гуминовым препаратом оказала существенное влияние на длину корня сеянцев сосны обыкновенной. Гуминовые препараты не оказывали существенного влияния на высоту растений и массу сеянцев, но выявлена тенденция к увеличению данных показателей по сравнению с обработкой семян

$KMnO_4$. При замачивании семян в растворах препарата «Росток» 0,001 и 0,002% концентрации в течение 12 часов перед снегованием длина корня превышала контроль на 25 и 50% соответственно (табл. 2). Повышение концентрации положительно сказалось на длине корня, но отрицательно на высоте растения и массе сеянца. Обработка семян препаратом «Росток» 0,001% в течение трёх часов перед закладкой на снегование не повлияла на длину корня, но способствовала незначительному росту и накоплению биомассы сеянцами. Замачивание семян сосны в течение трёх часов перед снегованием в растворе препарата «Росток» в концентрации 0,002% приводило к росту длины корня на 37,8%, высоты растения – на 11,6%, массы сеянца – на 42,8% по сравнению с контролем. При замачивании семян после снегования перед посевом в течение трёх часов существенных различий между концентрациями

Таблица 2

Влияние предпосевной обработки семян на сеянцы хвойных пород

Варианты	Длина корня, мм	Высота растения, мм	Масса сеянца, г
Сосна обыкновенная			
Контроль ($KMnO_4$ до снегования)	49,4	43,8	0,07
Росток (0,001% до снегования)	61,9	46,2	0,08
Росток (0,002% до снегования)	74,1	41,8	0,05
$KMnO_4$ + Росток (0,001% до снегования)	48,5	46,2	0,08
$KMnO_4$ + Росток (0,002% до снегования)	68,1	48,9	0,10
$KMnO_4$ (до снег-я) + Росток (0,001% после снег-я)	74,1	46,9	0,08
$KMnO_4$ (до снег-я) + Росток (0,002% после снег-я)	74,8	46,7	0,08
HCP_{05}	5,6	$F_{фак} < F_{теор}$	0,02
Ель сибирская			
Контроль ($KMnO_4$ до снегования)	42,3	27,1	0,13
Росток (0,001% до снегования)	59,3	35,4	0,22
Росток (0,002% до снегования)	44,6	34,8	0,13
$KMnO_4$ + Росток (0,001% до снегования)	48,2	40,6	0,13
$KMnO_4$ + Росток (0,002% до снегования)	54,0	36,2	0,12
$KMnO_4$ (до снег-я) + Росток (0,001% после снег-я)	52,4	32,0	0,14
$KMnO_4$ (до снег-я) + Росток (0,002% после снег-я)	43,9	36,4	0,12
HCP_{05}	4,9	2,9	0,03

препарата нет, превышение контроля по длине корня на 50,0 и 51,4%, высоте растения – на 7,1 и 6,6%, массе семян – на 14,3%.

Гуминовый препарат «Росток» оказал существенное влияние на длину корня и высоту растения ели сибирской. Обработка семян раствором препарата «Росток» в концентрации 0,001% в течение 12 часов перед снегованием увеличила длину корня на 40,2%, высоту растения – на 30,6%. При увеличении концентрации раствора препарата отмечали повышение высоты растения на 28,4%, превышение контроля по длине корня было несущественным. Замачивание три часа в растворах (0,001 и 0,002%) гуминового препарата после 9-часовой обработки KMnO_4 перед снегованием приводило к увеличению длины корня на 13,9 и 27,7%, высоты растения – на 49,8 и 33,6% соответственно. После снегования перед посевом при обработке семян гуминовым препаратом в течение трёх часов превышение контроля составило: по длине корня – 23,9 и 3,8%, высоте растения – 18,1 и 34,3% соответственно концентрации. По массе семян существенно превышал контроль только вариант с обработкой семян препаратом «Росток» в концентрации 0,001% в течение 12 часов перед снегованием – на 69,2%. Увеличение концен-

трации препарата снижало массу семян на всех вариантах применения.

Заключение

Препарат «Росток» стабильно повышал высоту семян сосны обыкновенной и ели сибирской всех возрастов. Препараты «Заслон», «Биогумус» и «Берес-4» не показали однозначного положительного действия на семена разных лет жизни.

При обработке семян сосны обыкновенной препаратом «Росток» в течение 12 часов перед закладкой на снегование применять раствор 0,001% концентрации, в течение 3 часов (как до снегования, так и перед посевом) – 0,002% концентрации. Обработку семян ели сибирской рекомендуется проводить препаратом «Росток» в концентрации 0,001%.

Литература

1. Бабич Н.А., Набатов Н.М. Лесные культуры. Архангельск: С(А)ФУ, 2010. 166 с.
2. Пармузин Ю.П. Тайга СССР. М.: Мысль, 1985. С. 70.
3. Петров В.В. Лес и его жизнь. М.: Просвещение, 1986. С. 78–83.

Геогенные экотоны и вопросы охраны почв

© 2015. Е. В. Абакумов^{1,2}, д.б.н., ст. преподаватель, с.н.с.,
Э. И. Гагарина¹, д.б.н., профессор,

¹Санкт-Петербургский государственный университет,

²Институт Экологии Волжского бассейна РАН,

e-mail: e_abakumov@mail.ru

Обсуждается связь вопросов охраны почв и их пространственной приуроченности к геогенным экотонам. Понятие об экотонах сопоставляется с экологией почв и экологическими функциями почв, а также с концепцией факторов почвообразования. На конкретных примерах показано, что в ряде случаев геогенные экотоны играют решающую роль в формировании почвенного разнообразия. Это связано, в первую очередь, с формированием литогенной полисенсорности почвенного покрова. Так, в пределах Приволжской возвышенности, разнообразие почвообразующих пород и литогенная контрастность ландшафта приводит к интерференции зональных и интра-зональных почвенных типов. В случае постледниковых возвышенностей также обнаруживается роль контрастных смен литогенных матриц в формировании повышенного педоразнообразия. Приводятся данные о роли геогенных экотонов в выделении объектов охраны почв в Самарской области. Обсуждаются теоретические вопросы охраны почв, связанные с сущностным наполнением категорий охраны почв. Приведены результаты верификации субстантивной классификации почв России на примере почвенных ареалов, приуроченных к контрастным сменам почвообразующих пород.

Relation between soil protection and their spatial heterogeneity has been discussed with the special reference to the geogenic ecotones phenomena. The term of ecotones are discussed with the main issues of soil ecology and soil ecological functions as well as with the soil formation factors concept. On the base of precise examples it has been shown that in many cases the geogenic ecotones play a critical role in formation of soil diversity. This is caused, majorly with formation of lithogenic poly reflectiveness of the soil cover. Thus, on the territory of the Privolgszkaya upland the parent material diversity and lithogenic heterogeneity of soils results to interferention of zonal and intra zonal types of soils. In case of post glacial upplands the role of contrast lithogenic unhomogenety was revealed as well like a factor which has increases the pedo diversity. Some data on the role of geogenic ecotones in soil protection surveys are discussed on example of Samara region. The theoretical aspects of soil protection has been discussed. Results of new substantive Russian soil classification discusses on examples of soil polypedons associated with the contrast changes of the parent materials.

Ключевые слова: экология почв, геогенные экотоны, зональность, охрана почв.

Keywords: soil ecology, geogenic ecotones, zonality, soil protection.

Экотоны – контрастные и пограничные участки соприкосновения функциональных элементов экосистем, выделяемые на биосферном и экосистемном уровнях. Известны экотоны континентального уровня – например, бореальный экотон [1], а также локальные экотоны нунатаков Антарктиды, где местные условия экспозиции склонов приводят к формированию очень резко-контрастного почвенно-растительного покрова [2]. Нередко с экотонами связаны участки максимального разнообразия или активности жизни. Но также бывает, что на экотонной границе происходит довольно резкая смена типов растительности и почв [3]. Чаще всего экотоны проявляются в связи с пространственной сменой условий среды. Так, пространственная смена геогенных условий (почв, рельефа, горных пород) способствует формированию геогенных экотонов

[4, 5], локальные, региональные и глобальные климатические градиенты способствуют формированию соответствующих экотонов (склонового, водораздельного, бореально-суббореального и других) [1]. Существуют также экотоны, обусловленные наличием возникших недавно природно-техногенных границ (субстратных, геохимических, биологических и т. д.). Экотоны как участки повышенного биоразнообразия или контрастности видового разнообразия организмов, привлекают внимание исследователей, поскольку являются участками повышенного разнообразия эдафического (почвенного) компонента окружающей среды. Связано это с тем, что само разнообразие почв может служить причиной возникновения экотонов (выделяемых прежде всего по фитоценоотическим характеристикам). Кроме того, разнообразие почв и их локальная

специфика может быть связана с влиянием биотической компоненты экосистем, регулируемым климатическими, химическими или даже антропогенными условиями. В связи с тем, что существование экотонных почв связано с повышенным разнообразием почв (возникающим в силу разных причин), выявление редких и уникальных почв чаще всего связано с экотонным фактором разнообразия биоценозов. Этот факт имеет не только теоретическое значение, но и способствует разработке вопросов практической охраны почв. Особенно важно исследование связи эдафического и биологического разнообразия в обширных биомах Евразийской суши, при охране почв которой требуется разработка максимально эффективных и прогнозно-перспективных механизмов выявления почв, требующих охраны, что связано с громадными пространствами суши и пока ещё слабо оценённым объёмом и перспективами охраны почв. Важность охраны почв Евразии обозначена в ряде публикаций [6, 7]. Между тем методология поиска объектов, подлежащих охране, только разрабатывается в настоящее время. Несмотря на всю самостоятельность вопроса охраны почв как природного тела, он должен быть связан с охраной биологического, в частности, фитоценотического разнообразия, а также с учётом геогенной неоднородности ландшафта. В связи с этим целью настоящей работы стало выявление связи природных экотонных Среднего Поволжья с почвенным разнообразием этого региона и перспективами охраны почв.

Учение о факторах почвообразования было оформлено в трудах В. В. Докучаева. Позднее оно развивалось его последователями и учениками. Парадигма неодокучаевского почвоведения связана с изучением процессной сущности связи факторов и почв. Основой современной почвенной парадигмы является понятие о почвообразовательном потенциале среды [8]. Интересно, что ранее почвоведение в связи с использованием схемы «факторы-свойства» оперировало в основном понятиями дискретности при описании ареала почвы или полипедона. Далее, использование процессного механизма при интерпретации роли факторов почвообразования в почвообразовательном процессе способствовало поиску пространственных закономерностей изменения свойств и параметров почв в градиенте изменения условий формирования почв. Именно этот период обозначил развитие *экологии почв* как раздела науки, занимающегося изучением

почвы в энергетическом и силовом поле окружающих её факторов почвообразования. Такое понимание экологии почв характерно для работ И. А. Соколова [9]. Указанный подход теоретически продуктивен, ведь он определяет связь почв с внешними факторами с одной стороны и почвенными свойствами – с другой. Этот подход позволяет изучать экотонные переходы и экотонные границы в пределах одного почвенного ареала или определённой общности почвенных тел. Последний период развития почвоведения позволил также понимать *экологию почв* ещё и как аспект выполнения почвами экологических функций. Неоднозначна при этом связь между экологией почвы как результирующей (взаимодействий) факторов почвообразования и экологией почв как причиной проявления их экологических функций.

Геогенные экотоны возникают в случае высокой контрастности литологических условий почвообразования и условий рельефа. При этом проявляются специфические формы почвообразовательного процесса. Не зря высокое таксономическое разнообразие почв отмечается для литологически контрастных условий экстрагляциальных возвышенностей бореального климата [10], внеледниковых возвышенностей суббореального пояса [11], но не на древних морских и ледниковых равнинах Евразии. Геогенные экотоны могут быть древними, в частности, – плейстоценовыми (участки Приволжской возвышенности, Высокого Заволжья, Среднерусской возвышенности, Предуралья) и более молодыми – голоценовыми («музеи» почвообразующих пород зоны последнего оледенения), а также современными, возникающими в случае формирования новых типов техногенных поверхностей в локальном [12] и региональном [4] масштабах. Если пространственная смена контрастных литологических матриц с высокой степенью очевидности должна приводить к формированию экотонных смен фитоценозов, то пространственные смены рельефа реже действуют непосредственно, а скорее изменяют другие условия почвообразования (перераспределение влаги, инсоляции, стока и т. п.). Такие экотоны в региональном масштабе менее контрастны, чем литологические пространственные смены, зато могут быть очень резкими и контрастными на уровне мезо- и микрорельефа.

С позиций экологии время почвообразования изучается на стадиях становления почв, например, в демулационных сменах [3] и в

ходе их онтогенеза [12]. Изучение же «пространственной» экологии почв сводится часто к констатации фактов существования тех или иных почвенных разностей под уникальными или редкими типами биоценозов, или хотя бы под типами экосистем, требующих внимания или охраны. Самостоятельной экологии почвенного пространства пока не существует, что связано с незаконченностью трактовки механизмов и процессов «вертикальной» связи энергетических и силовых полей почвообразования. Тем не менее это направление перспективно, и именно в случае экотонных, так как именно контрастные, а не бесконечно континуальные переходы полипедонов друг в друга дают максимально достоверную информацию о роли факторов почвообразования в экологии почвы. Примером такого контрастного экотона служит Самаролукская возвышенность, где благодаря, в первую очередь, геогенным факторам, наблюдаются почвы и типы фитоценозов самых различных природных зон – от южнотаёжных и лесостепных до типичных степей и уникальных пойм [11]. Другой пример контрастного геогенного экотона – центральная [13] и южная [5] части Приволжской возвышенности. Более молодой геогенный макроэкотон – внутренняя зона Валдайского оледенения на Северо-западе России [10], где почвенное и фитоценотическое разнообразие намного выше, чем на окружающих ледниковых и постледниковых равнинных формах рельефа. В связи с этим изучение пространственной напряжённости

педолитоактивных свойств с точки зрения экологии почв в двух ранее указанных смыслах является более востребованным, чем давно известные и используемые методы различных катен. Они в лучшем случае позволяют изучать экологию почв с позиций педоцентризма.

Охрана почв как самостоятельного природного тела насчитывает уже более 20 лет эмпирического и теоретического опыта в нескольких субъектах РФ. Опубликованные данные свидетельствуют о стремлении учёных выделять разнообразные категории охраны почв. И если для охраны эталонных почв или почв – объектов мониторинга, а также почв – компонентов особо охраняемых природных территорий важны литологически и топографически однородные или пространственно регулярные пространства, то для охраны редких, уникальных, исчезающих почв важно учитывать их частую встречаемость именно в участках появления геогенных экотонных. Контрастные смены почвообразующих пород вместе (или раздельно) с изменениями рельефа приводят к формированию почв указанных категорий охраны.

Указанные редкие и уникальные, а также исчезающие почвы Самарской области обнаруживаются в пределах геогенных экотонных (табл. 1). При этом указанные почвы проявляются в виде изолированных в пространстве почвенных ареалов округло-овальной формы (гипсолитозёмы, дерново-подзолы) или в виде регулярно появляющихся в пространстве полос, линейных пространств, приуроченных

Таблица 1

Примеры почв различных категорий охраны на территории Самарской области

Почвы, подлежащие охране	Категория охраны	Вид пространственной смены породы в геогенном экотоне
Тёмно-серые краснопрофильные	Редкие	Делювии → красноцветные делювии
Чернозёмы глинисто-иллювиальные краснопрофильные	Редкие	Карбонатные делювии → красноцветные карбонатные делювии
Органо-аккумулятивные краснопрофильные	Редкие	Карбонатные элювии → красноцветные элювии
Гипсолитозёмы гумусовые	Редкие, исчезающие	Шоколадные делювии → элювии гипса
Дерново-подзолы	Уникальные для региона	Коричневые облессованные делювии → юрские пески
Чернозёмы дисперсно-карбонатные	Редкие, исчезающие	Жёлто-палевые лессовидные суглинки →
Бурозёмы тёмные	Уникальные для региона	Бескарбонатные делювии → карбонатные делювии
Бурозёмы светлые	Уникальные для региона	Карбонатные делювии → бескарбонатные делювии
Чернозёмы глинисто-иллювиальные	Редкие	Карбонатные суглинки водоразделов → выщелоченные суглинки водосборных участков

Литература

ступенчатому рельефу Высокого Заволжья или денудационным склонам восточной части Приволжской возвышенности. Примечательно, что в системе природной зональности указанные почвы не являются аномальными или интразональными, а довольно гармонично встраиваются в почвенно-фитоценотический биомный компонент природной зоны «преломляя» через себя литологическую и рельефную специфику ландшафта. В этом смысле почвы экотонов с одной стороны сами являются продуктом экологических модификаций факторов почвообразования, а с другой – способствуют смягчению резкости внутривекологических смен литологической матрицы через конвергенцию типов почвообразования по зональному типу.

Таким образом, геогенные экотоны способствуют проявлению напряжения условий почвообразования, приводящего к возникновению особого типа разнообразия почв, заключающего в себе категории редких и уникальных почв. В связи с этим методы поиска объектов почвенной охраны могут быть связаны с обнаружением пространственных геогенных экотонов, что особенно важно в регионах Среднего Поволжья, где чехол плейстоценовых и голоценовых почвообразующих пород отличается сложностью пространственной организации. Особый тип геогенных экотонов формируется в пределах слабодисселированных равнин Севера Западной Сибири, где литогенно-обусловленная степень дренированности ландшафта определяет интенсивность развития редоксиморфных признаков и свойств и также скорость накопления и процессы стабилизации органического вещества. Таким образом, методология исследования почвенного разнообразия может опираться на поиск контрастных геогенных экотонов в пределах исследуемого пространства (проектируемая охраняемая территория и т. п.).

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ для молодых докторов наук, грант № МД 3615.2015.4.

1. Коломыц Э.И. Бореальный экотон и географическая зональность. М. Наука, 2006. 389 с.
2. Абакумов Е.В. Почвы Западной Антарктики. СПб: СПбГУ, 2011. 112 с.
3. Разумовский С.М. Избранные труды. М.: КМК Scientific press, 1999. 555 с.
4. Абакумов Е.В., Гагарина Э.И. Почвообразование в посттехногенных экосистемах карьеров Северо-запада России. СПб: СПбГУ, 2006. 256 с.
5. Болдырев В.А. Лесные почвы и растительность южной части Приволжской возвышенности: Автореф. дисс. ... докт. биол. наук. Москва: МГУ. 1995. 63 с.
6. Добровольский Г.В., Никитин Е.Д. Сохранение почв как незаменимого компонента биосферы. М.: ГЕОС, 2000. 185 с.
7. Добровольский Г.В., Чернова О.В., Быкова Е.П., Матеева Н.П. Роль и значение заповедников в фундаментальных исследованиях почв и природных условий России // Известия Самарского НЦ РАН. Спец. Выпуск. «Природное наследие России». 2004. № 1. С. 1130–1138.
8. Структурно-функциональная роль почвы в биосфере / Под ред. Г. В. Добровольского. М.: Геос. 1999, 278 с.
9. Соколов И.А. Теоретические проблемы генетического почвоведения. Новосибирск: Наука. 1993. 232 с.
10. Гагарина Э.И. Литологический фактор почвообразования (на примере Северо-Запада Русской равнины). СПб: СПбГУ, 2004. 257 с.
11. Абакумов Е.В., Гагарина Э.И. Почвы Самарской Луки: разнообразие, генезис, охрана. СПб: СПбГУ, 2008. 190 с.
12. Frouz J., Prach K., Pizl V. et al. Interactions between soil development, vegetation and soil fauna during spontaneous succession in post mining sites // European Journal of Soil Biology 2008. № 44. P. 109–121.
13. Урусевская И.С., Хохлова О.С., Соколова Т.А. Влияние почвообразующих пород на дифференциацию почвенного покрова северной части Приволжской возвышенности // Почвоведение. 1992. № 8. С. 22–37.

Мониторинг гумусного состояния и определение содержания гумуса в почвах различного генезиса

© 2015. О. С. Безуглова^{1,2}, д.б.н., профессор, С. Н. Горбов¹, к.б.н., в.н.с., зав. лабораторией, Е. А. Полиенко², зав. испытательной лабораторией, С. С. Тагивердиев¹, аспирант, А. В. Карпушова, студент, К. В. Чурсинова, студент,

¹Южный федеральный университет,

²Донской зональный научно-исследовательский институт сельского хозяйства,
e-mail: lola314@mail.ru

Выполнено сравнение результатов определения содержания гумуса в почве косвенным методом Тюрина в модификации Симакова и по ГОСТ 26213-9 с данными, полученными путём высокотемпературного каталитического сжигания на анализаторе общего органического углерода TOC-L CPN Shimadzu. Установлено, что определение содержания гумуса по методу Тюрина, в том числе с применением гостированной методики, даёт заниженные показатели по сравнению с данными, полученными методом прямого сжигания на анализаторе, что обусловлено спецификой и недостатками косвенного метода, так как нет уверенности в полноте окисления исследуемого материала. Особенно низкие результаты получаются в образцах почвы, отобранных весной из пахотного слоя чернозёма, а также в урбанизированных горизонтах, содержащих примесь непочвенного материала. Инструментальный метод высокотемпературного каталитического сжигания проявил себя как более точный, пригодный для целей научных исследований и в производстве. Он также позволяет получить репрезентативные результаты, так как основан на прямом учёте двуокси углерода, образующейся при сжигании органического вещества почв.

A comparative analysis of the two methods of determining the total humus content in the soil was carried out: an indirect Tyurin's method (modification by Simakov), and modification according to State Standard 26213-9 were compared with a method of high-temperature catalytic combustion in the analyzer of total organic carbon (TOC-L CPN Shimadzu). It is shown that the determination of the total soil humus content by Tyurin's method and as described in State Standard 26213-9 gives somewhat underestimated data compared with the data obtained by the method of high-temperature catalytic combustion. Especially low results were obtained in soil samples taken at spring from the arable layer of chernozem and from urban horizons of urbostratozems containing an admixture of non-soil material. This fact was probably caused by specific imperfection of the method itself, as there is no confidence in the fullness of oxidation of the material under investigation. The instrumental method of high-temperature catalytic combustion was shown to be more precise and suitable for the purposes of scientific research and production. It also allows to obtain representative and reproducible results, because this method is based on the direct determination of carbon dioxide resulting from the combustion of organic matter in the soil.

Ключевые слова: гумус, органический углерод почв, метод Тюрина, ГОСТ 26213-9, метод каталитического сжигания, анализатор общего органического углерода TOC-L CPN Shimadzu.

Keywords: humus, soil organic carbon, Tyurin's method, State Standard 26213-9, method of high-temperature catalytic combustion, total organic carbon analyzer TOC-L CPN Shimadzu.

В почвенном покрове юга Европейской части России на долю чернозёмов, лучших по многим показателям почв мира, приходится 43%. Особенно много чернозёмов в Ростовской области – 64,4% всей территории донского края, несколько меньше в Краснодарском крае – 59,7%, а в Ставропольском крае – только 34%.

Являясь главным пахотным фондом региона, чернозёмы всегда привлекали пристальное внимание исследователей, их генезис и свойства рассмотрены в целом ряде работ, в том числе, крупных монографических [1–7].

Характерная черта чернозёмов Предкавказья – их малогумусность при большой мощности гумусового профиля, обусловленная климатическими условиями формирования этих почв: соотношение осадков и положительных температур выше 10°C, продолжительный безморозный период и небольшая глубина промерзания почв способствуют почти непрерывному протеканию процессов минерализации и гумификации органических остатков в этих почвах.

Повсеместная распашка и нарушение технологий возделывания сельскохозяй-

ственных культур, а также широкое развитие процессов водной эрозии и дефляции сопровождаются потерей гумуса почвами, и это становится одной из самых острых проблем земледелия. Так, в поверхностном слое чернозёмов Ростовской области в 1916 г. по данным Л. И. Прасолова [8] содержание гумуса было около 6%, результаты последнего тура агрохимического обследования (2006–2010 гг.) свидетельствуют, что в пахотных почвах эта величина составила 3,1% [9]. Причём тот факт, что с 1965 г. гумусированность пахотного слоя чернозёмов уменьшилась всего на 0,5%, свидетельствует, что изменился качественный состав органического вещества в сторону преобладания инертных форм, слабо участвующих в формировании актуального почвенного плодородия. Использование такого показателя, как содержание гумуса в целях мониторинга состояния почв является широко распространённым [10]. Оценка степени деградации гумусного состояния проводится с учётом убыли содержания гумуса в пахотном слое (в % к исходному содержанию). Причём уменьшение гумусированности почвы на 5–10 относит. % уже позволяет отнести почвы к первой категории деградации. Поэтому выбор метода определения содержания гумуса в почве принципиально важен.

Учитывая, что мониторинг гумусного состояния является приоритетной задачей в деле охраны и восстановления плодородия почв, была поставлена цель – сравнение результатов определения содержания гумуса в почвах различными методами.

Объекты и методы

Исследования проводили с чернозёмом обыкновенным карбонатным (чернозём миграционно-сегрегационный [11]), широко представленным в почвенном покрове области – 22,4%. Для этих целей на опытном поле Донского зонального научно-исследовательского института сельского хозяйства были отобраны из пахотного горизонта почвенные образцы в трёхкратной полевой повторности методом конверта. Образцы также отбирали из полнопрофильных разрезов на чернозёме обыкновенном карбонатном сельскохозяйственной округи Ростова-на-Дону и на территории самого города, в урбостратозёмах, преимущественно представленных чернозёмами, погребёнными под толщей городских отложений различного генезиса. В каждом образце в двукратной

аналитической повторности было проведено определение органического углерода двумя различными по сути методами: косвенным методом определения углерода по Тюрину в модификации Симакова и по ГОСТ 26213-9 и методом высокотемпературного каталитического сжигания на анализаторе общего органического углерода TOC-L CPN Shimadzu (органический углерод – ТОС – определяется как разность между общим и неорганическим углеродом) [12, 13].

Как известно, классический метод Тюрина, лежащий в основе гостированной методики (ГОСТ 26213-91), основан на определении окисляемости гумуса, а она может меняться в зависимости от качественного состава. В связи с этим образцы отбирали весной и летом, так как из литературных данных известно, что качественный состав гумуса во время вегетационного периода меняется весьма существенно [2, 14].

Результаты и их обсуждение

Результаты определения гумуса в пахотных образцах чернозёма обыкновенного карбонатного представлены в таблице 1.

Они свидетельствуют, что определение содержания гумуса по методу Тюрина даёт заниженные показатели по сравнению с данными, полученными на ТОС-анализаторе, что, вероятно, можно объяснить спецификой и недостатками самого метода, т. к. нет уверенности в полноте окисления исследуемого материала. Возможные ошибки обусловлены особенностями аналитического процесса. К примеру, на начальном этапе добавления хромовой смеси (раствор двуххромовокислого калия в серной кислоте) на точность её дозирования оказывает влияние скорость истечения из бюретки, кроме того, не поддаётся унификации и операция кипячения пробы, так как интенсивность нагрева зависит от вида используемого нагревательного прибора. Ошибки могут быть при титровании пробы, где всё зависит от опыта аналитика.

Инструментальный метод определения органического углерода на анализаторе TOC-L CPN Shimadzu не имеет большей части изложенных недостатков, что сопряжено с непосредственным определением отдельно общих (валовых) и неорганических форм углерода, представленных в почве. Принцип определения общего углерода (ТС) основан на прямом сжигании пробы в специализированной трубке сжигания ТС, заполненной ка-

Таблица 1

Содержание гумуса в чернозёме обыкновенном карбонатном					
Сроки отбора образцов	Г1 (на ТОС-анализаторе)	Г2 (метод Тюрина)	Допустимая ошибка по методу Тюрина	Фактическая ошибка (Г1–Г2)	Поправочный коэффициент (Г1/Г2)
23.04.2014	6,24±0,16	4,69±0,22	0,47	-1,55	1,33
	5,60±0,09	4,76±0,18	0,48	-0,84	1,18
	5,71±0,12	4,64±0,23	0,46	-1,07	1,23
	5,65±0,04	4,89±0,14	0,49	-0,76	1,20
	5,55±0,02	4,72±0,11	0,47	-0,83	1,18
	5,43±0,02	4,80±0,33	0,48	-0,63	1,13
11.07.2014	5,34±0,06	5,32±0,06	0,53	-0,02	1,00
	5,50±0,05	5,47±0,18	0,55	-0,03	1,01
	5,84±0,09	5,38±0,21	0,54	-0,46	1,09
	5,53±0,01	5,08±0,08	0,51	-0,45	1,09
	5,40±0,05	4,93±0,09	0,49	-0,47	1,10
	5,15±0,06	5,06±0,11	0,51	-0,09	1,02

тализатором окисления и нагретой до 680°C. В процессе сжигания пробы весь углерод превращается в углекислый газ. В дальнейшем продукты сжигания проходят очистку от хлоридов и других галогенов, после чего в кювете бездисперсионного инфракрасного детектора (NDIR) происходит определение двуокиси углерода. При этом определяется суммарное содержание органических (ТОС) и неорганических (IC) форм углерода. Метод определения неорганического углерода основан на измерении двуокиси углерода, выделяющейся в газовую фазу при реакции кислоты с карбонатами и гидрокарбонатами, и сравним с методом Шейблера с той разницей, что общий объём газообразной двуокиси углерода измеряется тем же NDIR-детектором. Таким образом, соотношение между указанными формами углерода можно выразить уравнением:

Органический углерод ТОС = Общий углерод (ТС) – неорганический углерод (IC).

Как следует из данных таблицы, инструментальным методом получены более высокие результаты, которые, на наш взгляд, в большей степени соответствуют реальному содержанию гумуса в исследованных образцах.

Вероятнее всего, занижение результатов обусловлено особенностями косвенного определения количества гумуса по его окисляемости: если окисляемость гумуса по каким-либо причинам снижается, то и результат определения гумуса оказывается заниженным. Это хорошо иллюстрируется результатами определений в образцах разного срока отбора:

содержание углерода гумуса, определённое разными методами, оказалось близким в том случае, когда образцы отбирали летом, и весьма существенно различаются в образцах, отобранных весной. В образцах почвы, отобранных в июле, результаты фактически полностью совпадают, значения отличаются друг от друга на величину, не превышающую ошибки определения органического углерода методом Тюрина. Коэффициент пересчёта данных, полученных косвенным методом, на истинное содержание в этих образцах составляет в среднем 1,07. В весенних образцах различия в некоторых случаях превысили в абсолютном исчислении 1%, а поправочный коэффициент вырос до величины 1,21. Как можно объяснить такое расхождение результатов определения в весенних образцах? Как показали наши исследования [2] весной в составе гумуса несколько выше участие фульвокислот, окисляемость которых выше, но и заметно выше доля негидролизуемого остатка, который представляет собой как необратимо связанные с минеральной частью гумусовые соединения, так и не до конца гумифицировавшиеся вещества. Именно поэтому в весенних образцах содержание гумуса при его определении по степени окисляемости оказывается заниженным.

Однако в данной работе особый интерес вызвали результаты, полученные в антропогенно-преобразованных почвах (табл. 2). В некоторых горизонтах урбик (UR2 № 1302, UR3 № 1303) количество углерода, учтённое методом высокотемпературного каталитического сжигания, оказалось

Таблица 2

Содержание гумуса в почвах Ростова-на-Дону

Горизонт	$C_{\text{тогр.}}$ (на ТОС-анализаторе)	$C_{\text{2огр.}}$ (метод Тюрина)	Фактическая ошибка	Допустимая ошибка по методу Тюрина	Поправка ($C1/C2$)
Урбостратозём чернозёмный мощный на погребённой лугово-чернозёмной почве (разрез № 1301)					
RAT1, 0-10	2,00	1,94	-0,06	0,19	1,03
RAT2, 10-35	1,84	1,83	-0,01	0,18	1,01
RAT3, 35-60	1,16	1,13	-0,03	0,11	1,03
RAT4, 60-95	1,22	1,19	-0,03	0,12	1,03
A погр., 95-140	0,92	1,24	+0,32	0,12	0,74
B1, 140-160	0,51	0,49	-0,02	0,05	1,04
Урбостратозём экранированный мощный (разрез № 1302)					
UR1, 45-95	1,08	1,03	-0,05	0,10	1,05
UR2, 95-105	0,11	0,24	+0,13	0,02	0,46
UR3, 105-135	1,99	1,54	-0,45	0,15	1,29
UR4, 165-176	0,64	0,58	-0,06	0,06	1,10
C, 176-дно	0,19	0,19	0	0,02	1,00
Урбостратозём мощный (разрез № 1303)					
UR1, 0-45	0,91	0,77	-0,14	0,06	1,18
UR2, 45-70	1,46	1,31	-0,15	0,13	1,11
UR3, 70-103	1,25	1,42	+0,17	0,14	0,88
BC, 103-130	0,54	0,38	-0,16	0,04	1,42
Cca, 130-200	0,32	0,29	-0,03	0,03	1,10
Урбостратозём мощный на погребённом чернозёме (разрез № 1304)					
URd, 0-21	2,41	2,62	+0,21	0,26	0,92
UR1, 21-43	0,86	0,96	+0,1	0,10	0,90
UR2, 43-72	1,06	1,08	+0,02	0,11	0,98
UR3, 72-110	1,15	0,97	-0,18	0,10	1,19
A1погр, 110-135	1,34	1,25	-0,09	0,13	1,07
Чернозём обыкновенный карбонатный мощный (разрез № 1306)					
Ad, 0-8	4,18	4,05	-0,13	0,41	1,03
A, 8-20	2,00	1,82	-0,18	0,18	1,10
A, 20-45	1,7	1,6	-0,1	0,16	1,06
B1, 45-60	1,56	1,54	-0,02	0,15	1,01
B2, 60-85	1,35	1,37	+0,02	0,14	0,99
BC, 85-110	0,60	0,51	-0,09	0,05	1,18
Cca, 110-130	0,54	0,51	-0,03	0,05	1,06

ниже, чем при определении классическим методом Тюрина.

Ранее проведённые исследования [15] свидетельствуют, что в антропогенно-преобразованных горизонтах гумус принципиально отличается по своему качественному составу. Возможно, что окисляемость этих форм гумуса в горизонте урбик выше, чем в естественных почвенных горизонтах, так как велика вероятность наличия в его структурах повышенного количества новообразованных компонентов алифатической природы.

Таким образом, в мониторинговых целях предпочтительнее определять содержание гумуса инструментальным методом, дающим более точные результаты, в меньшей степени зависящие от качественного состава гумуса.

Заключение

Выполненный сравнительный анализ методик учёта содержания гумуса в почве позволяет рекомендовать инструментальный метод высокотемпературного каталитического

сжигания на анализаторе общего органического углерода TOC-L CPN Shimadzu, как более точный, высоко воспроизводимый, лишённый недостатков классического метода Тюрина и методики ГОСТ, обусловленных различиями в качественном составе гумуса. Этот метод более удобен для проведения анализов, как для целей научно-исследовательской работы, так и в производстве, и позволяет получить более репрезентативные результаты, так как основан на прямом учёте двуокси углерода, образующейся при сжигании органического вещества почв. Именно поэтому его использование в мониторинговых целях предпочтительнее.

Литература

1. Антыков А.Я., Стомарев В.Я. Почвы Ставрополя и их плодородие. Ставрополь, 1970. 413 с.
2. Безуглова О.С. Гумусное состояние почв юга России. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦВШ, 2001. 228 с.
3. Вальков В.Ф. Генезис почв Северного Кавказа. Ростов-на-Дону, 1977. 160 с.
4. Гаврилюк Ф.Я. Черноземы Западного Предкавказья. Харьков, 1955. 148 с.
5. Гаврилюк Ф.Я., Вальков В.Ф., Клименко Г.Г. Генезис и бонитировка черноземов Нижнего Дона и Северного Кавказа // Научные основы рационального использования и повышения производительности почв Северного Кавказа. Ростов-на-Дону, 1983. С. 10–73.
6. Захаров С.А. Почвы Ростовской области и их агрономическая характеристика. Ростов-на-Дону, 1946. 124 с.
7. Кириченко К.С. Почвы Краснодарского края. Краснодар: Крайгосиздат, 1953. 240 с.
8. Прасолов Л.И. О черноземе приазовских степей // Почвоведение. 1916. № 1. С. 23–46.
9. Безуглова О.С., Казеев К.Ш., Колесников С.И., Назаренко О.Г. Современное состояние черноземов Ростовской области // Материалы Международной научной конференции «Современное состояние черноземов», Ростов-на-Дону 24–26 сентября 2013 г. Ростов-на-Дону, 2013. С. 6–10.
10. Мотузова Г.В., Безуглова О.С. Экологический мониторинг почв. М.: Академический проект-Гаудеамус, 2007. 237 с.
11. Классификация и диагностика почв России. Отв. ред. Г.В.Добровольский. Авторы и составители: Л.Л.Шишов, В.Д. Тонконогов, И.И. Лебедева, М.И. Герасимова. М.: Ойкумена, 2004. 342 с.
12. Агатов А.И., Сапожников В.В., Торгунов Н.И. Сравнительное определение растворенного органического вещества методом фотоокисления с персульфатом и методом высокотемпературного каталитического сожжения в различных морях // Океанология. 1996. Т. 36. № 3. С. 470–477.
13. Руководство по современным биохимическим методам исследования водных экосистем, перспективных для промысла и марикультуры /Под ред. А.И. Агатовой. М.: Изд-во ВНИРО, 2004. 123 с.
14. Дергачева М.И. Органическое вещество почв: статика и динамика (на примере Западной Сибири). Новосибирск. 1984. 152 с.
15. Горбов С.Н., Безуглова О.С. Специфика органического вещества почв Ростова-на-Дону // Почвоведение. 2014. № 8. С. 953–962.

VI ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ
«ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА В БИОСФЕРЕ»



Приветствие председателя оргкомитета, директора
Института биологии Коми НЦ УрО РАН С. В. Дёгтевой



Дискуссия по проблемам гуминовые вещества
в биосфере



Выступление с пленарным докладом
О. С. Безугловой



Идёт конференция



Экскурсия в геологический музей им. А. А. Чернова



Экскурсия в Финно-угорский этнопарк

Индекс 82027, 48482



ISSN 1995-4301



9 771995 430004