

УДК 631.4

## ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ВОДОУСТОЙЧИВЫХ МАКРОАГРЕГАТОВ АГРОЧЕРНОЗЕМОВ РАЗНЫХ ПОЗИЦИЙ НА СКЛОНЕ

© 2024 г. З. С. Артемьева<sup>а, \*</sup>, Ю. Г. Колягин<sup>б</sup>, Е. С. Засухина<sup>с</sup>,  
Е. В. Цомаева<sup>а</sup>, Н. В. Ярославцева<sup>а</sup>, Б. М. Когут<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Почвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжевский пер., 7, стр. 2, Москва, 119017 Россия

<sup>б</sup>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>с</sup>Федеральный исследовательский центр “Информатика и управление” РАН,  
ул. Вавилова, 44, корп. 2, Москва, 119333 Россия

\*e-mail: artemyevazs@mail.ru

Поступила в редакцию 12.12.2023 г.

После доработки 12.02.2024 г.

Принята к публикации 13.02.2024 г.

Методом твердотельной <sup>13</sup>C-ЯМР-спектроскопии изучена химическая структура пулов органического вещества (ОВ) водоустойчивых макроагрегатов размером 2–1 мм, выделенных из воздушно-сухих агрегатов того же размера пахотных горизонтов полнопрофильного, эродированного и намывтого агрочерноземов. Дана оценка изменения их химической структуры в денудационно-аккумулятивном ландшафте. Выявлено, что подавляющая часть водоустойчивых макроагрегатов в эрозионной зоне – новообразованные за счет динамического замещения ОВ *in situ*, что демонстрируют интегральные показатели химической структуры всех пулов ОВ макроагрегатов. Аналитические данные свидетельствуют в пользу преобладающей транспортировки именно новообразованных макроагрегатов. Разрушение макроагрегатов во время транспортной фазы сопровождается высвобождением ранее физически защищенного агрегированного ОВ, которое подвергается частичной минерализации. Причем минерализуется преимущественно наиболее лабильная его часть (гидролизуемая), а его стабильная часть остается мало/неизменной. Минерально-ассоциированное ОВ (ил и остаток) не/мало меняется, сохраняя относительную свежесть, что может быть косвенным признаком транспортировки из эрозионной зоны преимущественно новообразованных макроагрегатов. Большая степень свежести свободного ОВ макроагрегатов в намывтом агрочерноземе – результат преобладания в нем свежих остатков культурной растительности аккумулятивной зоны, в совокупности с перемещенным из зоны эрозии.

**Ключевые слова:** эрозия, водоустойчивые агрегаты, химическая структура органического вещества, СР-МАС <sup>13</sup>C-ЯМР-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0032180X24070055, EDN: XVEPLJ

### ВВЕДЕНИЕ

Агрегирование почв является одним из ключевых факторов, контролирующих устойчивость почвы. Структура почвы защищает органическое вещество (ОВ) и влияет на скорость его оборачиваемости [25]. Положительное влияние агрегирования на стабилизацию углерода в почве отмечается во многих работах [2, 28, 33, 39, 44–47, 52]. Структурные особенности непосредственно влияют на скорость минерализации ОВ, за счет механизмов

его физической стабилизации, обеспечивая пространственную недостижимость микроорганизмам и ферментам.

С точки зрения агрофизики, оптимальная структура почвы должна иметь, в частности, стабильную агрегатную фракцию, устойчивую к различным условиям увлажнения, которая в состоянии обеспечить непрерывность пор в почвенной матрице, что улучшает почвенный воздухо- и влагообмен между корнями и почвенной средой.

По сути, водоустойчивые агрегаты “армируют” почвенную массу.

Устойчивость агрегатов к физическим нагрузкам определяет чувствительность почвы, в том числе к эрозии [36]. Эрозия активно способствует разрушению агрегатов [32]. Более того, разрушение агрегатов считается ключевым этапом эрозии почвы [26, 37, 48] и является важным процессом перемещения С при эрозии [23]. В результате эрозийно-спровоцированного разрушения агрегатов высвобождаются ранее физически защищенные компоненты ОВ низкой плотности (легкие фракции – ЛФ), которые, в дальнейшем, легче деградируют по сравнению с другими компонентами ОВ [43].

Сведения о качестве ОВ, локализованного в водоустойчивых агрегатах, могут быть важны для понимания того, как изменения в агрегатном состоянии почвы под влиянием эрозии способствуют потере или накоплению С почвы. С этой точки зрения наиболее ценную и корректную информацию может предоставить твердотельная  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектроскопия [14]. На данный момент, исследования такого рода в России не проводили.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования послужили типичные черноземы [9] (Haplic Chernozem согласно международной классификации [50]) многофакторного полевого опыта ВНИИ земледелия и защиты почв от эрозии (Курская область, Медвенский район, с. Панино) на водораздельном плато и склоне северной экспозиции крутизной до  $3^\circ$  в слое 0–25 см после уборки урожая сельскохозяйственных культур. Исследованные черноземы среднечерноземные, тяжелосуглинистые: ил 23–25%, пыль (50–1 мкм), 74–75%, песок (50–1000 мкм), 1–2%. Содержание  $\text{C}_{\text{орг}}$  2.1–2.9%,  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  5.8. Агрегатный состав исследованных почв подробно описан ранее [4].

На склоне выделяли следующие зоны: 1) отсутствия эрозии ( $51^\circ 31' 74'' \text{ N}$ ,  $04^\circ 07' 27'' \text{ E}$ ), 2) эрозийную ( $51^\circ 32' 00'' \text{ N}$ ,  $04^\circ 07' 06'' \text{ E}$ ), 3) преобладающей аккумуляции ( $51^\circ 31' 81'' \text{ N}$ ,  $04^\circ 06' 00'' \text{ E}$ ) [8]. Ранее установлено, что различные их сочетания приурочены к определенным формам рельефа, где формируются специфические элементарные почвенные структуры [1, 3–4, 6, 11, 13]. Исследованы пахотные горизонты: полнопрофильного (1), эродированного (слабо-) (2), намывного (3) агрочерноземов. Вариант 1 на водораздельном плато в условиях зернопаропропашного севооборота (чистый пар – озимая пшеница – кукуруза – ячмень), в год отбора образцов участок был под чистым паром. Вариант 2 – на склоне северной экспозиции  $3^\circ$  в условиях зерноотрубного севооборота (озимая пшеница – ячмень + травы – многолетние травы – многолетние травы), в год отбора

образцов участок был под озимой пшеницей. Вариант 3 – внизу склона северной экспозиции в условиях зерноотрубного севооборота (озимая пшеница – ячмень + травы – многолетние травы – многолетние травы), в год отбора образцов участок был под озимой пшеницей.

После сухого просеивания образцов были получены следующие фракции:  $>10$ , 10–7, 7–5, 5–3, 3–2, 2–1, 1–0.5, 0.5–0.25,  $<0.25$  мм. Далее, согласно модификации Хана [12] метода Саввинова, мокрому просеиванию были подвергнуты воздушно-сухие агрегаты размером 2–1 мм. Выбор агрегатов данного размера обусловлен их наибольшим вкладом в  $\text{C}_{\text{общ}}$  почвы [10].

Для выделения разных пулов ОВ применяли модифицированный вариант гранулоденсиметрического фракционирования, полная схема которого представлена ранее [16]. С помощью бромформ-этанольной смеси выделяли свободное ОВ (ЛФ<sub>СВ</sub> – легкие фракции (плотность  $<1.8 \text{ г/см}^3$ )). Далее для разрушения агрегатов использовали ультразвуковой диспергатор зондового типа ЛУЗД-0.5К-02-00000 ПС (Криамид, Россия). Озвучивание (71 Дж/мл) образца почвы (10 г + 50 мл деионизированной воды) осуществляли в течение 1 мин с последующим центрифугированием. Процедуру повторяли 15 раз. После удаления илестых частиц, с помощью бромформ-этанольной смеси выделяли агрегированное ОВ (ЛФ<sub>АГР</sub> – легкие фракции (плотность  $<1.8 \text{ г/см}^3$ )). Повторность трехкратная.

Были выделены следующие пулы ОВ: неагрегированное, свободное (ЛФ<sub>СВ</sub>), агрегированное (ЛФ<sub>АГР</sub>), ОВ илестой фракции (ил) и ОВ фракции остатка.

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

Для получения спектров пулов ОВ все образцы, кроме ЛФ<sub>СВ</sub>, обрабатывали 10%-ной HF для удаления соединений железа, ухудшающих качество спектра, и концентрирования ОВ. Количество обработок: ЛФ<sub>АГР</sub> – 2, Ил – 3, Остаток – 4. Методика подробно описана ранее [6–7].

Твердотельные CP-MAS  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектры образцов регистрировали на спектрометре Bruker Avance-PII 400 WB (США) на частоте 100.4 МГц с использованием 4 мм датчика. Подробное описание режима съемки представлено ранее [6].

Выделяли области, соответствующие следующим химическим типам углерода: алкильный Alk-C (0–47 м.д.), О-алкильный O-Alk-C (47–113 м.д.), ароматический Ar-C (113–160 м.д.), карбоксильный и карбонильный (160–214 м.д.). Рассчитывали следующие показатели ОВ: величину отношения  $\text{Alk}/\Sigma\text{O-Alk}$  – интегральный показатель разложенности/переработки ОВ [19], индекс ароматичности

ОВ (ARI) =  $\Sigma Ar / (\Sigma Alk + O-Alk + \Sigma Ar)$  [31], индекс гидрофобности ОВ (HI) =  $((Alk + Ar) / (O-Me + \Sigma O-Alkyl + Carboxyl + Carbonyl + Phenolic))$  [51].

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

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Компонентный состав водоустойчивых макроагрегатов (2–1 мм), локализованных в воздушно-сухих агрегатах (2–1 мм).** Водоустойчивые макроагрегаты ( $BSCA_{ma}$ ) состоят из свободного ОВ ( $L\Phi_{CB}$ ) + неустойчивых в УЗ-поле микроагрегатов ( $mBSCA_{ma} = L\Phi_{AGR} + ил$ ) + устойчивых в УЗ-поле микроагрегатов (остаток).

Выявлено резкое (в 1.5 раза) снижение количества дискретного ОВ ( $L\Phi_{CB}$ ,  $L\Phi_{AGR}$ ) в эродированном агрочерноземе, спровоцированное как эрозийными процессами, так и распашкой, на фоне включения в состав его пахотного горизонта материала нижележащего слоя. Максимальное уменьшение зафиксировано для органического ядра неустойчивых в УЗ-поле микроагрегатов ( $mBSCA$ ) ( $L\Phi_{AGR}$ ) внутри водоустойчивых макроагрегатов, при этом доля их минеральной составляющей (ил) менялась незначительно.

**Качественный состав ОВ водоустойчивых макроагрегатов (CP-MAS  $^{13}C$ -ЯМР-спектроскопия).** Относительные доли разных типов С в пулах ОВ, полученные интегрированием спектров ЯМР, приведены в табл. 1 и рис. 2.

Свободное ОВ ( $L\Phi_{CB}$ ) ( $L\Phi$  с плотностью  $< 1.8 \text{ г/см}^3$ ). Максимальный вклад в общую интенсивность спек-

тра  $L\Phi_{CB}$  вносят O-Alk фрагменты (33% интенсивности), что указывает на доминирование в данном пуле ОВ полисахаридов. Соизмеримый по значимости с O-Alk фрагментами вклад (почти 33%) вносят ароматические ( $\Sigma Ar$ ) фрагменты, главным образом, лигнинового происхождения. Заметное долевое участие Alk-C (почти 18% интенсивности) в спектре  $L\Phi_{CB}$  указывает на обогащенность поступающего органического материала липидами и воскообразными растительными веществами.

Вклад углерода карбоксильных и карбонильных групп составил 13.7 и 2.7% соответственно.

Спектры  $L\Phi_{CB}$  в водоустойчивых макроагрегатах, локализованных в агрочерноземах разной локализации на склоне, близки. Но имеются и различия. Доля O-Alk фрагментов в эродированном агрочерноземе меняется незначительно, увеличиваясь в ряду: несмытый  $\leq$  смытый  $<$  намытый. Отсутствие изменения/незначительное увеличение количества O-Alk фрагментов в эродированном агрочерноземе относительно такового в полнопрофильном варианте, позволяет предполагать, что эрозионный вынос ОВ достаточно эффективно компенсируется за счет его динамического замещения *in situ* в эрозионной зоне. Увеличение доли O-Alk фрагментов в намытом агрочерноземе свидетельствует в пользу обновления данного пула ОВ за счет выноса части наиболее свежего материала растительного происхождения из эрозионной зоны и его смешивания со свежим ОВ (остатки культурной растительности) аккумулятивной зоны.

Доля общего ароматического С ( $\Sigma Ar$ ) в эродированном агрочерноземе увеличивается, преимущественно, за счет фенольного С (Ar-O/N), что также

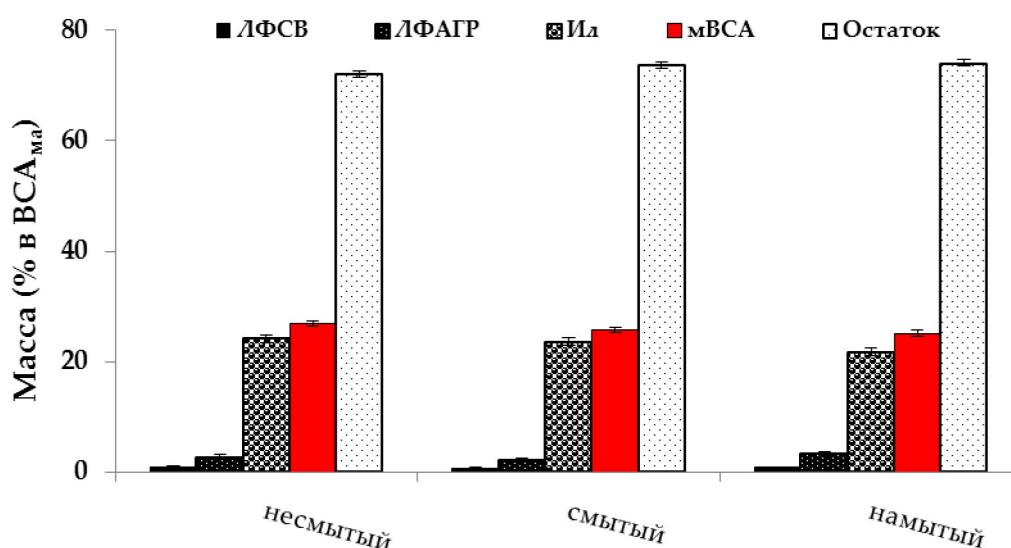


Рис. 1. Компонентный состав водоустойчивых макроагрегатов ( $BSCA_{ma}$ ) (2–1 мм), выделенных из воздушно-сухих агрегатов (2–1 мм).

**Таблица 1.** Относительная интенсивность сигналов в  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектрах,  $\text{C/N}$ ,  $\text{DI} (\text{Alk}/\Sigma\text{O-Alk})$  – степень разложенности  $\text{OB}$ ,  $\text{ARI} (\Sigma\text{Ar}/\Sigma\text{Alk}+\text{O-Alk}+\Sigma\text{Ar})$  – степень ароматичности  $\text{OB}$ ,  $\text{HI} ((\text{ALK} + \text{AR})/(\text{O-Me} + \Sigma\text{O-Alk} + \text{Carboxyl} + \text{Carbonyl} + \text{O-Ar}))$  – индекс гидрофобности  $\text{OB}$  разных фракций в составе водоустойчивых макроагрегатов ( $\text{BCA}_{\text{ма}}$ ) (1–2 мм), а также количество липидов и пептидов, % общей интенсивности

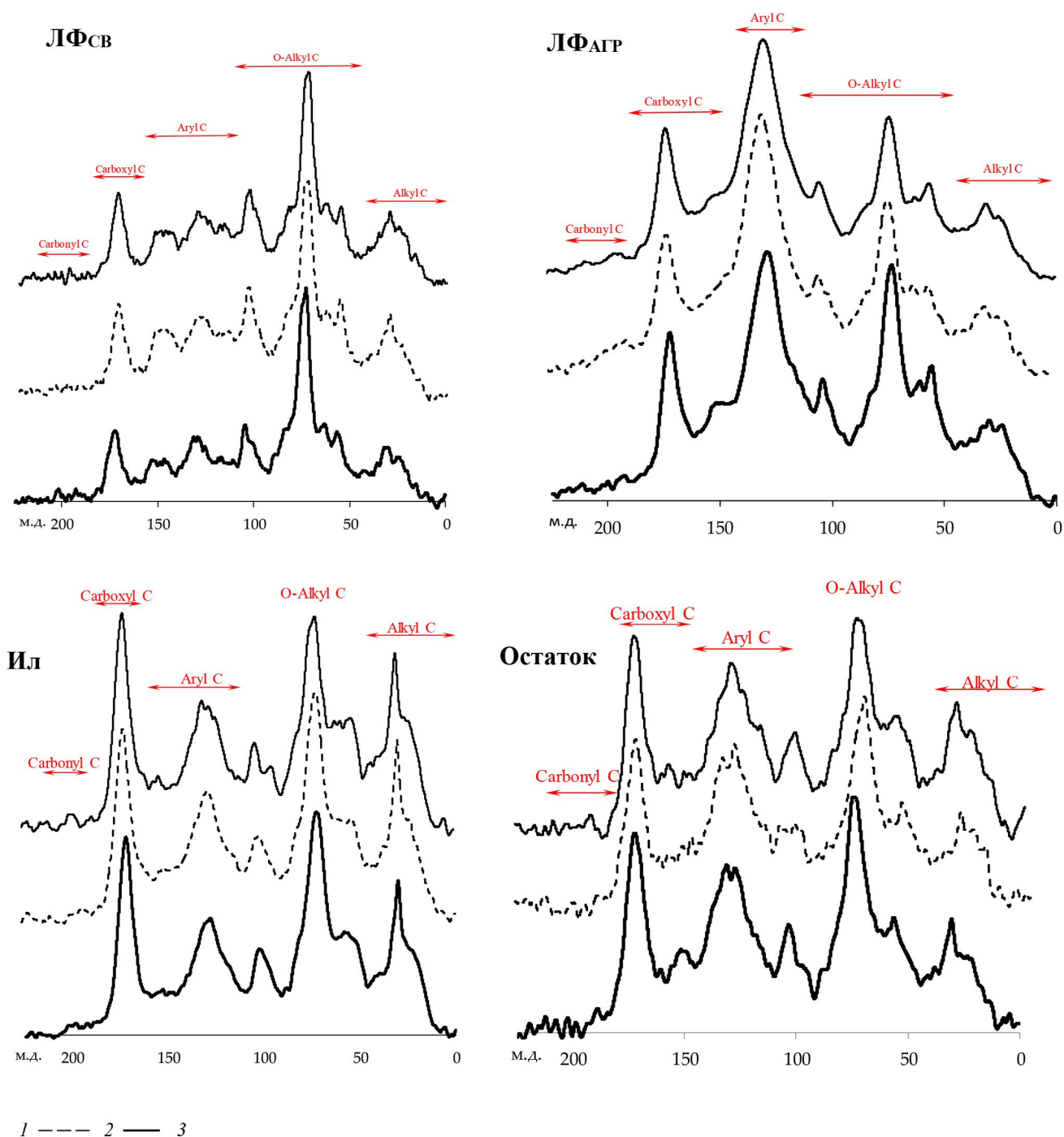
Фракция	Alk	$\Sigma\text{O-Alk}$	Ar	O-Ar	$\Sigma\text{Ar}$	COOH	CHO	DI	ARI	HI	C/N	Липиды	Пептиды
	0–47	47–113	113–141	141–160		160–188	188–214						
Несмытый													
ЛФ <sub>СВ</sub>	17.7	33.0	22.0	10.9	32.9	13.7	2.7	0.54	0.26	0.66	19.0	12.0	14.4
ЛФ <sub>АГР</sub>	11.5	20.2	37.3	11.6	48.9	15.9	3.5	0.57	0.46	0.95	19.0	5.3	20.2
Ил	22.6	26.0	22.3	7.2	29.5	20.7	1.2	0.87	0.29	0.82	9.9	11.8	27.3
Остаток	19.6	25.4	27.4	8.6	36.0	17.4	1.5	0.77	0.34	0.89	15.0	11.4	20.8
Смытый													
ЛФ <sub>СВ</sub>	16.0	33.1	22.6	12.2	34.8	13.2	2.8	0.48	0.27	0.63	23.2	11.3	11.8
ЛФ <sub>АГР</sub>	10.8	20.5	37.6	11.7	49.3	15.3	4.2	0.53	0.47	0.94	23.2	5.3	20.5
Ил	22.2	26.9	22.8	8.0	30.8	19.4	0.6	0.82	0.29	0.82	11.2	12.6	24.2
Остаток	16.9	26.0	28.9	9.7	38.5	17.5	1.1	0.65	0.35	0.84	14.1	9.6	18.2
Намытый													
ЛФ <sub>СВ</sub>	16.3	37.3	21.6	10.2	31.7	12.9	1.8	0.44	0.25	0.61	24.9	11.9	11.0
ЛФ <sub>АГР</sub>	11.9	24.4	34.5	11.5	46.0	14.9	2.8	0.49	0.42	0.86	24.9	5.7	15.7
Ил	20.7	28.2	21.9	7.4	29.3	20.4	1.3	0.73	0.28	0.74	11.8	10.6	25.6
Остаток	16.4	25.4	27.4	10.0	37.4	19.3	1.5	0.65	0.35	0.78	9.9	9.3	17.9

Примечание. Здесь и далее:  $\text{BCA}_{\text{ма}}$  – водоустойчивые макроагрегаты (2–1 мм).

демонстрирует обогащенность эродированного агрочернозема слабаразложенным  $\text{OB}$  по сравнению с таковым полнопрофильного. При этом незначительное увеличение вклада незамещенного ароматического углерода ( $\text{Ar}$ ) в эродированном агрочерноземе относительно полнопрофильного варианта (в 1.1 раза), скорее всего, обусловлено разложением более “старого” ЛФ<sub>СВ</sub>, ранее защищенного в макроагрегатах нижележащего слоя почвы до его выхода на поверхность. В аккумулятивной зоне доля ароматических фрагментов снижается относительно таковой эродированного агрочернозема (31.7 против 34.8% соответственно), что, по-видимому, является следствием выноса наименее разложенного  $\text{OB}$  из эрозионной зоны и его смешивания с  $\text{OB}$  аккумулятивной зоны.

В эродированном агрочерноземе наблюдается незначительное снижение вклада  $\text{Alk}$  фрагментов по сравнению с таковым в полнопрофильном варианте: 16 против 17.7% соответственно. Это хорошо согласуется с уменьшением доли липидов (в 1.1 раза) в ЛФ<sub>СВ</sub> и сопровождается снижением доли пептидов (в 1.2 раза). В свою очередь, уменьшение количества липидов хорошо согласуется с уменьшением степени гидрофобности ЛФ<sub>СВ</sub>

эродированного агрочернозема по сравнению с таковым полнопрофильного варианта (в 1.1 раза). Следовательно, вероятность включения ЛФ<sub>СВ</sub> данного качества в состав неустойчивых в УЗ-поле микроагрегатов ( $\text{mBCA}$ ) (с перспективой преобразования его в ЛФ<sub>АГР</sub>) в эродированном агрочерноземе выше по сравнению с таковой полнопрофильного. В аккумулятивной зоне доля  $\text{Alk}$  фрагментов незначительно повышается относительно таковой эродированного агрочернозема (16.3 против 16% соответственно), что согласуется с увеличением доли липидов (в 1.1 раза). Тем не менее, степень гидрофобности ЛФ<sub>СВ</sub> намытого агрочернозема остается чуть ниже таковой эродированного (0.61 против 0.63 соответственно). Видимо, это обусловлено разным качественным составом  $\text{Alk-C}$ : если в спектре ЛФ<sub>СВ</sub> намытого агрочернозема, помимо хорошо выраженного пика с максимумом около 30 м.д., явно присутствует пик с максимумом около 20 м.д., то в эродированном агрочерноземе интенсивность сигнала при 30 м.д. очень высока, а около 20 м.д. пик практически отсутствует. Это может говорить о большей доле длинноцепочечных компонентов восков (наиболее гидрофобная часть  $\text{OB}$ ) в эродированном агрочерноземе по сравнению с таковой в намытом варианте.



**Рис. 2.** Спектры разных пулов ОВ (ЛФ<sub>СВ</sub>, ЛФ<sub>АГР</sub>, ил, остаток) водоустойчивых макроагрегатов агрочерноземов разной локализации на склоне, полученные методом твердофазной <sup>13</sup>С-ЯМР-спектроскопии: 1 – полнопрофильный, 2 – смытый, 3 – намытый.

Вклад карбоксильных групп в эродированном агрочерноземе незначительно снижается относительно такого в полнопрофильном варианте (13.2 против 13.7% соответственно), что также свидетельствует в пользу менее разложенного ОВ в эродированном агрочерноземе по сравнению с

таким в полнопрофильном. В аккумулятивной зоне доля карбоксильных групп продолжает снижаться, что может быть следствием выноса наименее окисленного ОВ из эрозионной зоны и его последующим смешиванием с ОВ аккумулятивной зоны.

Степени разложенности (DI) и гидрофобности (HI) ЛФ<sub>СВ</sub> в эродированном агрочерноземе ниже таковых полнопрофильного варианта (0.48 против 0.54 и 0.63 против 0.66 соответственно) на фоне очень близкой степени ароматичности ОВ (ARI) (0.27 против 0.26 соответственно). Однако величина отношения С/Н ЛФ<sub>СВ</sub> в эродированном агрочерноземе более чем в 1.2 раза выше по сравнению с таковой полнопрофильного (23.2 против 19.0 соответственно), что показывает наличие большей доли слабаразложенного ОВ в эродированном агрочерноземе. Соответственно, можно говорить об эффективном динамическом замещении ОВ в эродированном агрочерноземе, которое компенсирует потерю его качества в результате эрозионного выноса. Таким образом, в формирующихся в эрозионной зоне водоустойчивых макроагрегатах инкапсулировано, преимущественно, вновь поступившее свежее ОВ (остатки культурной растительности).

В намытом агрочерноземе наблюдается снижение величин интегральных показателей химической структуры ОВ (DI, ARI, HI) относительно таковых эродированного агрочернозема, что дает основание предполагать транспортировку и отложение мало/неизмененного ЛФ<sub>СВ</sub> из эрозионной зоны в аккумулятивную, его перемешивание со свежими остатками культурной растительности аккумулятивной зоны.

Агрегированное ОВ почвы (ЛФ<sub>АГР</sub>) (ЛФ с плотностью <1.8 г/см<sup>3</sup>). Анализ легкогидролизуемой части ЛФ<sub>АГР</sub> водоустойчивых макроагрегатов явно демонстрирует ее активное обновление на эрозионном участке склона относительно приводораздельного участка. Пониженные величины выхода массы, С и N после обработки 10%-ной HF в

эродированном агрочерноземе относительно полнопрофильного варианта свидетельствуют об обогащенности ЛФ<sub>АГР</sub> легкогидролизуемыми компонентами ОВ, что, по-видимому, обусловлено эффективным динамическим замещением ОВ *in situ* на эрозионном участке склона (табл. 2).

Тем не менее, пониженная величина отношения С/Н гидролизуемой части ЛФ<sub>АГР</sub> в водоустойчивых макроагрегатах эродированного агрочернозема по сравнению с таковой полнопрофильного варианта (35.2 против 39.5 соответственно) предполагает присутствие в составе новообразующихся в эрозионной зоне макроагрегатах “старого” ЛФ<sub>АГР</sub> из обнажившегося (в результате эрозионных событий) ранее нижележащего слоя почвы.

Уменьшение величины отношения С/Н гидролизуемой части ЛФ<sub>АГР</sub> в намытом агрочерноземе относительно эродированного варианта (29.2 против 35.2 соответственно) указывает на частичную минерализацию наиболее лабильных компонентов ЛФ<sub>АГР</sub> в процессе его транспортировки из эрозионной зоны в аккумулятивную.

<sup>13</sup>C-ЯМР-спектр ЛФ<sub>АГР</sub> водоустойчивых макроагрегатов кардинально отличается от такового ЛФ<sub>СВ</sub>, прежде всего резким увеличением (в 1.5 раза) вклада ароматических фрагментов (ΣAr), главным образом, лигнинового происхождения, которые становятся доминирующими – их вклад общий спектр достигает почти половины (49% общей интенсивности). Это увеличение обусловлено, главным образом, незамещенным ароматическим углеродом (Ar), доля которого в ЛФ<sub>АГР</sub> увеличивается в 1.7 раза по сравнению с таковой в ЛФ<sub>СВ</sub>, что свидетельствует о более глубокой степени микробной переработки органического материала ЛФ<sub>АГР</sub>.

**Таблица 2.** Выход по массе, С и N после обработки 10% HF в водоустойчивых макроагрегатах

Образец	Вариант	Выход по			С/Н		
		массе	С	N	до HF-обработки	после HF-обработки	гидролизуемое ОВ
ЛФ <sub>АГР</sub>	Несмытый	57	79	90	19.6	17.4	39.5
	Смытый	57	75	84	22.1	19.7	35.2
	Намытый	55	71	81	19.7	17.4	29.2
Ил	Несмытый	13	41	40	9.9	10.2	9.8
	Смытый	13	41	40	11.2	11.5	11.0
	Намытый	17	50	55	11.8	10.9	12.8
Остаток	Несмытый	13	68	79	15.0	13.1	12.0
	Смытый	10	84	80	14.1	14.9	11.2
	Намытый	16	88	80	9.9	10.9	5.8

Данный процесс сопровождается уменьшением вклада O-Alk фрагментов до ~20% (в 1.6 раза). В “углеводной” области спектра, аналогично  $ЛФ_{СВ}$ , наиболее выражен пик около 74 м.д., что указывает на преобладание в данном диапазоне спектра  $ЛФ_{АГР}$ , аналогично  $ЛФ_{СВ}$ , полисахаридов. Столь заметное уменьшение вклада O-Alk фрагментов в  $ЛФ_{АГР}$  относительно  $ЛФ_{СВ}$  обусловлено, главным образом, спиртовыми группами (60–94 м.д.): в 1.9 раза.

В  $ЛФ_{АГР}$  снижается вклад и Alk-фрагментов (в 1.5 раза), что хорошо согласуется с резким уменьшением количества липидов (в 2.3 раза). Однако  $ЛФ_{АГР}$  характеризуется значительно большей степенью гидрофобности (в 1.4 раза) по сравнению с  $ЛФ_{СВ}$ . Это обусловлено более резким увеличением количества ароматических фрагментов на фоне менее резкого снижения вклада O-Alk и Alk фрагментов.

Вклады углерода карбоксильных и карбонильных групп в  $ЛФ_{АГР}$  увеличиваются (в 1.2 и 1.3 раза соответственно), что также указывает на более глубокую степень микробной переработки  $ЛФ_{АГР}$  по сравнению с таковой  $ЛФ_{СВ}$ .

Степень разложенности  $ЛФ_{АГР}$  чуть выше таковой  $ЛФ_{СВ}$  (0.57 против 0.54 соответственно) и сопровождается резким повышением степени ароматичности ОВ (в 1.8 раза).

Таким образом, в  $ЛФ_{АГР}$  фиксируются изменения химической структуры, характерные для начальных стадий разложения ОВ. Это находит отражение в увеличении содержания ароматических фрагментов и степени ароматичности ОВ и объясняется селективной микробной минерализацией и ассимиляцией O-Alk фрагментов [20].

Спектры  $ЛФ_{АГР}$  в водоустойчивых макроагрегатах агрочерноземов разной локализации на склоне близки. Отсутствие значимых различий в спектрах  $ЛФ_{АГР}$  макроагрегатов эрозионной зоны относительно приводораздельного участка, наряду с незначительным увеличением доли спиртовых групп и фенольных фрагментов в эродированном агрочерноземе позволяет предполагать, что эрозионный вынос эффективно компенсируется за счет динамического замещения ОВ *in situ* в эрозионной зоне. Доля O-Alk фрагментов увеличивается в ряду: несмытый < смытый < намытый. Увеличение доли O-Alk фрагментов в намытом варианте происходит, в основном, за счет спиртовых (в 1.04 раза) и метоксильной (в 1.3 раза) групп. Это предполагает присутствие менее разложенного  $ЛФ_{АГР}$  в намытом агрочерноземе относительно эродированного варианта и может быть следствием перемешивания  $ЛФ_{АГР}$ , вынесенного с верхних позиций склона с динамически замещенным ОВ *in situ* в аккумулятивной зоне.

Доля Alk фрагментов в исследованных агрочерноземах, аналогично O-Alk фрагментам меняется незначительно: в эродированном варианте она снижается относительно полнопрофильного (в 1.1 раза) и увеличивается на такую же величину в намытом варианте.

Ароматические фрагменты ОВ ( $\Sigma Ar$ ) вносят максимальный вклад в спектр (46–49% общей интенсивности). При этом их наибольшее количество наблюдается в эродированном агрочерноземе. Видимо, это является следствием выхода на поверхность более глубоких слоев почвы и активизации разложения “старого”  $ЛФ_{АГР}$ , ранее защищенного в макроагрегатах нижележащего слоя почвы до его выхода на поверхность. Однако интенсивность этих процессов ниже по сравнению с интенсивностью динамического замещения ОВ на эродированной позиции склона, на что указывает схожесть химической структуры  $ЛФ_{АГР}$  в эродированном и полнопрофильном агрочерноземах.

Доля карбоксильных групп (COOH) уменьшается в ряду: несмытый > смытый > намытый, что указывает на меньшую степень окисленности  $ЛФ_{АГР}$  в эродированном агрочерноземе по сравнению с таковым полнопрофильного, и может быть следствием эффективного динамического замещения ОВ на эродированном участке склона, а максимальная доля карбоксильных групп в намытом – перемешиванием  $ЛФ_{АГР}$ , вынесенного с верхних позиций склона с динамически замещенным ОВ *in situ* (слаборазложенным ОВ) в аккумулятивной зоне.

Таким образом, химическая структура  $ЛФ_{АГР}$  макроагрегатов агрочерноземов, приуроченных к разным позициям на склоне, свидетельствует об активно протекающих в эрозионной зоне процессах динамического замещения ОВ *in situ*, сопровождающихся процессами разложения “старого”  $ЛФ_{АГР}$ , ранее защищенного в макроагрегатах нижележащего слоя почвы до его выхода на поверхность. Интенсивности указанных процессов, видимо, близки, но интегральные показатели химической структуры  $ЛФ_{АГР}$  эродированного агрочернозема говорят о большей интенсивности процессов динамического замещения ОВ по сравнению с процессами разложения: степень разложенности  $ЛФ_{АГР}$  (DI: 0.53 против 0.57 соответственно) и гидрофобности ОВ (HI: 0.94 против 0.95 соответственно) меньше по сравнению с таковыми в полнопрофильном варианте на фоне очень близкой степени ароматичности ОВ (ARI: 0.47 против 0.46 соответственно). Это согласуется с повышенной величиной отношения C/N стабильной части  $ЛФ_{АГР}$  эродированного агрочернозема относительно таковой в полнопрофильном варианте: 19.7 против 17.4 соответственно. Все это доказывает факт преобладания в эрозионной зоне новообразованных водоустойчивых макроагрегатов.

Интегральные показатели химической структуры ЛФ<sub>АГР</sub> намытого агрочернозема, аналогично таковым ЛФ<sub>СВ</sub>, свидетельствуют в пользу меньшей разложенности ЛФ<sub>АГР</sub> по сравнению с эродированным вариантом: меньшие индексы разложенности, гидрофобности и ароматичности (DI: 0.49 против 0.53, ARI: 0.42 против 0.47 и HI: 0.86 против 0.94 соответственно). Однако это не согласуется с пониженной величиной отношения C/N стабильной части ЛФ<sub>АГР</sub> (17.4 против 19.7 соответственно), что может быть следствием относительно большего количества продуктов микробного происхождения в намытом агрочерноземе по сравнению с эродированным вариантом, что подтверждается большими вкладами пептидов (15.7 против 13.9 соответственно) и липидов (5.7 против 5.3 соответственно). Все это, в совокупности с потерей наиболее лабильных компонентов в процессе транспортировки ЛФ<sub>АГР</sub> из эрозионной зоны в аккумулятивную, демонстрирует перенос преимущественно новообразованных макроагрегатов.

*ОВ илстых фракций почвы (ил).* Анализ легкогидролизуемой части ОВ илстой фракции устойчивых макроагрегатов, аналогично ЛФ<sub>АГР</sub>, указывает на его активного обновления на эрозионном участке склона относительно приводораздельного участка. Пониженные величины выходы массы, С и N после обработки 10%-ной HF в эродированном агрочерноземе относительно полнопрофильного варианта показывают обогащенность ОВ илстой фракции легкогидролизуемыми компонентами. Это, по-видимому, обусловлено эффективным динамическим замещением ОВ *in situ* на эрозионном участке склона. Это хорошо согласуется с чуть повышенной величиной отношения C/N гидролизуемой части ОВ илстой фракции в макроагрегатах эродированного агрочернозема по сравнению с таковой полнопрофильного варианта (11.0 против 8.9 соответственно), и указывает на преобладание в эрозионной зоне новообразованных макроагрегатов.

Аналитические данные показывают, что ОВ илстой фракции макроагрегатов, в отличие от ЛФ<sub>АГР</sub>, в значительно меньшей степени подвержено трансформации в ходе транспортной фазы, что, по-видимому, обусловлено более прочной связью ОВ с минеральной матрицей. В пользу этого указывает чуть большая величина отношения C/N его гидролизуемой части в намытом агрочерноземе по сравнению с таковой эродированного варианта (12.8 против 11.0 соответственно).

<sup>13</sup>C-ЯМР-спектр ОВ илстой фракции в макроагрегатах полнопрофильного агрочернозема отличается от такового ЛФ<sub>АГР</sub>, прежде всего, увеличением долевого участия Alk-C и O-Alk-C (в 2 раза и 1.3 раза соответственно). Это сопровождается резким снижением (в 1.7 раза) доли ароматических фрагментов, чей суммарный вклад в общую

интенсивность спектра илстой фракции становится соизмеримым с таковым O-Alk фрагментов (29.5% интенсивности).

Отмеченное увеличение количества O-Alk-C в илстой фракции по сравнению с ЛФ<sub>АГР</sub>, обусловлено в основном приростом спиртовых (в 1.4 раза) и метоксильной (в 1.5 раза) групп, т.е. за счет наиболее легкоокисляемых фрагментов, что указывает на привнесение слабо разложенного углеводного материала, вероятно, микробного происхождения.

Резкое уменьшение содержания Ag-C и увеличение содержания O-Alk-C при переходе от ЛФ<sub>АГР</sub> к ОВ илстой фракции указывают на то, что ароматические структуры в итоге разлагаются микроорганизмами и происходит превращение фрагментов O-Alk-C растительного происхождения в микробно переработанный O-Alk-C [29]. Органические материалы, связанные с глиной, считаются потенциально лабильными в силу значительного количества углеводов в этой фракции [15, 17–18, 29, 34, 40–41, 49]. При этом их преимущественно микробное происхождение в илстой фракции лишь увеличивает их привлекательность для микробного сообщества.

Резкое увеличение содержания в илстой фракции по сравнению с ЛФ<sub>АГР</sub> доли Alk-C (в 2 раза), а также расчетной доли пептидов и липидов (в 1.7 и 2.2 раза соответственно), может быть обусловлено присутствием продуктов жизнедеятельности и распада новосинтезированной микробной биомассы с высоким содержанием Alk фрагментов [19, 28, 35]. Соотношение интенсивностей сигналов при 30 и ~20 м.д. демонстрирует, что в Alk фрагментах ОВ илстой фракции преобладают длинноцепочечные структуры. Некоторые авторы объясняют обогащение илстой фракции длинноцепочечными алкильными структурами сильным взаимодействием между устойчивыми формами ОВ и минералами почвы [24]. Другие авторы предполагают, что само увеличение ассоциации с минералами [30] и одновременная деградация ОВ растительного и микробного происхождения являются результатом селективного расщепления короткоцепочечных алифатических соединений и преимущественного сохранения устойчивых длинноцепочечных биополимеров [38]. Кроме того, ранее с помощью электронной микроскопии показано, что обломки клеток (клеточные стенки и слизь) часто бывают непосредственно связаны с минеральными частицами [22, 27].

Степень разложенности ОВ илстой фракции по сравнению с таковой ЛФ<sub>АГР</sub> увеличивается в 1.5 раза (0.87 против 0.57 соответственно), что свидетельствует о том, что разложение ОВ в почвах следует континууму от свежих и частично разложенных органических материалов в ЛФ<sub>СВ</sub> и ЛФ<sub>АГР</sub> до значительно/полностью переработанных — в илстой



фракции. Степень ароматичности (ARI) ила по сравнению с  $ЛФ_{АГР}$  снижается почти в 1.6 раза (0.29 против 0.46 соответственно) на фоне незначительного уменьшения степени гидрофобности (HI) (0.82 против 0.95 соответственно).

Можно утверждать, что ОВ илистой фракции имеет выраженную алифатическую природу с существенным вкладом длинноцепочечных соединений. По сравнению с  $ЛФ_{АГР}$ , оно более алифатично и менее ароматично и характеризуется более высокой степенью разложения. Это подтверждается резким увеличением доли Alk на фоне снижения доли фенольных и ароматических структур. Доля продуктов микробного происхождения в составе ОВ илистой фракции намного выше таковой  $ЛФ_{АГР}$ , что подтверждается резким увеличением доли полипептидов и липидов.

Спектры илистой фракции водоустойчивых макроагрегатов агрочерноземах, приуроченных к разным позициям на склоне, очень близки. В качестве различий можно отметить следующее.

В зависимости от локализации на склоне вклад О-Alk фрагментов в ОВ илистой фракции агрочернозема незначительно увеличивается в ряду: несмытый  $\leq$  смытый < намытый. Аналогично  $ЛФ_{АГР}$ , прирост О-Alk фрагментов в илистой фракции эродированного агрочернозема обусловлен, в основном, спиртовыми группами, т.е. за счет наиболее легкоокисляемых фрагментов, что предполагает его обновление в эрозионной зоне. Увеличение доли О-Alk фрагментов в намытом варианте происходит в основном за счет спиртовых и групп, что предполагает присутствие более свежего ОВ в намытом агрочерноземе относительно эродированного варианта и может быть следствием, как и в случае  $ЛФ_{АГР}$ , перемешивания ОВ ила, вынесенного с верхних позиций склона с динамически замещенным ОВ *in situ* в аккумулятивной зоне.

Доля Alk фрагментов в ОВ илистой фракции в эродированном агрочерноземе практически не меняется по сравнению с таковой полнопрофильного, и увеличивается (в 1.1 раза) – в намытом варианте.

Вклад ароматических фрагментов ОВ ( $\Sigma Ar$ ), аналогично  $ЛФ_{АГР}$  максимален в эродированном агрочерноземе, и минимален – в намытом варианте. Увеличение ароматических фрагментов в эродированном агрочерноземе может быть следствием выхода на поверхность более глубоких слоев почвы в результате эрозионных процессов и активизации разложения “старого” ОВ, ранее защищенного в макроагрегатах нижележащего слоя почвы до его выхода на поверхность. Однако интенсивность этих процессов, по-видимому, меньше по сравнению с динамическим замещением ОВ на эродирующей позиции склона, о чем свидетельствует схожесть химической структуры ОВ илистой фракции в эродированном и полнопрофильном агрочерноземах.

Минимальные наблюдаемые доли карбоксильных и карбонильных групп в эродированном варианте указывают на наименьшую степень окисленности ОВ в эродированном агрочерноземе, что также говорит об эффективности динамического замещения ОВ *in situ* в эрозионной зоне.

Таким образом, химическая структура ОВ илистой фракции макроагрегатов агрочернозема, приуроченных к разным позициям на склоне, аналогично  $ЛФ_{АГР}$  является признаком активно протекающих процессов динамического замещения ОВ на фоне поступления свежего ОВ (культурная растительность), сопровождающихся разложением “старого” ОВ илистой фракции, ранее защищенного в макроагрегатах нижележащего слоя почвы до его выхода на поверхность. Тем не менее, интегральные показатели химической структуры стабильной части ОВ илистой фракции эродированного агрочернозема относительно полнопрофильного варианта указывают на большую интенсивность процессов динамического замещения ОВ по сравнению с его разложением: степень разложенности (DI: 0.82 против 0.87 соответственно) на фоне одинаковых индексов ароматичности (ARI: 0.29) и гидрофобности ОВ (HI: 0.82). Это согласуется с повышенной величиной отношения C/N стабильной части ОВ илистой фракции эродированного агрочернозема относительно таковой полнопрофильного варианта: 11.5 против 10.2.

Все это доказывает факт преобладания в эрозионной зоне новообразованных макроагрегатов.

Интегральные показатели химической структуры ОВ илистой фракции намытого агрочернозема, аналогично таковым  $ЛФ_{АГР}$ , свидетельствуют в пользу его меньшей разложенности по сравнению с эродированным вариантом: меньшие индексы разложенности, гидрофобности и ароматичности (DI: 0.73 против 0.82, ARI: 0.28 против 0.29 и HI: 0.74 против 0.82 соответственно), что является признаком переноса преимущественно новообразованных макроагрегатов.

*ОВ фракции остатка.* Анализ легкогидролизуемой части ОВ фракции остатка водоустойчивых макроагрегатов, в отличие от  $ЛФ_{АГР}$  и ОВ илистой фракции, на первый взгляд, не позволяет однозначно говорить о его обновлении на эрозионном участке склона относительно приводораздельного участка. В частности, величина выхода С после обработки 10% HF оказалась выше, а величины отношения C/N до обработки 10% HF и гидролизуемой части ОВ фракции остатка – ниже относительно таковых полнопрофильного варианта. Скорее всего, это является следствием включения в состав вновь образующихся в эрозионной зоне макроагрегатов фрагментов разрушенных “старых” макроагрегатов слоя почвы, обнажившегося в результате эрозионных процессов.

Повышенные величины выхода массы и С после обработки 10% HF во фракции остаток макроагрегатов намытого агрочернозема относительно эродированного варианта, наряду с пониженными величинами отношения С/N до обработки 10% HF и гидролизуемой части ОВ аналогичной фракции (11.6 против 19.5 соответственно), явно демонстрируют частичную минерализацию его наиболее лабильных компонентов в процессе транспортировки из эрозионной зоны в аккумулятивную.

В  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектре ОВ фракции остаток, по сравнению с таковым илистой фракции, наблюдается снижение вкладов всех основных органических фрагментов, исключая ароматические (увеличиваются в 1.2 раза): Alk (в 1.2 раза), О-Alk (25.4 против 26.0% соответственно), карбоксильных групп (в 1.2 раза). Это указывает на меньшую интенсивность процессов разложения в данной фракции в условиях снижения микробиологической активности по сравнению с илистой, что подтверждается уменьшением доли ОВ микробного происхождения: вклад полипептидов снижается более чем в 1.3 раза (20.8 против 27.3 соответственно). Это согласуется с уменьшением степени разложенности (DI) ОВ фракции остаток по сравнению с таковой илистой фракции: 0.77 против 0.87 соответственно.

Следует отметить, что, несмотря на уменьшение количества Alk-С во фракции остаток по сравнению с таковым в илистой фракции (19.6 против 22.6% соответственно), величина индекса гидрофобности ОВ фракции остаток выше таковой илистой фракции (0.89 против 0.82 соответственно), что отражает качественные различия Alk-С в рассматриваемых фракциях. Если в спектре илистой фракции абсолютно преобладают длинноцепочечные соединения, то в спектре фракции остаток их вклад значительно меньше (интенсивности сигнала при 30 и 20 м.д. сопоставимы).

Таким образом, приведенные характеристики химической структуры свидетельствуют о меньшей степени микробной переработки органического материала во фракции остаток по сравнению с таковой илистой, что подтверждается и меньшей величиной степени разложенности (DI: 0.77 против 0.87 соответственно). Это согласуется с большей величиной отношения С/N стабильной части ОВ фракции остаток по сравнению с таковой илистой фракции (13.1 против 10.2 соответственно). При этом степень ароматичности (ARI) и гидрофобности (HI) ОВ фракции остаток незначительно увеличиваются: 0.34 против 0.29 и 0.89 против 0.82 соответственно.

Спектры фракции остаток в макроагрегатах агрочерноземов, приуроченных к разным позициям на склоне очень близки. В качестве различий можно отметить следующее. В зависимости

от локализации на склоне вклад О-Alk фрагментов ОВ фракции остаток незначительно увеличивается в ряду: несмытый  $\leq$  намытый  $<$  смытый. Аналогично ОВ илистой фракции прирост О-Alk фрагментов в эродированном агрочерноземе обусловлен, в основном, спиртовыми группами, что предполагает обновление фракции остаток за счет разрушения, преимущественно, новообразованных неустойчивых в УЗ-поле микроагрегатов ( $\text{mVCA}_{\text{ма}}$ ), учитывая, что во фракции остаток локализованы “корки” разрушенных  $\text{mVCA}_{\text{ма}}$  [5, 45]. Увеличение доли О-Alk фрагментов в намытом варианте также происходит, в основном, за счет спиртовых и групп, что предполагает присутствие менее разложенного ОВ в намытом агрочерноземе относительно эродированного варианта.

Доля Alk фрагментов в ОВ фракции остаток снижается в ряду: несмытый  $>$  смытый  $>$  намытый. Это хорошо согласуется с распределением липидов и полипептидов в агрочерноземах разной локализации на склоне. Уменьшение доли Alk фрагментов отражается в величине индекса гидрофобности (HI), который следует той же тенденции: максимальный – в полнопрофильном агрочерноземе, минимальный – в намытом варианте. Это согласуется с распределением вкладов липидов и отражает долю ОВ микробного происхождения в ОВ фракции остаток в макроагрегатах агрочерноземов, приуроченных к разным позициям на склоне.

Вклад ароматических фрагментов ОВ ( $\Sigma\text{Ar}$ ), аналогично ОВ илистой фракции максимален в эродированном агрочерноземе, и минимален – в полнопрофильном варианте. Увеличение вклада ароматических фрагментов может быть следствием разрушения “старых”  $\text{mVCA}_{\text{ма}}$ , которые были ранее защищены в  $\text{VCA}_{\text{ма}}$  нижележащего слоя почвы до его выхода на поверхность. Интенсивность разрушения  $\text{mVCA}_{\text{ма}}$ , локализованных в новообразованных макроагрегатах, видимо, чуть больше по сравнению с таковой “старых”, что демонстрирует схожесть химической структуры ОВ фракции остаток в эродированном и полнопрофильном агрочерноземах. Это указывает на высокую эффективность динамического замещения ОВ в эрозионной зоне.

Доля карбоксильных групп практически не меняется в эродированном агрочерноземе относительно таковой полнопрофильного варианта, а карбонильных – снижается почти в 1.4 раза, отражая меньшую степень окисленности и меньшее присутствие продуктов окислительной деполимеризации лигнина, что может быть следствием присутствия большего количества фракции плотностью 1.8–2.0 г/см<sup>3</sup>. В намытом агрочерноземе отмечено увеличение доли карбоксильных и карбонильных групп, что может быть следствием поступления более “старого” окисленного ОВ в аккумулятивную зону в результате частичной минерализации ОВ

фракции остаток в процессе его транспортировки с эродирующей позиции склона.

Таким образом, химическая структура ОВ фракции остаток макроагрегатов агрочерноземов, приуроченных к разным позициям на склоне, аналогично ЛФ<sub>АГР</sub> и ОВ илистой фракции, говорит об обновлении фракции остаток в эрозионной зоне относительно приводораздельного участка за счет дезагрегации мВСА<sub>ма</sub>, локализованных, преимущественно в новообразованных макроагрегатах. Это подтверждают интегральные показатели химической структуры ОВ: меньшие степени разложения (DI: 0.65 против 0.77 соответственно) и гидрофобности ОВ (HI: 0.84 против 0.89 соответственно) на фоне практически одинаковых индексов ароматичности (ARI: 0.35 против 0.34 соответственно). Это согласуется с повышенной величиной отношения C/N стабильной части ОВ фракции остаток эродированного агрочернозема относительно таковой в полнопрофильном варианте: 14.9 против 12.2 соответственно.

Интегральные показатели химической структуры фракции остаток макроагрегатов в намытом агрочерноземе практически не меняются относительно таковых эродированного варианта (DI: 0.65, ARI: 0.35 и HI: 0.78 против 0.84 соответственно), что может быть косвенным доказательством транспортировки из эрозионной зоны преимущественно новообразованных макроагрегатов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены оригинальные экспериментальные данные по строению и структуре относительно гомогенных компонентов ОВ водоустойчивых макроагрегатов (2–1 мм) типичных агрочерноземов разной локализации на склоне. Дана оценка изменения их химической структуры в денудационно-аккумулятивном ландшафте.

Показано, что подавляющая часть водоустойчивых макроагрегатов в эрозионной зоне – новообразованные за счет динамического замещения ОВ *in situ*, что явно демонстрируют интегральные показатели химической структуры всех пулов ОВ макроагрегатов.

Аналитические данные свидетельствуют в пользу преобладающей транспортировки новообразованных макроагрегатов.

Разрушение макроагрегатов во время транспортной фазы сопровождается минерализацией преимущественно наиболее лабильной части (гидролизуемой) ОВ, а стабильная часть остается мало/неизменной, что согласуется с литературными данными о малой вероятности существенного изменения химического состава ОВ во время транспортировки из зоны эрозии [21].

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования проведены в рамках госзадания FGUR-2022-0012 с привлечением оборудования Центра коллективного пользования “Функции и свойства почв и почвенного покрова” Почвенного института им. В.В. Докучаева.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Артемьева З.С.* Органо-минеральные профили агрогенно-эрозионно-деградированных типичных черноземов Западной части Центрально-Черноземного района // *Агрохимия*. 2009. № 3. С. 5–12.
2. *Артемьева З.С.* Органическое вещество и гранулометрическая система почвы М.: ГЕОС, 2010. 240 с.
3. *Артемьева З.С., Травникова Л.С.* Изменение характеристик органического вещества и глинистых минералов серых почв в процессе агропедогенеза // *Почвоведение*. 2006. № 1. С. 96–107.
4. *Артемьева З.С., Данченко Н.Н., Кириллова Н.П., Масютенко Н.П., Дубовик Е.В., Кузнецов А.В., Козгут Б.М.* Изменение компонентного состава органического вещества макро- и микроагрегатов типичного чернозема под воздействием эрозионных процессов // *Почвоведение*. 2021. № 11. С. 1322–1331. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21110022>
5. *Артемьева З.С., Зазовская Э.П., Засухина Е.С., Цомаева Е.В.* Изотопный состав углерода органического вещества водоустойчивых структурных отделностей типичного чернозема в контрастных вариантах землепользования // *Почвоведение*. 2023. № 3. С. 339–352. <https://doi.org/10.31857/S0032180X22601098>
6. *Артемьева З.С., Данченко Н.Н., Колягин Ю.Г., Варламов Е.Б., Засухина Е.С., Цомаева Е.В., Козгут Б.М.* Химическая структура органического вещества агрочерноземов разных позиций на склоне // *Почвоведение*. 2023. № 6. С. 703–714. <https://doi.org/10.31857/S0032180X22601517>
7. *Данченко Н.Н., Артемьева З.С., Колягин Ю.Г., Козгут Б.М.* Сравнительный анализ гумусовых веществ и органического вещества физических фракций чернозема типичного // *Почвоведение*. 2022. № 10. С. 1241–1254. <https://doi.org/10.31857/S0032180X22100033>
8. *Ермолаев О.П.* Пояса эрозии в природно-антропогенных ландшафтах речных бассейнов. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1992. 147 с.
9. *Классификация и диагностика почв СССР*. М.: Колос, 1977. 223 с.

10. Когут Б.М., Артемьева З.С., Кириллова Н.П., Яшин М.А., Сошникова Е.И. Компонентный состав органического вещества воздушно-сухих и водостойчивых макроагрегатов 2–1 мм типичного чернозема в условиях контрастного землепользования // Почвоведение. 2019. № 2. С. 161–170. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19020084>
11. Травникова Л.С., Артемьева З.С., Сорокина Н.П. Распределение грануло-денсиметрических фракций в дерново-подзолистых почвах, подверженных плоскостной эрозии // Почвоведение. 2010. № 4. С. 495–504.
12. Хан Д.В. Органо-минеральные соединения и структура почвы. М.: Наука, 1969. 141 с.
13. Цомаева Е.В., Артемьева З.С., Засухина Е.С., Варламов Е.Б. Несиликатное железо минерально-ассоциированного органического вещества агрочерноземов разной локализации на склоне // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2023. Вып. 115. С. 54–86. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2023-115-54-86>
14. Чуков С.Н., Лодыгин Е.Д., Абакумов Е.В. Использование <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии в исследовании органического вещества почв (обзор) // Почвоведение. 2018. № 8. С. 952–964. <https://doi.org/10.1134/S0032180X18080026>
15. Amelung W., Flach K.W., Zech W. Neutral and acidic sugars in particle-size fractions as influenced by climate // Soil Sci. Soc. Am. J. 1999. V. 63. P. 865–873. <http://doi.org/10.2136/sssaj1999.634865x>
16. Artemyeva Z., Danchenko N., Kolyagin Yu., Kirillova N., Kogut B. Chemical structure of soil organic matter and its role in aggregate formation in Haplic Chernozem under the contrasting land use variants // Catena. 2021. V. 204. P. 105403. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105403>
17. Artemyeva Z.S., Danchenko N.N., Zazovskaya E.P. et al. Natural <sup>13</sup>C Abundance and Chemical Structure of Organic Matter of Haplic Chernozem under Contrasting Land Uses // Eurasian Soil Sci. 2021. V. 54(6). P. 686–700. <http://doi.org/10.1134/S106422932106003X>
18. Artemyeva Z.S., Danchenko N.N., Kolyagin Yu.G. et al. Chemical Structure of the Organic Matter of Water-Stable Structural Units in Haplic Chernozem under Contrasting Land Uses. P. Solid-State CP-MAS <sup>13</sup>C-NMR Spectroscopy // Eurasian Soil Sci. 2022. V. 55(6). P. 734–744. <https://doi.org/10.1134/S1064229322060035>
19. Baldock J.A., Oades J.M., Vassallo A.M., Wilson M.A. Solid-state CP/MAS <sup>13</sup>C NMR analysis of bacterial and fungal cultures isolated from a soil incubated with glucose // Aust. J. Soil Res. 1990. V. 28. P. 213–225. <http://dx.doi.org/10.1071/SR9900213>
20. Baldock J.A., Oades J.M., Waters A.G. et al. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy // Biogeochemistry. 1992. V. 16. P. 1–42. <http://doi.org/10.1007/BF02402261>
21. Berhe A.A., Harden J.W., Torn M.S. et al. Persistence of soil organic matter in eroding против depositional landform positions // J. Geophysical Research – Biogeosciences. 2012. V. 117. P. G02019. <https://doi.org/10.1029/2011JG001790>
22. Campbell R., Porter R. Low temperature scanning electron microscopy of microorganisms in soils // Soil Biol. Biochem. 1982. V. 14. P. 241–245. [http://doi.org/10.1016/0038-0717\(82\)90033-5](http://doi.org/10.1016/0038-0717(82)90033-5)
23. Chaplot V., Cooper M. Soil aggregate stability to predict organic carbon outputs from soils // Geoderma. 2015. V. 243–244. P. 205–213. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.12.013>
24. Clemente J.S., Simpson A.J., Simpson M.J. Association of specific organic matter compounds in size fractions of soils under different environmental controls // Org. Geochem. 2011. V. 42. P. 1169–1180. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.08.010>
25. Elliott E.T. Aggregate structure and carbon, nitrogen, and phosphorus in native and cultivated soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1986. V. 50. P. 627–633. <https://doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000030017x>
26. Fernández-Raga M., Palencia C., Keesstra S.D., et al. Splash erosion. P. a review with unanswered questions // Earth-Science Reviews. 2017. V. 171. P. 463–477. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.06.009>
27. Foster R.C. The Plant Root Environment. In CSIRO. An Australian Viewpoint. London: Academic Press, 1983. P. 673–684.
28. Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O., Clarke P. Study of free and occluded particulate organic matter in soils by solid state <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy // Austr. J. Soil Res. 1994. V. 32. P. 285–309. <https://doi.org/10.1071/SR9940285>
29. Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O., Clarke P. Structural and dynamic properties of soil organic matter as reflected by <sup>13</sup>C natural abundance, pyrolysis mass spectrometry and solid-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy in density fractions of an Oxisol under forest and pasture // Aust. J. Soil Res. 1995a. V. 33. P. 59–76. <https://doi.org/10.1071/SR9950059>
30. Golchin A., Baldock J.A., Oades J.M. A model linking organic matter decomposition, chemistry, and aggregate dynamic // Soil Processes and the Carbon Cycle. Boca Raton, 1998. P. 245–266.
31. Hatcher P.G., Schnitzer M., Dennis L.W., Maciel G.E. Aromaticity of humic substances in soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1981. V. 45. P. 1089–1094. <https://doi.org/10.2136/sssaj1981.03615995004500060016x>
32. Jakab G., Szabó J., Szalai Z., et al. Changes in organic carbon concentration and organic matter compound of erosion-delivered soil aggregates // Environ. Earth Sci. 2016. V. 75. P. 144. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-5052-9>

33. *John B., Yamashita T., Ludwig B., Flessa H.* Storage of organic carbon in aggregate and density fractions of silty soils under different types of land use // *Geoderma*. 2005. V. 128. P. 63–79.  
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.12.013>
34. *Kiem R., Kögel-Knabner I.* Contribution of lignin and polysaccharides to the refractory carbon pool in C-depleted arable soils // *Soil Biol. Biochem.* 2003. V. 35. P. 101–118.  
[https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(02\)00242-0](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(02)00242-0)
35. *Kölbl A., Kögel-Knabner I.* Content and composition of free and occluded particulate organic matter in a differently textured arable Cambisol as revealed by solid-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2004. V. 167. P. 45–53.  
<https://doi.org/10.1002/jpln.200321185>
36. *Le Bissonnais Y.* Aggregate stability and assessment of soil crustability and erodibility. P. I. Theory and methodology // *Eur. J. Soil Sci.* 1996. V. 47. P. 425–437.  
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1996.tb01843.x>
37. *Legout C., Leguédou S., Le Bissonnais Y., Malam Issa O.* Splash distance and size distributions for various soils // *Geoderma*. 2005. V. 124. P. 279–292.  
<http://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.05.006>
38. *Lichtfouse E., Chenu C., Baudin F. et al.* A novel pathway of soil organic matter formation by selective preservation of resistant straight-chain biopolymers. P. chemical and isotope evidence // *Org. Geochem.* 1998. V. 28. P. 411–415.  
[https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00005-9](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00005-9)
39. *Oades J.M., Waters A.C.* Aggregate Hierarchy in Soils // *Aust. J. Soil Res.* 1991. V. 29. P. 815–828.  
<http://doi.org/10.1071/SR9910815>
40. *Puget P., Angers D.A., Chenu C.* Nature of carbohydrates associated with water-stable aggregates of two cultivated soils // *Soil Biol. Biochem.* 1998. V. 31. P. 55–63.  
[https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(98\)00103-5](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(98)00103-5)
41. *Rumpel C., Eusterhues K., Kögel-Knabner I.* Non-cellulosic neutral sugar contribution to mineral associated organic matter in top- and subsoil horizons of two acid forest soils // *Soil Biol. Biochem.* 2010. V. 42. P. 379–382.  
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.11.004>
42. *Schmidt M.W.I., Torn M.S., Abiven S., Dittmar T., Guggenberger G., Janssens I.A., Kleber M., Kögel-Knabner I., Lehmann J. et al.* Persistence of soil organic matter as an ecosystem property // *Nature*. 2011. V. 478. P. 49–56.  
<https://doi.org/10.1038/nature10386>
43. *Six J., Paustian K., Elliott E.T., Combrink C.* Soil structure and soil organic matter. P. I. Distribution of aggregate size classes and aggregate associated carbon // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2000. V. 64. P. 681–689.  
<https://doi.org/10.2136/sssaj2000.642681x>
44. *Six J., Conant R.T., Paul E.A., Paustian K.* Stabilization mechanisms of soil organic matter. P. implications for C-saturation of soils // *Plant Soil*. 2002. V. 241. P. 155–176.  
<https://doi.org/10.1023/A.1016125726789>
45. *Six J., Bossuyt H., DeGryze S., Denef K.* A history of research on the link between (micro)aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics // *Soil Tillage Res.* 2004. V. 79. P. 7–31.  
<https://doi.org/10.1016/j.still.2004.03.008>
46. *Tisdall J.M., Oades J.M.* Organic Matter and Water-Stable Aggregates in Soils // *J. Soil Sci.* 1982. V. 33. P. 141–163.  
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1982.tb01755.x>
47. *Vaezi A.R., Ahmadi M., Cerdà A.* Contribution of rain-drop impact to the change of soil physical properties and water erosion under semi-arid rainfalls // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 583. P. 382–392.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.078>
48. *Wattel-Koekkoek E.J.W., van Genuchten P.P.L., Buurman P. et al.* Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kolinitic and smectitic soil // *Geoderma*. 2001. V. 99. P. 27–49.  
[https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(00\)00062-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(00)00062-8)
49. World Reference Base for Soil Resources. International Soil Classification System for Naming Soils and Creating Legends for Soil Maps, 4th ed., International Union of Soil Sciences (IUSS), Vienna, 2022. 236 p.
50. *Xu S., Silveira M.L., Ngatia L.W., Normand A.E., Soltenberger L.E., Reddy K.R.* Carbon and nitrogen pools in aggregate size fractions as affected by sieving method and land use intensification // *Geoderma*. 2017. V. 305. P. 70–79.  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.05.044>
51. *Young I.M., Crawford J.W., Nunan N., Otten W., Spiers A.* Chapter 4 Microbial Distribution in Soils // *Phys. Scaling. Adv. Agron.* 2009. V. 100. P. 81–121.  
[https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)00604-4](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)00604-4)

## Chemical Structure of Organic Matter of Water-stable Macroaggregates of Agrochernozeams of Different Positions on the Slope

Z. S. Artemyeva<sup>1, \*</sup>, Yu. G. Kolyagin<sup>2</sup>, E. S. Zasukhina<sup>3</sup>,  
E. V. Tsomaeva<sup>1</sup>, N. V. Yaroslavtseva<sup>1</sup>, and B. M. Kogut<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia*

<sup>2</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

<sup>3</sup>*Federal Research Center "Computer Science and Control" of the RAS, Moscow, 119333 Russia*

\*e-mail: [artemyevazs@mail.ru](mailto:artemyevazs@mail.ru)

The chemical structure of pools of organic matter (OM) in the 2–1 mm water-stable macroaggregates, isolated from air-dry aggregates of the same size in arable horizons of non-eroded, eroded and deposited agrochernozeams has been studied by solid-state <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy. An assessment is made of the alteration of their chemical structure in the denudative-accumulative landscape. It was revealed that the overwhelming majority of water-stable macroaggregates in the erosion zone are newly formed due to the dynamic replacement of OM *in situ*, which is clearly evidenced by the integral indicators of the chemical structure of all pools of OM macroaggregates. Analytical data indicate the predominant transport of newly formed macroaggregates. The destruction of macroaggregates during the transport phase is accompanied by the release of previously physically protected aggregated OM, which undergoes partial mineralization (predominantly its most labile part – hydrolyzable), and its stable part remains little/non-changed. Mineral-associated OM (Clay and Residue) changes little, maintaining relative freshness, which may be indirect evidence of the transportation of predominantly newly formed macroaggregates from the erosion zone. The greater degree of freshness of free OM of macroaggregates in deposited agrochernozeam is due to the predominance in of fresh remains of cultivated vegetation of the accumulative zone, together with those transported from the erosion zone.

*Keywords:* erosion, water-stable aggregates, chemical structure of organic matter, CP-MAS <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy