

УДК 631.4

ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА АГРОЧЕРНОЗЕМОВ РАЗНЫХ ПОЗИЦИЙ НА СКЛОНЕ

© 2023 г. З. С. Артемьева^{a, *}, Н. Н. Данченко^a, Ю. Г. Колягин^b, Е. Б. Варламов^a,
Е. С. Засухина^c, Е. В. Цомаева^a, Б. М. Когут^a

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

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

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

*e-mail: artemyevazs@mail.ru

Поступила в редакцию 08.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 24.12.2022 г.

Методом твердотельной ¹³C-ЯМР-спектроскопии изучена химическая структура пулов органического вещества (ОВ) пахотных горизонтов полнопрофильного, эродированного и намытого агрочерноземов. Выявлено, что в эрозионной зоне имеют место два конкурирующих процесса, протекающих одновременно: разложение ОВ обнажившегося в результате эрозии ранее нижележащего горизонта и стабилизация вновь поступившего с растительными остатками культурных растений свежего ОВ (динамическое замещение ОВ). Аналитические данные позволяют утверждать, что процессы динамического замещения ОВ в эрозионной зоне эффективно компенсируют процессы разложения ОВ, о чем свидетельствуют максимально высокие величины отношения C/N всех исследованных пулов ОВ эродированного агрочернозема, наряду с отсутствием значимых различий в интегральных показателях их химической структуры. Постоянный вынос верхнего слоя почвы из эродированного агрочернозема с каждым эрозионным событием не позволяет полностью компенсировать потерю количества ОВ в нем. Во время транспортировки эродированного материала в аккумулятивную зону наиболее лабильная часть ОВ может быть минерализована. Соответственно, вновь поступающее в аккумулятивную зону ОВ более трансформировано по сравнению с таковым эродированного агрочернозема. Намытый агрочернозем характеризуется повышенным уровнем накопления органического углерода в почве в целом и во всех исследованных пулах ОВ. Следовательно, постоянное поступление ОВ с эродированной позиции склона с последующим его захоронением после каждого следующего эрозионного события, а также переупаковка/агрегирование вновь отложенного ОВ эффективно способствуют депонированию органического углерода в аккумулятивной зоне.

Ключевые слова: эрозия, стабилизация углерода, гранулоденсиметрическое фракционирование

DOI: 10.31857/S0032180X22601517, **EDN:** FQDGYL

ВВЕДЕНИЕ

Эрозия считается наиболее распространенной формой деградации почв, приводящей к чистой потере углерода (С) из почвенной системы [32]. В последние годы прошлого века было показано, что часть эродированного С может быть эффективно захоронена в местах отложения, а часть замещается на эрозионных формах рельефа [27, 37]. Стабилизация С изменяется на разных этапах эрозии почвы (отрыв, перенос, осаждение) в силу физических, химических и биологических факторов, а также меняющихся условий окружающей

среды (например, повышенной влажности в местах отложения) [19].

Считается, что, если скорость эрозии недостаточно велика, чтобы значительно замедлить продуктивность растений на эродирующих склонах, то часть удаленного в результате эрозии С заменяется новым [15, 27]. В 1999 г. Харден с соавт. впервые ввели термин “динамическое замещение” для описания замещения С в эрозионных водосборных бассейнах на фоне его непрерывной потери. С тех пор термин “динамическое замещение” используется для обозначения замены С, потерянного в результате эрозии.

Эрозия и осаждение эродированного материала могут внести чистый положительный вклад в секвестрацию С, если (а) динамическое замещение эродированного С [26] и (б) снижение скорости разложения ОВ, отложенного на аккумулятивных участках по сравнению с эрозионными, в совокупности компенсируют потери с эрозионных позиций рельефа данного водораздела [15, 37].

Для оценки вероятности секвестрации С в денудационно-аккумулятивном ландшафте необходимо исследовать качественный состав ОВ почв, приуроченных к разным позициям на склоне. С этой точки зрения наиболее ценную и корректную информацию может предоставить твердотельная ^{13}C -ЯМР-спектроскопия [6, 10]. На данный момент в мире исследования химической структуры ОВ почв, подверженных эрозии, единичны [14, 23, 33], а в России – отсутствуют.

Объектами исследования послужили типичные черноземы [8], согласно международной классификации *Harlic Chernozem* [39], многофакторного полевого опыта ВНИИ земледелия и защиты почв от эрозии (Курская область, Медвенский район, с. Панино) на водораздельном плато и склоне северной экспозиции крутизной до 3° в слое 0–25 см после уборки урожая сельскохозяйственных культур.

На склоне выделяли следующие зоны: 1) отсутствие эрозии ($51^\circ 31' 744''$ N, $36^\circ 07' 272''$ E); 2) эрозионная (эрозионно-активная) ($51^\circ 32' 000''$ N; $36^\circ 07' 063''$ E); 3) преобладающей аккумуляции ($51^\circ 31' 807''$ N; $36^\circ 06' 004''$ E) [7]. Ранее установлено, что различные их сочетания приурочены к определенным формам рельефа, где формируются специфические элементарные почвенные структуры [1–4, 8]. Исследованы пахотные горизонты: полнопрофильного (1); эродированного (2); намытого агрочерноземов (3). Вариант 1 на водораздельном плато в условиях зернопаропропашного севооборота (чистый пар – озимая пшеница – кукуруза – ячмень), в год отбора образцов участок был под чистым паром. Вариант 2 – на склоне северной экспозиции 3° в условиях зернотравяного севооборота (озимая пшеница – ячмень + травы – многолетние травы – многолетние травы), в год отбора образцов участок был под озимой пшеницей. Вариант 3 – внизу склона северной экспозиции в условиях зернотравяного севооборота (озимая пшеница – ячмень + травы – многолетние травы – многолетние травы), в год отбора образцов участок был под озимой пшеницей.

Для выделения разных пулов ОВ применяли модифицированный вариант гранулоденсиметрического фракционирования, полная схема которого представлена ранее [12]. С помощью бромформ-этанольной смеси выделяли свободное ОВ ($\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$ – легкие фракции (плотность $< 1.8 \text{ г/см}^3$). Да-

лее для разрушения агрегатов использовали ультразвуковой диспергатор зондового типа ЛУЗД-0.5К-02-00000 ПС (Криамид, Россия). Озвучивание (71 Дж/мл) образца почвы ($10 \text{ г} + 50 \text{ мл}$ деионизированной воды) осуществляли в течение 1 мин с последующим центрифугированием. Процедуру повторяли 15 раз. После удаления илстых частиц, с помощью бромформ-этанольной смеси выделяли агрегированное ОВ ($\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$ – легкие фракции (плотность $< 1.8 \text{ г/см}^3$). Все процедуры выделения выполняли в трехкратной повторности.

Соответственно, были выделены 4 пула ОВ: неагрегированное, свободное ($\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$); агрегированное ($\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$); ОВ илстой фракции (ил) и ОВ фракции остатка.

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

Рентгендифрактометрический анализ илстых фракций проводили на анализаторе *HZG-4A X-ray* (Carl Zeiss Jena, Германия). Сметиты (индивидуальный смектитовый компонент) диагностировали по широким отражениям с пиками 1.45 нм на дифрактограммах воздушно-сухих образцов и 1.7–1.8 нм на дифрактограммах образцов, сольватированных этиленгликолем.

Иллит (гидрослюдистый компонент) был диагностирован по наличию рефлексов в области 1.0, 0.5 и 0.334 нм образцов, снятых в трех состояниях.

Каолинит диагностировали по наличию рефлексов в области 0.715 и 0.357 нм, не изменяющих параметров при сольватации образцов этиленгликолем и исчезающих при прокаливании при 550°C в течение 2 ч. В образцах каолинит представлен совершенной формой.

Хлорит диагностировали по наличию рефлексов в области в области 1.4, 0.474 и 0.354 нм.

Для получения спектров пулов ОВ проводили пробоподготовку. Все образцы, кроме $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$, обрабатывали 10%-ной HF для удаления соединений железа, ухудшающих качество спектра, и концентрирования ОВ. К образцу добавляли раствор HF (1 г : 50 мл), встряхивали на шейкере (20 мин), настаивали 12 ч и центрифугировали, надосадочную жидкость отбрасывали. Количество обработок: $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$ – 2; ил – 3; остаток – 4. Осадок отмывали от кислоты дистиллированной водой до нейтрального pH супернатанта и сушили (60°C). Выход по С и N после деминерализации рассчитывали по формуле:

$$\text{Выход C(N)}(\%) = \frac{m_{\text{обр}} \text{C(N)}_{\text{обр}}}{m_{\text{необр}} \text{C(N)}_{\text{необр}}} \times 100\%,$$

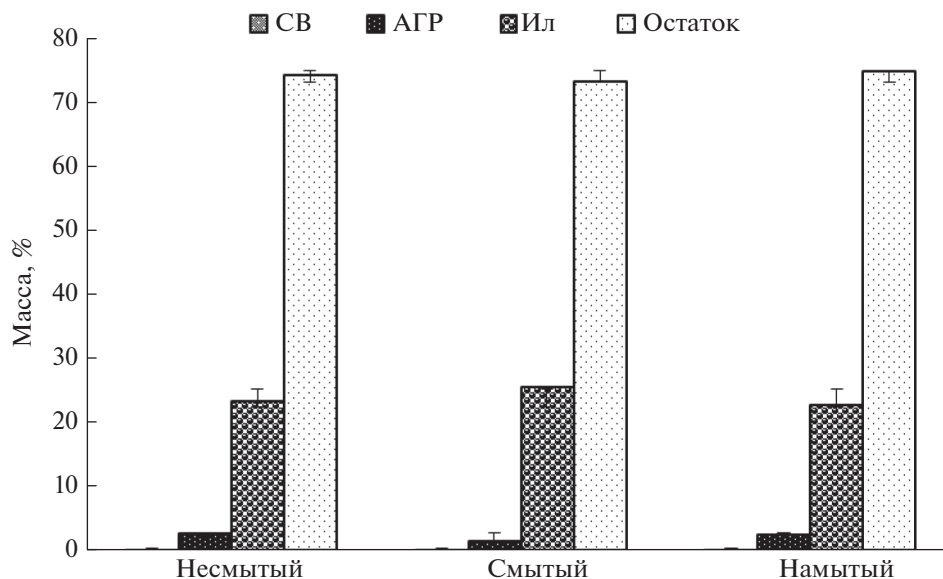


Рис. 1. Распределение массы разных пулов ОВ (мас. %) в агрочерноземах разной позиции на склоне. Здесь и далее: $n = 3$, “усики” – стандартная ошибка.

где $m_{\text{необр}}$ и $m_{\text{обр}}$ – масса необработанного и обработанного образцов, г; $C(N)_{\text{необр}}$ и $C(N)_{\text{обр}}$ – концентрация $C(N)$ в необработанном и обработанном образцах, г/г образца. Более подробно процедура пробоподготовки описана в работе [5].

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

Выделяли области, соответствующие следующим химическим типам углерода: алкильный Alk-C (0–47 м.д.), О-алкильный O-Alk-C (47–113 м.д.), ароматический Ar-C (113–160 м.д.), карбоксильный и карбонильный (160–214 м.д.). Рассчитывали следующие показатели ОВ: величину отношения $\text{Alk}/\Sigma\text{O-Alk}$ – интегральный показатель разложенности/переработки ОВ [13], величину отношения $\Sigma\text{Ar}/\Sigma\text{Alk} + \text{O-Alk} + \Sigma\text{Ar}$ – характеризует степень ароматичности ОВ [28], индекс гидрофобности ОВ $(\text{HI}) = ((\text{Alk} + \text{Ar})/(\text{O-Me} + \Sigma\text{O-Alkyl} + \text{Carboxyl} + \text{Carbonyl} + \text{Phenolic}))$ [40].

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение массы разных пулов ОВ в агрочерноземах разной позиции на склоне представлено на рис. 1. Для дискретного ОВ (ЛФ_{CB} и ЛФ_{АГР}) и фракции остатка наблюдалась единая тенденция к уменьшению массы при переходе от полнопрофильной почвы к эродированной и далее к увеличению в намытом варианте.

Для илистой фракции наблюдалась иная тенденция: ее масса увеличивалась при переходе от полнопрофильной почвы к эродированной и далее уменьшалась в намытом варианте (рис. 2).

Увеличение количества илистой фракции в эродированном агрочерноземе сопровождалось увеличением в нем доли глинистых минералов с расширяющейся кристаллической решеткой (Sm). Наблюдалась отчетливая корреляционная зависимость между этими параметрами, которая носила линейный характер $R^2 = 0.69$.

Содержание C и N , а также отношения C/N представлены на рис. 3. Максимальные значения отношения C/N для всех исследованных пулов ОВ отмечены в эродированном агрочерноземе, что предполагает наличие в нем наиболее свежего ОВ.

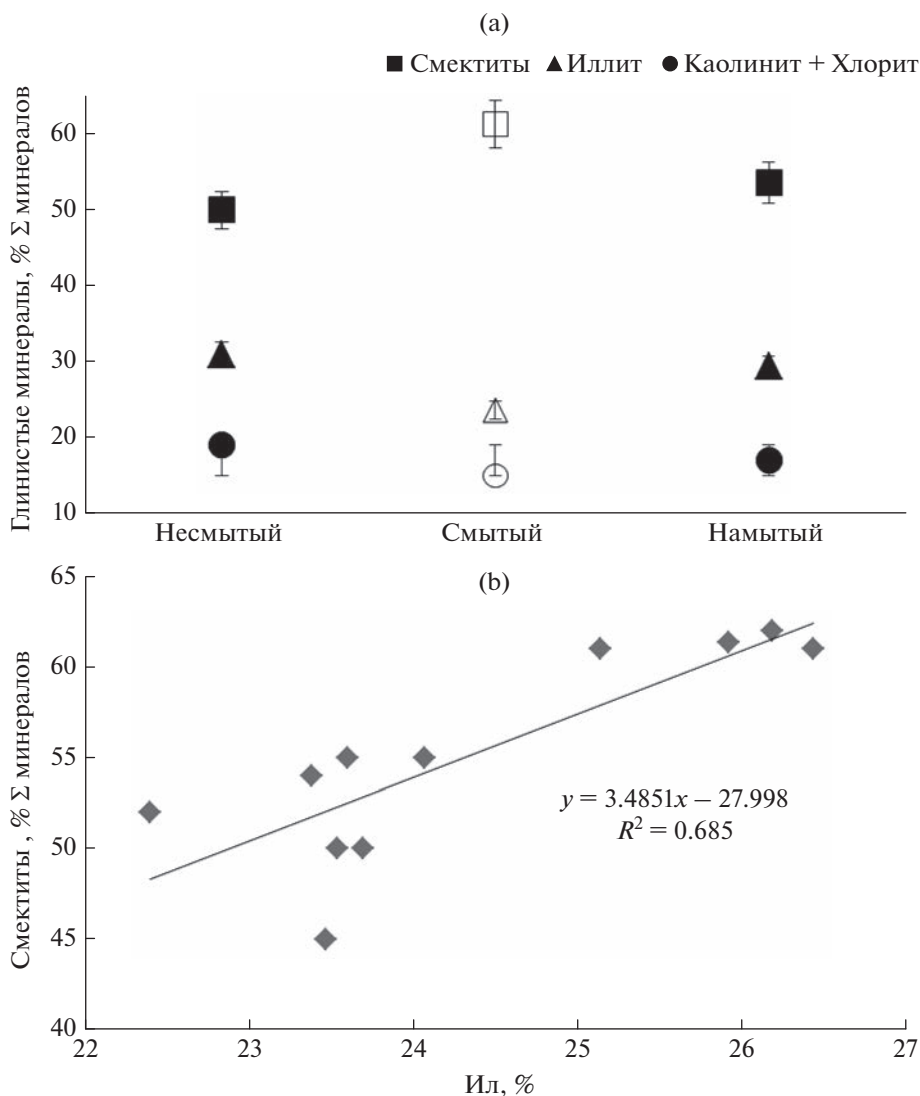


Рис. 2. Состав глинистых минералов (а) и зависимость между количеством илистой фракции и содержанием минералов с разбухающей фазой (Sm, % Σ глинистых минералов) (б) в илистой фракции агрочерноземов разной позиции на склоне.

КАЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ПУЛОВ ОВ В АГРОЧЕРНОЗЕМАХ РАЗНОЙ ПОЗИЦИИ НА СКЛОНЕ

Легкогидролизуемая часть ОВ

Наименьший выход по С и N (ЛФ_{АГР} и ил) наблюдался в эродированном агрочерноземе (табл. 1). Это может быть косвенным свидетельством “динамического замещения” ОВ на эрозионном участке склона [15, 17, 20, 27, 37]. Новообразованное в результате “динамического замещения” ОВ, по-видимому, обогащено, легко мобилизуемыми в кислой среде соединениями (лабильными фрагментами, например углеводами), о чем свидетельствуют максимально высокие величины отношения С/N гидролизуемых частей ЛФ_{АГР} и илистой фракции, что предполагает наиболь-

шую степень “свежести” ОВ в эродированном агрочерноземе. Это согласуется с литературными данными, согласно которым поверхностные горизонты эрозионных позиций склона содержат более новое ОВ по сравнению с неэродированными и аккумулятивными позициями [14].

Можно предполагать, что степень физической защиты этого свежего ОВ неустойчивых в УЗ-поле микроагрегатов (ЛФ_{АГР} + ил) в эродированном агрочерноземе выше таковой в полнопрофильном и намытом вариантах за счет большего количества продуцируемых микроорганизмами клеящих и стабилизирующих агентов, что обеспечивает их большую стабильность. Об этом косвенно свидетельствует максимальное количество неустойчивых в УЗ-поле микроагрегатов именно в

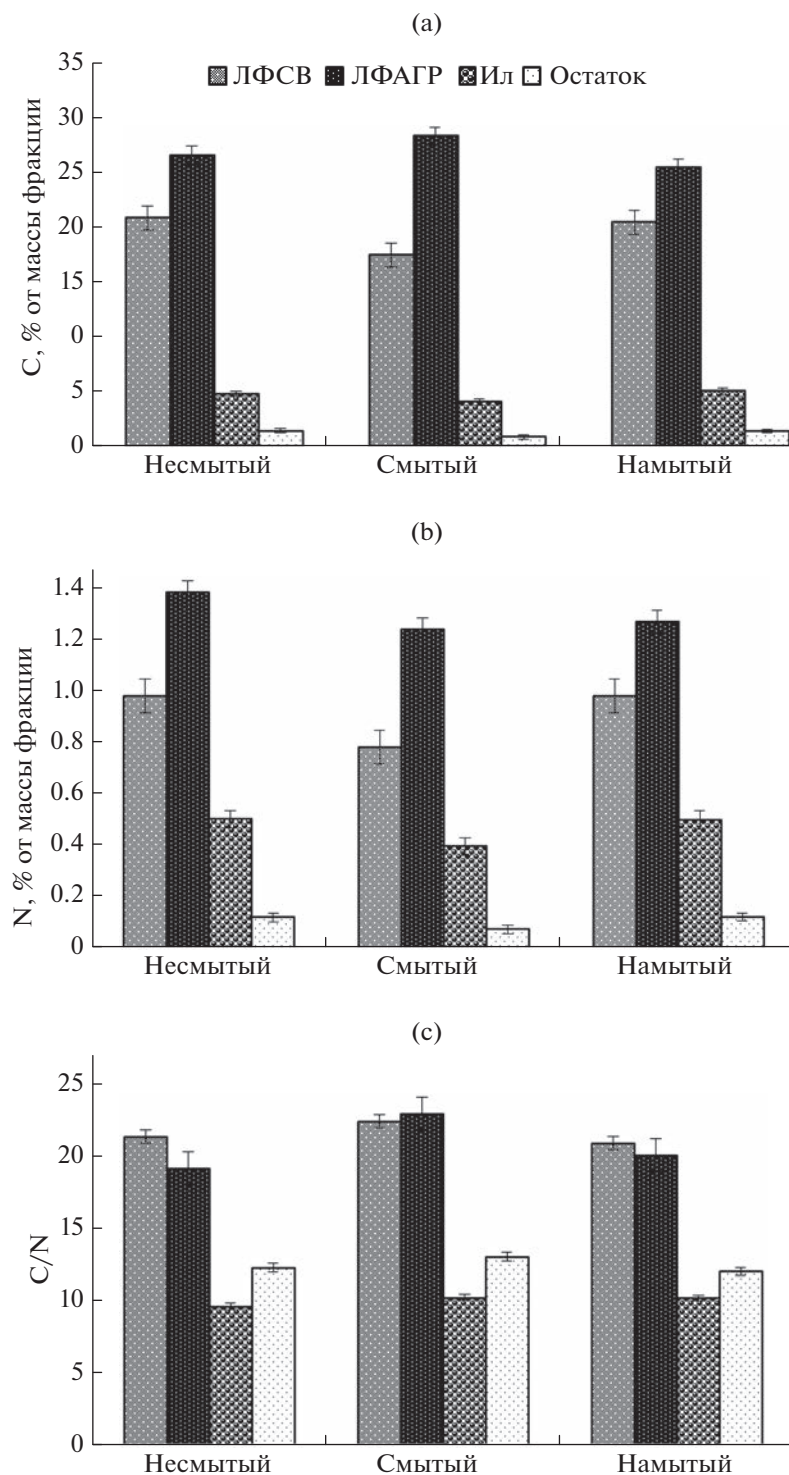


Рис. 3. Содержание С (а) и N (b) и отношение C/N (c).

эродированном агрочерноземе по сравнению с полнопрофильным и намытым вариантами (26.8 против 25.7 и 25.0 соответственно). Различия статистически достоверны ($t = 3.42$ для пары несмытый/смытый и $t = 4.94$ для пары смытый/намытый при $t_{теор} = 2.78$).

Аналогично компонентам неустойчивых в УЗ-поле микроагрегатов (ЛФАГР и ил), наименьший выход по С и N во фракции остатка, где локализуются устойчивые в УЗ-поле микроагрегаты, наблюдается в эродированном агрочерноземе. Видимо, это также является следствием

Таблица 1. Выход по массе, С и N после обработки 10%-ной HF

Образец	Вариант	Выход по			Фактор обогащения		C/N		
		массе	С	N	С	N	до HF-обработки	после HF-обработки	гидролизуемое ОВ
		%							
ЛФ _{АГР}	Несмытый	57	75	83	1.3	1.4	19.1	17.3	27.6
	Смытый	59	64	75	1.1	1.3	22.9	19.4	33.6
	Намытый	55	70	79	1.3	1.4	20.1	17.9	28.3
Ил	Несмытый	15	68	60	4.5	3.9	9.6	10.9	7.6
	Смытый	13	42	40	3.3	3.1	10.3	10.8	9.9
	Намытый	14	45	41	3.3	3.0	10.2	11.0	9.6
Остаток	Несмытый	14	72	72	5.1	5.2	12.3	12.2	12.5
	Смытый	7	56	49	7.6	6.6	13.0	14.8	11.2
	Намытый	13	75	61	5.6	4.6	12.0	14.7	8.7

динамического замещения ОВ на эродированной позиции склона, способствующего интенсивному обновлению устойчивых в УЗ-поле микроагрегатов, что подтверждается максимальной величиной отношения C/N в эродированном агрочерноземе по сравнению с таковой в полнопрофильном и намытом вариантах: 13 против 12.4 и 12 соответственно. В отличие от ОВ илистой фракции величина отношения C/N гидролизующей части ОВ фракции остатка уменьшалась в ряду: полнопрофильный > эродированный > намытый, и это предполагает: 1) частичный вынос наиболее лабильных компонентов ОВ фракции остатка из эродированного агрочернозема, который полностью не компенсируется за счет “динамического замещения” ОВ; 2) минерализацию части лабильных компонентов ОВ фракции остатка в процессе ее транспортировки в аккумулятивную зону.

Стабильная (негидролизующая) часть ОВ

Агрегированное ОВ (ЛФ_{АГР}). Спектры ЛФ_{АГР} агрочерноземов, приуроченных к разным позициям на склоне, различаются (табл. 2, рис. 4). Это проявляется, в первую очередь, в снижении количества O-Alk фрагментов в эродированном агрочерноземе (в 1.3 раза) относительно такового полнопрофильного агрочернозема, которое затем увеличивается на такую же величину в намытом агрочерноземе.

Величины вкладов доминирующих в O-Alk области спектра спиртовых групп имеют тенденцию к снижению в эродированном агрочерноземе (в 1.3 раза) с дальнейшим повышением в намытом (в 1.4 раза), что может указывать на частичный вынос из эрозионной зоны лабильных компонен-

тов, таких как углеводы и соединения N, вниз по склону и их отложение в аккумулятивной зоне.

Количество ароматических фрагментов в эродированном агрочерноземе увеличивается на 5% относительно такового полнопрофильного и затем снижается на такую же величину в намытом агрочерноземе.

Количество Alk фрагментов в эродированном агрочерноземе снижается в 1.3 раза относительно такового полнопрофильного, что согласуется с уменьшением количества липидов (в 1.4 раза).

Тем не менее, значимых различий в интегральных показателях химической структуры ЛФ_{АГР} в агрочерноземах разной позиции на склоне, за исключением степени ароматичности ОВ (ARI), не наблюдалось: степень разложения ОВ (DI) в эродированном агрочерноземе практически аналогична таковой полнопрофильного варианта (~0.63), что обусловлено одинаковой величиной потерь Alk и O-Alk фрагментов (в 1.3 раза), с незначительной тенденцией к ее уменьшению в намытом агрочерноземе (в 1.3 раза). Однако одинаковые величины DI в эродированном и полнопрофильном агрочерноземах не согласуются с максимальными величинами отношения C/N в эродированном агрочерноземе, как для ЛФ_{АГР} в целом (23 против 19 соответственно), так и его гидролизующей и негидролизующей частей: 34 против 28, и 19 против 17 соответственно. Это предполагает присутствие более свежего и менее разложенного ЛФ_{АГР} в эродированном агрочерноземе по сравнению с полнопрофильным вариантом, что согласуется с литературными данными [13].

ОВ илистой фракции. Спектры ОВ илистой фракции агрочерноземов, приуроченных к разным позициям на склоне в отличие от таковых ЛФ_{АГР}, различаются незначительно. Можно отметить незначительное снижение вклада Alk-фраг-

Таблица 2. Относительная интенсивность сигналов в ^{13}C -ЯМР-спектрах исследованных пулов ОВ, C/N, DI (Alk/ $\Sigma\text{O-Alk}$) – индекс разложенности ОВ; ARI ($\Sigma\text{Ar}/\Sigma\text{Alk} + \text{O-Alk} + \Sigma\text{Ar}$) – индекс ароматичности ОВ; HI ((Alk + Ar)/(O-Me + $\Sigma\text{O-Alk}$ + COO + CHO + Ar-O)) – индекс гидрофобности ОВ, а также количество липидов и пептидов

Вариант	Alk	$\Sigma\text{CH-O}$	$\Sigma\text{O-Alk}$	Ar	Ar-O	ΣAr	COO	CHO	DI	ARI	HI	C/N	Липиды	Полипептиды
Агрегированное ОВ (ЛФ _{АГР})														
Несмытый	12.2	10.1	19.2	37.9	11.6	49.5	15.7	3.4	0.63	0.61	1.00	19.2	5.9	15.8
Смытый	9.7	8.1	15.4	42.4	12.3	54.7	16.2	4.1	0.63	0.69	1.09	22.9	4.1	14.1
Намытый	9.7	11.6	20.9	38.0	11.8	49.8	16.5	3.2	0.46	0.62	0.91	20.1	3.6	15.3
ОВ илистой фракции														
Несмытый	25.6	16.6	28.0	22.3	6.6	28.9	16.6	0.9	0.91	0.35	0.92	9.7	15.7	25.0
Смытый	21.8	16.3	27.1	22.9	7.2	30.1	19.7	1.4	0.80	0.38	0.81	10.4	11.8	25.2
Намытый	22.5	16.4	27.7	22.3	7.1	29.4	19.3	1.0	0.81	0.37	0.81	10.2	12.7	24.8
ОВ фракции остатка														
Несмытый	20.3	13.6	24.7	27.3	8.3	35.6	18.5	1.0	0.82	0.44	0.91	12.40	11.4	22.5
Смытый	15.6	13.9	23.7	28.5	9.3	37.8	19.1	3.8	0.66	0.49	0.79	12.50	8.3	18.4
Намытый	17.3	14.6	24.9	28.2	9.2	37.4	18.8	1.5	0.70	0.47	0.84	11.80	9.4	20.0

ментов (в 1.2 раза), что согласуется с уменьшением количества липидов (в 1.3 раза). Уменьшение количества Alk-фрагментов и увеличение доли в них короткоцепочечных структур в эродированном агрочерноземе отражается в понижении индекса гидрофобности ОВ (HI) с 0.92 в полнопрофильном агрочерноземе до 0.81 в эродированном варианте, который не меняется в намытом варианте.

Фракция остатка. Спектры фракции остатка агрочерноземов, приуроченных к разным позициям на склоне, различаются. Это проявляется, в первую очередь, в снижении количества Alk-фрагментов в эродированном агрочерноземе (в 1.3 раза) относительно такового полнопрофильного, которое затем незначительно увеличивается в намытом варианте (в 1.1 раза). Снижение количества Alk-фрагментов согласуется с уменьшением количества липидов в эродированном агрочерноземе (в 1.4 раза).

Количество O-Alk в эродированном агрочерноземе практически не меняется относительно полнопрофильного, с незначительной тенденцией к уменьшению (23.7 против 24.7 соответственно).

Количество ароматических фрагментов в эродированном агрочерноземе увеличивается на 2% относительно такового полнопрофильного и остается практически на том же уровне в намытом агрочерноземе.

Индекс разложенности ОВ (DI) фракции остатка эродированного агрочернозема снижается в 1.2 раза относительно полнопрофильного агрочернозема (0.66 против 0.82 соответственно), а затем незначительно увеличивается в намытом агрочерноземе (0.70). Это согласуется с максимально высокой величиной отношения C/N ОВ

фракции остатка в эродированном агрочерноземе (12.5 против 12.4 и 11.8 в полнопрофильном и намытом вариантах соответственно). Это может указывать на присутствие большего количества свежего ОВ во фракции остатка эродированного агрочернозема по сравнению с таковым полнопрофильного варианта.

Таким образом, можно утверждать, что ОВ выделенных фракций эродированного агрочернозема в целом менее зрелое по сравнению с таковым полнопрофильного варианта, что находит отражение в интегральных показателях его химической структуры.

Основываясь на полученной информации, можно сформулировать общие тенденции изменения химической структуры исследованных пулов ОВ в разных зонах денудации–аккумуляции на склоне.

ЭРОЗИОННАЯ ЗОНА

В эрозионной зоне фиксируется наличие двух конкурирующих процессов, протекающих одновременно:

- разложение более старого ОВ ранее нижележащего горизонта,
- “динамическое замещение” ОВ *in situ*.

Активизация процессов разложения в эрозионной зоне является следствием обнажения более глубоких слоев почвы в результате частичного удаления поверхностного слоя с водными потоками. Выход на поверхность почвы нижележащего слоя (адвекция) и его распашка способствуют разрушению структурных отдельностей и, соответственно, высвобождению ОВ, ранее защищенного внутри агрегатов. Добавление свежего

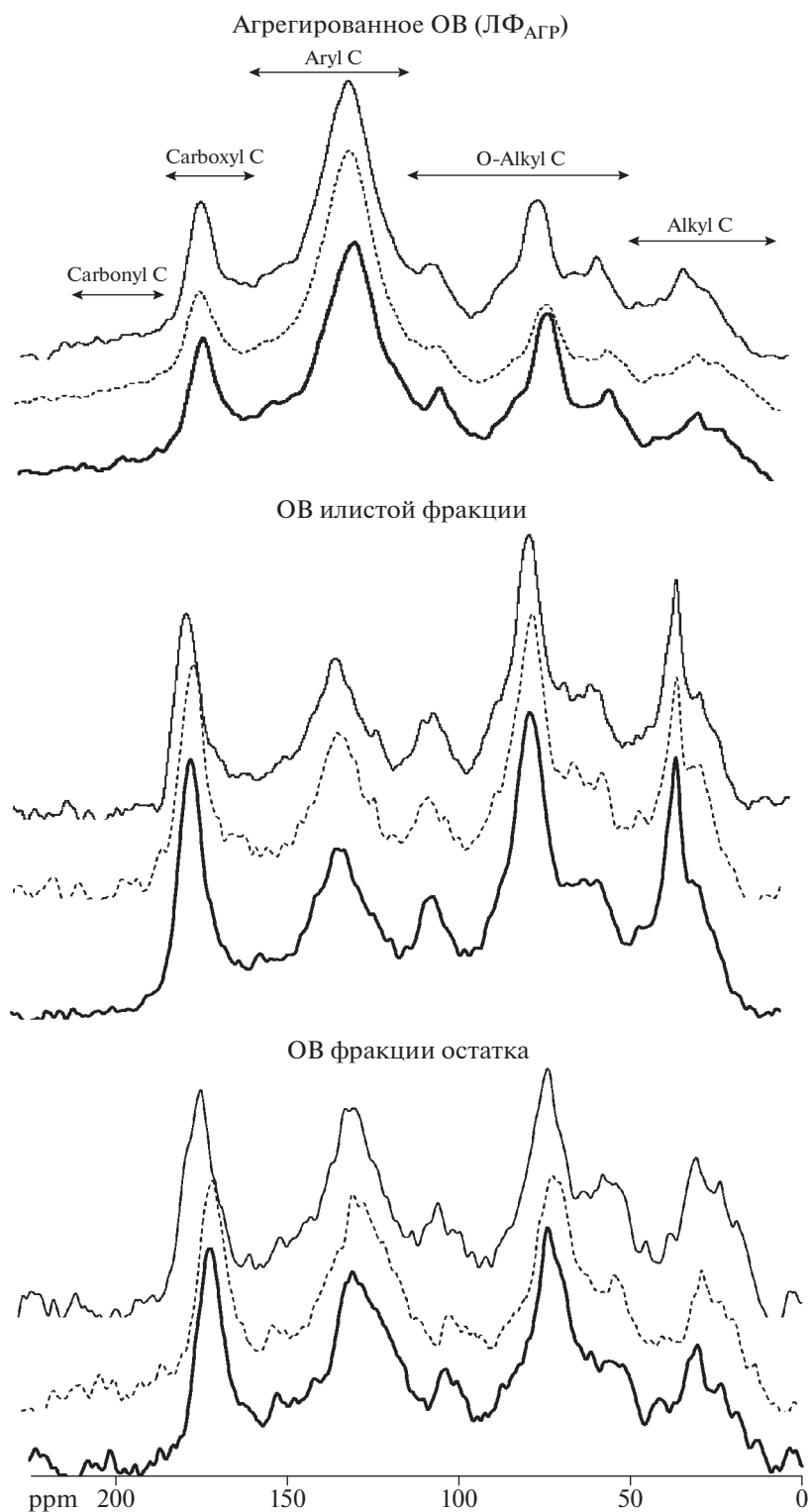


Рис. 4. Спектры твердофазной ^{13}C -ЯМР-спектроскопии, полученные для разных пулов ОВ (ЛФ_{АГР}, ил, остаток) в агрочерноземах разной позиции на склоне.

ОВ (культурные растения) и его смешивание с ОВ ранее нижележащего горизонта обеспечивает микробиоту легкодоступными энергетическими ресурсами и стимулирует разложение “старого”

ОВ, который до выхода на поверхность было инкапсулировано и физически защищено от микробной и ферментативной деградации внутри агрегатов и, соответственно, разлагалось более

медленными темпами [16, 18, 19, 21, 22, 31, 34]. Это находит отражение в уменьшении количества O-Alk фрагментов: ЛФ_{АГР} (в 1.3 раза), ил (в 1.03 раза), остаток (в 1.04 раза). Это сопровождается увеличением количества СООН- и СНО-групп: ЛФ_{АГР} (в 1.03 и 1.2 раза соответственно), ил (в 1.2 и 1.6 раза соответственно), остаток (в 1.03 и 3.8 раза соответственно).

Динамическое замещение ОВ на эрозионном участке склона, и как следствие, более “свежее” ОВ, подтверждается максимально высокими величинами отношения С/Н для всех исследованных пулов ОВ в эродированном агрочерноземе по сравнению с таковыми полнопрофильного и намытого вариантов: ЛФ_{АГР}: несмытый (19.2) < намытый (20.1) < смытый (22.9); ил: несмытый (9.7) < намытый (10.2) < смытый (10.4); остаток: намытый (11.8) < несмытый (12.4) < смытый (12.5).

Новообразованное ОВ обогащено лабильными фрагментами, о чем свидетельствуют максимально высокие величины С/Н гидролизуемых частей ЛФ_{АГР} и ОВ илистой фракции (компонентов неустойчивых в УЗ-поле микроагрегатов) в эродированном агрочерноземе по сравнению с таковыми в полнопрофильном и намытом вариантах: 34 против 28 (ЛФ_{АГР}), 9.9 против 7.6 и 9.6 (ил) соответственно.

Динамическое замещение ОВ в эродированном агрочерноземе эффективно компенсирует потерю качества ОВ в результате его частичного выноса из эрозионной зоны, о чем свидетельствуют интегральные показатели его химической структуры по сравнению с таковой полнопрофильного варианта: ЛФ_{АГР}: DI (0.63), HI (1.1 против 1.0 соответственно); ил: DI (0.80 против 0.91 соответственно), HI (0.81 против 0.92 соответственно); остаток: DI (0.66 против 0.82 соответственно), HI (0.79 против 0.91 соответственно).

Исключение отмечено лишь для ARI, которая чуть больше в эродированном агрочерноземе: ЛФ_{АГР}: 0.69 против 0.61 соответственно; ил: 0.38 против 0.35 соответственно; остаток: 0.49 против 0.44 соответственно, что может быть следствием выхода на поверхность почвенной массы более глубоких горизонтов.

АККУМУЛЯТИВНАЯ ЗОНА

В аккумулятивную зону поступает чуть более зрелое и переработанное ОВ, поскольку в процессе транспортировки эродированного материала из зоны денудации происходит его частичная минерализация, что подтверждается меньшей величиной отношения С/Н в намытом агрочерноземе по сравнению с таковой эродированного варианта: ЛФ_{АГР}: 20.1 против 22.9 соответственно; ил: 10.2 против 10.4 соответственно; остаток: 11.8 против 12.5 соответственно.

В аккумулятивной зоне в условиях постоянного захоронения поступающего ОВ с эродирующих позиций склона происходит активная переупаковка/агрегирование вновь отложенного ОВ в условиях поступления свежего ОВ растительных остатков культурных растений [14, 15, 26, 29, 30, 33, 35–37]. Известно, что большое количество свежего ОВ, в частности, растительных остатков способствует формированию агрегатов [11, 24, 25], что обеспечивает повышенную физическую защиту для ОВ [38], и, соответственно, способствует замедлению его оборота.

Следовательно, стабильная (негидролизуемая) часть ОВ в условиях осадконакопления меньше трансформируется и лучше сохраняется [14], что находит отражение в интегральных показателях химической структуры ОВ намытого агрочернозема по сравнению с таковым эродированного варианта: ЛФ_{АГР}: DI (0.46 против 0.63 соответственно), ARI (0.62 против 0.69 соответственно) и HI (0.91 против 1.1 соответственно), и практически идентичных показателях для илистой фракции: DI (0.81 против 0.80 соответственно); ARI (0.37 против 0.38) и HI (0.81). Исключение наблюдалось лишь для фракции остатка (устойчивые в УЗ-поле микроагрегаты), где интегральные показатели химической структуры отражают большую степень трансформации ОВ (например, DI: 0.70 против 0.66 соответственно; HI: 0.84 против 0.79 соответственно). Это свидетельствует в пользу минерализации наиболее лабильной части ОВ эродированного материала в процессе его транспортировки в аккумулятивную зону и, как следствие, относительного накопления более инертного ОВ, локализованного во фракции остатка [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные пионерные экспериментальные данные по химической структуре пулов ОВ агрочерноземов разной позиции на склоне позволили оценить вероятность секвестрации С в денудационно-аккумулятивном ландшафте. Анализ качественного состава легкогидролизуемой (лабильной) и негидролизуемой (стабильной) частей ОВ позволяет констатировать интенсивное новообразование ОВ *in situ* на эрозионной позиции склона (динамическое замещение), тем не менее, не компенсирующее количественные потери ОВ в результате эрозии; тогда как постоянное поступление ОВ с эрозионной позиции склона с последующим его захоронением с каждым следующим эрозионным событием, а также переупаковка/агрегирование вновь отложенного ОВ эффективно способствуют депонированию С в аккумулятивной зоне.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования проведены с привлечением оборудования Центра коллективного пользования “Функции и свойства почв и почвенного покрова” Почвенного института им. В.В. Докучаева.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Артемьева З.С.* Органические и органо-глинистые комплексы агрогенно-деградированных почв. Автореф. дис. ... докт. биол. наук. М., 2008. 48 с.
2. *Артемьева З.С.* Органическое вещество и гранулометрическая система почвы. М.: ГЕОС, 2010. 240 с.
3. *Артемьева З.С.* Органо-минеральные профили агрогенно-эрозионно-деградированных типичных черноземов Западной части Центрально-Черноземного района // *Агрохимия*. 2009. № 3. С. 1–8.
4. *Артемьева З.С., Зазовская Э.П., Засухина Е.С., Цомаева Е.В.* Изотопный состав углерода органического вещества водоустойчивых структурных отделностей типичного чернозема в контрастных вариантах земледельческого использования // *Почвоведение*. 2023. № 3. С. 339–352.
<https://doi.org/10.31857/S0032180X22601098>
5. *Данченко Н.Н., Артемьева З.С., Колягин Ю.Г., Когут Б.М.* Сравнительный анализ гумусовых веществ и органического вещества физических фракций чернозема типичного // *Почвоведение*. 2022. № 10. С. 1241–1254.
<https://doi.org/10.31857/S0032180X22100033>
6. *Дымов А.А., Старцев В.В., Горбач Н.М., Паюсова И.В., Габов Д.Н., Доннерхак О.* Сравнение методов определения соединений углерода пирогенно измененных органических соединений // *Почвоведение*. 2021. № 11. С. 1332–1345.
<https://doi.org/10.31857/S0032180X2111006X>
7. *Ермолаев О.П.* Пояса эрозии в природно-антропогенных ландшафтах речных бассейнов. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1992. 147 с.
8. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 223 с.
9. *Травникова Л.С., Артемьева З.С., Сорокина Н.П.* Распределение гранулоденсиметрических фракций в дерново-подзолистых почвах, подверженных плоскостной эрозии // *Почвоведение*. 2010. № 4. С. 495–504.
10. *Чуков С.Н., Лодыгин Е.Д., Абакумов Е.В.* Использование ¹³C ЯМР-спектроскопии в исследовании органического вещества почв (обзор) // *Почвоведение*. 2018. № 8. С. 952–964.
<https://doi.org/10.1134/S0032180X18080026>
11. *Angers D.A., Giroux M.* Recently deposited organic matter in soil water-stable aggregates // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1996. V. 60. P. 1547–1551.
<https://doi.org/10.2136/sssaj1996.03615995006000050037x>
12. *Artemyeva Z., Danchenko N., Kolyagin Yu., Kirillova N., Kogut B.* Chemical structure of soil organic matter and its role in aggregate formation in Haplic Chernozem under the contrasting land use variants // *Catena*. 2021. V. 204. P. 105403.
<https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105403>
13. *Baldock J.A., Oades J.M., Vassallo A.M., Wilson M.A.* Solid-state CP/MAS ¹³C NMR analysis of bacterial and fungal cultures isolated from a soil incubated with glucose // *Austr. J. Soil Res.* 1990. V. 28. P. 213–225.
<https://doi.org/10.1071/SR9900213>
14. *Berhe A.A., Harden J.W., Torn M.S., Kleber M., Burton S.D., Harte J.* Persistence of soil organic matter in eroding vs. depositional landform positions // *J. Geophys. Res. Biogeosciences*. 2012. V. 117. P. G02019.
<https://doi.org/10.1029/2011JG001790>
15. *Berhe A.A., Harte J., Harden J.W., Torn M.S.* The significance of the erosion induced terrestrial carbon sink // *BioScience*. 2007. V. 57. P. 337–346.
<https://doi.org/10.1641/B570408>
16. *Berhe A.A., Kleber M.* Erosion, deposition, and the persistence of soil organic matter: Mechanistic considerations and problems with terminology // *Earth Surf. Process. Landf.* 2013. V. 38. P. 908–912.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.12.005>
17. *Billings S.A., Buddemeier R.W., Richter D.B., Van Oost K., Bohling G.* A simple method for estimating the influence of eroding soil profiles on atmospheric CO₂ // *Global Biogeochem. Cycles*. 2010. V. 24. P. GB2001.
<https://doi.org/10.1029/2009GB003560>
18. *Cheng W., Johnson D.W., Fu Sh.* Rhizosphere Effects on Decomposition // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2003. V. 67(5). P. 1405–1417.
<https://doi.org/10.2136/sssaj2003.1418>
19. *Doetterl S., Berhe A.A., Nadeu E., Wang Z., Sommer M., Fiener P.* Erosion, deposition and soil carbon: A review of process-level controls, experimental tools and models to address C cycling in dynamic landscapes // *Earth-Science Rev.* 2016. V. 154. P. 102–122.
<https://doi.org/10.1016/J.EARSCIREV.2015.12.005>
20. *Fiener P., Dlugob V., Van Oost K.* Erosion-induced carbon redistribution, burial and mineralisation – Is the episodic nature of erosion processes important? // *Catena*. 2015. V. 133. P. 282–292.
<https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.05.027>
21. *Fontaine S., Barot S.* Size and functional diversity of microbe populations control plant persistence and long-term soil carbon accumulation // *Ecol. Lett.* 2005. V. 7. P. 1075–1087.
<https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2005.00813.x>
22. *Fontaine S., Barot S., Barre P., Bdioui N., Mary B., Rumpel C.* Stability of organic carbon in deep soil layers controlled by fresh carbon supply // *Nature*. 2007. V. 450. P. 277–280.
<https://doi.org/10.1038/nature06275>

23. *Jakab G., Szabó J., Szalai Z., Mészáros E., Madarász B., Centeri C., Szabó B., Németh T., Sipos P.* Changes in organic carbon concentration and organic matter compound of erosion-delivered soil aggregates // *Environ. Earth Sci.* 2016. V. 75. P. 144.
<https://doi.org/10.1007/s12665-015-5052-9>
24. *Jastrow J.D.* Soil aggregate formation and the accrual of particulate and mineral-associated organic matter // *Soil Biol. Biochem.* 1996. V. 28. P. 665–676.
[https://doi.org/10.1016/0038-0717\(95\)00159-X](https://doi.org/10.1016/0038-0717(95)00159-X)
25. *Golchin A., Clarke P., Oades J.M.* The heterogeneous nature of microbial products as shown by solid-state C-13 CP/MAS NMR spectroscopy // *Biogeochem.* 1996. V. 34. P. 71–97.
<https://doi.org/10.1007/BF02180974>
26. *Gregorich E.G., Greer K.J., Anderson D.W., Liang B.C.* Carbon distribution and losses, erosion and deposition effects // *Soil Till. Res.* 1998. V. 47(3). P. 291–302.
[https://doi.org/10.1016/S0167-1987\(98\)00117-2](https://doi.org/10.1016/S0167-1987(98)00117-2)
27. *Harden J.W., Sharpe J.M., Parton W.J., Ojima D.S., Fries T.L., Huntington T.G., Dabney S.M.* Dynamic replacement and loss of soil carbon on eroding cropland // *Glob. Biogeochem. Cycles.* 1999. V. 13(4). P. 885–901.
<https://doi.org/10.1029/1999GB900061>
28. *Hatcher P.G., Schnitzer M., Dennis L.W., Maciel G.E.* Aromaticity of humic substances in soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1981. V. 45. P. 1089–1094.
<https://doi.org/10.2136/sssaj1981.03615995004500060016x>
29. *Kuhn N.J.* Erodibility of soil and organic matter, independence of organic matter resistance to interrill erosion // *Earth Surface Processes and Landforms.* 2007. V. 32(5). P. 794–802.
<https://doi.org/10.1002/esp.1486>
30. *Kuhn N.J., Hoffmann T., Schwanghart W., Dotterweich M.* Agricultural soil erosion and global carbon cycle, controversy over? // *Earth Surface Processes and Landforms.* 2009. V. 34. P. 1033–1038.
<https://doi.org/10.1002/esp.1796>
31. *Kuz'yakov Y., Friedel J.K., Stahr K.* Review of mechanisms and quantification of priming effects // *Soil Biol. Biochem.* 2000. V. 32. P. 485–1498.
[https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(00\)00084-5](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(00)00084-5)
32. *Lal R.* Soil erosion and the global carbon budget // *Environ. Int.* 2003. V. 29(4). P. 437–450.
[https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(02\)00192-7](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00192-7)
33. *Liu S., Bliss N., Sundquist E., Huntington T.G.* Modeling carbon dynamics in vegetation and soil under the impact of soil erosion and deposition // *Glob. Biogeochem. Cycles.* 2003. V. 17(2). P. 1074.
<https://doi.org/10.1029/2002GB002010>
34. *Masiello C.A., Chadwick O.A., Southon J., Torn M.S., Harden J.W.* Weathering controls on mechanisms of carbon storage in grassland soils // *Global Biogeochem. Cycles.* 2004. V. 18(4). P. GB4023.
<https://doi.org/10.1029/2004GB002219>
35. *McCarty G.W., Ritchie J.C.* Impact of soil movement on carbon sequestration in agricultural ecosystems // *Environ. Poll.* 2002. V. 116. P. 423–430.
[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00219-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00219-6)
36. *Smith S.V., Renwick W.H., Buddemeier R.W., Crossland C.* Budgets of soil erosion and deposition for sediments and sedimentary organic carbon across the conterminous United States // *Glob. Biogeochem. Cycles.* 2001. V. 15. P. 697–707.
<https://doi.org/10.1029/2000GB001341>
37. *Stallard R.F.* Terrestrial sedimentation and the carbon cycle: Coupling weathering and erosion to carbon burial // *Glob. Biogeochem. Cycles.* 1998. V. 12. P. 231–257.
<https://doi.org/10.1029/98GB00741>
38. *van Veen J.A., Paul E.A.* Organic carbon dynamics in grassland soils. 1. Background information and computer simulation // *Can. J. Soil Sci.* 1981. V. 61. P. 185–201.
<https://doi.org/10.4141/CJSS81-024>
39. *World reference base for soil resources 2014.* A framework for international classification, correlation and communication, World Soil Resource Report 106. FAO. Rome. 2014. 181 p.
40. *Xu S., Silveira M.L., Ngatia L.W., Normand A.E., Soltenberger L.E., Reddy K.R.* Carbon and nitrogen pools in aggregate size fractions as affected by sieving method and land use intensification // *Geoderma.* 2017. V. 305. P. 70–79.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.05.044>

Chemical Structure of Organic Matter of Agrochernozems of Different Alocalization on the Slope

Z. S. Artemyeva^{1, *}, N. N. Danchenko¹, Yu. G. Kolyagin², E. B. Varlamov¹,
E. S. Zasukhina³, E. V. Tsomaeva¹, and B. M. Kogut¹

¹Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia

²Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

³Federal Research Center “Computer Science and Control”, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia

*e-mail: artemyevazs@mail.ru

The chemical structure of organic matter (OM) pools in agrochernozems confined to different zones of denudation-accumulation has been studied by solid-state ¹³C-NMR spectroscopy. It was revealed that in the erosion zone there are two competing processes occurring simultaneously: the decomposition of the “old” OM of the earlier underlying horizon and the stabilization of the fresh OM that has arrived with plant remains

of cultivated plants (dynamic replacement of OM). Analytical data allow us to assert that the processes of dynamic replacement of eroded OM in the erosive zone quite effectively compensate for the processes of OM decomposition, as evidenced by the highest C/N ratio of all the studied OM pools in the eroding agrochernozem, along with the absence of significant differences in the integral indicators of their chemical structure. However, the constant removal of the upper soil layer from the eroding agrochernozem during each erosion event does not allow one to fully compensate for the OM quantitative losses in it. During the transportation of eroded material to the accumulative zone, the most labile part of OM can be mineralized. Accordingly, the OM again entering the accumulative zone is more transformed than that of the eroding agrochernozem. Nevertheless, the alluvial agrochernozem is characterized by an increased level of C accumulation in the soil as a whole and in all the studied OM pools. Accordingly, it can be stated that the constant OM inputs from the eroding position with its subsequent burial with each subsequent erosion event, as well as the repacking/aggregation of newly deposited OM, very effectively contribute to the deposition of C in the accumulative zone.

Keywords: erosion, carbon stabilization, granulo-densitometric fractionation