

ПОЧВОВЕДЕНИЕ, ЗЕМЛЕУСТРОЙСТВО, КАДАСТР И МОНИТОРИНГ ЗЕМЕЛЬ

Оригинальная научная статья
УДК 547.992.2: 631.445.4
<https://doi.org/10.26897/2949-4710-2023-3-96-106>



Элементный состав гуминовых кислот гранулометрических фракций
чернозема типичного целинного

Владимир Григорьевич Мамонтов, Светлана Алексеевна Беляева, Алексей Михайлович Поляков

Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева, г. Москва

Автор, ответственный за переписку: Светлана Алексеевна Беляева; e-mail: belyaevasa@inbox.ru

Аннотация. Стабилизация гумусового профиля почв во многом обусловлена взаимодействием органических и минеральных веществ и характером сформировавшихся органо-минеральных производных. Поскольку основу гумуса черноземов составляют гуминовые кислоты, то изучение их органо-минеральных производных имеет большое теоретическое и практическое значение. Цель работы – изучить элементный состав гуминовых кислот, различных фракций гранулометрических элементов (пыль крупная, пыль средняя, пыль мелкая, илистая фракция) чернозема типичного целинного. Фракции гранулометрических элементов выделяли из почвенного образца, предварительно обработанного ультразвуком в течение 20 мин при 25 кГц методом отмучивания при соотношении почва: дистиллированная вода, равном 1:100. Экстрагирование гуминовых кислот из гранулометрических фракций проводили 0,1 н. раствором NaOH после предварительного декальцинирования образцов, очистку от примесей – центрифугированием и диализом. В препаратах гуминовых кислот определяли зольность весовым методом, содержание С, Н, N – на автоматическом анализаторе CHNS-vario Microcube, количество О находили по разности, степень окисленности и теплоту сгорания рассчитывали по эмпирическим формулам. Согласно полученным данным в элементном составе гуминовых кислот преобладает углерод, содержание которого составило 38,3-40,0 ат.%. Меньше всего они содержат азота – 2,2-2,5 ат.%, количество водорода составляет 36,5-37,9 ат.%, а кислорода – 21,3-21,7 ат.%. Судя по величинам атомных отношений Н: С и С: N, которые при переходе от гуминовых кислот фракции пыли крупной к гуминовым кислотам илистой фракции последовательно изменяются с 1,62 до 1,74 и с 18,2 до 15,3 соответственно, чем меньше размер фракций гранулометрических элементов, тем в большей мере приуроченные к ним гуминовые кислоты обогащены алифатическими азотсодержащими компонентами. При этом гуминовые кислоты всех гранулометрических фракций являются окисленными соединениями, о чем свидетельствует степень их окисленности, варьирующая в пределах +0,12-+0,17.

Ключевые слова: чернозем типичный целинный, гранулометрические фракции, элементный состав, гуминовые кислоты, атомные отношения, степень окисленности.

Благодарность. Статья подготовлена по итогам научных исследований программы «Приоритет 2030».

Для цитирования: Мамонтов В.Г., Беляева С.А., Поляков А.М. Элементный состав гуминовых кислот гранулометрических фракций чернозема типичного целинного // Тимирязевский биологический журнал. – 2023. – № 3. – С. 96-106. <https://doi.org/10.26897/2949-4710-2023-3-96-106>

© Мамонтов В.Г., Беляева С.А., Поляков А.М., 2023

SOIL SCIENCE, LAND MANAGEMENT, LAND CADASTRE AND LAND MONITORING

Original article
<https://doi.org/10.26897/2949-4710-2023-3-96-106>



Elemental Composition of Humic Acids of Granulometric Fractions in Typical Virgin Chernozem

Vladimir G. Mamontov, Svetlana A. Belyaeva, Aleksey M. Polyakov

Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy, Moscow, Russia

Corresponding author: Svetlana A. Belyaeva, belyaevasa@inbox.ru

Abstract. The stabilization of the humus profile of soils is largely due to the interaction of organic and mineral substances and the nature of the organo-mineral derivatives formed. Since humic acids form the basis of the humus of chernozems, the study of their organo-mineral derivatives is of great theoretical and practical importance. The purpose of the work is to study the elemental composition of humic acids, various granulometric fractions (coarse dust, medium dust, fine dust,

silty fraction) of the typical virgin chernozem. The granulometric fractions were isolated from a soil sample pretreated with ultrasound for 20 min at 25 kHz, using the elutriation method, with a ratio of soil to distilled water equal to 1:100. Extraction of humic acids from the granulometric fractions was carried out with 0.1 n. NaOH solution after preliminary decalcification of samples, purification from impurities by centrifugation and dialysis. In humic acid preparations, the ash content was determined by the weight method, the content of C, H, N was determined on the CHNS-vario Microcube automatic analyzer, the amount of O was determined by the difference, the oxidation level and the heat of combustion were calculated using empirical formulae. According to the data obtained, carbon dominates in the elemental composition of humic acids, the content of which was 38.3-40.0 at.%. They contain the least nitrogen (2.2-2.5 at.%), the amount of hydrogen is 36.5-37.9 at.%, and that of oxygen is 21.3-21.7 at.%. Judging by the values of the H: C and C: N atomic ratios, which consistently change from 1.62 to 1.74 and from 18.2 to 15.3, respectively, at the transition from the humic acids of the coarse-dust fraction to the humic acids of the silt fraction, the smaller the size of the granulometric fractions, the more the humic acids associated with them are enriched with aliphatic nitrogen-containing components. At the same time, humic acids of all the granulometric fractions are oxidized compounds, as evidenced by their oxidation level, which varies in the range +0.12-+0.17.

Keywords: typical virgin chernozem, granulometric fractions, elemental composition, humic acids, atomic ratios, oxidation level

Acknowledgement. The article is based on the results of scientific research within the framework of the Priority 2030 programme.

For citation: Mamontov V.G., Belyaeva S.A., Polyakov A.M. Elemental Composition of Humic Acids of Granulometric Fractions in Typical Virgin Chernozem. *Timiryazev Biological Journal*. 2023;3:96-106. <https://doi.org/10.26897/2949-4710-2023-3-96-106> (In Rus.)

© Mamontov V.G., Belyaeva S.A., Polyakov A.M., 2023

Введение

Характерная особенность черноземов – высокое содержание гумуса в верхнем гумусоаккумулятивном горизонте, который придает им темную, почти черную, окраску и оказывает непосредственное влияние на многие свойства этих почв.

Важнейшим компонентом гумуса черноземов являются гуминовые кислоты (ГК). Об этом весьма ярко свидетельствует состав гумуса данных почв, который относится к фульватно-гуматному или гуматному типу, что указывает на резкое преобладание ГК над группой фульвокислот и неспецифических органических соединений [1-3].

ГК представляют собой сложную гетерогенную полидисперсную систему, легко расчленяющуюся на ряд фракций, которые при однотипном строении несколько различаются между собой по размеру частиц, составу и свойствам. При этом все фракции ГК обладают большим набором разнообразных функциональных групп, благодаря которым активно взаимодействуют с минеральными компонентами почвы с формированием различных органо-минеральных производных. В зависимости от характера образующихся соединений они могут или мигрировать в почвенном профиле, или же накапливаться на месте своего образования, участвуя таким образом в формировании мощных гумусоаккумулятивных горизонтов [2, 4].

Основу твердой фазы почвы формируют элементарные почвенные частицы различного размера, преимущественно минеральной природы. В соответствии с размером они объединяются во фракции гранулометрических элементов и формируют один из иерархических уровней структурной организации почвы [2, 5]. Поверхность элементарных почвенных частиц представляет собой своеобразную матрицу, непосредственно взаимодействующую с водой, катионами, микроорганизмами, ферментами, органическими веществами и корневыми системами растений [5].

Компоненты, формирующие почвенную матрицу (элементарные почвенные частицы), весьма неоднородны по своему составу и свойствам [2, 5-8]. Частицы крупного размера представлены в основном первичными минералами (кварц, полевые шпаты и др.), которые в значительной степени инертны по отношению к адсорбционным процессам. По мере уменьшения размера почвенных частиц изменяется их химический и минералогический состав, в результате чего они начинают принимать все более активное участие в явлениях адсорбции, протекающих в почве [2, 5, 7, 9]. Поэтому можно предположить, что разные фракции гранулометрических элементов в неодинаковой степени будут участвовать в закреплении гумусовых веществ, в том числе и ГК, в твердой фазе почвы.

Одной из главных характеристик любого органического соединения является его элементный состав. Этот показатель используют не только для отнесения органических соединений к классу гумусовых кислот почвы, но и для оценки характера их трансформации под влиянием природных и антропогенных факторов [2, 4, 10, 11].

Обычно элементный состав определяют в препаратах ГК, полученных при предельном извлечении их из почвенного образца, что дает представление об элементном составе всей совокупности ГК почвы [10, 12]. Реже анализируют отдельные фракции ГК, различающиеся между собой формой связи с минеральными компонентами почвы [13, 14]. Однако сведения о свойствах ГК, приуроченных к разным фракциям гранулометрических элементов почвы, в литературе практически отсутствуют.

Цель исследований – выявить особенности элементного состава гуминовых кислот, различных фракций гранулометрических элементов чернозема типичного целинного.

Методика исследований

Объектом исследований служил чернозем типичный на карбонатном лессовидном суглинке: Naplic Chernozem (Loamic, Pachic). Образцы целинного чернозема под некосимой степью отбирали в Центрально-Черноземном государственном биосферном заповеднике им. А.А. Алехина из гумусоаккумулятивного горизонта А мощностью 0-20 см. Общие свойства этого объекта изучены подробно и освещены в литературе [15, 16].

Фракции гранулометрических элементов (пыль крупная, пыль средняя, пыль мелкая, илистая фракция) выделяли методом отмучивания при соотношении почва: дистиллированная вода, равном 1:100, начиная с илистой фракции и далее – по мере увеличения размера фракций, и высушивали на водяной бане. Перед выделением гранулометрических фракций почвенная суспензия была подвергнута обработке ультразвуком на установке УЗДН-2Т в течение 20 мин при 25 кГц [5].

Экстрагирование ГК из гранулометрических фракций и их очистку от примесей проводили по общепринятой методике [12]. В препаратах ГК определяли зольность весовым методом, содержание С, Н, N – на автоматическом анализаторе CHNS-vario Microcube, количество О находили по разности, степень окисленности и теплоту сгорания рассчитывали по эмпирическим формулам [12]. Содержание органического углерода во фракциях гранулометрических элементов, % от массы почвы, находили с учетом содержания каждой фракции в почве по данным гранулометрического анализа.

Результаты и их обсуждение

Фракции гранулометрических элементов существенно различаются между собой своим минералогическим составом (табл. 1).

Таблица 1

Минералогический состав фракций гранулометрических элементов чернозема типичного целинного, % [5]

Фракция	Первичные минералы		Глинистые минералы	
	всего	кварц	всего	смешанослой-ные смектиты
Пыль крупная	96,2	63,1	3,8	нет
Пыль средняя	87,0	59,7	13,0	нет
Пыль мелкая	62,5	37,4	37,5	8,5
Ил	15,0	15,0	85,0	41,5

Table 1

Mineralogical composition of granulometric fractions in typical virgin chernozem, % [5]

Fractions	Source minerals		Clay minerals	
	total	crystalline silica	total	mixed lattice smectites
Coarse dust	96.2	63.1	3.8	none
Medium dust	87.0	59.7	13.0	none
Fine dust	62.5	37.4	37.5	8.5
Silty fraction	15.0	15.0	85.0	41.5

По мере уменьшения размера частиц в них снижается содержание первичных минералов, особенно при переходе к частицам пыли мелкой и илистой фракции, тогда как количество вторичных глинистых минералов заметно возрастает. При этом смешанослойные образования, содержащие разбухающий смектитовый компонент, преимущественно приурочены к фракции мелкой пыли и особенно к илистой фракции. С учетом того, что первичные минералы преимущественно формируют довольно инертную часть почвенной матрицы, можно допустить различное участие фракций гранулометрических элементов в сорбции и закреплении органических веществ почвы, а также неодинаковую устойчивость и доступность микроорганизмам сформировавшихся органо-минеральных производных.

Согласно полученным данным фракции гранулометрических элементов чернозема существенно различаются содержанием органического углерода (табл. 2).

Таблица 2

Распределение органического углерода по фракциям гранулометрических элементов чернозема типичного целинного

Показатель	Пыль крупная	Пыль средняя	Пыль мелкая	Ил
% от массы фракции	1,95	7,74	9,90	7,35
% от массы почвы	0,67	0,95	1,53	2,43
% от общего С почвы	12,0	17,0	27,4	43,6

Table 2

Distribution of organic carbon among granulometric fractions in typical virgin chernozem

Indicator	Coarse dust	Medium dust	Fine dust	Silty fraction
% by weight of fraction	1.95	7.74	9.90	7.35
% by weight of soil	0.67	0.95	1.53	2.43
% of total soil C	12.0	17.0	27.4	43.6

Как следует из данных таблицы 2, содержание органического углерода весьма неравномерно распределяется по фракциям гранулометрических элементов чернозема. Самое низкое его количество (1,95%) содержит фракция пыли крупной, а самое высокое (9,90%) – фракция пыли мелкой. В илистой фракции и фракции пыли средней содержание органического углерода находится примерно на одинаковом уровне и составляет 7,35-7,74% соответственно. Однако если учесть количество каждой фракции гранулометрических элементов в почве, то содержание в них органического углерода приобретает несколько иную и более четко выраженную закономерность.

Самое низкое содержание органического углерода (0,67%) присуще также фракции пыли крупной. Во фракции пыли средней его количество возрастает почти в 1,5 раза и достигает 0,95%. Еще более высокое содержание органического углерода (1,53%) характерно для фракции пыли мелкой. В наибольшей мере органическим веществом обогащена илистая фракция, где содержание органического углерода составило 2,43%, или 44% от общего количества органического углерода почвы. При этом следует отметить, что довольно заметную роль в закреплении органических соединений почвы играет фракция пыли мелкой, в которой локализовано почти 30% всего органического углерода почвы.

Наши результаты согласуются с ранее полученными данными [7, 13, 17]. В частности, отмечается, что в тонкодисперсных фракциях дерново-подзолистой почвы размером до 10 мкм сосредоточено до 60-80% органического углерода [13].

Поскольку в черноземах типичных на долю ГК приходится около 50% от всех органических соединений [1-3], то можно предположить, что преимущественно они и будут приурочены к фракциям пыли мелкой и ила, образуя органо-минеральные производные с различной устойчивостью и доступностью микроорганизмам.

Согласно полученным данным ГК фракций гранулометрических элементов чернозема типичного характеризуются довольно схожим элементным составом (табл. 3).

Таблица 3

Элементный состав ГК фракций гранулометрических элементов чернозема типичного целинного, М±m, мас.% на сухое беззольное вещество

Фракция	Зольность, %	С	Н	N	О
Пыль крупная	3,57±0,76	54,03±0,26	4,14±0,10	3,51±0,07	38,32±0,24
Пыль средняя	1,28±0,05	52,94±0,04	4,18±0,02	3,70±0,08	39,18±0,11
Пыль мелкая	4,55±0,01	52,65±0,09	4,24±0,08	3,82±0,05	39,29±0,12
Ил	4,74±0,06	52,55±0,15	4,38±0,02	4,08±0,02	38,99±0,11

Table 3

Elemental composition of humic acids of granulometric fractions in typical virgin chernozem, M±m, wt.% per dry ash-free matter

Fractions	ash-content, %	C	H	N	O
Coarse dust	3.57±0.76	54.03±0.26	4.14±0.10	3.51±0.07	38.32±0.24
Medium dust	1.28±0.05	52.94±0.04	4.18±0.02	3.70±0.08	39.18±0.11
Fine dust	4.55±0.01	52.65±0.09	4.24±0.08	3.82±0.05	39.29±0.12
Silty fraction	4.74±0.06	52.55±0.15	4.38±0.02	4.08±0.02	38.99±0.11

Содержание элементов варьирует в следующих пределах: углерод – 52,55-54,03 мас.%; водород – 4,14-4,38 мас.%; азот – 3,51-4,08 мас.%; кислород – 38,32-39,29 мас.%. Такой элементный состав является типичным для ГК, поскольку укладывается в характерные для них значения. Об этом можно судить на основании работы [18], авторы которой, обобщив данные 410 препаратов ГК, полученных из разных источников, пришли к выводу о том, что содержание основных элементов в ГК колеблется в следующих пределах: С – 37,18-75,76 мас.%; Н – 1,64-11,68 мас.%; N – 0,50-10,54 мас.%; О – 7,93-56,6 мас.%.

Характерной особенностью ГК как группы веществ является гетерогенность. Она обусловлена наличием в их составе компонентов, находящихся на разных стадиях гумификации. В связи с этим элементный состав отдельных фракций ГК не бывает идентичным [14].

По нашим данным, наиболее существенные различия в элементном составе наблюдаются между ГК фракции пыли крупной и илистой фракции, которые отличаются между собой содержанием всех химических элементов, входящих в состав ГК. При этом наиболее заметная разница между ними связана с содержанием углерода и кислорода. В остальных случаях различия между ГК гранулометрических фракций касаются не всех химических элементов. Так, элементный состав ГК фракции пыли крупной отличается от элементного состава ГК фракций пыли средней и мелкой содержанием углерода, азота и кислорода, тогда как отличия между ГК фракций пыли средней и мелкой обусловлены только содержанием углерода. Различия между ГК фракций пыли средней и ила касаются содержания углерода, водорода и азота, а пыли мелкой и ила – содержания водорода, азота и кислорода. При этом по содержанию некоторых элементов ГК разных фракций гранулометрических элементов достоверно не отличаются друг от друга: по содержанию углерода – ГК фракций пыли мелкой и ила; по содержанию водорода – ГК всех пылеватых фракций; по содержанию азота – ГК фракций пыли средней и мелкой; по содержанию кислорода – ГК фракций пыли средней и мелкой, пыли средней и ила.

Гумусовые вещества почвы служат важнейшим источником энергии, необходимой для протекания в почве многочисленных биологических и абиотических реакций и процессов. Их энергетический потенциал можно оценить по теплоте сгорания, определив ее расчетным путем на основании данных элементного анализа, выраженного в мас.% [4, 12]. Величины теплоты сгорания ГК гранулометрических фракций чернозема типичного целинного приведены в таблице 4.

Как следует из полученных данных, самая высокая теплота сгорания, равная 16,92 кДж/г, присуща ГК фракции крупной пыли. Однако она недостоверно отличается от величины теплоты сгорания ГК илистой фракции, которая составила 16,75 кДж/г. Теплота сгорания ГК фракций пыли средней и мелкой оказалась лишь немного меньшей и составила 16,49-16,51 кДж/г.

Таблица 4

Теплота сгорания ГК различных гранулометрических фракций чернозема типичного целинного, $M \pm m$, кДж/г

Пыль крупная	Пыль средняя	Пыль мелкая	Ил
16,92±0,19	16,51±0,10	16,49±0,03	16,75±0,06

Table 4

Combustion heat of humic acids of granulometric fractions in typical virgin chernozem, $M \pm m$, kJ/g.

Coarse dust	Medium dust	Fine dust	Silty fraction
16.92±0.19	16.51±0.10	16.49±0.03	16.75±0.06

Результаты элементного анализа, выраженные в мас.%, и найденный на их основе показатель позволяют получить определенную информацию о составе и некоторых свойствах ГК чернозема. Однако, по мнению известного ученого в области химии гумуса Д.С. Орлова [4], данные элементного состава, выраженные в мас.%, не дают истинного представления о том, какую роль играют отдельные химические элементы в формировании молекул гумусовых веществ, и об изменениях, которые они претерпевают под влиянием природных и антропогенных факторов. Истинное представление можно получить лишь в том случае, когда элементный состав гумусовых кислот выражается в атомных процентах.

Элементный состав ГК в мас.% отличается от такового, выраженного в ат.% (табл. 5).

В первом случае среди химических элементов явно доминирует углерод, содержание которого превосходит остальные элементы в 1,3-15,4 раза, вторым по значимости элементом является кислород. При выражении элементного состава ГК в ат.% углерод также является преобладающим элементом, однако вторым по значимости элементом становится водород, который по своему содержанию приближается к углероду. При этом превышение углерода над азотом, и особенно кислородом, становится более явственным.

Согласно данным таблицы 3 по элементному составу между ГК фракций гранулометрических элементов имеется как сходство, так и различия. Так, ГК фракции пыли крупной по сравнению с ГК остальных фракций содержат больше углерода на 0,8-1,7 ат.%, но на 0,2-0,3 ат.% меньше азота. По сравнению с ГК пыли средней и мелкой они содержат на 0,4 ат.% меньше кислорода, а по сравнению с ГК илистой фракции – на 1,4 ат.% меньше водорода.

Таблица 5

Элементный состав ГК фракций гранулометрических элементов чернозема типичного целинного, $M \pm m$, ат.%

Фракция	С	Н	N	O
Пыль крупная	40,0±0,5	36,5±0,6	2,2±0,1	21,3±0,1
Пыль средняя	39,2±0,2	36,7±0,2	2,4±0,1	21,7±0,1
Пыль мелкая	38,7±0,1	37,1±0,4	2,5±0,1	21,7±0,2
Ил	38,3±0,2	37,9±0,3	2,5±0,1	21,3±0,1

Table 5

Elemental composition of humic acids of granulometric fractions in typical virgin chernozem, $M \pm m$, atomic%

Fractions	C	H	N	O
Coarse dust	40.0±0.5	36.5±0.6	2.2±0.1	21.3±0.1
Medium dust	39.2±0.2	36.7±0.2	2.4±0.1	21.7±0.1
Fine dust	38.7±0.1	37.1±0.4	2.5±0.1	21.7±0.2
Silty fraction	38.3±0.2	37.9±0.3	2.5±0.1	21.3±0.1

ГК фракции пыли средней содержат по сравнению с ГК фракции пыли мелкой и илистой фракции на 0,5 и 0,9 ат.% больше углерода, а по сравнению с ГК илистой фракции – на 1,2 ат.% меньше водорода. По сравнению с ГК илистой фракции ГК фракции пыли мелкой содержат на 0,4 ат.% больше углерода и кислорода и на 0,7 ат.% меньше водорода. Наряду с этим по содержанию некоторых элементов ГК разных гранулометрических фракций чернозема не отличаются друг от друга. В частности, по содержанию азота близки между собой ГК фракций пыли средней, мелкой и ила, по содержанию водорода – все пылеватые фракции, а по содержанию кислорода – ГК фракций пыли крупной и ила, ГК фракций пыли средней и мелкой.

Таким образом, оценка элементного состава ГК в ат.% позволяет получить более углубленную характеристику их особенностей и выявить реальные сходства и различия по этому показателю. Полученные результаты дают представление о ГК чернозема как о сложной гетерогенной системе веществ, распределяющихся по гранулометрическим фракциям элементарных почвенных частиц в соответствии с особенностями их состава и свойств.

Использование данных элементного состава в ат.% позволяет выявить особенности построения углеродного скелета гумусовых веществ, определить степень их окисленности и обогащенности азотом. Для этого находят величины атомных отношений Н: С, О: С и С: N, которые показывают, какое количество атомов углерода приходится на один атом водорода, кислорода или азота. Принято считать, что увеличение отношения Н: С свидетельствует о возрастании доли периферических алифатических цепочек в составе молекул гумусовых веществ, тогда как увеличение отношения С: N указывает на повышение обедненности молекул гумусовых веществ азотом [4, 11].

Найденные величины атомных отношений и степени окисленности ГК фракций гранулометрических элементов чернозема приведены в таблице 6.

Как следует из данных таблицы 6, ГК всех фракций гранулометрических элементов чернозема являются окисленными соединениями, о чем свидетельствует положительная степень их окисленности, варьирующая от +12 до +17. При этом самая низкая степень окисленности характерна для ГК, приуроченных к илистой фракции, тогда как ГК пылеватых фракций характеризуются более близкой степенью окисленности.

Согласно полученным данным наблюдается отчетливо выраженная тенденция уменьшения доли конденсированных циклических структур, обедненных азотсодержащими группировками, в составе молекул ГК при переходе от фракции пыли крупной к илистой фракции. Об этом можно судить по величине отношения Н: С, которая последовательно возрастает с 1,62 у ГК фракции пыли крупной до 1,68 у ГК фракции пыли средней, до 1,71 у ГК фракции пыли мелкой и до 1,74 у ГК илистой фракции. Такое изменение величины отношения Н: С свидетельствует о том, что при переходе от ГК фракции пыли крупной к ГК илистой фракции в составе их молекул последовательно возрастает доля алифатических фрагментов, и наоборот, уменьшается значимость ароматических структур.

Таблица 6

Атомные отношения и степень окисленности ГК фракций гранулометрических элементов чернозема типичного целинного, М±m

Фракция	Н: C _(испр)	О: С	С: N	ω
Пыль крупная	1,62±0,03	0,53±0,01	18,2±0,5	+0,15±0,02
Пыль средняя	1,68±0,01	0,55±0,01	16,3±0,3	+0,17±0,01
Пыль мелкая	1,71±0,02	0,56±0,01	15,5±0,1	+0,16±0,02
Ил	1,74±0,02	0,56±0,02	15,3±0,3	+0,12±0,01

Table 6

Atomic ratios and oxidation level of humic acids of granulometric fractions in typical virgin chernozem, M±m

Fractions	H: C _(corr.)	O: C	C: N	ω
Coarse dust	1.62±0.03	0.53±0.01	18.2±0.5	+0.15±0.02
Medium dust	1.68±0.01	0.55±0.01	16.3±0.3	+0.17±0.01
Fine dust	1.71±0.02	0.56±0.01	15.5±0.1	+0.16±0.02
Silty fraction	1.74±0.02	0.56±0.02	15.3±0.3	+0.12±0.01

Изменение величины отношения С: N в данном направлении носит противоположный характер и уменьшается с 18,2 у ГК фракции пыли крупной до 15,3 у ГК илистой фракции. Отсюда следует, что чем меньше размер фракций почвенных частиц, тем в большей мере сопряженные с ними ГК будут обогащены азотсодержащими группировками. Такой характер изменения величины отношений Н: С и С: N указывает на то, что по мере уменьшения размера фракций гранулометрических элементов возрастает обогащенность приуроченных к ним ГК алифатическими азотсодержащими фрагментами.

Отличия в вещественном составе между ГК разных фракций гранулометрических элементов, по-видимому, во многом обусловлены особенностями закрепления ГК минеральными компонентами соответствующих фракций. Обязательное звено любого типа почвообразования – формирование разнообразных органо-минеральных производных, обладающих неодинаковой устойчивостью к микробиологическому воздействию, что оказывает большое влияние на их состав и свойства [2, 4].

В черноземах наиболее характерным и широко представленным продуктом органо-минеральных взаимодействий являются гуматы кальция. Они заметно преобладают среди других органо-минеральных производных и во многом определяют особенности состава гумуса этих почв [1, 2]. Гуматы кальция, по-видимому, присутствуют во всех фракциях гранулометрических элементов. Однако в зависимости от характера минеральной основы гранулометрических фракций гуматы кальция могут как находиться в свободном состоянии, так и быть поглощенными и удерживаемыми с различной прочностью на поверхности алюмосиликатов.

Можно предположить, что отдельные фракции гранулометрических элементов неодинаково взаимодействуют с совокупностью фракций ГК, поскольку отличаются друг от друга своим химическим и минералогическим составом.

Согласно данным таблицы 1 фракция пыли крупной преимущественно состоит из первичных минералов, в основном участвующих в формировании довольно инертной части почвенной матрицы. Поэтому высока вероятность того, что гранулометрические элементы этой фракции в незначительной степени участвуют в поглощении и закреплении гумусовых веществ на своей поверхности. Исходя из этого, можно предположить, что ГК, приуроченные к фракции пыли крупной, преимущественно представлены свободными гуматами кальция, и лишь незначительная их часть удерживается в виде пленок на поверхности алюмосиликатов за счет адгезии, а в последующем – и когезии. Гуматы кальция являются довольно устойчивыми к микробиологическому воздействию продуктами органо-минеральных взаимодействий [14]. Однако относительно свободное нахождение гуматов кальция в твердой фазе почвы создает предпосылки для вовлечения их в минерализационные процессы. В этом случае микробиологической деструкции в первую очередь будут подвергаться наименее устойчивые азотсодержащие алифатические компоненты органических веществ фракции. Именно поэтому ГК фракции пыли крупной характеризуются самым широким отношением С: N и самым узким отношением Н: С среди всех исследованных фракций гранулометрических элементов.

По содержанию первичных минералов к фракции пыли крупной близка фракция пыли средней, но в отличие от фракции пыли крупной она содержит в 3,4 раза больше высокодисперсных глинистых минералов преимущественно гидрослюдистого состава, что отражается на характере ее взаимодействия с различными фракциями ГК.

При контакте фракции пыли средней с ГК не только формируются гуматы кальция, но и происходит прочное закрепление высокодисперсных фракций ГК на поверхности глинистых минералов за счет хемосорбции с формированием устойчивых к микробиологическому воздействию органо-минеральных адсорбционных комплексов. Вследствие этого ГК, сосредоточенные во фракции пыли средней, в меньшей мере будут доступны микроорганизмам, что отражается на величинах отношений Н: С и С: N, которые изменяются с 1,62 до 1,68 и с 18,2 до 16,3 соответственно. Это свидетельствует о том, что ГК фракции пыли средней являются соединениями, более обогащенными алифатическими азотсодержащими компонентами по сравнению с ГК фракции пыли крупной.

В результате взаимодействия ГК с частицами пыли мелкой формирование устойчивых органо-минеральных адсорбционных комплексов протекает гораздо активнее, нежели когда минеральной основой для них служат фракции пыли крупной и средней. Это обусловлено не только тем, что в составе фракции пыли мелкой заметно возрастает доля глинистых минералов, но и появлением в их числе смешанослойных образований, содержащих высокодисперсный смектитовый компонент, обладающий высокой адсорбционной способностью. Поэтому по сравнению с ГК, связанными с фракциями пыли средней и крупной, устойчивость ГК, приуроченных к фракции пыли мелкой, к микробиологическому воздействию повышается. Об этом можно судить по величинам отношений Н: С и С: N, которые равны 1,71 и 15,5 соответственно и свидетельствуют о том, что ГК фракции пыли мелкой в большей мере обогащены алифатическими азотсодержащими компонентами по сравнению с ГК фракций пыли средней и крупной.

Наиболее активно формирование устойчивых органо-минеральных адсорбционных комплексов происходит при взаимодействии ГК с илистой фракцией. Это обусловлено тем, что она на 85% состоит

из глинистых минералов, причем более 40% из них приходится на смешанослойные образования, содержащие высокодисперсный смектитовый компонент. В результате создаются благоприятные предпосылки для прочного закрепления различных фракций ГК, в том числе гуматов кальция, на поверхности высокодисперсных глинистых минералов, что предохраняет их от дальнейшей утилизации микроорганизмами и обеспечивает сохранение в составе их молекул алифатических азотсодержащих компонентов. Благодаря этому ГК илистой фракции отличаются от ГК всех остальных фракций гранулометрических элементов наиболее развитой периферической частью молекул и самой высокой обогащенностью азотом. На это указывают величины отношений Н: С и С: N, которые составили 1,74 и 15,3 соответственно.

Выводы

Элементный состав гуминовых кислот фракций гранулометрических элементов чернозема типичного колеблется в относительно узких пределах. Больше всего гуминовые кислоты содержат углерода (38,3-40,0 ат.%), меньше всего – азота (2,2-2,5 ат.%). Содержание водорода составило 36,5-37,9 ат.%, а содержание кислорода – 21,3-21,7 ат.%.

Такое варьирование элементного состава характеризует гуминовые кислоты чернозема типичного в двух аспектах. С одной стороны, оно свидетельствует о неоднородности группы гуминовых кислот, состоящей из отдельных фракций, находящихся на разных стадиях гумификации и поэтому несколько отличающихся друг от друга; с другой стороны, отражает неодинаковую доступность гуминовых кислот, локализованных в разных фракциях гранулометрических элементов, микроорганизмам, что отражается на их составе. Гуминовые кислоты, приуроченные к илистой фракции, вследствие образования устойчивых адсорбционных комплексов с глинистыми минералами в меньшей мере доступны микроорганизмам, нежели гуминовые кислоты, локализованные в пылеватых фракциях, и поэтому в большей степени обогащены алифатическими азотсодержащими компонентами. Об этом свидетельствует присущее гуминовым кислотам илистой фракции самое широкое отношение Н: С, равное 1,74, и самое узкое отношение С: N, составившее 15,3.

Список источников

1. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И. Органическое вещество почв Российской Федерации. М.: Наука. 1996:256.
2. Мамонтов В.Г. Общее почвоведение: учебник, 2-е изд. М.: КНОРУС, 2023:554.
3. Турусов В.И., Говорова О.В., Коновалова Е.Я. Гумусное состояние почвы в зависимости от насыщения севооборотов зерновыми культурами. Международный журнал гуманитарных и естественных наук. 2023;1-2(76):55-57. <https://doi.org/10.24412/2500-1000-2023-1-2-55-57>
4. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. М.: Высш. шк. 2005:558.
5. Мамонтов В.Г., Чинилин А.В., Рогова О.Б., Варламов Е.Б., Панова П.Ю. Химический и минералогический состав фракций гранулометрических элементов чернозема типичного Курской области. Известия ТСХА. 2018;6:5-16. –URL: <http://elib.timacad.ru/dl/full/01-2018-6.pdf/en/info>, <https://doi.org/10.34677/0021-342X-2018-1-5-16>
6. Асеева Е.Н., Самонова О.А. Сравнительный анализ результатов определения химических элементов в фоновых лесных почвах разными спектральными методами. Вестник Московского университета. Серия 5. География. 2022;5:3-15. – URL: <https://vestnik5.geogr.msu.ru/jour/article/view/1061>
7. Бойцова Л.В., Непримерова С.В., Зинчук Е.Г. Аккумуляция углерода органических соединений в тяжело-суглинистой дерново-подзолистой почве. Агрофизика. 2022;4:21-27. <https://doi.org/10.25695/AGRPH.2022.04.04>
8. Борисочкина Т.И., Кайданова О.В. Тяжелые металлы во фракциях разной дисперсности почв

References

1. Orlov D.S., Biryukova O.N., Sukhanova N.I. Organic matter of soils of the Russian Federation. M.: Nauka, 1996:256. (In Rus.)
2. Mamontov V.G. General soil science: textbook, 2nd ed. M.: KNORUS, 2023:554. (In Rus.)
3. Turusov V.I., Govorova O.V., Konovalova E.Ya. Humus status of the soil depending on the saturation of crop rotations with grain crops. International Journal of Humanities and Natural Sciences. 2023;1-2 (76):55-57. <https://doi.org/10.24412/2500-1000-2023-1-2-55-57> (In Rus.)
4. Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Sukhanova N.I. Soil chemistry. M.: Vyssh. shk., 2005:558. (In Rus.)
5. Mamontov V.G., Chinilin A.V., Rogova O.B., Varlamov E.B., Panova P.Yu. Chemical and mineralogical composition of fractions of granulometric elements of typical chernozem of the Kursk region. Izvestiya of Timiryazev Agricultural Academy. 2018;6:5-16. URL: <http://elib.timacad.ru/dl/full/01-2018-6.pdf/en/info>, <https://doi.org/10.34677/0021-342X-2018-1-5-16> (In Rus.)
6. Aseeva E.N., Samonova O.A. Comparative analysis of the results of determining chemical elements in background forest soils by different spectral methods. Lomonosov Geography Journal. 2022;5:3-15. URL: <https://vestnik5.geogr.msu.ru/jour/article/view/1061> (In Rus.)
7. Boytsova L.V., Nepriimerova S.V., Zinchuk E.G. Accumulation of carbon from organic compounds in heavy loamy soddy-podzolic soil. Agrophysica. 2022;4:21-27. <https://doi.org/10.25695/AGRPH.2022.04.04> (In Rus.)
8. Borisochkina T.I., Kaydanova O.V. Heavy metals in fractions of different dispersion of soils

природных и антропогенных ландшафтов (на примере Курского региона). Проблемы региональной экологии. 2021;4:35-42. <https://doi.org/10.24412/1728-323X-2021-4-35-42>

9. Варламов Е.Б., Лебедева М.П., Чурилин Н.А. и др. Особенности профильного распределения минералов во фракциях разной размерности в солонце светлом корковом сухостепной зоны юга России. Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева. 2018;93:144-168. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2018-93-144-168>

10. Заварзина А.Г., Кравченко Е.Г., Константинов А.И. и др. Сравнение свойств препаратов гуминовых кислот, выделенных из почв щелочной экстракцией в присутствии и отсутствии кислорода. Почвоведение. 2019;8:910-922. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19080161>

11. Крылов В.А., Мамонтов В.Г., Лазарев В.И. и др. Влияние различного землепользования на элементный состав лабильных гумусовых веществ чернозема типичного Курской области. Почвоведение. 2022;8:981-989 <https://doi.org/10.31857/S0032180X22040116>

12. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: МГУ, 1981.

13. Овчинникова М.Ф. Изменение содержания, состава и свойств гумусовых веществ в гранулометрических фракциях дерново-подзолистых почв при длительном осушении. Почвоведение. 2018;6:693-703. <https://doi.org/10.7868/S0032180X18060059>

14. Мамонтов В.Г. Влияние особенностей сельскохозяйственного использования на элементный состав фракций гуминовых кислот чернозема обыкновенного. Международный сельскохозяйственный журнал. 2021;5:78-82. <https://doi.org/10.24412/2587-6740-2021-5-78-82>

15. Мамонтов В.Г., Артемьева З.С., Лазарев В.И., и др. Сравнительная характеристика свойств целинного, пахотного и залежного чернозема типичного Курской области. Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева. 2020(101):182-201. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2020-101-182-201>

16. Артемьева З.С., Данченко Н.Н., Зазовская Э.П. и др. Изотопный состав углерода и химическая структура органического вещества типичного чернозема в условиях контрастного землепользования. Почвоведение. 2021;6:686-700. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21060034>

17. Латышева Л.А. Органическое вещество гранулометрических фракций и его роль в формировании морфогенетического своеобразия буроземов острова Русский. Известия Высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: естественные науки. 2022;4(2):28-37. <https://doi.org/10.18522/1026-2237-2022-4-2-28-37>

18. Rice J.A., MacCarthy P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. Org. Geochem. 1991;17(5):635-648. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(91\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(91)90006-6)

in natural and anthropogenic landscapes (using the example of the Kursk region). Problemy regional'noy ekologii. 2021;4:35-42. <https://doi.org/10.24412/1728-323X-2021-4-35-42> (In Rus.)

9. Varlamov E.B., Lebedeva M.P., Churilin N.A. et al. Features of the profile distribution of minerals in fractions of different sizes in the light crustal solonetz of the dry steppe zone of southern Russia. Byulleten' Pochvennogo instituta im. V.V. Dokuchayeva. 2018;93:144-168. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2018-93-144-168> (In Rus.)

10. Zavarzina A.G., Kravchenko E.G., Konstantinov A.I. et al. Comparison of the properties of humic acid preparations isolated from soils by alkaline extraction in the presence and absence of oxygen. Eurasian Soil Science. 2019;8:910-922. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19080161> (In Rus.)

11. Krylov V.A., Mamontov V.G., Lazarev V.I. et al. Effect of different land uses on the elemental composition of labile humic substances in typical chernozem of the Kursk region. Eurasian Soil Science. 2022;8:981-989 <https://doi.org/10.31857/S0032180X22080081> (In Rus.)

12. Orlov D.S., Grishina L.A. Practical course of the chemistry of humus. M.: MSU, 1981. (In Rus.)

13. Ovchinnikova M.F. Changes in the content, composition and properties of humic substances in the granulometric fractions of soddy-podzolic soils during long-term drainage. Eurasian Soil Science. 2018;6:693-703. <https://doi.org/10.7868/S0032180X18060059> (In Rus.)

14. Mamontov V.G. Effect of the characteristics of agricultural use on the elemental composition of humic acid fractions in typical chernozem. International Agricultural Journal. 2021;64.5(383):78-82. <https://doi.org/10.24412/2587-6740-2021-5-78-82> (In Rus.)

15. Mamontov V.G., Artemyeva Z.S., Lazarev V.I., et al. Comparative characteristics of the properties of virgin, arable and fallow chernozem typical of the Kursk region. Byulleten' Pochvennogo instituta im. V.V. Dokuchayeva. 2020 (101):182-201. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2020-101-182-201> (In Rus.)

16. Artem'eva Z.S., Danchenko N.N., Zazovskaya E.P. et al. Carbon isotope composition and chemical structure of organic matter of typical chernozem under contrasting land use conditions. Eurasian Soil Science. 2021;6:686-700. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21060034> (In Rus.)

17. Latysheva L.A. Organic matter of granulometric fractions and its role in the formation of the morphogenetic uniqueness of brown soils on Russkiy Island. Bulletin of Higher Educational Institutions. North Caucasus Region. Natural Sciences. 2022;4(2):28-37. <https://doi.org/10.18522/1026-2237-2022-4-2-28-37> (In Rus.)

18. Rice J.A., MacCarthy P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. Org. Geochem. 1991;17(5):635-648. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(91\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(91)90006-6)

Сведения об авторах

Владимир Григорьевич Мамонтов, д-р биол. наук, профессор, профессор кафедры почвоведения, геологии и ландшафтоведения, Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева; 127434, Россия, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49; e-mail: mamontov1954@inbox.ru; <https://orcid.org/0000-0003-2563-8783>

Светлана Алексеевна Беляева, аспирант кафедры почвоведения, геологии и ландшафтоведения, Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева; 127434, Россия, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49; e-mail: belyaevasa@inbox.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1347-0741>

Алексей Михайлович Поляков, инженер кафедры почвоведения, геологии и ландшафтоведения, Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева; 127434, Россия, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49; e-mail: amp7616i@rambler.ru; <https://orcid.org/0009-0006-3738-7693>

Статья поступила в редакцию 16.10.2023
Одобрена после рецензирования 30.11.2023
Принята к публикации 30.11.2023

Information about the authors

Vladimir G. Mamontov, DSc (Bio), Professor, Professor of the Department of Soil Science, Geology and Landscape Science, Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy (49, Timiryazevskaya Str., Moscow, 127434, Russian Federation); E-mail: mamontov1954@inbox.ru; <https://orcid.org/0000-0003-2563-8783>.

Svetlana A. Belyaeva, post-graduate student of the Department of Soil Science, Geology and Landscape Science, Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy (49, Timiryazevskaya Str., Moscow, 127434, Russian Federation); E-mail: belyaevasa@inbox.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1347-0741>.

Aleksey M. Polyakov, engineer of the Department of Soil Science, Geology and Landscape Science, Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy (49, Timiryazevskaya Str., Moscow, 127434, Russian Federation); E-mail: amp7616i@rambler.ru; <https://orcid.org/0009-0006-3738-7693>.

The article was submitted to the editorial office 16 Oct 2023
Approved after reviewing 30 Nov 2023
Accepted for publication 30 Nov 2023