



ПРОЧНОСВЯЗАННОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ПОЧВ: ХАРАКТЕРИСТИКА И СУДЬБА В ДИАГЕНЕЗЕ

© 2021 Т. В. Алексеева 

ФГБУН Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН – обособленное подразделение ФИЦ ПНЦБИ РАН, ул. Институтская, 2/2, г. Пушкино, 142290, Россия. E-mail: alekseeva@issp.serpukhov.su

Цель исследования. В статье кратко изложены результаты экспериментальных работ имеющих целью: 1 – продемонстрировать наличие селективности в адсорбции органических веществ (ОВ) минералами с принципиально различными физико-химическими характеристиками; 2 – на примере ОВ илестых фракций (природных органо-минеральных комплексов – ОМК) разновозрастных погребенных под курганными насыпями палеопочв второй половины голоцена изучить судьбу прочносвязанного ОВ в диагенезе; 3 – охарактеризовать ОВ гуминов почв разного генезиса и его судьбу в диагенезе на примере палеопочв плейстоцена и голоцена.

Методология. В работе используются наиболее распространенные понятия терминов, в том числе «органические вещества почв», «гумификация», «гумус», «гумин», термины «органическое вещество» и «органический углерод» используются как синонимы. Аналитические характеристики почв получены традиционными методами. Илестые фракции (<2 мкм) выделены методом отмучивания, их минеральный состав изучен методом рентгеновской дифрактометрии. Элементный состав препаратов гуминовых кислот и ОВ ОМК определен методом сухого сжигания. Их структурно-групповой состав исследован методами ИК-спектроскопии и твердофазной ЯМР спектроскопии на ядрах ¹³C, изотопный состав – методом масс-спектрометрии.

Основные результаты. Результаты проведенных исследований продемонстрировали, что свойства прочносвязанного ОВ почв зависят от кристаллохимических особенностей минеральной составляющей ОМК, которая выступает в роли своеобразного фильтра, а также влияет на последующую судьбу ОВ, определяя, как долго, в каком количестве и качестве ОВ будет сохраняться. Экспериментально показано, что палыгорскит сорбирует преимущественно О-алкилы, которые образуют с решеткой минерала прочные химические связи. Как результат, возраст прочносвязанного ОВ фульватного типа в палыгорскитовых почвах может достигать 300 млн лет. В отличие от палыгорскитовых палеопочв ОВ ОМК ископаемых почв такого же возраста со смектитовым минеральным составом представлено преимущественно ароматическими структурами. Прочносвязанное ОВ ОМК изученных погребенных почв голоцена содержит больше углерода алкилов и карбоксильных групп, характеризуется меньшей ароматичностью и большей степенью гумификации ОВ по сравнению с ОВ этих почв. Характерной особенностью состава прочносвязанного ОВ является его обогащенность соединениями азота. Будучи представленными смесью компонентов растительного и микробного происхождения, они имеют повышенное химическое сродство к минеральным поверхностям и обеспечивают устойчивость ОВ ОМК к внешним воздействиям (например, окислению ОВ раствором перекиси водорода), в ходе которых отмечается рост величины отношения C/N. Прочносвязанное ОВ погребенных голоценовых почв сохраняет низкие величины отношения C/N (7–14 против 14–21 для ОВ почв). Изотопный состав $\delta^{15}\text{N}$ илестых фракций погребенных почв тяжелее изотопного состава азота валовых образцов (5–11 ‰ и 6–9 ‰ соответственно). Отмеченная тенденция объясняется накоплением в ОМК относительно более тяжелого микробального N, а также ростом степени гумификации ОВ в целом – потерями алифатических фрагментов, ростом ароматичности. Гумины являются важной составляющей почвенного гумуса. Показано, что гумины почв и ОМК, как правило, обогащены углеродом О-алкилов и ацетальных групп. Фракция гумина не однородна и объединяет две принципиально различные группы органических веществ: прочносвязанное ОВ в составе ОМК и

слаборазложившиеся растительные остатки (полисахариды, целлюлоза и др.). Как следствие, содержание фракции гумина в составе ОМК ниже, чем в почвенных образцах.

Заключение. *Сделан вывод о том, что ОВ ОМК и ОВ гуминов – динамичные фракции почвенного гумуса, равно как и почвенный гумус в целом.*

Ключевые слова: *органо-минеральные комплексы; гумин; палеопочвы; ¹³C ЯМР-спектроскопия; изотопный состав углерода; изотопный состав азота; минеральный состав почв*

Цитирование: *Алексеева Т.В. Прочносвязанное органическое вещество почв: характеристика и судьба в диагенезе // Почвы и окружающая среда. 2021. Том 4. № 4. e161. doi: 10.31251/pos.v4i4.161*

ВВЕДЕНИЕ

Сохранение и приумножение содержания органического вещества (ОВ) в почве является важной стратегией по снижению выбросов парниковых газов в атмосферу, устойчивому развитию сельского хозяйства, его адаптации к изменениям климата. Процессы, обеспечивающие стабилизацию почвенного ОВ, находятся под контролем целого ряда биотических и абиотических факторов (Wiesmeier et al., 2019; Haddix et al., 2020). Среди последних главенствуют органоминеральные взаимодействия, в результате которых часть ОВ оказывается прочносвязанной с минеральными поверхностями (образует «пассивный пул»). По данным (Mikutta et al., 2019) доля такого ОВ составляет $88 \pm 11\%$ от Сорг и еще больше – $93 \pm 9\%$ от Норг. ОВ органоминеральных комплексов (ОМК) представлено компонентами как растительного, так и микробиального происхождения (Mikutta et al., 2010, 2019; Arachchige et al., 2018; Possinger et al., 2020). Прочносвязанное ОВ является самым «старым»: его возраст в почвах голоцена по данным разных авторов превышает 1000 лет (Guggenberger, Haider, 2002; Chilom, Rice, 2009; и др.). Изучение ОВ ОМК ископаемых почв палеозоя показало, что его возраст может достигать 300 и более млн лет (Алексеева и др., 2009, 2010).

Показано, что минеральная компонента ОМК является активной составляющей комплексов, своего рода фильтром, который обеспечивает различия в свойствах адсорбированного ОВ и его стабильности (Алексеева и др., 2013; Simpson et al., 2006; Kogel-Knabner et al., 2008; Possinger et al., 2020; и др.). В работах последних лет (Aufdenkampe et al., 2001; Mikutta et al., 2010, 2019; Possinger et al., 2020; и др.) делается акцент на различия в сродстве к минеральным поверхностям компонентов ОВ, о более высоком сродстве компонентов богатых азотом (аминокислоты, аминоксахара, фенолы лигнинов). Показано, что адсорбированные азотсодержащие компоненты выполняют роль «контактных материалов», создавая новые адсорбционные позиции (active sites) с самыми разнообразными характеристиками. Как следствие, ОВ ОМК характеризуется снижением величины отношения C/N. Если для водно-растворимого ОВ эта величина колеблется в пределах 26–55, то для ОМК почв она составляет 7–14 и ниже (Aufdenkampe et al., 2001).

К прочносвязанному ОВ почв традиционно относят и группу гумусовых веществ, не извлекаемых щелочными растворами – гумин (или негидролизуемая часть ОВ). Содержание органического углерода гумина в почвах существенно и в среднем составляет 50% от органического углерода почвы (Алексеева, Золотарева, 2019; Rice, 2001). Имеющиеся в литературе сведения об этой части почвенного ОВ скудны и противоречивы. По мнению Д.С. Орлова (1990) гумины являются специфической формой существования гумусовых кислот в почве, имея в виду их прочную связь с минеральной частью почвы. М.М. Кононова (1963) обращала внимание на то, что не во всех случаях фракция гумина представлена исключительно гуминовыми кислотами, но может содержать большую примесь неполностью гумифицированных растительных остатков, а также меланина. М.И. Дергачева (1989) рассматривает гумины как одну из форм существования гумусовых веществ, которые прочно (но обратимо) связаны с минеральной частью почв. Судьба гумина в диагенезе мало изучена. Исследователи органического вещества ископаемых почв, преимущественно голоцена и плейстоцена, отмечают недостаток сведений о его содержании и свойствах (Чичагова, 1985; Дергачева, Зыкина, 1988; Чуков, 2001; Иванов и др., 2009).

В данной статье кратко изложены результаты экспериментальных работ имеющих целью: 1 – продемонстрировать наличие селективности в адсорбции органических веществ минералами с принципиально различными физико-химическими характеристиками; 2 – на примере ОВ илестых

фракций (природных ОМК) разновозрастных погребенных под курганными насыпями палеопочв второй половины голоцена изучить судьбу прочносвязанного ОВ в диагенезе; 3 – охарактеризовать ОВ гуминов почв разного генезиса и его судьбу в диагенезе на примере палеопочв плейстоцена и голоцена.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования описаны в соответствующих разделах. Аналитические характеристики почв получены традиционными методами (Аринушкина, 1970). Илистые фракции (< 2 мкм) выделены методом отмучивания, их минеральный состав изучен методом рентгеновской дифрактометрии. Элементный состав препаратов гуминовых кислот и ОВ ОМК исследован методом сухого сжигания (Elementar Vario EL III), их структурно-групповой состав изучен методами ИК-спектроскопии (DR NIR-FTIR, Nicolet 6700) и твердофазной ЯМР спектроскопии на ядрах ^{13}C (спектрометр ЯМР AVANCE-II NMR 400, фирма Bruker), изотопный состав – методом масс-спектрометрии. Ограничением метода твердофазной ЯМР является низкое содержание Сорг в препарате и малая доля изотопа ^{13}C , составляющая 1% от всего углерода. Для увеличения концентрации Сорг в образцах они обрабатывались 10% раствором HF. Распределение атомов С по структурным фрагментам определяли интегрированием соответствующих спектральных областей. В спектрах делали следующие отнесения согласно Ковалевскому (1998): 0–50 ppm (сигналы алифатических атомов углерода); 50–100 ppm (сигналы алифатических атомов углерода, связанных простой связью с гетероатомом – кислородом или азотом, в основном, принадлежащие фрагментам карбогидратов); 100–110 ppm (сигналы ацетальных атомов углерода, связанных простыми связями с двумя атомами кислорода, в основном, в циклических полисахаридах); 110–160 ppm (сигналы С-, Н-, О-замещенных ароматических атомов углерода); 160–190 ppm (сигналы атомов углерода карбоксильных, сложноэфирных и амидных групп); 190–230 ppm (сигналы атомов углерода кетонных и хинонных групп).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. *Адсорбция органических веществ минералами с принципиально разными физико-химическими характеристиками.* Минеральная компонента ОМК несет многосторонние функции, выступая в качестве сорбента, фильтра, катализатора, защищает и преобразует ОВ. Как следствие, характеристики сформированного ОМК во многом обусловлены физико-химическими свойствами минеральных поверхностей. Механизмы органо-минеральных взаимодействий определяют различия в устойчивости ОВ к диагенезу, способствуют решению вопросов о том, будет ли адсорбция органических соединений обратимой, частично обратимой либо необратимой, а также формируют зональность строения ОВ ОМК, их пространственную и функциональную комплексность (Алексеева, Золотарева, 2013; Kleber et al., 2007, 2021; Possinger et al., 2020).

В проведенном эксперименте «фильтрующая» функция минералов была изучена методом адсорбции препаратов ГК чистыми минералами: монтмориллонитом (Вайоминг, США) и палыгорскитом (Коломенский район, Московская обл.). Препараты ГК были выделены методом щелочной экстракции, используемым в России (Орлов, Гришина, 1981) с некоторыми дополнениями, рекомендованными ИНHS, из образцов гумусово-аккумулятивных горизонтов чернозема выщелоченного (Воронеж) – 1ГК и каштановой почвы (Волгоград) – 2ГК. Таблица 1 содержит сведения о количестве ГК, сорбированной минералами при использовании максимальной концентрации ГК (200 мг/л), элементный состав препаратов гуминовых кислот (% на беззольное вещество) и ГК в составе полученных в ходе эксперимента ОМК.

Результаты показывают, что в ходе адсорбции величина С/Н сформированных ОМК имеет тенденцию уменьшения по сравнению с препаратами ГК для обоих минералов, однако в большей степени данная тенденция характерна для комплексов ГК с палыгорскитом. Полученные результаты могут указывать на более алифатический характер ОВ в составе ОМК и/или на сродство N-содержащих групп к поверхностям глинистых минералов. Факт, что органическое вещество органо-минеральных комплексов характеризуется более низкими значениями отношения С/Н по сравнению с почвенным органическим веществом в целом, отмечается многими авторами, о чем шла речь выше. Известно чрезвычайное сродство аминокислот к минеральным поверхностям, которое связано с широким спектром свойств белковых молекул: заряд варьирует от положительного до отрицательного, молекулы могут быть как полярными (гидрофильными), так и крайне гидрофобными (Quiquampoix, Burns, 2007).

Таблица 1

Количество гуминовых кислот, сорбированных минералами и их элементный состав
(Алексеева, Золотарева, 2013)

Образец	ГК сорбированная, мг/г минерала (мг/м ² поверхности)	C	N	S	C/N
		атомные %			
1ГК (чернозем)		47,10	3,70	6,00	14,91
1ГК + монтмориллонит	27 (0,12)	1,20	0,12	0,36	11,80
1ГК + палыгорскит	27 (2,17)	0,56	0,11	0,26	5,96
2ГК (каштановая)		35,70	4,40	6,83	9,55
2ГК + монтмориллонит	23 (2,14)	0,86	0,12	0,25	8,39
2ГК + палыгорскит	17 (6,42)	1,21	0,18	0,37	7,87

По имеющимся сведениям, около 22% Сорг гуминовых кислот имеет полипептидную природу (Keeler et al., 2006). Благодаря множественным механизмам взаимодействий N-содержащих компонентов ОВ с минеральными поверхностями, формируется прочно удерживаемый внутренний органический слой ОМК. В связи с этим, показательными являются результаты общепринятой в почвоведении обработки раствором 10% H₂O₂, направленной на окисление ОВ. В работе (Leifeld, Kogel-Knabner, 2001) показано, что потери С при этом существенно больше потерь N, и величина отношения C/N остаточного ОВ заметно снижается. Изучение влияния обработки ОВ вертисоли раствором H₂O₂ методом ¹³C ЯМР-спектроскопии показало, что эта обработка носит селективный характер: окисляется преимущественно углерод карбоксильных и карбонильных групп, остаточное ОВ обогащается С ароматических структур, для него характерно снижение величины отношения C/N с 9 до 7 (Alekseeva et al., 2014).

Изучение ГК и ОВ из ОМК, полученных в ходе проведенного эксперимента методом ¹³C ЯМР-спектроскопии, в частности, показало, что в процессе взаимодействия ГК с минералами имеет место избирательная адсорбция отдельных компонентов ГК. Ее результаты контролируются свойствами минеральных поверхностей. В экспериментах с палыгорскитом имеет место преимущественная сорбция О-алкилов, обнаружены сигналы углерода метиловых групп, возможно, относящиеся к белкам и воскам. Монтмориллонит сорбирует, прежде всего, алкилы (линейные полиметилены). Взаимодействия неполярных алкильных групп ГК со слоистыми минералами относят, как правило, к слабым (Ван-дер-Ваальсовым, гидрофобным) и обратимым (Alekseeva, 2011; Kleber et al., 2021). Изучение ОМК методом ИК-спектроскопии показало, что спектры второй производной ИК-спектров демонстрируют видимые отличия между спектрами ОМК и исходного палыгорскита в области колебания Si–ОН групп (3700 см⁻¹) (Gionis et al., 2006). На спектрах комплексов интенсивная полоса 3700 см⁻¹ замещает две полосы меньшей интенсивности (3708 и 3688 см⁻¹), характерные для спектра этого минерала (рис. 1).

На основании результатов этих исследований полагаем, что в экспериментах с палыгорскитом, дополнительно к слабым Ван-дер-Ваальсовым и гидрофобным взаимодействиям неполярных алкильных групп, ГК формируют и прочные химические связи с этим минералом, в которые вовлечены Si–ОН группы палыгорскита и, скорее всего, О-алкилы гуминовых кислот. Как следствие, ОВ ОМК на базе палыгорскита должно обладать существенной устойчивостью в диагенезе. Этот факт подтверждается обнаружением в ископаемых аридных палыгорскитовых палеопочвах среднего карбона (~300 млн лет) гуминовых веществ фульватного типа, где углерод в равных долях представлен алкилами, О-алкилами и ароматическими компонентами (Алексеева и др., 2009, 2010). Свойство палыгорскитовой решетки химически связывать органическое вещество и, при этом, обеспечивать его высокую устойчивость (без преобразований), было известно представителям древних цивилизаций. Например, голубой пигмент древних Майя, обладающий непревзойденной устойчивостью во времени, а также устойчивостью к фото-, биodeградации, воздействию кислот и других агрессивных реагентов, содержит растительный краситель индиго (*Indigofera suffruticosa*) и волокнистые силикаты палыгорскит/сепиолитовой группы (Hubbard et al., 2003). В отличие от палыгорскитовых палеопочв, ОВ ОМК ископаемых почв карбона со смектитовым минеральным составом представлено преимущественно ароматическими структурами (углефицировано).

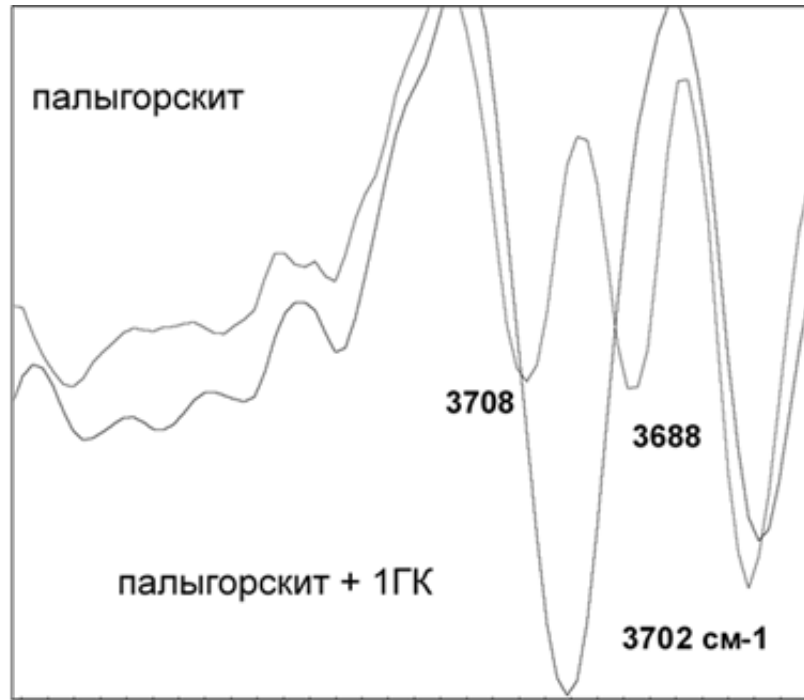


Рисунок 1. Вторая производная области ИК-спектров исходного палыгорскита и ОМК – продукта взаимодействия палыгорскита и 1ГК (Алексеева, Золотарева, 2013).

2. Поведение в диагенезе прочносвязанных гумусовых веществ в составе природных органико-минеральных комплексов (ОМК) погребенных под курганами палеопочв второй половины голоцена. Объектом исследования было органическое вещество палеопочв, погребенных под курганными насыпями на территории Иловлинского района Волгоградской области (курганная группа «Авилов», разрезы Д-505, Д-504, Д-509, Д-503, Д-510, Д-534, Д-538) и южной части Приволжской возвышенности в пределах республики Калмыкия (курганная группа «Калмыкия», разрезы Б-210, Л-4, Д-530, Б-3, Б-17, Б-1, Д-529) (табл. 2).

Таблица 2

Базовые характеристики образцов из горизонтов А почв и палеопочв курганных групп «Авилов» и «Калмыкия»

Горизонт	Глубина, см	рН (H ₂ O)	СаСО ₃ , %	СаSO ₄ , %	Содержание частиц (мм), %		MS*, ед. СИ
					<0,001	<0,01	
1	2	3	4	5	6	7	8
Разрез Д-505, современная каштановая слабосолонцеватая глубокосолончаковая почва							
A ₁	0–10	7,3	0	0	12,0	69,0	38
Разрез Д-504, каштановая остаточносолонцеватая глубокозасоленная почва (700 л.н.)							
A ₁	0–12	8,6	0	0	13,9	65,0	74
Разрез Д-509, каштановая среднесолонцеватая солончаковая почва (1750 л.н.)							
A ₁	0–10	8,7	4,9	0,8	21,0	63,0	46
Разрез Д-503, каштановая слабосолонцеватая глубокосолончаковая почва (1900 л.н.)							
A ₁	0–13	8,1	0	0	19,0	57,0	76
Разрез Д-510, каштановидная карбонатная почва (4000 л.н.)							
A ₁	0–12	8,3	4,9	1,8	22,4	64,0	34
Разрез Д-534, каштановая слабосолонцеватая солончаковая почва (4900 л.н.)							
A ₁	0–9	8,3	3,1	0,6	13,3	65,0	46
Разрез Д-538, каштановая слабосолонцеватая глубокосолончаковая почва (5100 л.н.)							
A ₁	0–9	8,3	2,4	0,2	14,4	70,0	58
Разрез Б-210, современная светло-каштановая глубокосолончаковая почва							
A ₁	0–20	7,3	1,7	0,1	21,9	31,9	56

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8
Курган 4, каштановая остаточно-солонцеватая глубокосолончаковая почва (600 л.н.)							
A ₁	0–5	9,3	1,6	0,1	10,7	16,9	63
Разрез Д-530, каштановидная карбонатная несолонцеватая солончаковая почва (3960±40 л.н.)							
A ₁	0–7	8,9	5,5	0,4	16,8	24,8	31
Разрез Б-3, светло-каштановая слабосолонцеватая солончаковая почва (4120±70 л.н.)							
A ₁	0–8	8,2	н.о.	н.о.	11,0	28,0	31
Разрез Б-17, светло-каштановая слабосолонцеватая солончаковая почва (4260±120 л.н.)							
A ₁	0–10	7,9	н.о.	н.о.	7,2	14,2	40
Разрез Б-1, светло-каштановая слабосолонцеватая глубокозасоленная почва (4410±100 л.н.)							
A ₁	0–7	7,9	н.о.	0,3	8,8	20,6	43
Разрез Д-529, светло-каштановая солонцеватая солончаковая почва (5100±50 л.н.)							
A ₁	0–10	7,4	0	0	9,6	28,0	39

*MS – магнитная восприимчивость, $10^{-8} \cdot \text{м}^3 \text{кг}^{-1}$

Районы исследования относятся к зоне сухих степей и пустынно-степной зоне со среднегодовым количеством осадков 350 мм/год и 300–350 мм/год соответственно. В современном почвенном покрове первой территории преобладают каштановые солонцеватые засоленные почвы на покровных лёссовидных суглинках, второй – светло-каштановые солонцеватые почвы и солонцы на лёссовидных карбонатных засоленных суглинках. Изученные педохроноряды имеют возраст от 5100 лет до современности. Детали этих исследований даны в работах (Татьянченко, Алексева, 2012; Татьянченко и др., 2013). Базовые характеристики органогенных горизонтов почв даны в табл. 2.

Все почвы имеют близкий минеральный состав. В составе илистой фракции присутствуют смешанослойный минерал слюда-сметит, гидрослюда, каолинит, хлорит, кварц. Содержание смектитовой фазы составляет около 30%. Реконструкция величин среднегодовых атмосферных осадков проведена по средневзвешенному приросту величины магнитной восприимчивости в почвенном профиле относительно почвообразующей породы (Алексеев и др., 2003; Alekseeva et al., 2007). Результаты расчетов показали, что величины атмосферных осадков на данной территории в обозначенный период времени колебались в пределах 330–420 мм/год (табл. 3).

Таблица 3

Характеристика органического вещества фоновых почв, погребенных почв и их илстых фракций (курганские группы «Авилов» и «Калмыкия»)

Разрез (глубина. см)	Возраст, лет назад	Осадки в год, мм	C _{орг.} , %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	N _{орг.} , %	$\delta^{15}\text{N}$, ‰	C/N
Д-505 (0-10)	0	376	2,01	-25,31	0,17	7,02	13,48
Д-504 (0-12)	700	420	1,07	-24,93	0,08	6,26	14,92
Д-509 (0-10)	1750	352	0,99	-24,02	0,08	7,22	14,59
Д-503 (0-13)	1900	401	1,14	-24,63	0,09	6,44	14,19
Д-510 (0-12)	4000	327	0,73	-24,37	0,05	6,77	16,15
Д-534 (0-9)	4900	355	0,87	-25,15	0,05	6,45	20,79
Д-538 (0-9)	5100	410	0,59	-24,99	0,05	6,60	13,56
Б-210 (0-20)	0	420	1,57	-25,80	0,14	8,30	12,87
К4 (0-5)	600	416	1,23	-25,97	0,10	8,93	14,43
Б-209 (0-12)	3000	327	0,72	-25,06	0,05	6,21	16,47
Д-530 (0-7)	3960	338	0,99	-25,90	0,06	7,37	19,28
Б-3 (0-8) <2 мкм	4100	344	1,54	-27,20	0,18	10,68	9,90
Б-17 (0-10) <2 мкм	4250	354	1,37	-26,29	0,21	9,45	7,65
Б-1 (0-7) <2 мкм	4400	354	1,47	-26,36	0,21	7,97	8,16
Д-529 (0-10) <2 мкм	5100	372	1,94	-26,64	0,21	8,91	10,96

Общее содержание органического углерода (Сорг) в валовых образцах гумусовых горизонтов изученных современных почв составляет 1,57–2,01%, содержание органического N – 0,14–0,17 % (табл. 3). Илистые фракции этих почв обогащены органическим углеродом и азотом по сравнению с валовыми образцами (2,20–2,91% Сорг и 0,33–0,37% Норг), как следствие, для них имеет место снижение величины отношения C/N (7,7–9,1 по сравнению с 12,9–13,5 для валовых образцов). Органическое вещество валовых образцов и илистых фракций имеет близкий изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$, который составляет –25...(-26)‰. Эти значения характерны для растений с C3-типом фотосинтеза. Изотопный состав $\delta^{15}\text{N}$ органического вещества валовых образцов составляет 7–8‰, для илистых фракций этот показатель может отличаться как в сторону утяжеления, так и облегчения (табл. 3).

С увеличением промежутка времени, прошедшего с момента погребения, в валовых образцах отмечается снижение общего содержания как Сорг до 0,6–0,9% (R= –0,84; N=15), так и Норг до 0,05% (R= –0,87; N=15). Потери азота при этом превышают потери органического углерода: отмечается рост величины отношения C/N остаточного ОВ до 13,6–21 (R=0,70; N=15).

В ОМК палеопочв с увеличением промежутка времени, прошедшего с момента погребения, также имеют место потери ОВ. Величина отношения C/N находится в пределах 7–14, но не зависит ни от возраста погребения, ни от увлажненности (климата). Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ илистых фракций погребенных почв практически идентичен таковому валовых образцов. Изотопный состав $\delta^{15}\text{N}$ илистых фракций погребенных почв тяжелее изотопного состава азота валовых образцов и изменяется в несколько более широких пределах (5–11‰) по сравнению с валовыми образцами (6–9‰). Отмеченная тенденция может быть связана с накоплением относительно более тяжелого микробального N (Макаров и др., 2019, 2021), а также с ростом степени гумификации ОВ в целом (Liao et al., 2006).

Результаты сравнительного изучения ^{13}C -ЯМР спектров валовых образцов и илистых фракций современной каштановой почвы и погребенных голоценовых почв курганной группы «Авилов» даны в таблице 4.

Таблица 4

Характеристика ^{13}C -ЯМР спектров органического вещества разных образцов из современных и голоценовых почв курганной группы «Авилов»

Образец	Область спектра, ppm						AR*, %
	0–50	50–100	100–110	110–160	160–190	190–230	
Д-505, 0-10 см, современная почва							
Валовой образец	25	36	7	19	11	2	22
Илистая фракция	27	35	7	17	14	1	19
Вытяжка NaOH	31	25	1	31	14	0	36
Д-504, 0–12 см, 700 л.н.							
Илистая фракция	23	34	7	20	15	2	24
Д-510, 0–12 см, 4000 л.н.							
Илистая фракция	30	34	8	13	14	2	15
Д-538, 0–9 см, 5100 л.н.							
Валовой образец	23	35	5	25	11	1	28
Илистая фракция	23	33	6	20	18	1	24
Вытяжка NaOH	28	28	6	28	10	0	32

*AR = (aryl/alkyl+O-alkyl+acetal+aryl)· 100 %

В качестве общей черты органического вещества изученных почв можно назвать преобладание углерода алкилов и О-алкилов и низкую степень ароматичности гумуса (AR), составляющую 15–28%. Проведенное сравнение результатов неразрушающего метода изучения ОВ (твердофазная ^{13}C -ЯМР спектроскопия образца) и метода щелочной (NaOH) экстракции, показало селективность экстракции. ОВ щелочной вытяжки более ароматично (AR= 32–36%), содержит больше углерода арилов и углерода алкилов и заметно меньше углерода О-алкилов (50–100 ppm) (рис. 2).

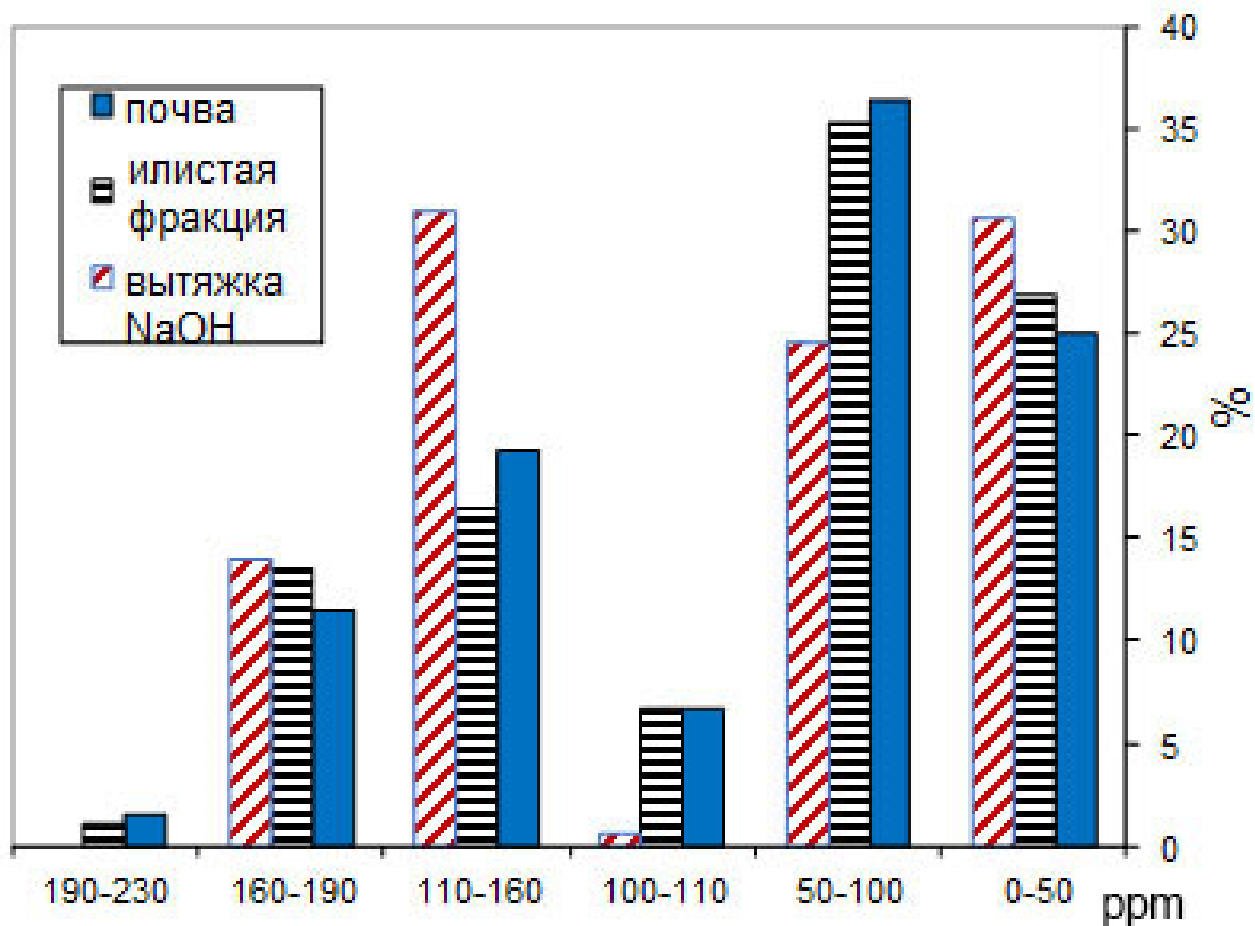


Рисунок 2. Сравнительное содержание функциональных групп в органическом веществе из горизонта А каштановой почвы (курганная группа «Авилов» разрез Д-505), илистой фракции и щелочной вытяжки по данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Прочносвязанное ОВ илистых фракций по сравнению с валовыми образцами содержит больше С алкилов и С карбоксильных групп, характеризуется меньшей ароматичностью и большей степенью гумификации ОВ. С увеличением промежутка времени, прошедшего с момента погребения, прочносвязанное ОВ демонстрирует снижение вкладов алифатических фрагментов (алкилов и О-алкилов), рост ароматичности, остаточное накопление углерода наиболее прочносвязанных карбоксильных групп. Эти тенденции, однако, отмечены только для палеопочв влажных эпох (700 и 5100 лет назад, реконструированная величина среднегодовых осадков 410–420 мм). Ранее Золотарева и Демкин (2013) обнаружили, что в погребенных почвах в ходе диагенеза имеет место не только снижение содержания гумуса, но и изменение его качественного состава. В условиях дефицита свежих органических остатков, быстрее всего происходит разложение легкогидролизуемых компонентов, которыми обогащены фульвокислоты. Гуминовые кислоты, как биотермодинамически более устойчивые, относительно накапливаются. Как следствие, величина соотношения Стк/Сфк в погребенных почвах, как правило, выше. Чуковым (2001) отмечен рост ароматичности ОВ погребенных почв. Однако, Дергачева (2018) описала случаи, когда ароматичность гумусовых веществ не возрастает со временем, прошедшим с момента погребения, а разновозрастные палеопочвы имеют широкие пределы характеристик состава и свойств гуминовых веществ (в том числе ароматичности), обусловленных не возрастом, а экологическими условиями их формирования, с которыми эти характеристики имеют тесные связи. Мысль, что возраст, по-видимому, имеет слабое влияние на структуру и состав ГК и ФК, выделенных из палеопочв Южной Италии возрастом от 6 до 29 тыс. лет, высказывали Кальдерони и Шнитцер (Calderoni, Schnitzer, 1984).

3. Органические вещества гуминов современных почв разного генезиса, палеопочв плейстоцена и голоцена: их судьба в диагенезе. Обобщены результаты изучения группового состава гумуса около 200 почв разного генезиса, представляющих разные климатические зоны и

экосистемы (литературные и собственные экспериментальные данные). Показано, что $50 \pm 15\%$ от общего содержания Сорг в них составляет негидролизуемый остаток (гумин). Содержание Сорг гумина пропорционально содержанию Сорг ($R = 0,93$) (Алексеева и др., 2019). Обработка данных выявила существование обратной зависимости между содержанием гумина и ГК. При этом связь между содержанием гумина и ФК не обнаружена (рис. 3).

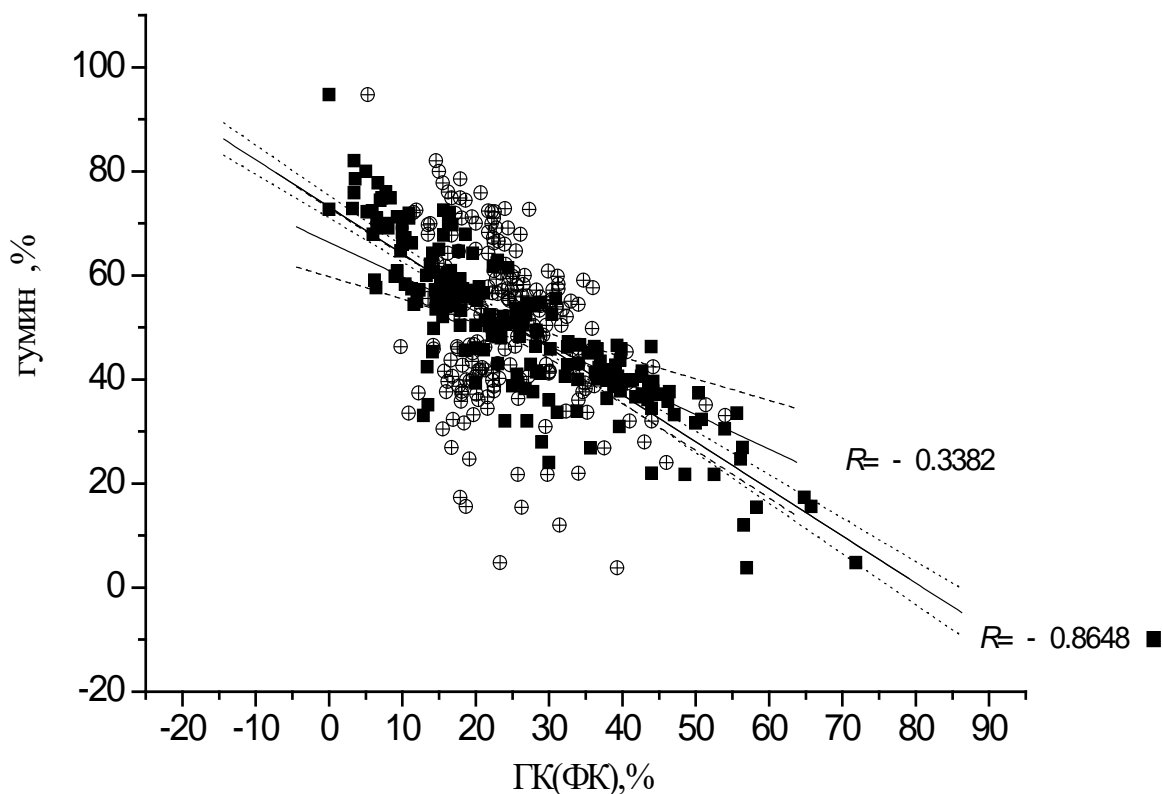


Рисунок 3. Графики зависимости между содержанием гумина, гуминовых (■) и фульвокислот (○) (%) в профилях современных почв разного генезиса. Доверительные интервалы рассчитаны с вероятностью 95% (Алексеева и др., 2019).

Отсутствие такой зависимости говорит о существовании более тесных генетических взаимосвязей между гумином и ГК, чем между гумином и ФК. К аналогичному выводу пришли Райс и Маккарти (Rice, MacCarthy, 1991), базируясь на результатах статистической обработки элементного состава большой выборки ГК, ФК и гуминов (более 600). Содержание гумина в илстых фракциях изученных в работе степных почв (ОМК), как правило, ниже по сравнению с валовыми образцами почв ($36 \pm 21\%$ против $60 \pm 15\%$).

Обработка данных группового состава гумуса 129 образцов палеопочв голоцена и плейстоцена (Дергачева, Зыкина, 1988; Золотарева и др., 2009; Золотарева, Демкин, 2013; Дергачева, 2018; Алексеева и др., 2019) показала, что среднее содержание гумина в изученных палеопочвах составляет $54 \pm 21\%$ от Сорг., что сравнимо с его содержанием в современных почвах. Таким образом, можно предположить, что в палеопочвах гумин не накапливается, а подвержен минерализации и/или трансформации. В палеопочвах сохраняется прямая зависимость между содержанием Сорг гумина и Сорг почвы в целом ($R = 0,95$). Рассмотрение зависимостей внутри системы гуминовых веществ (ГВ) погребенных почв показало, что отклик на диагенез у разных компонентов ГВ различается. Достоверно ($R = -0,83$) сохраняется обратно пропорциональная зависимость между содержанием гумина и ГК. Для пары гумин–ФК зависимость становится существенно более тесной ($R = -0,82$) по сравнению с современными почвами ($R = -0,34$) (рис. 4).

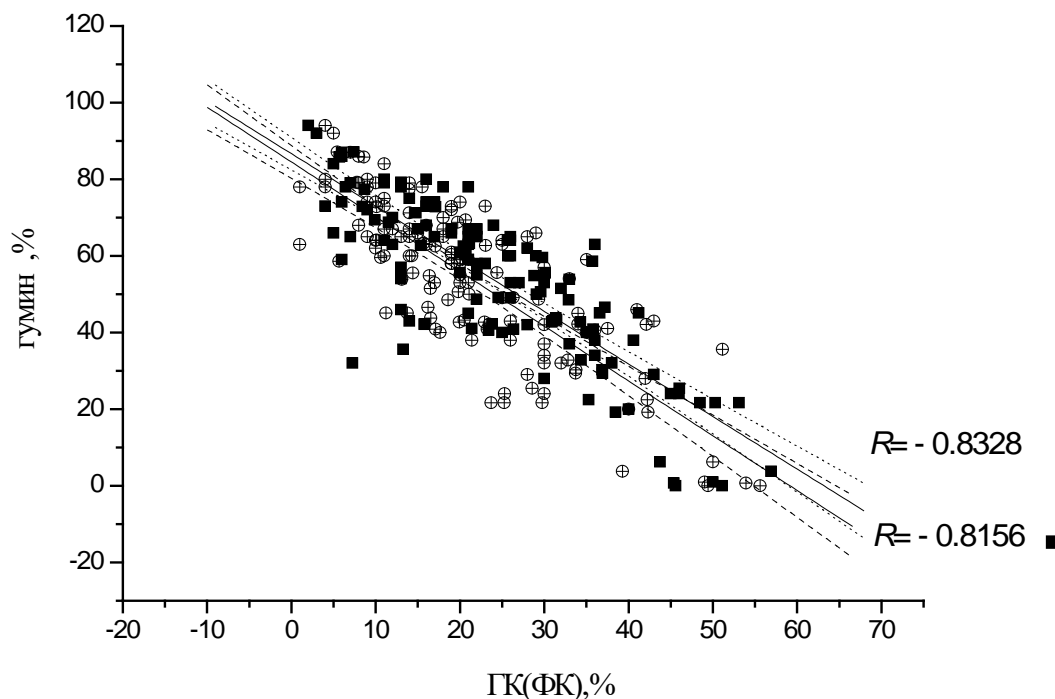


Рисунок 4. Графики зависимости между содержанием гумина, гуминовых (■) и фульвокислот (○) (%) в профилях палеопочв плейстоцена и голоцена. Доверительные интервалы рассчитаны с вероятностью 95% (Алексеева и др., 2019).

Все вышесказанное может свидетельствовать в пользу несинхронной (инконгруэнтной) потери Сорг в диагенезе разными компонентами ГВ и позволяет предположить, что гумус палеопочв, скорее всего, не сохраняет свой исходный групповой состав. Сравнение данных ^{13}C ЯМР-спектроскопии, полученных для валовых образцов из горизонтов А почв различного генезиса (чернозем, вертисоль, серая лесная, желтозем, краснозем, бурая полупустынная) и их гуминов показало, что гумины, чаще всего, обогащены углеродом О-алкилов и ацетальных групп (рис. 5).

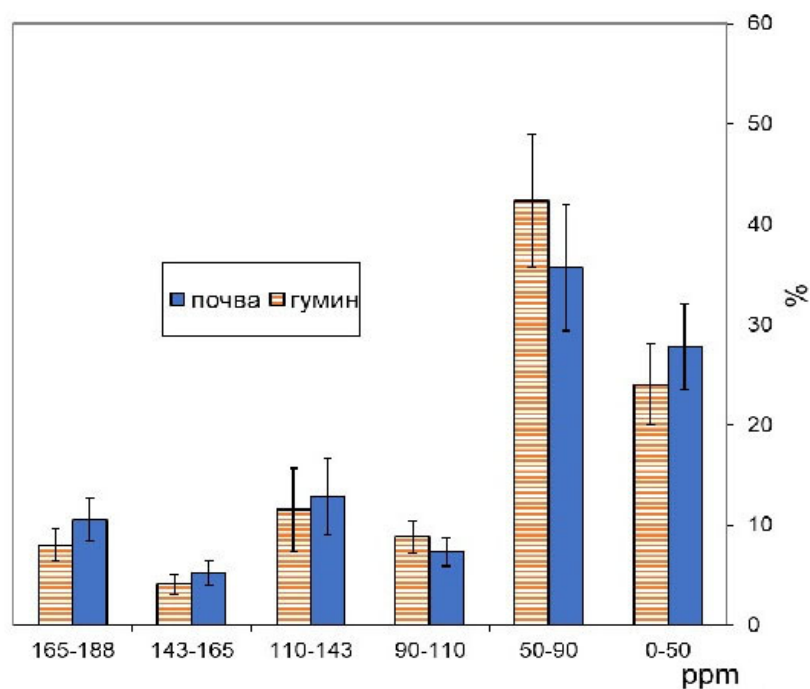


Рисунок 5. Усредненные данные ^{13}C ЯМР-спектроскопии валовых образцов из горизонтов А почв различного генезиса (чернозем, вертисоль, серая лесная, желтозем, краснозем, бурая полупустынная) и их гуминов.

Валовые образцы почв, напротив, содержат больше С ароматических структур и С карбоксильных групп. Гумины илистых фракций (ОМК), также как и гумины почв, обогащены углеродом О-алкилов и ацетальных групп. Фракция гумина в отличие от фракций ГК и ФК менее однородна и объединяет, по крайней мере, две принципиально различные группы органических веществ: прочносвязанное ОВ в составе ОМК (негидролизуемое, будучи химически связанным) и слабо разложившиеся растительные остатки (полисахариды, целлюлоза и др.) – устойчивые к гидролизу в силу своей природы. Как следствие, содержание гуминов в ОМК ниже, чем в валовых образцах. ОВ гуминов характеризуется, также, более низкой степенью гумификации (величина отношения алкилы/О-алкилы) по сравнению с ОВ валовых почв и составляет $0,45 \pm 0,10$ против $0,74 \pm 0,16$.

ВЫВОДЫ

1. Результаты проведенных исследований показали, что свойства прочносвязанного ОВ почв зависят от кристаллохимических особенностей минеральной составляющей ОМК, которая выступает в роли своеобразного фильтра, а также влияет на последующую судьбу ОВ: как долго, в каком количестве и качестве ОВ будет сохраняться. Например, экспериментально показано, что палыгорскит сорбирует преимущественно О-алкилы, которые образуют с решеткой минерала прочные химические связи. Как результат, возраст прочносвязанного ОВ фульватного типа в палыгорскитовых почвах может достигать 300 млн лет. В отличие от палыгорскитовых палеопочв ОВ ОМК ископаемых почв такого же возраста со смектитовым минеральным составом представлено преимущественно ароматическими структурами.

2. Прочносвязанное ОВ ОМК содержит больше углерода алкилов и углерода карбоксильных групп, характеризуется меньшей ароматичностью и большей степенью гумификации по сравнению с ОВ почв. Характерной особенностью состава прочносвязанного ОВ является его обогащенность соединениями азота. Будучи представленными смесью компонентов растительного и микробного происхождения, они демонстрируют повышенное сродство к минеральным поверхностям и обеспечивают устойчивость ОВ ОМК к внешним воздействиям, таким, например, как окисление ОВ раствором перекиси водорода, в ходе которой отмечен рост величины отношения С/Н. Для погребенных голоценовых почв разного возраста прочносвязанное ОВ остается обогащенным азотом с величиной отношения С/Н = 7–14. Изотопный состав $\delta^{15}\text{N}$ илистых фракций погребенных почв тяжелее изотопного состава азота валовых образцов. Отмеченная тенденция объясняется накоплением в ОМК относительно более тяжелого микробного N, а также ростом степени гумификации ОВ в целом – потерями алифатических фрагментов, ростом ароматичности.

3. Гумины – важная составляющая почвенного гумуса. Данные ^{13}C ЯМР-спектроскопии свидетельствуют, что гумины почв и ОМК, как правило, обогащены углеродом О-алкилов и ацетальных групп. Фракция гумина не однородна и объединяет, по крайней мере, две принципиально различные группы органических веществ: прочносвязанное ОВ в составе ОМК (негидролизуемое, будучи химически связанным) и слабо разложившиеся растительные остатки (полисахариды, целлюлоза и др.) – устойчивые к гидролизу в силу своей природы. Как следствие, содержание фракции гумина в составе ОМК в изученных почвах ниже, чем в почвенных образцах. Показано, что гумины – динамичная фракция почвенного гумуса, равно как ОВ ОМК и почвенный гумус, в целом. В погребенных плейстоценовых и голоценовых почвах его содержание сравнимо с современными почвами. Другой пример, подтверждающий этот вывод, приведен в работе (Alekseeva et al., 2006), авторы которой экспериментально показали, что в илистых фракциях, выделенных из копролитов кольчатых червей *Aporrectodea giardi*, за две недели накапливается до 40% фракции гумина.

БЛАГОДАРНОСТИ

Глубокая благодарность в.н.с., д.с.-х.н. Б.Н. Золотаревой (1937–2018), в сотрудничестве с которой на протяжении многих лет выполнялись отдельные части данного исследования. ^{13}C -ЯМР спектры ОВ получены Ю.Г. Колягиным (с.н.с., химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова), соавтором ряда публикаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев А.О., Алексеева Т.В., Махер Б.А. Магнитные свойства и минералогия соединений железа степных почв // *Почвоведение*. 2003. № 1. С. 62–74.
2. Алексеева Т.В., Кабанов П.Б., Золотарева Б.Н., Алексеев А.О., Алексеева В.А. Гуминовые вещества в составе палыгорскитового органо-минерального комплекса из ископаемой почвы верхнего карбона южного Подмосквья // *ДАН*. 2009. № 425 (2). С. 265–270.
3. Алексеева Т.В., Золотарева Б.Н., Колягин Ю.Г. Фракционирование гуминовых кислот при взаимодействии с глинистыми минералами по данным ^{13}C ЯМР спектроскопии // *ДАН*. 2010. № 434 (5). С. 712–717.
4. Алексеева Т.В., Золотарева Б.Н. Фракционирование гуминовых кислот в ходе адсорбции на монтмориллоните и палыгорските // *Почвоведение*. 2013. № 6. С. 658–671. doi: 10.7868/S0032180X13060014
5. Алексеева Т.В., Золотарева Б.Н., Колягин Ю.Г. Негидролизующий остаток органического вещества современных и погребенных почв // *Почвоведение*. 2019. № 6. С. 687–699. doi: 10.1134/S0032180X19060029
6. Аринушкина Е.В. *Руководство по химическому анализу почв*. М.: Изд-во МГУ, 1970. 486 с.
7. Дергачева М.И. *Система гумусовых веществ почв*. Новосибирск: Наука, 1989. 155 с.
8. Дергачева М.И. *Система гумусовых веществ как основа диагностики палеопочв и реконструкции палеоприродной среды*. Новосибирск: Наука, 2018. 292 с.
9. Дергачева М.И., Зыкина В.С. *Органическое вещество ископаемых почв*. Новосибирск: Наука, 1988. 128 с.
10. Золотарева Б.Н., Фоминых Л.А., Холодов А.Л., Ширшова Л.Т. Состав гумуса разновозрастных погребенных почв тундровой зоны // *Почвоведение*. 2009. № 5. С. 540–550. doi: 10.1134/S1064229309050044
11. Золотарева Б.Н., Демкин В.А. Гумус палеопочв археологических памятников сухих степей Волго-Донского междуречья // *Почвоведение*. 2013. № 3. С. 291–301. doi: 10.7868/S0032180X13030143
12. Иванов И.В., Хохлова О.С., Чичагова О.А. Природный радиоуглерод и особенности гумуса современных и погребенных черноземов // *Известия Российской Академии Наук. Серия Географическая*. 2009. № 6. С. 46–58.
13. Ковалевский Д.В. *Исследование структуры гумусовых кислот методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C* . Дис. ... канд. хим. наук. М., 1998.
14. Кононова М.М. *Органическое вещество почвы: его природа, свойства и методы изучения*. М.: АН СССР, 1963. 315 с.
15. Макаров М.И., Малышева Т.И., Меняйло О.В. Изотопный состав азота и трансформация азотсодержащих соединений в горно-луговых альпийских почвах // *Почвоведение*. 2019. № 9. С. 1039–1048. doi: 10.1134/S0032180X19090053
16. Макаров М.И., Кадулин М.С., Малышева Т.И. Изотопный состав азота микробной биомассы почв альпийских и тундровых экосистем // *Почвоведение*. 2021. № 6. С. 735–746. doi: 10.31857/s0032180x21060101
17. Орлов Д.С. *Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации*. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
18. Орлов Д.С., Гришина Л.А. *Практикум по химии гумуса*. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 272 с.
19. Татьяначенко Т.В., Алексеева Т.В. Вещественный состав разновозрастных палеопочв курганной группы «Авилов» как отражение динамики климата на территории Русской равнины во второй половине голоцена // *Вестник ВГУ*. 2012. № 1. С. 38–50.
20. Татьяначенко Т.В., Алексеева Т.В., Калинин П.И. Минералогический и химический составы разновозрастных подкурганых палеопочв южных Ергеней и их палеоклиматическая интерпретация // *Почвоведение*. 2013. № 4. С. 379–392. 341–354. doi: 10.7868/S0032180X1304014X
21. Чичагова О.А. *Радиоуглеродное датирование гумуса почв*. М.: Наука, 1985. 159 с.
22. Чуков С.Н. *Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия*. Санкт Петербург: Из-во Санкт-Петербургского Университета, 2001. 216 с.
23. Alekseeva T., Alekseev A., Maher B.A., Demkin V. Late Holocene climate reconstructions for the Russian steppe, based on mineralogical and magnetic properties of buried paleosols // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2007. Vol. 249. P. 103–127.
24. Alekseeva T.V. *Clay minerals and organo-mineral associates*. Encyclopedia of Agrophysics. Jan Glinski, Józef Horabik, Jerzy Lipiec (eds). Springer Verlag, 2011. 900 p.
25. Alekseeva T., Besse P., Binet F., Delort A-M., Forano C., Josselin N., Sancelme M., Tixier C. Effect of earthworm activity (*Aporrectodea giardi*) on atrazine adsorption and biodegradation // *European Journal of Soil Science*/ 2006. Vol. 57. P. 295–307.
26. Alekseeva T., Kolyagin Y., Sancelme M., Besse-Hoggan P. Effect of soil properties on pure and formulated mesotrione adsorption onto Vertisol (Limagne plane, Puy-de-Dome, France) // *Chemosphere*. 2014. Vol. 111. P. 177–183.
27. Arachchige P.S.P., Hettiarachchi G.M., Rice C.W. et al. Sub-micron level investigation reveals the inaccessibility of stabilized carbon in soil microaggregates // *Nature. Scientific Reports*. 2018. 8:16810. doi: 10.1038/s41598-018-34981-9
28. Aufdenkampe A, Hedges J, Richey J, Krusche A, Llerena C. Sorptive fractionation of dissolved organic nitrogen and amino acids onto fine sediments within the Amazon Basin // *Limn Ocean*. 2001. 46. P. 1921–1935.

29. Calderoni G., Schnitzer M. Effects of age on the chemical structure of paleosol humic acids and fulvic acids // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1984. Vol. 48 (10). P. 2045–2051.
30. Chilom G., Rice J.A. *Organo-clay complexes in soils and sediments*. Biophysico-Chemical processes involving natural nonliving organic matter in environmental systems. Eds. N. Senesi, B. Xing, P.M. Huang. John Wiley and Sons, 2009. P. 111–145.
31. Gionis V., Kacandes G.H., Kastritis I.D., Chryssikos G.D. On the structure of palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy // *American Mineralogist*. 2006. Vol. 91. P. 1125–1133.
32. Guggenberger G., Haider K.M. *Effect of mineral colloids on biogeochemical cycling of C, N, P and S in soil*. Interactions between Soil Particles and Microorganisms. Eds. Huang P.M., Bollag J.-M., Senesi N. John Wiley and Sons, 2002. P. 268–322.
33. Haddix M.L., Gregorich E.G., Helgason B.L., Janzen H., Ellert B. H., Cotrufo M.F. Climate, carbon content, and soil texture control the independent formation and persistence of particulate and mineral-associated organic matter in soil // *Geoderma*. 2020. Vol. 363. P. 114–160.
34. Hubbard B., Kuang W., Moser A., Facey G.A., Detellier C. Structural study of Maya Blue: textural, thermal and solid-state multinuclear magnetic resonance characterization of the palygorskite-indigo and sepiolite-indigo adducts // *Clays and Clay minerals*. 2003. Vol. 51 (3). P. 318–326.
35. Keeler C., Kelly E.F., Maciel G.E. Chemical-structural information from solid – state ¹³C-NMR studies of a suite of humic materials from a lower montane forest soil, Colorado, USA // *Geoderma*. 2006. Vol. 130. P. 124–140.
36. Kleber M., Sollins P., Sutton R. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces // *Biogeochemistry*. 2007. 85. P. 9–24.
37. Kleber M., Bourg I.C., Coward E.K., Hancel C.M., Satish C.B. Dynamic interactions at the mineral-organic matter interface // *Nature Reviews. Earth and Environment*. 2021. Vol. 2. P. 402–421. doi: [10.1038/s43017-021-00162-y](https://doi.org/10.1038/s43017-021-00162-y)
38. Kogel-Knabner I., Guggenberger G., Kleber M., Kandeler E., Kalbitz K., Scheu S., Eusterhues K. Leinweber P. Organo-mineral associations in temperate soils: integrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2008. Vol. 171. P. 61–82.
39. Leifeld J., Kogel-Knabner I. Soil organic matter fractions as early indicators for carbon stock changes under different land use? // *Geoderma*. 2005. Vol. 124. P. 143–155.
40. Liao J.D., Boutton T.W., Jastrow J.D. Organic matter turnover in soil physical fractions following woody plant invasion of grassland: Evidence from natural ¹³C and ¹⁵N // *Soil Biology and Biochemistry*. 2006. 38 (11). P. 3197–3210.
41. Mikutta R., Kaiser K., Dörr N., Vollmer A., Chadwick O.A., Chorover J., Kramer M.G., Guggenberger G. Mineralogical impact on organic nitrogen across a long-term soil chronosequence (0.3–4100 kyr) // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2010. Vol. 74 (7). P. 2142–2164.
42. Mikutta R., Turner S., Schippers A., Gentsch N. et al. Microbial and abiotic controls on mineral-associated organic matter in soil profiles along an ecosystem gradient // *Nature. Scientific reports*. 2019. 9. 10294. doi: [10.1038/s41598-019-46501-4](https://doi.org/10.1038/s41598-019-46501-4)
43. Possinger A.R., Zachman M.J., Enders A., Levin B.D.A. et al. Organo-organic and organo-mineral interfaces in soil at the nanometer scale // *Nature Communications*. 2020. 11:6103. doi: [10.1038/s41467-020-19792-9](https://doi.org/10.1038/s41467-020-19792-9)
44. Quiquampoix H., Burns R.G. Interactions between proteins and soil mineral surfaces: environmental and health consequences // *Elements*. 2007. Vol. 3. P. 401–406.
45. Rice J.A. Humin // *Soil Science*. 2001. 166 (1). P. 848–856.
46. Rice J.A., MacCarthy P. Statistical evaluation of the chemical composition of humic substances // *Org. Geochem*. 1991. 17 (5). P. 635–648.
47. Simpson A.J., Simpson M. J., Kingery W. L., Lefebvre B. A., Moser A., Williams A J., Kvasha M., Kelleher B. P. The application of ¹H high-resolution magic-angle spinning NMR for the study of clay–organic associations in natural and synthetic complexes // *Langmuir*. 2006. Vol. 22 (10). P. 4498–4503.
48. Wiesmeier M., Urbanski L., Hobbey E., Lang B., von Lützow M., Marin-Spiotta E., van Wesemael B., Rabot E., Ließ M., Garcia-Franco N., Wollschläger U., Vogel H.J., Kögel-Knabner I. Soil organic carbon storage as a key function of soils - A review of drivers and indicators at various scales // *Geoderma*. 2019. Vol. 333. P. 149–162. doi: [10.1016/j.geoderma.2018.07.026](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.07.026)

Поступила в редакцию 24.12.2021

Принята 27.12.2021

Опубликована 30.12.2021

Сведения об авторах:

Алексеева Татьяна Викторовна – доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН (Пущино, Россия); E-mail: alekseeva@issp.serpukhov.su

**MINERAL-ASSOCIATED SOIL ORGANIC MATTER: CHARACTERISTICS AND BEHAVIOR UNDER DIAGENESIS**

© 2021 T. V. Alekseeva

Institute of Physical Chemical and Biological Problems of Soil Science RAS, Pushchino, Moscow region, Russia. E-mail: alekseeva@issp.serpukhov.su

The main part of soil organic matter (OM) is mineral-associated: $88 \pm 11\%$ of C and even more – $93 \pm 9\%$ of N. The aims of the given study were: 1 – to demonstrate experimentally the adsorption selectivity of organic compounds towards minerals with different physico-chemical properties (palygorskite vs montmorillonite); 2 – to characterize mineral-associated OM of buried Late Holocene palaeosols and estimate its diagenetic transformations; 3 – to investigate the OM of humin from modern soils of different genesis and Pleistocene and Holocene palaeosols and estimate its diagenetic transformations. The basic soil properties were determined using standard methods. Clay fractions ($<2 \mu\text{m}$) – natural organo-mineral complexes (OMC) were obtained by sedimentation, their mineralogy was studied by XRD. The elemental composition of OM was studied with CNS-analyzer. The structural characteristics of organic matter were determined with the solid-state ^{13}C -NMR-spectroscopy and FTIR-spectroscopy, isotopic composition of C and N – by mass-spectrometry. The obtained results show that the characteristics of mineral-associated OM depends on the properties of mineral “filter” as well as the fate of OM under diagenesis: how long, in what quantity and quality it will persist. It was shown that palygorskite adsorbed predominantly O-alkyls, which are chemically strongly bound. As a result, the age of fulvic type humus in palygorskite palaeosols can reach 300 My. From other side humus of smectitic paleosols of the same age is present by deeply transformed aromatic structures (“coal”). Mineral-associated OM of buried under kurgans Holocene palaeosols contains more alkyls and carboxylic groups, is less aromatic in a comparison with OM of the respective soils. The specific feature of mineral-associated OM is its enrichment in N-compounds. The later are present by both vegetal and microbial compounds, and demonstrate the large affinity towards the mineral surfaces. The formation of chemical bounds between them provides the persistence of OM in OMC. E.g. H_2O_2 treatment results in preferential destruction of C-rich compounds and oxidized OM demonstrates larger C/N values. Mineral-associated OM of buried Holocene soils keeps the decreased values of C/N ($7\text{--}14$ vs $14\text{--}21$ for OM of whole soils). Additionally they are characterized by heavier isotopic composition of $\delta^{15}\text{N}$ in a comparison with the respective soils ($5\text{--}11\text{‰}$ vs $6\text{--}9\text{‰}$). It could be explained either by the accumulation of microbial N, or increasing of the humification degree – the loss of aliphatic C and increasing of aromaticity. Humin is the considerable part of soil humus. Experimentally shown that OM of humins both of soils and OMC is enriched in O-alkyls and C of acetal groups. OM of humins are not homogeneous, and consists from at least two groups: mineral-associated OM and partly mineralized plant fragments. As a consequence, the content of humin in OMC is smaller in a comparison with respective soils. It is concluded that mineral-associated OM and humin as well as soil humus represent dynamic soil systems.

Key words: mineral-organic matter associations; humin; palaeosols; ^{13}C -NMR spectroscopy; isotopic composition of organic carbon; isotopic composition of nitrogen; soil mineralogy

How to cite: Alekseeva T.V. Mineral-associated soil organic matter: characteristics and behavior under diagenesis // *The Journal of Soils and Environment*. 2021. 4(4). e161. doi: [10.31251/pos.v4i4.161](https://doi.org/10.31251/pos.v4i4.161) (in Russian with English abstract).

REFERENCES

1. Alekseev A.O., Alekseeva T.V., Maher B.A. Magnetic properties and mineralogy of iron compounds in steppe soils, *Eurasian Soil Sci*, 2003, No. 36 (1), p. 59–70.

2. Alekseeva T.V., Kabanov P.B., Zolotareva B.N., Alekseev A.O., Alekseeva V.A. Humic substances of the late carboniferous palygorskitic paleosol from the southern Moscow region, Russia, *Dokl. Biol. Sci.*, 2009, No. 425, p. 128–132.
3. Alekseeva T.V., Zolotareva B.N., Kolyagin Yu.G. Fractionation of humic acids by clay minerals assayed by ^{13}C -NMR spectroscopy, *Dokl. Biol. Sci.*, 2010, No. 434, p. 341–346.
4. Alekseeva T.V., Zolotareva B.N. Fractionation of humic acids upon adsorption on montmorillonite and palygorskite, *Eurasian Soil Sci.*, 2013, 46, No. 6, p. 622–634. doi: [10.1134/S106422931306001X](https://doi.org/10.1134/S106422931306001X)
5. Alekseeva T.V., Zolotareva B.N., Kolyagin Y.G. Nonhydrolyzable part of soil organic matter in buried and modern soils, *Eurasian Soil Sci.*, 2019, Vol. 52, No. 6, p. 632–643. doi: [10.1134/S1064229319060024](https://doi.org/10.1134/S1064229319060024)
6. Arinushkina E.V. *Procedures for soil analysis*. M.: Moscow State University press, 1970, 486 p. (in Russian)
7. Dergacheva M.I. *System of soil humic substances*. Novosibirsk: Nauka Publ., 1989, 155 p. (in Russian)
8. Dergacheva M.I. *System of humic substances as the base for diagnostics of palaeosols and reconstruction of palaeoenvironment*. Novosibirsk: Nauka Publ., 2018, 292 p. (in Russian)
9. Dergacheva M.I., Zykina V.S. *Organic Matter of Buried Soils*. Novosibirsk: Nauka Publ., 1988, 128 p. (in Russian)
10. Zolotareva B.N., Fominykh L.A., Kholodov A.L., Shirshova L.T. Composition of humus in chronosequences of buried soils in the tundra zone, *Eurasian Soil Sci.*, 2009, Vol. 42, No. 5, p. 496–506. doi: [10.1134/S1064229309050044](https://doi.org/10.1134/S1064229309050044)
11. Zolotareva B.N., Demkin V.A. Humus in paleosols of archaeological monuments in the dry steppes of the Volga-Don interfluvium, *Eurasian Soil Sci.*, 2013, Vol. 46, No. 3, p. 262–272. doi: [10.1134/S1064229313030149](https://doi.org/10.1134/S1064229313030149)
12. Ivanov I.V., Khokhlova O.S., Chichagova O.A. Natural radiocarbon and humus of modern and buried chernozems, *Izv. Ross. Akad. Nauk, Ser. Geogr.*, 2009, No. 6, p. 46–58.
13. Kovalevskii D.V. *Investigation of the Structure of Humic Acids by ^1H and ^{13}C NMR methods*. Diss. ... Cand. of Chem. Sci. Moscow, 1998. (in Russian)
14. Kononova M.M. *Soil Organic Matter: Nature, Properties, and Study Methods*. Moscow: Academy of Sciences of the USSR, 1963, 315 p. (in Russian)
15. Makarov M.I., Malysheva T.I., Menyailo O.V. Isotopic composition of nitrogen and transformation of nitrogen compounds in meadow-alpine soils, *Eurasian Soil Sci.*, 2019, Vol. 52, No. 9, p. 1028–1037. doi: [10.1134/S1064229319090059](https://doi.org/10.1134/S1064229319090059)
16. Makarov M.I., Kadulin M.S., Malysheva T.I. Natural abundance of soil microbial biomass in alpine and tundra ecosystems, *Eurasian Soil Sci.*, 2021, Vol. 54, No. 6, p. 907–917. doi: [10.1134/S1064229321060107](https://doi.org/10.1134/S1064229321060107)
17. Orlov D.S. *Humic Acids of Soils and General Theory of Humification*. Moscow: Moscow State Univ. press, 1990, 325 p. (in Russian)
18. Orlov D.S., Grishina L.A. *Practicum on Humus Chemistry*. Moscow: Mosk. Gos. Univ. press, 1981, 272 p. (in Russian)
19. Tatiachenko T.V., Alekseeva T.V. Mineral composition of Late Holocene buried soils as a reflection of climate dynamics on the territory of Russian steppe zone ("Avilov" kurgan group), *Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology*, 2012, 1, p. 38–50. (in Russian)
20. Tatiachenko T.V., Alekseeva T.V., Kalinin P.I. Mineralogical and chemical compositions of the paleosols of different ages buried under kurgans in the Southern Ergeni region and their paleoclimatic interpretation, *Eurasian Soil Sci.*, 2013, Vol. 46, No. 4, p. 341–354. doi: [10.1134/S1064229313040145](https://doi.org/10.1134/S1064229313040145)
21. Chichagova O.A. *Radiocarbon Dating of Soil Humus*. Moscow: Nauka Publ., 1985, 159 p. (in Russian)
22. Chukov S.N. *Structural and Functional Parameters of Soil Organic Matter under Anthropogenic Impact*. St. Petersburg: St. Petersburg State Univ. Publ., 2001. 216 p. (in Russian)
23. Alekseeva T., Alekseev A., Maher B.A., Demkin V. Late Holocene climate reconstructions for the Russian steppe, based on mineralogical and magnetic properties of buried paleosols, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, Vol. 249, p. 103–127.
24. Alekseeva T.V. *Clay minerals and organo-mineral associates*. Encyclopedia of Agrophysics. Jan Glinski, Józef Horabik, Jerzy Lipiec (eds). Springer Verlag, 2011, 900 p.
25. Alekseeva T., Besse P., Binet F., Delort A.-M., Forano C., Josselin N., Sancelme M., Tixier C. Effect of earthworm activity (*Aporrectodea giardi*) on atrazine adsorption and biodegradation, *European Journal of Soil Sci.*, 2006, Vol. 57, p. 295–307.
26. Alekseeva T., Kolyagin Y., Sancelme M., Besse-Hoggan P. Effect of soil properties on pure and formulated mesotrione adsorption onto Vertisol (Limagne plane, Puy-de-Dome, France), *Chemosphere*, 2014, Vol. 111, p. 177–183.
27. Arachchige P.S.P., Hettiarachchi G.M., Rice C.W. et al. Sub-micron level investigation reveals the inaccessibility of stabilized carbon in soil microaggregates, *Nature. Scientific Reports*, 2018, 8:16810. doi: [10.1038/s41598-018-34981-9](https://doi.org/10.1038/s41598-018-34981-9)
28. Aufdenkampe A., Hedges J., Richey J., Krusche A., Llerena C. Sorptive fractionation of dissolved organic nitrogen and amino acids onto fine sediments within the Amazon Basin, *Limn Ocean*, 2001, Vol. 46, p. 1921–1935.
29. Calderoni G., Schnitzer M. Effects of age on the chemical structure of paleosol humic acids and fulvic acids, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, Vol. 48 (10), p. 2045–2051.

30. Chilom G., Rice J.A. *Organo-clay complexes in soils and sediments*. Biophysico-Chemical processes involving natural nonliving organic matter in environmental systems. Eds. N. Senesi, B. Xing, P.M. Huang. John Wiley and Sons, 2009, p. 111–145.
31. Gionis V., Kacandes G.H., Kastritis I.D., Chryssikos G.D. On the structure of palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy, *American Mineralogist*, 2006, Vol. 91, p. 1125–1133.
32. Guggenberger G., Haider K.M. *Effect of mineral colloids on biogeochemical cycling of C, N, P and S in Soil*. Interactions between Soil Particles and Microorganisms. Eds. Huang P.M., Bollag J.-M., Senesi N. John Wiley and Sons, 2002, p. 268–322.
33. Haddix M.L., Gregorich E.G., Helgason B.L., Janzen H., Ellert B. H., Cotrufo M.F. Climate, carbon content, and soil texture control the independent formation and persistence of particulate and mineral-associated organic matter in soil, *Geoderma*, 2020, Vol. 363, p.114–160. doi: [10.1016/j.geoderma.2019.114160](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114160)
34. Hubbard B., Kuang W., Moser A., Facey G.A., Detellier C. Structural study of Maya Blue: textural, thermal and soil-state multinuclear magnetic resonance characterization of the palygorskite-indigo and sepiolite-indigo adducts, *Clays and Clay minerals*, 2003, Vol. 51 (3), p. 318–326.
35. Keeler C., Kelly E.F., Maciel G.E. Chemical-structural information from solid – state ^{13}C -NMR studies of a suite of humic materials from a lower montane forest soil, Colorado, USA, *Geoderma*, 2006, Vol. 130, p. 124–140.
36. Kleber M., Sollins P., Sutton R. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces, *Biogeochemistry*, 2007, 85, p. 9–24.
37. Kleber M., Bourg I.C., Coward E.K. Hancel C.M., Satish C.B. Dynamic interactions at the mineral-organic matter interface, *Nature Reviews. Earth and Environment*, 2021, Vol. 2, p. 402–421. doi: [10.1038/s43017-021-00162-y](https://doi.org/10.1038/s43017-021-00162-y)
38. Kogel-Knabner, I., Guggenberger, G., Kleber, M., Kandeler, E., Kalbitz, K., Scheu, S., Eusterhues, K. Leinweber P. Organo-mineral associations in temperate soils: intergrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 2008, Vol. 171, p. 61–82.
39. Leifeld J., Kogel-Knabner I. Soil organic matter fractions as early indicators for carbon stock changes under different land use? *Geoderma*, 2005, Vol. 124, p. 143–155.
40. Liao J.D., Boutton T.W., Jastrow J.D. Organic matter turnover in soil physical fractions following woody plant invasion of grassland: Evidence from natural ^{13}C and ^{15}N , *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, 38 (11), p. 3197–3210.
41. Mikutta R., Kaiser K., Dörr N., Vollmer A., Chadwick O.A., Chorover J., Kramer M.G., Guggenberger G. Mineralogical impact on organic nitrogen across a long-term soil chronosequence (0.3–4100 kyr), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, Vol., 74 (7), p. 2142–2164.
42. Mikutta R., Turner S., Schippers A., Gentsch N. et al. Microbial and abiotic controls on mineral-associated organic matter in soil profiles along an ecosystem gradient, *Nature. Scientific reports*, 2019, 9, 10294. doi: [10.1038/s41598-019-46501-4](https://doi.org/10.1038/s41598-019-46501-4)
43. Possinger A.R., Zachman M.J., Enders A., Levin B.D.A. et al. Organo-organic and organo-mineral interfaces in soil at the nanometer scale, *Nature Communications*, 2020, 11, 6103. doi: [10.1038/s41467-020-19792-9](https://doi.org/10.1038/s41467-020-19792-9)
44. Quiquampoix H., Burns R.G. Interactions between proteins and soil mineral surfaces: environmental and health consequences, *Elements*, 2007, Vol. 3, p. 401–406.
45. Rice J.A. Humins, *Soil Science*, 2001, No.166 (1), p. 848–856.
46. Rice J.A., MacCarthy P. Statistical evaluation of the chemical composition of humic substances, *Org. Geochem*, 1991, No. 17 (5), p. 635–648.
47. Simpson A.J., Simpson M. J., Kingery W.L., Lefebvre B.A., Moser A., Williams A.J., Kvasha M., Kelleher B.P. The application of ^1H high-resolution magic-angle spinning NMR for the study of clay-organic associations in natural and synthetic complexes, *Langmuir*, 2006, Vol. 22 (10), p. 4498–4503.
48. Wiesmeier M., Urbanski L., Hobbey E., Lang B., von Lützow M., Marin-Spiotta E., van Wesemael B., Rabot E., Ließ M., Garcia-Franco N., Wollschläger U., Vogel H.J., Kögel-Knabner I. Soil organic carbon storage as a key function of soils - A review of drivers and indicators at various scales, *Geoderma*, 2019, Vol. 333, p. 149–162. doi: [10.1016/j.geoderma.2018.07.026](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.07.026)

Received 24 December 2021

Accepted 27 December 2021

Published 30 December 2021

About the author:

Alekseeva Tatiana Viktorovna – Doctor of geology-mineralogical Sciences, Leading researcher, Institute of Physical Chemical and Biological Problems of Soil Science RAS (Pushchino, Russia); E-mail: alekseeva@issp.serpukhov.su

The author read and approved the final manuscript



The article is available under [Creative Commons Attribution 4.0 License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)