

ПОЧВОВЕДЕНИЕ, АГРОХИМИЯ

УДК 631.417.2

Л. В. Багаутдинова, А. Г. Рюмин, И. О. Кечайкина, С. Н. Чуков

ТРАНСФОРМАЦИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПОГРЕБЕННЫХ ПОЧВ

В основе работы лежит гипотеза, что после погребения почвенное органическое вещество не консервируется, как это предполагают некоторые ученые, а постепенно трансформируется и минерализуется. Для доказательства этого эффекта рассматриваются три различных по времени погребения почвы в условиях лесостепной зоны. Во всех погребенных горизонтах отмечается пониженное содержание гумуса и изменение его качественного состава по сравнению с контрольным вариантом. В условиях резкого дефицита свежих органических остатков быстрее происходит разложение легкогидролизуемых веществ (фульвокислот — ФК). Гуминовые кислоты (ГК), как биотермодинамически более устойчивые, относительно накапливаются, поэтому значения соотношения $C_{гк}/C_{фк}$ в погребенных почвах существенно выше, чем в контрольном варианте. Состав и свойства самих гуминовых кислот также несколько изменяются после погребения почвы. В молекулярной структуре гуминовых кислот по данным элементного состава и ^{13}C -ЯМР спектроскопии наблюдается рост степени ароматичности. Ярче всего этот рост проявляется в исследуемой почве с меньшим возрастом погребения (400 лет). В почвах с большим временем погребения (1000 и 2000 лет) рост ароматичности снижается. Исследование физиологической активности ГК (по их действию на клетки водоросли *Chlorella vulgaris*) показали, что стимулирующий эффект наблюдается для всех выделенных нами препаратов ГК, однако в вариантах с ГК погребенных почв он ослабевает, а при увеличении возраста погребения становится отрицательным, о чем может свидетельствовать анализ кривых показателя валовой первичной продукции.

Погребенные почвы имеют важное палеографическое значение и могут служить ключом к решению многих вопросов истории земной поверхности. Скрытые и морфологически невыраженные признаки древних почвообразовательных процессов можно выявить с помощью аналитических комплексных исследований [1, 2]. К числу наиболее эффективных диагностических показателей типа погребенных почв часто относят показатели их гумусного состояния, которые напрямую зависят от биоклиматических условий во время формирования этих почв.

Погребенные почвы в большинстве своем содержат меньше гумуса, чем их современные аналоги. Многие исследователи связывают это с диагенетическими преобразованиями гумуса после захоронения данных почв или потерями большей части исходного органического вещества из-за эрозии верхней части профиля перед погребением. Что

касается диагенеза, то даже в голоценовых палеопочвах из-за минерализации теряется более 50% гумуса уже через первые тысячи лет после погребения [3]. В плейстоценовых погребенных почвах лессово-почвенных серий содержание органического углерода даже в сохранившихся гумусово-аккумулятивных горизонтах чаще всего не превышает 0,5%.

Наиболее часто встречаются работы по изучению органического вещества палеопочв, погребенных в плейстоценовых и более древних отложениях, однако взгляды на процессы трансформации их органического вещества, происшедшие после погребения этих почв, несколько отличаются. Многие авторы отмечают минерализацию гумуса и этим объясняют невысокое его содержание в ископаемых гумусовых горизонтах [4]. Причем происходит заметное изменение качественного состава их органического вещества: разложение легкогидролизуемых веществ происходит быстрее, отчего возрастает относительное содержание гуминов и гуминовых кислот. Состав и свойства самих гумусовых веществ несколько изменяются в процессе минерализации гумуса после погребения почвы [4–6].

Но есть и другие работы, в которых предполагается консервация качественного состава гумуса погребенных почв [7] и даже предлагается использовать групповой состав гумуса палеопочв для диагностики условий почвообразования и реконструкции состояния природной среды в момент погребения почвы. Авторы работы [8], изучавшие органическое вещество разновозрастных ископаемых почв, утверждают, что гумус в них с течением времени сохраняет первоначальные особенности.

Некоторые авторы [1, 2, 9] предполагают, что групповой состав гумуса погребенных почв претерпевает только такие изменения, которые не влияют существенно на соотношение основных компонентов гумуса.

При радиоуглеродном датировании органического вещества палеопочв [10] было показано, что фракционный состав гумуса ископаемых почв все же меняется во времени: возрастает доля гуминовых кислот, связанных с кальцием, отсутствуют свободные и связанные с полуторными оксидами формы гуминовых кислот, уменьшается количество легкогидролизуемых веществ.

О. С. Якименко [11], изучив пеплово-почвенные серии трансмексиканского вулканического пояса, которые сохранили мощные темноокрашенные гумусово-аккумулятивные горизонты, отметила, что органическое вещество палеопочв характеризуется средней степенью гумификации и гуматным составом гумуса, в котором соотношение $C_{гк}/C_{фк}$ составляет 2–4, а в некоторых случаях достигает 7–10.

С. В. Губин [12], выделяя несколько этапов трансформации погребенных почв, отмечает, что на первом этапе (200 лет) происходят активная трансформация и минерализация остатков органического материала в верхних частях профилей погребенных почв, что сопровождается резким и быстрым снижением содержания органического вещества в гумусово-аккумулятивном горизонте почвы. В дальнейшем (500–1000 лет) содержание органического углерода в погребенных почвах уменьшается в основном за счет снижения запасов собственно гумусовых веществ. По некоторым данным [4, 5] за 200–1000 лет оно уменьшается более чем в два раза. Погребенные почвы, в составе гумуса которых преобладают гуминовые кислоты, медленнее теряют органическое вещество, чем почвы с фульватным составом гумуса; в составе гумуса погребенных почв резко возрастает содержание негидролизуемого остатка. Этот показатель четко диагностирует начальный этап изменения органической части почвы, после которого происходит дальнейшая трансформация органического вещества.

В качестве объектов исследования были выбраны серая лесная почва под валом скифского времени (1 в. до н.э.) на территории участка «Лес на Ворскле» заповедника «Белогорье» Белгородской области, чернозем на валу так называемой «Белгородской засечной черты» (1635–1646) у д. Б. Кульбаки и погребенная почва, обнаруженная нами, на обнажении карьера в окрестностях с. Хотмыжск. Особенность пробоотбора заключалась в том, что образцы были взяты через каждые 5 см. Это позволяет избавиться от субъективной оценки выделения границ почвенных горизонтов; снизить разброс между значениями показателей между соседними точками; выявить малейшие изменения показателей по почвенному профилю.

Погребение почв первых двух объектов возникло в результате сооружения оборонительных валов с относительно надежной датировкой сроков погребения. Разрез «Белгородский вал» был заложен на валу засечной черты. Появление Засечных Черт на территории Российского государства историки относят к XVI в. Именно тогда впервые упоминаются засеки — препятствия на путях движения конницы степняков.

Вал, на котором был заложен разрез, имеет следующее строение: высота от дна рва 4,5 м, ширина у подножья 6,8 м, высота вершины относительно окружающей территории 3,5 м.

Морфологическое описание профилей

Объект «Белгородский вал»

Разрез на оборонительном валу Засечной Черты

Белгородской области 1662–1664 гг.

Местоположение объекта: Белгородская область, д. Большие Кульбаки, координаты: N 50,66449°; E 36,38468°.

Рельеф: юго-западный склон Среднерусской возвышенности, вал протяженностью 200 м вытянут с северо-запада на северо-восток, склон вала юго-западной экспозиции, угол наклона составляет 8°.

Растительность: в доминантах полынью полевая, малочай, качим метельчатый, подмаренник настоящий, астрагал солодколистный, шалфей мутовчатый, василек малый, резак, вейник наземный, шалфей луговой, шалфей дубравный, пырей ползучий. Степь разнотравно-полево-попынная.

AUmc 0–47 см	Сухой, темно-серый с легким бурым оттенком, среднесуглинистый уплотнен, комковато-зернистая структура, вскипает с глубины 15 см от поверхности, копролиты, обратная кротовина с более светлым материалом, обильно пронизанным карбонатным мицелием, включения корней. Переход заметный по цвету, граница волнистая.
Tur mc, nc 47–140 см	Сухой, неоднородно окрашенный, окраска преимущественно серая с белесо-палево-бурыми пятнами, уплотнен, среднесуглинистый, структура в верхней части горизонта мелко-крупно-комковатая, в нижней части глыбистая, местами растрескивание на призмы, обилие ходов позвоночных, карбонатный мицелий, белоглазка. Переход постепенный по уменьшению обилия белоглазки.
C nc 140–180 см	Свежий, неоднородно окрашен: от серовато-бурого до белесовато-палевого; плотный, среднесуглинистый, глыбисто-комковатая структура, белоглазка. Переход заметный по цвету, граница слабоволнистая.

[AU]mc 180–205 см	Свежий, серый, темнее предыдущего, легкосуглинистый, неяснокомковатый, пористый за счет ходов отмерших корней, марганцевые стяжения, при подсыхании выделяется псевдомицелий, включения угля. Переход ясный по цвету, граница слабоволнистая.
АС 205–223 см	Свежий, слабо вскипает, белесовато-палевый (кремовый), среднесуглинистый до тяжелого, поперек идет обратная кротовина диаметром до 8 см, структура непрочно мелко-комковатая, ржавые пятна ожелзнения. Переход постепенный по цвету.
С 223–240 см	Свежий, не вскипает, буро-палевый, ореховато-комковатый, тяжело-суглинистый, марганцевые стяжения.

Почва — чернозем зоотурбированный мицеллярно-карбонатный, среднесуглинистый на насыпной толще оборонительного вала, погребяющего темногумусовую легкосуглинистую почву на бурых суглинках.

Объект «Скифское городище»
Разрез на валу скифского времени (~1000 лет)

Разрез «Скифское городище» был заложен в 102-м квартале урочища «Мелкий лес» в окрестностях заповедника «Лес на Ворскле». Здесь находится одно из одиннадцати известных ныне городищ скифского времени. Вал довольно равномерно расположен вдоль долины р. Ворсклы. Борисовское городище впервые было обследовано в 1948 г. Днепровской левобережной археологической экспедицией под руководством проф. И. И. Ляпушкина. Возраст городища по его оценке составляет около 1000 лет. В период своих исследований И. И. Ляпушкин отмечал, что высота внешних валов в наиболее сохранившейся части составляла 5–6 м при глубине рва 2 м. Вал, где мы заложили разрез, имел высоту 1,5 м, ширину у подножья — 2,5 м, а на вершине — 1,0 м.

Местоположение объекта: Белгородская область, пос. Борисовка, заповедник «Белогорье», участок «Лес на Ворскле». Координаты: N 50,62159°; E 36,00715°.

Рельеф: вершина склона юго-восточной экспозиции, микрорельеф — насыпной вал мощностью 0,8–1,5 м.

Растительность: посадка ясеня пенсильванского (высота древостоя 12–16 м). Напочвенный покров (проективное покрытие 50%): преобладают звездчатка ланцетная, подмаренник пахучий, фиалка приятная и душистая, медуница, копытень, колокольчик широколистный, пятнами — осока колосистая. Под холмом доминант сныть, представлены звездчатка, фиалка, будра плющевидная, луговой чай, пятна осоки волосистой. Под холмом растительное сообщество можно охарактеризовать как снытево-фиалково-звездчатково-волосисто-осоковый ясенник. На холме медуницево-фиалково-звездчатковый ясенник.

Подстилка 0+2	Листовые пластинки клена, дуба, ясеня разной степени разложения, в нижней части подстилки, на листьях мицелий гриба.
AU1 0–24 см	Сухой, темно-серый с буроватым оттенком, в верхней части слегка уплотнен, в нижней уплотнен, легкосуглинистый, мелко- и среднекомковатый с признаками зернистости, включения корней, обломков кирпича, зерен кварца, копролиты. Переход заметный по интенсивности бурого оттенка и обилию корней. Граница слабоволнистая, по боковым стенкам пологонаклонная в сторону уменьшения бруствера.

AU2 24–40 см	Сухой, такой же по цвету, как предыдущий, но с более бурым оттенком, уплотнен, среднесуглинистый, средне-комковато-зернистая структура, включения корней, обломки сильно- и слабообразованного кирпича. Переход заметный по цвету, граница слабоволнистая.
АС 40–68 см	Сухой, заметно светлее предыдущего, бурый, в нижней части более светлый, уплотнен, среднесуглинистый, средне- и крупнокомковатая структура, структурные отдельные местами имеют острые изломы, включения корней древесной растительности. Переход заметный по цвету и гранулометрическому составу, граница слабоволнистая.
АСса 68–96 см	Сухой, светло-серый, почти белесый, среднесуглинистый, менее плотный, чем предыдущий, комковато-порошистая структура, включения обломков известняка и пирогенного угля, корни. Переход явный по цвету, граница слабоволнистая.
[AU]са 96–109 см	Сухой, окраска неоднородная, фон серо-бурый с белесоватой присыпкой, плотный, тяжелосуглинистый, присыпка легкоосуглинистая, структура комковато-ореховатая, включения отдельных корней. Переход заметный по цвету, граница волнистая.
ВСт са 109–150 см	Свежий, темно-бурый с белесым налетом, рыжеватые пятна породы, тяжелосуглинистый, комковато-ореховатый, в нижней части более глыбистый, прямой ход позвоночного на глубине 120–126 см, новообразования — темногомусовые кутаны, включения корней, аккумуляции карбонатов по трещинам. Переход постепенный.
Сса 150–186 см	Свежий, рыжий, среднесуглинистый, плотный, глыбистая структура имеет тенденцию к раскалыванию в вертикальных и горизонтальных плоскостях, слабо вскипает, включения — редко корни, карбонатный щебень, марганцевые пленки и пятна.

Почва — темногомусовая, среднемощная, глубококарбонатная, легкоосуглинистая на насыпной толще оборонительного вала, погребаящего серую лесную тяжелосуглинистую, карбонатную почву на красно-бурых суглинках.

**Объект «Хотмыжск» на карьере в с. Хотмыжск
Белгородской области (~2000 лет)**

Местоположение объекта: Белгородская область, с. Хотмыжск, обнажение у края карьера, около 500 м от р. Ворсклы. Координаты: N 50,5824°; E 35,86542°.

Рельеф: до того как начал разрабатываться карьер, в этом месте был склон с уклоном порядка 10°.

Растительность: клевер, злаки, проективное покрытие около 75%.

+ 5 см	Очес трав представлен сухими стеблями клевера и злаков.
RY 0–45 см	Сухой, серый с палевыми пятнами, плотный, структура комковатая, среднесуглинистый, обильно пронизан корнями, встречаются обломки кирпича. Переход четкий, граница неровная. Фрагментарно вскипает у границы.

Сса mc 45–180 см	Сухой, белесовато-палевый, плотный, среднесуглинистый, есть вертикальные трещины, частично заполненные материалом из вышележащего горизонта, вскипает по всей толще, при подсыхании образует полигональные трещины до 3 см в поперечнике. Переход в следующий горизонт заметный, граница слабоволнистая, в нижних слоях (20 см) четко проявляется горизонтальная слоистость.
[AU]mc 180–400 см	Почти сухой, заметно темнее предыдущего, коричневатобурый, плотный, средне-тяжелосуглинистый, на глубине 210, 225 и 250 см встречаются погремки диаметром до 3 см, тонкий карбонатный псевдомицелий, в горизонте выражена слабоволнистая слоистость. На глубине 260, 290 и 300 см пологонаклонные (7°) прослойки мощностью до 8 см более темные по цвету. Вскипание менее равномерное, чем в предыдущем горизонте. С глубины 300 до 370 см отчетливо видна трещина, заполненная лессовидным суглинком палевого цвета, бурно вскипает от HCl.

Почва — серогумусовая стратифицированная, среднесуглинистая на карбонатном лессовидном суглинке с погребенным гумусовым горизонтом.

Методы исследования

Определение основных физико-химических характеристик почв проводилось по стандартным методикам из работы [13]. Содержание углерода (в %) органических соединений почвы измерялось методом Тюрина, фракционно-групповой состав гумуса — по методу Тюрина в модификации Пономаревой—Плотниковой.

Из дневных и погребенных гумусовых горизонтов методом щелочного гидролиза по методике С. Н. Чукова [13] были выделены препараты ГК. Для препаратов гуминовых кислот был определен элементный состав (с помощью CHN-анализатора) и зольность (при температуре 500 °С). По данным элементного состава был произведен графико-статистический анализ по Д. Ван-Кревелену и рассчитана теплота сгорания по С. А. Алиеву [14] по формуле:

$$Q = 90[C] + 34,4[H] - 50(0,87[O] - 4[N]),$$

где Q — теплота сгорания, кал/г; [C], [H], [O], [N] — процентное содержание в препарате углерода, водорода, кислорода и азота соответственно.

Характеристики молекулярной структуры препаратов гуминовых кислот определялись по оптическим свойствам ГК в области видимого спектра 400–750 нм и методом твердофазной СPMAS ¹³C-ЯМР спектроскопии на радиоспектрометре “Bruker” (600 МГц).

Функциональные параметры ГК определяли путем оценки их влияния на физиологические параметры метаболизма водоросли *Chlorella vulgaris* со. 157 из коллекции лаборатории микробиологии БиНИИ СПбГУ.

Обсуждение результатов исследования

Особый интерес представляют данные о содержании органического углерода (рис. 1). С увеличением возраста погребения заметно уменьшается содержание углерода. Это объясняется резким снижением поступления свежих органических остатков при погребении почвы. Из-за выхода гумусового горизонта за пределы активного корнеобитаемого слоя начинается активная минерализация органического вещества, скорость которой убывает по мере увеличения времени погребения.

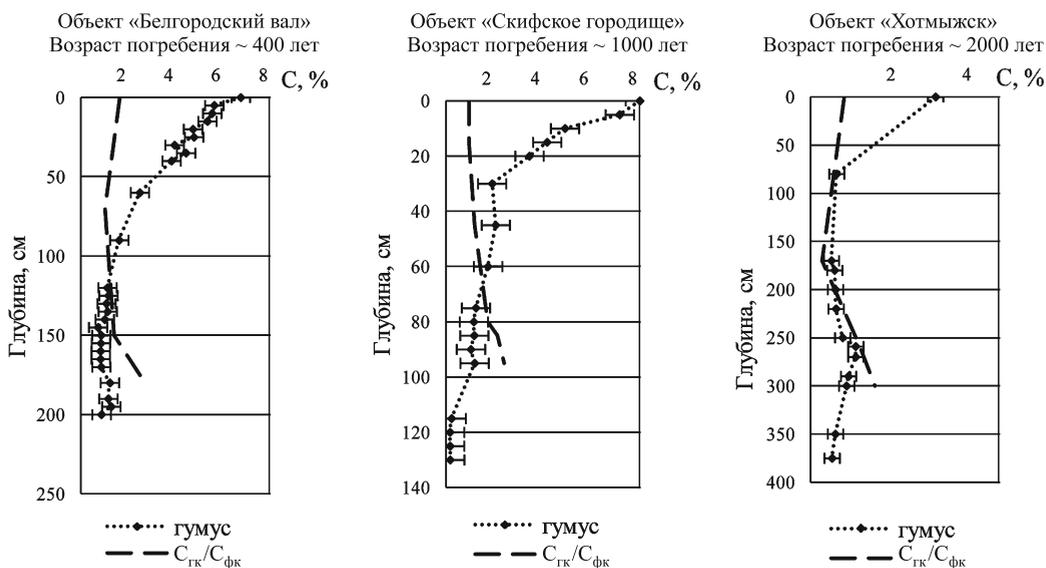


Рис. 1. Содержание углерода органических соединений почвы (%) и соотношение $C_{ГК}/C_{ФК}$ по профилю изученных почв

Соотношение $C_{ГК}/C_{ФК}$ в погребенных горизонтах всех исследуемых почв выше, чем в верхних. Такие высокие показатели объясняются тем, что при погребении менее стабильные ФК разрушаются микрофлорой, а более устойчивые ГК относительно накапливаются. Это заключение подтверждается данными группового фракционного анализа (табл. 1–3), причем наибольший процент потерь наблюдается во фракции ФК 1 (свободные фульвокислоты). Процент ФК, связанных с кальцием, в нижних горизонтах возрастает в два, а в случае с «Белгородским валом» и в пять раз, что, скорее всего, связано с карбонатностью погребенных горизонтов.

Если сравнить процентное содержание ФК от общего содержания углерода в целинном и погребенном горизонте, то можно сделать вывод о снижении скорости минерализации с увеличением времени погребения. Так, разница в отношении ФК между целинными и погребенными почвами в почве возрастом погребения в 400 лет (объект «Белгородский вал») почти не заметная, тогда как в почвах возрастом погребения в 1000 лет (объект «Скифское городище») и 2000 лет (объект «Хотмыжск») эта разница намного выше. Как отмечает в своей статье В. А. Демкин [15], скорость минерализации ФК, как и углерода в целом, определяется преимущественно длительностью

Таблица 1. Групповой фракционный анализ (по Пономаревой-Плотниковой), % от $C_{\text{общ}}$.
Объект «Белгородский вал», возраст погребения ~ 400 лет

Горизонт	Глубина, см	C, %	ГК-фракции				ФК-фракции					НО	$C_{\text{гк}}/C_{\text{фк}}$
			1	2	3	Σ	1a	1	2	3	Σ		
AU	0–5	4,07	3,0	25,7	10,2	38,9	3,6	11,3	2,8	6,3	23,9	37,2	1,6
Tur mc,nc	60–70	1,48	2,1	11,5	19,0	32,6	5,1	3,0	12,0	12,6	32,7	34,7	1,0
[AU] mc	180–185	0,8	3,7	29,6	25,4	58,7	2,0	2,3	11,6	11,1	27,0	14,3	2,2

Таблица 2. Групповой фракционный анализ (по Пономаревой-Плотниковой), % от $C_{\text{общ}}$.
Объект «Скифское городище» возраст погребения ~ 1000 лет

Горизонт	Глубина, см	C, %	ГК-фракции				ФК-фракции					НО	$C_{\text{гк}}/C_{\text{фк}}$
			1	2	3	Σ	1a	1	2	3	Σ		
AU	5–10	4,14	12,3	4,5	14,5	31,3	4,3	15,4	5,1	7,9	32,8	35,9	1,0
	15–20	2,41	12,8	3,6	15,4	31,8	5,0	18,2	6,7	3,9	33,8	34,4	0,9
ACca	45–50	1,19	8,4	6,9	10,9	26,2	8,4	7,2	10,2	3,7	29,5	44,3	0,9
[AU]ca	80–85	0,66	9,1	9,1	27,3	45,5	4,5	2,7	11,5	7,8	26,5	28,0	1,7
	85–90	0,67	8,9	9,7	29,4	48,0	4,5	1,4	9,0	6,2	21,0	31,0	2,4
	90–95	0,59	6,8	10,9	35,6	53,3	5,1	0,9	11,4	3,7	21,1	25,6	2,5

Таблица 3. Групповой фракционный анализ (по Пономаревой-Плотниковой), % от $C_{\text{общ}}$.
Объект «Хотмыжск», возраст погребения ~ 2000 лет

Горизонт	Глубина, см	C, %	ГК-фракции				ФК-фракции					НО	$C_{\text{гк}}/C_{\text{фк}}$
			1	2	3	Σ	1a	1	2	3	Σ		
RY	0–15	1,91	2,9	19,7	13,4	36,1	4,4	6,9	6,8	23,5	41,7	22,2	0,9
Cca, mc	170–180	0,31	0,0	0,0	12,4	12,4	6,8	7,8	1,6	23,8	40,1	47,5	0,3
[AU] ca	260–270	0,71	0,0	22,0	12,7	34,6	3,8	5,5	2,4	14,5	26,3	39,1	1,3
	300–310	0,55	7,1	23,4	14,0	44,6	3,9	0,0	9,2	15,2	28,3	27,2	1,6

погребения почв. Наиболее высокие значения минерализации отмечаются им в первые 500–600 лет с момента сооружения археологических памятников, а затем они резко уменьшаются.

Тип гумуса в профиле разреза «Хотмыжск» можно охарактеризовать как фульватно-гуматный с увеличением доли гуматности в погребенных горизонтах. Интерпретация данных, полученных для этого разреза усложняется тем, что до конца неясным

остаётся генезис погребенных гумусовых слоев, а дневная поверхность является антропогенно нарушенной. Тем не менее интересно отметить тот факт, что процент от общего содержания органического вещества фракций ГК2 и ГК3 в верхних и погребенных горизонтах почти одинаков.

Данные об элементном составе препаратов ГК (табл. 4) позволяют охарактеризовать особенности гуминовых кислот, выделенных из дневных и погребенных горизонтов почв различного возраста и получить сведения о возможных особенностях их строения. Анализ процентного содержания углерода, водорода, азота и кислорода показал, что в погребенных почвах наблюдается увеличение доли углерода, что может свидетельствовать о существенных перестройках в структуре молекул ГК, связанных с относительным накоплением наиболее богатых углеродом ароматических структур. О том же свидетельствуют и атомные соотношения, показывающие количество атомов углерода, приходящихся на один атом водорода или кислорода в исследуемых препаратах гуминовых кислот. Их увеличение в погребенном горизонте может указывать на относительное накопление бензоидных структур.

Таблица 4. Результаты обработки данных элементного анализа препаратов гуминовых кислот

Образец гуминовой кислоты		Атомные соотношения			Теплота сгорания по С. А. Алиеву, кал/г
		C:H	C:O	C:N	
Объект «Скифское городище»	0–5 см	0,90	1,84	11,25	4195
	80–85 см	1,09	2,13	16,48	4372
Объект «Белгородский вал»	0–5 см	1,03	2,02	11,26	4399
	180–185 см	1,12	2,44	12,67	5056

Во всех изученных почвенных профилях, показатель теплоты сгорания в препаратах ГК увеличивался в погребенных горизонтах, что косвенно характеризует повышение конденсированности молекул гуминовых кислот в результате погребения. Следует отметить, что возраст погребения в данном случае имеет некоторое значение, так, в почве с меньшим возрастом погребения (Белгородский вал, 400 лет) теплота сгорания по С. А. Алиеву в дневной и погребенной толще разнятся более существенно, чем в скифском городище (1000 лет).

Обработка данных элементного состава графико-статистическим методом по Д. Ван Кревелену, представленная ниже (рис. 2), позволяет получить дополнительную информацию о трансформации структуры гуминовых кислот, выделенных из разных горизонтов. В погребенных горизонтах наблюдается развитие процесса дегидрогенизации молекул гуминовых кислот и потери CH_3 -групп, что сопровождается нарастанием конденсированности. Эти процессы могут быть связаны с особенностями состава микрофлоры лесостепных почв, где наблюдается преимущественное развитие бактерий, которые «съедают» только периферические части молекулы ГК [16], и низкая активность грибной микрофлоры, способной разрушать ароматические ядра молекул гуминовых кислот.

Оптические свойства ГК являются важным диагностическим показателем при их исследовании, на основании которого можно косвенно оценить изменение системы сопряженных двойных связей в молекулах ГК, которые преобладают в ароматических структурах.

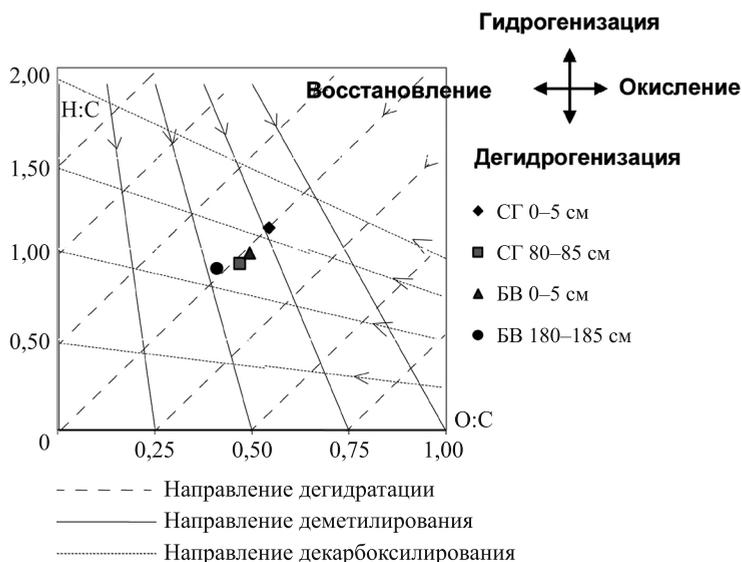


Рис. 2. Графико-статистический анализ элементного состава ГК по Д. Ван-Кревелену

СГ — Скифское городище; БВ — Белгородский вал (то же для рис. 6).

Результаты определения оптической плотности ГК (рис. 3) показывают, что оптическая плотность увеличивается у ГК всех погребенных почв. Это может косвенно свидетельствовать об относительном накоплении конденсированных ароматических структур с высоким содержанием двойных $C=C$ связей. Сравнивая полученные результаты с данными описанного выше элементного анализа, можно отметить, что для ГК погребенных горизонтов, имеющих наиболее высокие значения оптической плотности, характерны самые высокие атомные отношения $C:H$.

В объекте «Хотмыжск» разница в оптической плотности между целинной и погребенной почвой меньше, чем в других объектах исследования, что может быть объяснено замедлением процессов трансформации гуминовых веществ из-за большой глубины погребения (300 см) и, возможно, выходом этого горизонта из поля почвообразовательных процессов. Расчет коэффициента цветности (табл. 5) также косвенно свидетельствует об увеличении степени ароматичности во всех объектах.

Таблица 5. Расчет коэффициента цветности ГК

Образец	$Q = D_{465} / D_{650}$	
Хотмыжск	0–5 см	4,39
	300–310 см	2,52
Скифское городище	0–5 см	3,93
	80–85 см	2,67
Белгородский вал	0–5 см	3,39
	180–185 см	2,52

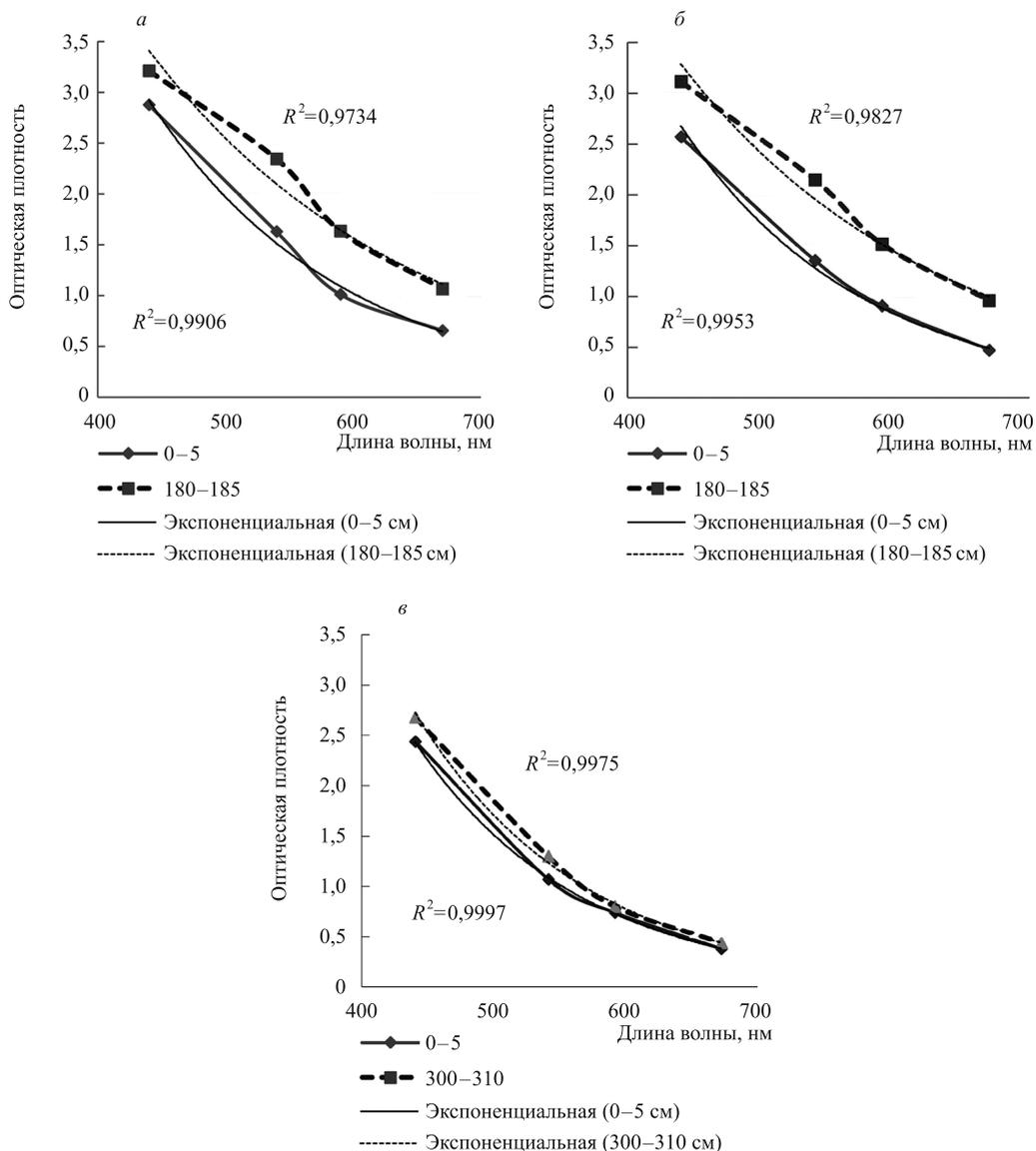


Рис. 3. Результаты определения оптической плотности препаратов гуминовых кислот: а — объект «Белгородский вал»; б — объект «Скифское городище»; в — объект «Хотмыжск»).

На сегодняшний день одним из самых перспективных методов исследования структуры гуминовых веществ является количественная спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). На основе данного анализа можно получить количественное описание состава молекулярных фрагментов ГК, в том числе и некоторых функциональных групп [17]. Все молекулярные фрагменты диагностируются резонансными сигналами атомов углерода в соответствующих диапазонах спектров ^{13}C -ЯМР препаратов ГК. Для сухих веществ был разработан твердофазный метод СРMAS (техника с вращением образца под магическим углом).

Для расшифровки и количественного анализа получаемых спектров используется метод компьютерной Фурье-трансформации, позволяющий с высокой точностью проводить разделение наложенных в спектре друг на друга сигналов и оценку их интегральной интенсивности [13, 18, 19].

Основным показателем, характеризующим положение сигнала в спектре ЯМР, является величина химического сдвига, выраженная в ppm от нулевого значения, за которое принимается сигнал ЯМР эталонного вещества — тетраметилсилана (ТМС). Так как в спектрах наблюдается некоторый разброс значений и анизотропия химического сдвига в зависимости от стерической конфигурации окружения конкретных атомов углерода, то при количественной обработке спектров чаще всего используют диапазоны химических сдвигов, в которых обычно проявляются сигналы этих фрагментов [19, 20].

Для того чтобы дать количественную характеристику изменений структуры гуминовых кислот, выделенных из погребенных почв, рассчитывался целый ряд интегральных показателей. Во-первых, были определены соотношения углерода, содержащегося в различных структурных компонентах. Особое внимание уделялось соотношению ароматических и алкильных фрагментов в гуминовых кислотах — AR/AL [21]; степень ароматичности рассчитывалась по формуле $AR/(AR+AL)$, %, где сигналы от ароматических структур суммировались по областям 105–164 и 183–190, от алифатических — 0–105 и 164–183 [22].

Сравнительный анализ молекулярной структуры гуминовых кислот на основе ЯМР-спектров, выделенных из верхних и погребенных горизонтов анализируемых почв (рис. 4–5, табл. 6), показал, что значительная часть углерода во всех препаратах ГК этих лесостепных почв приурочена к ароматическим структурам.

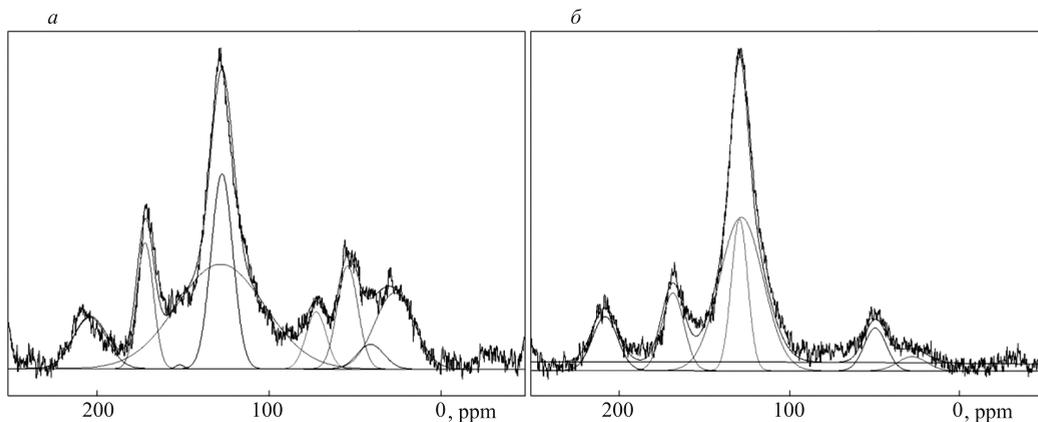


Рис. 4. Твердофазный ^{13}C -ЯМР спектр ГК после Фурье-трансформации в целинной (а) и погребенной (б) почвах разреза «Белгородский вал» (возраст погребения ~400 лет)

Пик в области 129 ppm присутствует во всех образцах и связан с углеродом Н- и С-замещенных ароматических структур по типу замещенного фенилпропана, часть сигнала также может быть обусловлена структурами фураноидного типа. Чаще всего это одиночные ароматические кольца, связанные с остальной частью макромолекулы

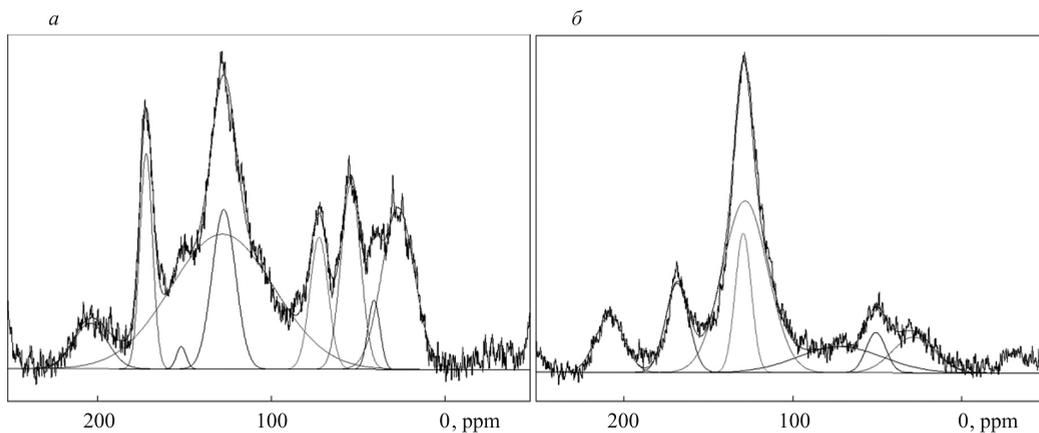


Рис. 5. Твердофазный ^{13}C -ЯМР спектр ГК после Фурье-трансформации в целинной (а) и погребенной (б) почвах разреза «Скифское городище» (возраст погребения ~1000 лет)

через алифатические цепочки или мостики и обладающие хорошей подвижностью. Ароматические структуры такого типа можно назвать «рассеянными».

Наличие пика в области 151 ppm также указывает на присутствие структур ароматической и гетероароматической природы, куда могут входить фенольные фрагменты, N-замещенные ароматические компоненты и ароматические эфиры, но чаще всего этот довольно широкий пик связывают с развитой системой высококонденсированных полисопряженных ароматических структур. Уширение пика в погребенной почве Белгородского вала вызвано анизотропией химического сдвига, которая возникает, в свою очередь, в результате резкого снижения подвижности относительно крупных полисопряженных ароматических структурных фрагментов. Такие структуры «угольного» типа (так называемый «гумусовый уголь») формируются в ГК черноземов крайне медленно и обладают максимальной биогидротермической устойчивостью по сравнению с остальными структурами макромолекул ГК [13]. Отсутствие этого пика в погребенной почве Скифского городища можно объяснить более разрыхленным характером ароматической части макромолекул ГК серой лесной почвы и, как это указано ниже, более слабым относительным накоплением ароматических структур при погребении почвы.

В погребенных почвах в сравнении с верхними горизонтами можно отметить заметное увеличение суммарного количества углерода ароматических структур (до 73,95% в погребенной почве Белгородского вала против 55% в верхнем горизонте и с 52 до 55% в горизонтах Скифского городища). При рассмотрении количественных показателей конкретных сигналов в области 129 и 145 ppm можно отметить, что процент ароматических структур, представленных рассеянными одиночными ароматическими кольцами, больше процента полисопряженных ароматических фрагментов.

Углерод предельных и непредельных алифатических соединений диагностируется по химическим сдвигам в области 27 ppm. В ГК погребенных почв Скифского городища содержание непредельных алифатических соединений снижается в два, а в Белгородском вале в шесть раз.

Таблица 6. Соотношение структурно-молекулярных фрагментов гуминовых кислот в процентах от их общего числа

Образец		Тип молекулярных фрагментов, приуроченных к химическим сдвигам, ppm							
		0–47	47–60	60–105	105–144	144–164	164–183	190–204	
Объект	Почва	С-, Н-замещенные алифатические фрагменты	Метоксильные О-, N-замещенные алифатические фрагменты	Алифатические фрагменты, дважды замещенные гетероатомами (в том числе углеводные)	С-, Н-замещенные ароматические фрагменты	О, N-замещенные ароматические фрагменты	Карбоксильные группы и их производные	Группы альдегидов и кетонов	
		целина	8,83	4,74	55,44	0,13	8,62	7,08	
«Белгородский вал»	погребенная	целина	5,59	–	53,72	20,23	10,04	7,99	
		погребенная	17,77	10,59	7,03	51,52	0,63	4,50	
«Скифское городище»	погребенная	целина	8,38	4,34	12,17	54,95	–	8,85	
		погребенная	30,17	8,30	24,15	19,03	7,62	–	
«Хотмыжск»	погребенная	целина	22,45	11,56	26,89	27,05	–	–	
		погребенная	–	–	–	–	12,07	–	

Следует отметить, что близкие результаты были получены при исследовании гумуса палеопочв археологических памятников сухих степей Волго-Донского междуречья [23].

Что касается объекта «Хотмыжск», то здесь также наблюдается небольшое увеличение ароматической части в погребенном горизонте, но ее процент не так значителен, как в рассмотренных ранее почвах.

Интересно проследить за изменением соотношений углерода различных структур в погребенных почвах (табл. 7). Как отношение, так и степень ароматичности указывают на существенные различия в молекулярной структуре ГК целинных и погребенных почв. При погребении почв начинает относительно увеличиваться количество структур ароматического типа, что обусловлено их большей устойчивостью. В ГК погребенных почв содержание ароматических структур может преобладать над алифатическими более чем в 4 раза.

Таблица 7. Основные соотношения структурных фрагментов

Показатели	Формула	Объект «Белгородский вал» (~400 лет)		Объект «Скифское городище» (~1000 лет)		Объект «Хотмыжск» (~2000 лет)	
		целина	погребенная почва	целина	погребенная почва	целина	погребенная почва
Отношение ароматичности	AR/AL	1,49	4,09	1,20	1,52	0,36	0,39
Степень ароматичности	AR/(AL+AR)	57,06	78,04	53,35	56,47	27,01	27,42

Физиологическая и биопротекторная активность — один из важнейших функциональных параметров гумусовых веществ. Она является основным свойством экологического потенциала органического вещества, обеспечивающим высокую биологическую продуктивность системы почва–растение и ее устойчивость к неблагоприятным воздействиям окружающей среды, в том числе и к загрязнению [13, 22]. Стимулирующее влияние органических веществ почвы на рост и развитие растений доказано многочисленными опытами как отечественных, так и зарубежных исследователей.

Исследование физиологической активности проводилось на препаратах гуминовых кислот, выделенных из верхнего и погребенного горизонтов исследуемых почв, соответствующих максимальному содержанию органического углерода. Мы хотели проследить, как сильно изменяются функциональные параметры гуминовых кислот в погребенных горизонтах по сравнению с дневной поверхностью.

В качестве основных параметров физиологической активности измерялись валовая первичная продукция, показатель деструкции органического вещества и чистая первичная продукция водоросли *Chlorella vulgaris*.

Полученные результаты показали, что все препараты гуминовых кислот верхних горизонтов обладают ярко выраженным физиологически активным действием на клетки водоросли *Chlorella vulgaris*, в то время как ГК погребенных горизонтов либо не оказывают существенного воздействия на фотосинтез, либо способны даже его

подавлять в определенных концентрационных пределах.

Величиной, суммирующей действие препаратов ГК на фотосинтез и дыхание клеток водоросли *Chlorella vulgaris*, является показатель чистой первичной продукции (рис. 6). Он характеризует истинный прирост биомассы, по которому мы судим о физиологической активности гуминовых веществ. Все выделенные нами препараты ГК оказывают стимулирующий эффект, но для препарата ГК погребенного горизонта Скифского городища прирост почти незаметен, а его максимум при концентрации 0,001%, скорее всего, вызван сильным угнетением дыхания при данной концентрации ГК.

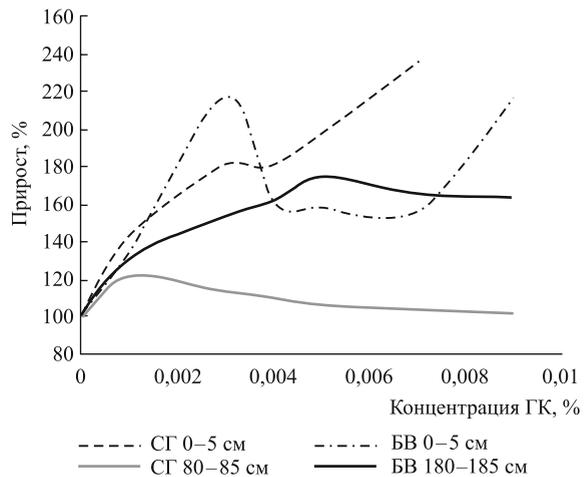


Рис. 6. Изменение чистой первичной продукции *Chlorella vulgaris* в зависимости от концентрации ГК

Выводы

1. В почвах исследованных археологических памятников отмечены существенные различия в составе органического вещества между погребенными и современными дневными горизонтами: общее содержание углерода и высокие значения показателя $C_{гк}/C_{фк}$ в погребенных горизонтах свидетельствуют о существенной трансформации всей системы органического вещества этих почв, протекающей в условиях резкого дефицита свежих растительных остатков.

2. Оценка молекулярной структуры и оптических свойств ГК погребенных и дневных горизонтов указывают на значительное увеличение ароматичности молекул ГК погребенных гумусовых горизонтов.

3. Погребение почв резко снижает физиологическую активность ГК, у которых практически отсутствует стимуляция фотосинтеза и дыхания при тестировании на водоросли *Chlorella vulgaris*.

4. В условиях погребения происходит существенная трансформация состава органического вещества почв. Значительно изменяются структурно-функциональные параметры ГК — по мере увеличения возраста погребения почвы повышается их биогидротермическая устойчивость и снижается физиологическая активность.

Литература

1. Бирюкова О.Н., Орлов Д.С. Состав и свойства органического вещества погребенных почв // Почвоведение. 1980. № 9. С. 49–64.
2. Дергачева М.И., Вашукевич Н.В., Гранина Н.И. Гумус и голоцен-плиоценовое почвообразование в Предбайкалье. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. 204 с.

3. Геннадиев А. Н. Почвы и время: модели развития. М.: Изд-во МГУ, 1990. 232 с.
4. Колтун В. Д. Производительная способность погребенных почв // Пути повышения плодородия и обработка почв в севооборотах: сб. науч. статей. Кишинев, 1982. С. 16–24.
5. Ванькович Г. Н., Бессонова А. С., Колтун В. Д. К вопросу о плодородии погребенной почвы // Тр. Кишинев. с.-х. ин-та. 1976. Т. 165. С. 5–10.
6. Дергачева М. И., Зыкина В. С. Состав гумуса плейстоценовых ископаемых почв Новосибирского Приобья // Геология и геофизика. 1978. № 12. С. 16–26.
7. Ваишукевич Н. В. Органическое вещество голоцен-плиоценового хроноряда почв Предбайкалья: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Новосибирск, 1996. 15 с.
8. Добродеев О. П., Глушанкова Н. И. Палеогеографическое значение состава гумуса погребенных почв и новейших отложений // Вестн. МГУ. Сер. геогр. 1968. № 1. С. 13–22.
9. Чичагова О. А. О составе гумуса погребенных почв различных типов почвообразования // Геогр. сообщения. М., 1961. Вып. 2. С. 74–76.
10. Морозова Т. Д., Чичагова О. А. Исследование гумуса ископаемых почв и их значение для палеогеографии // Почвоведение. 1968. № 6. С. 18–26.
11. Якименко О. С., Седов С. Н., Соллейро Д. Гумусное состояние современных и погребенных вулканических почв Мексики и его значение для палеогеографической интерпретации тефропочвенных серий // Почвоведение. 2007. № 3 С. 305–308.
12. Губин С. В. Диагенез почв сухих степей, погребенных под искусственными насыпями // Почвоведение. 1984. № 6. С. 84–92.
13. Чуков С. Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2001. 216 с.
14. Алиев С. А. Азотфиксация и физиологическая активность органического вещества почв. Новосибирск: Наука, 1988. 145 с.
15. Демкин В. А. Волго-Донские степи в древности и средневековье. Пушино, 2010. 120 с.
16. Grinhut T., Hadar Y., Chen Y. Degradation and transformation of humic substances by saprotrophic fungi: processes and mechanisms // Elsevier. Fungal biology reviews. 2007. N 21. P. 179–189.
17. ¹³C-ЯМР спектроскопия гуминовых кислот различного происхождения / Т. Е. Федорова, Д. Ф. Кушнарев, Н. В. Вашукевич, А. Г. Пройдаков, Б. Бямбагар, Г. А. Калабин // Почвоведение. 2003. № 10. С. 1213–1217.
18. Чуков С. Н., Рюмин А. Г., Копосов А. С., Голубков М. С. Профильная организация органического вещества антропогенно преобразованных лесостепных почв // Вестн. С.-Петербур. ун-та. Сер. 3: Биология. 2005. Вып. 4. С. 76–89.
19. Чуков С. Н., Талашкина В. Д., Надпорожская М. А. Физиологическая активность ростовых стимуляторов и гуминовых кислот почв // Почвоведение. 1995. № 2. С. 169–173.
20. Лодыгин Е. Д., Безносиков В. А., Чуков С. Н. Структурно-функциональные параметры гумусовых веществ подзолистых и болотно-подзолистых почв. СПб.: Наука, 2007. 145 с.
21. Preston C. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects // Soil Sci. 1996. Vol. 161. P. 144–166.
22. Liang B. C., Gregorich E. G., Schnitzer M., Shulten H.-R. Characterization of water extracts of two manures and their adsorption on soils // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1996. Vol. 60. P. 1758–1763.
23. Золотарева Б. Н., Демкин В. А. Гумус палеопочв археологических памятников сухих степей Волго-Донского междуречья // Химия почв. 2011.

Статья поступила в редакцию 15 декабря 2011 г.