

УДК 631.4

DOI: 10.19047/0136-1694-2023-117-52-100



Ссылки для цитирования:

Холодов В.А., Рогова О.Б., Лебедева М.П., Варламов Е.Б., Волков Д.С., Зиганшина А.Р., Ярославцева Н.В. Органическое вещество и минеральная матрица почв: современные подходы, определения терминов и методы изучения (обзор) // Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева. 2023. Вып. 117. С. 52-100. DOI: 10.19047/0136-1694-2023-117-52-100

Cite this article as:

Kholodov V.A., Rogova O.B., Lebedeva M.P., Varlamov E.B., Volkov D.S., Ziganshina A.R., Yaroslavtseva N.V., Organic matter and mineral matrix of soils: modern approaches, definitions of terms and methods of study (review), Dokuchaev Soil Bulletin, 2023, V. 117, pp. 52-100, DOI: 10.19047/0136-1694-2023-117-52-100

Органическое вещество и минеральная матрица почв: современные подходы, определения терминов и методы изучения (обзор)^I

© 2023 г. В. А. Холодов^{*}, О. Б. Рогова^{**}, М. П. Лебедева^{***},
Е. Б. Варламов^{****}, Д. С. Волков^{*****}, А. Р. Зиганшина^{*****},
Н. В. Ярославцева

ФИЦ “Почвенный институт им. В.В. Докучаева”, Россия,
119017, Москва, Пыжевский пер, 7, стр. 2,

^{*} <https://orcid.org/0000-0002-6896-7897>, e-mail: vkholod@mail.ru,
^{**} <https://orcid.org/0000-0003-2908-0828>, e-mail: olga.rogova64@gmail.com,
^{***} <https://orcid.org/0000-0001-8660-9922>, e-mail: m_verba@mail.ru,
^{****} <https://orcid.org/0000-0003-0345-9186>, e-mail: evgheni968@rambler.ru,
^{*****} <https://orcid.org/0000-0002-1976-0689>, e-mail: dmsvolkov@gmail.com,
^{*****} <https://orcid.org/0000-0003-2769-5941>, e-mail: mpum6009@gmail.com,
^{*****} <https://orcid.org/0000-0002-5805-4285>,
e-mail: nadezhdayros@gmail.com.

^I Опубликовано по материалам ЧЕТВЕРТОЙ ВСЕРОССИЙСКОЙ ОТКРЫТОЙ КОНФЕРЕНЦИИ “ПОЧВЕННЫЕ И ЗЕМЕЛЬНЫЕ РЕСУРСЫ: СОСТОЯНИЕ, ОЦЕНКА, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ” (к 95-летию Почвенного института им. В.В. Докучаева).

*Поступила в редакцию 14.04.2023, после доработки 16.05.2023,
принята к публикации 10.10.2023*

Резюме: В связи со сложностью и гетерогенностью органического вещества почв для его изучения используют весьма широкий спектр методов и подходов. Это порождает избыточное количество терминов, определений и индексов, что затрудняет понимание и интерпретацию данных разных авторов. В работе приводится обзор наиболее актуальных в настоящее время методов и подходов для изучения органического вещества почв и ее минеральной матрицы. В обзоре рассмотрены современные подходы к изучению почвенного органического вещества (ПОВ), его пулов и фракций, концепция насыщенности почвы углеродом. Описаны основные подходы по оценке содержания, структуры и строения пулов органического вещества. Рассмотрены приемы по оценке содержания, структуры и строения пулов ПОВ: биологическое, денсиметрическое, гранулометрическое, химическое и термическое фракционирования. Особое внимание уделено термическим методам анализа как перспективному направлению для изучения негидролизующей части органического вещества. Подчеркивается, что при изучении пулов ПОВ, которые теоретически выделяют по поведению во времени (обычно по устойчивости), об их количестве, составе и физических свойствах судят по фракциям, которые являются инструментально определяемыми свойствами почв. Показаны подходы для изучения минеральной матрицы почв и органического вещества с точки зрения современной почвенной минералогии и микроморфологии. Оценено влияние минералогического состава на гранулометрический и химический состав почвы, физико-химическую поглотительную способность и органо-минеральные взаимодействия. При описании органо-минеральных компонентов отдельно рассмотрены термины и понятия о частицах и структуре глинистых минералов – филлосиликатов.

Ключевые слова: почвенное органическое вещество, методы фракционирования почвенного органического вещества, органо-минеральные взаимодействия в почве.

Organic matter and mineral matrix of soils: modern approaches, definitions of terms and methods of study (review)¹

© 2023 V. A. Kholodov*, O. B. Rogova**, M. P. Lebedeva***,
E. B. Varlamov****, D. S. Volkov*****, A. R. Ziganshina*****
N. V. Yaroslavtseva*****

*Federal Research Centre “V.V. Dokuchaev Soil Science Institute”,
7 Bld. 2 Pyzhevskiy per., Moscow 119017, Russian Federation,
* <https://orcid.org/0000-0002-6896-7897>, e-mail: vkholod@mail.ru,
** <https://orcid.org/0000-0003-2908-0828>, e-mail: olga.rogova64@gmail.com,
*** <https://orcid.org/0000-0001-8660-9922>, e-mail: m_verba@mail.ru,
**** <https://orcid.org/0000-0003-0345-9186>, e-mail: evgheni968@rambler.ru,
***** <https://orcid.org/0000-0002-1976-0689>, e-mail: dmsvolkov@gmail.com,
***** <https://orcid.org/0000-0003-2769-5941>, e-mail: mpum6009@gmail.com,
***** <https://orcid.org/0000-0002-5805-4285>,
e-mail: nadezhdayros@gmail.com.*

Received 14.04.2023, Revised 16.05.2023, Accepted 10.10.2023

Abstract: Due to the complexity and heterogeneity of soil organic matter, a very wide range of methods and approaches is used to study it. This generates an excessive number of terms, definitions and indices, which makes it difficult to understand and interpret the data of different authors. The paper provides an overview of the currently most relevant methods and approaches for studying soil organic matter (SOM) and its mineral matrix. The review considers the concept of soil organic matter, its pools and fractions, the concept of soil carbon saturation. The main approaches to assessing the content, structure, and structure of pools of organic matter are described. The methods of estimation of content, structure and composition of theoretical pools of SOM are considered: biological, densimetric, granulometric, chemical and thermal fractionation. A special attention is paid to thermal methods of analysis as a promising direction for studying the non-hydrolyzable part of organic matter. It is emphasized that in the study of SOM pools, which are theoretically distinguished by behavior in time (usually by stability), about their quantity, composition and physical properties are judged by fractions, which are instrumentally determined properties of soils. Approaches are shown for

¹ *Proceedings of the IV RUSSIAN OPEN CONFERENCE “SOIL AND LAND RESOURCES: SOILS STATUS, ASSESSMENT, UTILISATION” (dedicated to the 95th anniversary of the V.V. Dokuchaev Soil Science Institute).*

studying the mineral matrix of soils and organic matter from the point of view of modern soil mineralogy and micromorphology. The influence of soil mineral composition on granulometric and chemical composition of the soils, physico-chemical absorption capacity and organo-mineral interactions is evaluated. In the description of organo-mineral components, terms and concepts of particles and structure of clay minerals – phyllosilicates – are especially considered.

Keywords: soil organic matter, methods of fractionation of soil organic matter, organo-mineral interactions in soil.

ВВЕДЕНИЕ

Почва как самый большой резервуар углерода на суше играет ключевую роль в процессе стабилизации углерода ([Lal, 2004](#)). Фиксация углерода почвенным органическим веществом (ПОВ) является естественным природным процессом изъятия его из атмосферы ([Lützow et al., 2006](#)). На сегодняшний день ПОВ, ввиду крайней сложности своего состава, не поддается изучению с точки зрения изменения структуры напрямую, поэтому активно разрабатываются косвенные методы, которые давали бы количественные и воспроизводимые характеристики, которые можно связать с изменением структуры и затем применять для целей прогнозирования изменения его состояния. На данный момент существует множество подходов по изучению ПОВ, которые включают в себя методы физического фракционирования органо-минеральных частиц по размеру и по плотности, химическое фракционирование ПОВ по растворимости, а также изучение динамики микробиологической деструкции и термоустойчивости ПОВ ([Lützow et al., 2006](#)).

Однако такое количество разнообразных методов для изучения одного объекта вносит весьма большую долю неопределенности в интерпретацию данных о структуре и строении ПОВ, особенно при сопоставлении разных подходов. Более того, различные вариации в методах и подходах порождают новые определения, термины, индексы и показатели, которые не всегда ясны специалисту в данной конкретной области. Кроме того, сложность ПОВ как объекта часто отвлекает внимание исследователей от того факта, что ПОВ является конституционной частью естественно-

исторического тела – почвы.

Целью данной работы был обзор существующих в настоящее время методов и подходов для изучения ПОВ и его вместилища – минеральной матрицы. Особое внимание было уделено термическим методам анализа как перспективному подходу к изучению негидролизуемой части ПОВ.

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

Органическое вещество почв – это совокупность всех органических соединений, присутствующих в почвах, за исключением живых организмов. Включает в себя как органические остатки (ткани растений и животных), так и отдельные вещества, которые подразделяются на специфические и неспецифические ([Орлов и др., 2005](#)). Под специфическими веществами понимают гуминовые вещества (ГВ) – соединения, которые подверглись процессу гумификации, свойственному для почв процессу. К неспецифическим веществам относят все остальное ПОВ. В традиции научной школы СССР и потом России, ГВ дополнительно подразделяют на:

- гумус – сумма специфических и неспецифических веществ;
- гумусовые кислоты – гидролизуемая часть гуминовых веществ;
- гумин – негидролизуемая часть гуминовых веществ;
- гуминовые и фульвокислоты – на них подразделяются гумусовые кислоты ([Орлов, 1990](#); [Орлов и др., 2005](#)), фульвокислоты (ФК) растворимы при любых значениях реакции среды, а гуминовые кислоты (ГК) при $\text{pH} < 2$ выпадают в осадок.

Однако в последнее время ряд ученых пытается подвергнуть сомнению факт существования гуминовых веществ в почве. Так, в 2010–2020 гг. вышла серия статей, утверждающих, что при щелочной экстракции почвенной массы из неспецифических веществ происходит образование веществ, которые мы называем ГВ, а это есть на самом деле артефакт пробоподготовки ([Kleber, Johnson, 2010](#); [Lehmann, Kleber, 2015](#); [Kleber, Lehmann, 2019](#)).

Основные тезисы из этих статей:

1. Щелочная экстракция не позволяет отличить гуминовые и

негуминовые вещества.

2. Щелочная экстракция не позволяет различать продукты гумусообразования и образованные под воздействием щелочи макромолекулы.

3. Следует отбросить гуминовую парадигму.

Однако видно, что пункты 1 и 2 говорят об одном и том же, п.3 скорее лозунг, чем тезис для дискуссий.

Возможность получения артефактов в результате щелочного гидролиза ПОВ широко дискутировалась в СССР еще в 60–70 гг. ([Кононова, 1963](#)). В ходе дебатов был разработан ряд новых методов выделения ГВ. Наиболее яркий пример – это “мягкая” экстракция из почвы пиррофосфатом натрия. Метод основан на конкурентном вытеснении гумусовых кислот из комплексных соединений с двух- и трехвалентными металлами. Препараты ГВ, полученные в результате щелочной вытяжки и пиррофосфатным методом, были весьма схожи ([Кононова, 1963](#); [Кононова и др., 1972](#)).

Однако “атака” на ГВ спровоцировала интересную дискуссию в научном сообществе. В российской научно периодике следует упомянуть работы А.Г. Заварзиной ([Заварзина и др., 2021](#)). Особенно яркие публикации были сделаны группой Олка ([Olk et al., 2019a](#); [Olk et al., 2019b](#)). Олк с коллегами привели ряд ярких фактов, указывающих на существование ГВ как реальных природных объектов:

1. Взгляд ученых на ГВ постоянно меняется, он не косный. Современные концептуальные модели строения ГВ полагают, что в их состав входят как продукты гумификации, так и молекулы биологического происхождения, а вместе они оставляют “гуминовый молекулярный ансамбль” ([Перминова, 2000](#)). Молекулярный вес гуминовых веществ уже считается гораздо меньшим – 0.5–20 кДа, нежели полагали несколько десятилетий тому назад – 10–300 кДа ([Stevenson, 1994](#); [Kononova, 1966](#)). Также показано, что при использовании щелочной вытяжки предполагается множественность структуры и строения ГВ ([Olk et al., 2019a](#)), при этом критики – Леманн и Клебер ([Lehmann, Kleber, 2015](#)) – почему-то уверены, что исследователи, применяющие щелочную вытяжку, обязательно должны верить исключительно в макромолекулярную структуру ГВ.

2. На большом фактическом материале показано, что изменение природных соединений под действием щелочи малозначимо, поэтому щелочным гидролизом и артефактными щелочными реакциями нельзя объяснить столь большого присутствия ГВ в составе ПОВ.

3. Приведены многочисленные примеры абиотических реакций фенолов и лигниновых остатков, которые сопровождают разложение углеводов, происходят в естественных условиях, в результате образуются новые молекулы, отличные от микробных продуктов, эти вещества поступают в почву, что соответствует определению гумификации.

Таким образом, можно заключить, что ГВ не искусственное образование, возникающее при экстракции, а конституционная часть ПОВ.

Помимо этого, авторы указывают на поведение ряда металлов в природных средах, которое необъяснимо, если принять, что ГВ отсутствуют. Также необъяснимо изменение активности прионов в зависимости от типа почв, так как снижение их активности объясняется связыванием с высокомолекулярными компонентами ПОВ. Также, если отказаться от “гуминовой парадигмы”, сложно объяснить “затравочный эффект” – улучшение показателей созревания компостов при внесении препаратов ГВ. Еще затруднительно объяснять отличия в ПОВ в зависимости от географической принадлежности и вида использования почвы (Olk et al., 2019a).

Кроме того, для оценки возможного образования гуминовых макромолекул под действием щелочи можно сравнить два варианта твердофазной экстракции природного растворенного органического вещества (ПОВ), значимую часть в котором занимают ГВ. В первом варианте сорбцию ПОВ проводят на смоле XAD 8 (Rohm and Haas Ltd.) и смывают сконцентрированное вещество щелочью, во втором используют PPL картриджи Varian Bond Elut и смывают метанолом. В работе (Perminova et al., 2018) приведены диаграммы Ван Кревелена, построенные на основе данных масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (FT-ICR-MS), из которых видно, что количество молекул при щелочной экстракции не снижается, по сравнению с метанольной, не происходит и “утяжеления” щелочной вытяжки, как

следовало бы ожидать при значимом эффекте формирования макромолекул под воздействием щелочи.

Таким образом, ГВ – конституционная часть ПОВ, их изучение позволяет получить информацию о ландшафте, почве, почвенном горизонте, структурных отдельностях и т. д. В целом ГВ можно рассматривать как пулы ПОВ с разной растворимостью.

ПУЛЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Пул – совокупность веществ или элементов сходного состава. Изначально понятие пула использовали в биохимии: пул азота в растительной ткани или АТФ (Barker et al., 1966; Clarkson, 1966). К почве, согласно системе Web of Science, термин “пул” применили впервые в 1969 г. ([Page, Gerwitz, 1969](#)): пул обменных фосфатов – все способные к обмену фосфаты. Упоминаются в почве пулы тяжелых металлов ([Soon, Bates, 1982](#)), питательных веществ ([Thompson et al., 1977](#)), семян ([Keeley, 1977](#)). Эдвард и Харрис ([Edwards, Harris, 1977](#)) разделяют на пулы опад: листья, корни и т. д. Впервые ГВ как пул ПОВ упомянуты в 1978 г. ([Bowman, Cole, 1978](#)) как составляющая пула фосфора, связанного с ГК.

В 1977 г. была предложена модель ПОВ ([Jenkinson, Rayners, 1977](#)), которая разделяла углерод ПОВ на три пула с разным временем присутствия в почве: 1 г., 30 лет и 1 500 лет. Такое разделение дало толчок к развитию моделей, описывающих динамику ПОВ и его основных составляющих углерода и азота ([Verberne et al., 1990](#)). Пулы, разделенные по времени присутствия, получили название теоретических пулов или концептуальных ([Six et al., 2002](#)).

Наиболее известная модель такого типа, используемая до сих пор, – это CENTURY ([Parton et al., 1987](#); [Parton et al., 1994](#)). Она создана в 1987 г. и переработана в 1994 г., CENTURY учитывает химический состав растительных остатков, гранулометрический состав и структуру почвы, и, кроме того, систему обработки. Температура и влажность определяют скорость оборота пулов. Содержание лигнина влияет на скорость разложения опада. Лигнин непосредственно переходит в медленный пул. Структура почвы контролирует скорость оборота активного пула, а накопление пассивного определяется содержанием глинистых частиц ([Parton](#)

[et al., 1994](#)).

При удобстве для моделирования концептуальные пулы трудно или невозможно получить физически, поэтому Сикс ([Six et al., 2002](#)) подчеркивает, что они носят преимущественно теоретический характер. Отдельные пулы плохо связаны с величинами, которые можно получить аналитическими методами. Поэтому при изучении ПОВ существуют два подхода: “моделировать измеряемое” и “измерять моделируемое” ([Six et al., 2002](#)). Однако в ходе взаимодействия этих подходов сформировались приблизительные соответствия фракций, которые измеряют теоретические пулы.

Например, инкубирование почвы с учетом выделившегося CO_2 – биологическое определение активного пула – типичный пример “измерения моделируемого” ([Paul et al., 1999](#)). По количеству выделившегося диоксида углерода после длительной (месяцы) инкубации рассчитывают углерод активного пула. Углерод пассивного пула определяют по содержанию углерода в остатке почвы, предварительно подвергнутой гидролизу, а содержание медленного пула вычисляют по разнице ([Paul et al., 1997](#); [Paul et al., 1999](#)). Как видно, здесь длительность эксперимента – существенная проблема. Помимо этого, из-за причин, не связанных с ПОВ (ингибирование микробного дыхания из-за присутствия токсиантов или антибиотиков), возможно недоопределение активного пула.

В настоящее время при рассмотрении трехкомпонентной модели ПОВ оперируют понятиями активного, медленного и пассивного теоретических пулов ([McGill, 1996](#); [Six et al., 2002](#)).

Активный пул – это незащищенное ПОВ, наиболее доступное микроорганизмам. К нему относят: свободные и окклюдируемые легкие фракции в макроагрегатах, не связанные в микроагрегатах, извлекаемое водой или растворами нейтральных солей ПОВ, лабильные гуминовые вещества (ЛГВ), углерод микробной биомассы ([Караванова, 2013](#); [Когут, Булкина, 1987](#); [McLauchlan, Hobbie, 2004](#); [McGill, 1996](#); [Six et al., 2002](#)). Большой набор фракций, относящихся к одному пулу, затрудняет моделирование его поведения и требует поиска взаимосвязей между фракциями.

В случае медленного пула наблюдаются схожие затруднения ([McGill, 1996](#); [Six et al., 2002](#)). Этот пул представлен медленно

разлагающимся ПОВ, которое защищено связью с микроагрегатами, включает легкие фракции окклюдированного ПОВ (particulate organic matter), часть ПОВ в составе пылеватых и глинистых частиц (но только гидролизуемое!). Из ГВ к медленному пулу можно отнести гумусовые кислоты, связанные с кальцием: ГК и ФК, выделяемые после процедуры декальцирования.

Негидролизуемую часть ПОВ считают пассивным пулом (McGill, 1996; Six et al., 2002). В случае денсиметрического фракционирования это тяжелая (минеральная) фракция, а при химическом фракционировании – гумин (Орлов и др., 2005). Таким образом это стабилизированное ПОВ, стабильность которого оценивается по химическим или физическим свойствам. В настоящее время чаще всего принимают среднее время обновления (MRT, mean residence times): для активного – годы, для медленного – десятилетия, для пассивного – столетия (Parton et al., 1994; Dungait et al., 2012).

КОНЦЕПЦИЯ НАСЫЩЕННОСТИ ПОЧВЫ УГЛЕРОДОМ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Сиксом с коллегами (Six et al., 2002) предложена концептуальная модель физико-химически определяемых пулов. В нее введено новое понятие о насыщаемости почвы по содержанию углерода. Почва, насыщенная по углероду, содержит его максимальный потенциальный запас, который определяется ее физико-химическими свойствами и не может быть больше. Особо оговаривается тот факт, что насыщаться могут все пулы ПОВ. В модели использованы измеряемые пулы, а не биологически определяемые, как было показано выше (Paul et al., 1999). Основной упор делается на механизмах стабилизации ПОВ. Рассматривают химический (химическое или физико-химическое связывание ПОВ с минералами илистого или пылеватого размера), физический (включение его в микро- и макроагрегаты, в которых существуют физические барьеры между микроорганизмами и субстратом (Elliott, Coleman, 1988; Tisdall, Oades, 1982) и биохимический (недоступность для разложения вещества из-за его собственного состава: лигнины, гуминовые вещества) механизмы стабилизации.

С целью избежать путаницы в терминологии предложено

считать, что с помощью изучения фракций мы судим о соответствующих им пулах (Холодов, Ярославцева, 2021). Например, на основе фракции гуминовых кислот можно судить о медленном пуле. Нужно подчеркнуть, что нет строгого соответствия между теоретическими пулами и измеряемыми (выделяемыми) фракциями ПОВ.

Наблюдается большой разброс в определении возраста денсиметрических фракций. Джон с коллегами ([John et al., 2005](#)) по доле ^{13}C в ПОВ оценили MRT свободной легкой фракции (активный пул) – 22 г., это в разы больше по сравнению с теоретическим пулом, и, наоборот, для минеральной фракции показатель был в разы меньше – 63 г., по сравнению с пассивным пулом, что, наоборот, мало. Низкие (3–7 лет), по сравнению с теоретическими, значения MRT обнаружены в почвах Новой Зеландии для ПОВ минеральной фракций ([Huang et al., 2011](#)). Подобные результаты получены и для гранулометрических фракций. Для агросерой почвы установлено MRT для ПОВ тонкой пыли и ила от 10 до 23 лет, что гораздо ниже теоретических значений для пассивного пула.

Довольно часто время присутствия активной фракции ПОВ может быть существенно больше, чем у теоретического пула, и наоборот, у фракций, представляющих пассивный пул, MRT может быть существенно меньше, чем оно оценивается по физико-химическим показателям устойчивости. Эта проблема требует дальнейшего изучения. Таким образом, при изучении ПОВ лучше принимать во внимание устойчивость, а не средний возраст.

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ, СТРУКТУРЫ И СТРОЕНИЯ ПУЛОВ ПОВ

К лабораторным подходам для оценки пулов ПОВ можно отнести:

- биологическое фракционирование;
- денсиметрическое фракционирование;
- гранулометрическое фракционирование;
- фракционирование растворами (химическое фракционирование);
- термическое фракционирование.

Биологическое фракционирование. В его основе лежит

измерение CO_2 , которое выделяют микроорганизмы при разложении легкодоступных компонентов ПОВ – активного пула. По количеству выделившегося в этом процессе CO_2 рассчитывают содержание углерода активного пула ([Paul et al., 1999](#); [Paul, 2016](#)). Преимущество метода: углерод активного пула определяется напрямую. Недостатки: 1) длительная (до года) инкубация образцов; 2) в результате эксперимента получают данные только о содержании пула, а не о его качественном составе; 3) для оценки содержания медленного и пассивного пулов требуются другие подходы (кислотный гидролиз); 4) возможность недоопределения содержания активного пула при ингибировании микробной деятельности в силу каких-либо причин.

Денсиметрическое фракционирование. В его основе лежит существенная разница между плотностью минеральной составляющей почвы (2.4 г/см^3) и растительного опада (около 1 г/см^3). При трансформации опада и взаимодействии его продуктов с минеральной частью почвы плотность получающихся биокостных компонентов изменяется в зависимости от стадии трансформации и взаимодействия со структурными элементами. Кроме того, прилагая физическое воздействие (ультразвук, механическую обработку), можно разрушить почвенные микроагрегаты и выделить внутриагрегатное ПОВ (окклюдированное ПОВ), разделяя его по плотности, можно выделить разные фракции ПОВ ([Six et al., 2002](#)). С помощью такого подхода можно получать препараты ПОВ, близкие к концептуальным пулам, это его основное достоинство. Однако в процессе выделения фракций, весьма вероятно, теряется растворенное ПОВ ([Plaza et al., 2019](#)). Помимо этого, часто возраст денсиметрических фракций не соответствует ожиданиям для теоретических пулов (см. выше). Нет стандартизации метода. При выделении используют разные тяжелые жидкости, устанавливают различные границы плотности от 1.4 до 2.2 г/см^3 ([Шаймухометов и др., 1984](#); [Golchin et al., 1994](#); [Grunewald et al., 2006](#); [Koble, Kogel-Knabner, 2004](#); [Schmidt et al., 1999](#)), а иногда и 1.0 г/см^3 ([Blackwood, Paul, 2003](#)), что осложняет сравнение результатов. Кроме того, используемые тяжелые жидкости не позволяют получать микробиологические, биохимические показатели для выделенных фракций, так как ингибируют микробиологическую

деятельность ([Blackwood, Paul, 2003](#)).

Гранулометрическое фракционирование – это разделение почвенных частиц по размерам ([Grandy et al., 2008](#); [Kandeler et al., 1999](#); [Six et al., 2001](#)). Для этого почву диспергируют без жесткого разрушения микроагрегатов, и суспензию фильтруют через сита от 250 до 10 (50) мкм, либо разделяют центрифугированием ([Marx et al., 2005](#)). Обычно частицы подразделяют на фракции: > 250 мкм, 250–63 мкм и < 63 мкм, – полагая, что частицы > 250 мкм – устойчивые макроагрегаты, 250–63 мкм – микроагрегаты, < 63 мкм – неагрегированные частицы. Устойчивые макроагрегаты (250–63 мкм) содержат грубое органическое вещество, в них больше лигнина; фракции < 63 мкм обогащена веществами с повышенным содержанием азота. К фракции > 250 мкм часто применяют денсиметрическое фракционирование, получая внутриагрегатную окклюдированную фракцию ([Six et al., 2001](#)). Получаемые фракции существенно различаются по строению и содержанию ПОВ и по проявлениям биологической активности, т. е. они настоящие пулы ПОВ. Достоинством гранулометрического фракционирования является возможность изучения в полученных фракциях биологической активности, так как нет ингибирования, как при использовании тяжелой жидкости ([Grandy et al., 2008](#)). Существенный недостаток подхода – это разные пути генезиса частиц в одной размерной фракции. Перечисленное делает теоретическое обоснование метода не таким явным, как для денсиметрического фракционирования. В связи с этим гранулометрическое фракционирование достаточно часто совмещают или дополняют денсиметрическим ([Six et al., 2001](#)).

Кроме того, гранулометрическим фракционированием разделяют фракции минерально-ассоциированного органического вещества, (mineral-associated organic matter, МАОМ) – частицы меньше 53 мкм и свободные органические частицы (particulate organic matter, РОМ), которые больше 53 мкм. Подобный подход позволяет выделить два пула ПОВ: устойчивый пул, накапливающий в себе азот, и для накопления которого необходим этот элемент (МАОМ), у этого пула четко выражена тенденция к насыщению, ограниченная свойствами минеральной матрицы; и менее устойчивый пул РОМ, который более подвержен разложению, но

не зависит от содержания азота и, теоретически, может накапливаться неограниченно ([Cotrufo et al., 2019](#)). Эта концепция используется для моделей поглощения углерода почвами. Несмотря на некоторую формализованность, подход весьма привлекательный. Здесь используются только два пула, устойчивый и неустойчивый, что снижает трудоемкость, повышает воспроизводимость у разных авторов и делает интерпретацию результатов более простой.

Химическое фракционирование (фракционирование растворами). Этот подход исторически первым был применен для фракционирования ПОВ. Во многом его разработка связана с Иваном Владимировичем Тюриным, которым были разработаны первые схемы выделения фракций ПОВ ([Тюрин, 1965](#); [Тюрин, Найденова, 1951](#)). Приведем классическую схему Тюрина для изучения фракционного состава гумуса в одной навеске ([Кононова, 1963](#)):

1. Фракции, растворимые в спиртобензольной смеси (воско-смолы).

2. Фракция, извлекаемая при декальцировании почвы минеральными кислотами.

3. ГК и фульвокислоты, извлекаемые 0.1 М NaOH после декальцирования (ГВ, связанные с кальцием и подвижными полуторными окислами).

4. ГК и фульвокислоты, извлекаемые далее попеременной обработкой 0.1 М H₂SO₄ и 0.1 М NaOH (предположительно связанные с силикатными формами полуторных окислов).

5. ГВ, не извлекаемые описанными приемами, – негидролизующий остаток, гумин.

6. Для отдельной навески: лабильные гуминовые вещества (ЛГВ) – извлекаются 0.1 М NaOH вытяжкой без предварительной обработки почвы. Эта фракция имеет хорошие метрологические свойства, и ее рекомендовали для оценки подвижного ПОВ ([Когут, Булкина, 1987](#)).

В вышеописанную схему вносили различные изменения и модификации. Стоит отметить введение вместо NaOH пиррофосфата натрия ([Кононова, 1963](#); [Кононова и др., 1972](#)). Иногда фракцию ГК высаливанием разделяют на более гидрофобные черные ГК и менее гидрофобные – бурые.

В классических схемах группового фракционного анализа ПОВ мало внимания уделяли водоэкстрагируемому органическому веществу (ВЭОВ). Здесь следует отметить, что растворенное органическое вещество (РОВ) для почвы считается теоретическим понятием, которое оценивают по ВЭОВ.

Однако интерес к пулу РОВ растет с конца прошлого века. Это значимая часть активного пула, фракция чрезвычайно мобильна, оказывает влияние на существенную часть растворимых почвенных компонентов. РОВ – вещественное влияние педосферы на гидросферу и литосферу ([Караванова, 2013](#); [Bengtsson et al., 2018](#); [Chantigny, 2003](#); [Gmach et al., 2020](#); [Li et al., 2019](#); [Rodrigues et al., 2016](#); [Stockdale, Bryan, 2013](#); [Toosi et al., 2014](#)).

Существенный плюс фракционирования растворами – это возможность изучать полученные фракции методами “мокрой” химии. Однако существенным недостатком экстракционных техник является принципиальная недоступность для них негидролизующего остатка – гумина. При этом, считая, что с каждой последующей экстракцией выход ПОВ уменьшается в 4 раза ([Холодов и др., 2015](#)), и, оценивая, что с последовательной (вода, щелочь, декальцирование, щелочь) однократной вытяжкой извлекается примерно 10–30% углерода от его общего содержания ([Холодов и др., 2020a](#)), содержание углерода негидролизующего остатка можно оценить как 50–80% от общего. В связи с этим в настоящее время актуально развитие подходов для анализа этой фракции.

Термическое фракционирование является одним из таких подходов. Оно позволяет разделить ПОВ на термолабильную (ТЛ ОВ) и термостабильную (ТС ОВ) фракции ([Quénéa et al., 2006](#); [Derenne, Quenea, 2015](#); [Gregorich et al., 2015](#)). ТЛ ОВ – это относительно небольшие, не полимеризованные молекулы, при нагревании до 250–390 °С они переходят в газовую фазу. При этом не происходит крекинга – разрыва ковалентных связей. В связи с этим ТЛ ОВ по своим физико-химическим параметрам доступны микроорганизмам, их анаболизм и катаболизм выгоден, потому что не требует дополнительных энергетических затрат на разрыв ковалентных связей в полимерах. Напротив, ТС ОВ переходят в газовую фазу при более высоких температурах, вероятно, с разрушением (частичным разрушением) полимеров, и оно включает в

себя медленный и пассивный пулы. Эта особенность позволяет оценивать молекулярный состав пассивного пула, что другими методами напрямую практически не достигается ([Six et al., 2002](#); [Stewart et al., 2007](#); [Холодов и др., 2020б](#)).

В работе ([Siewert et al., 2012](#)) сравнивается динамика биологической минерализации ПОВ, определяемая с помощью выделения CO_2 во время 80-дневной лабораторной инкубации, с их термоокислительной стабильностью, определенной термогравиметрией. С одной стороны, авторы наблюдали изменение характера термогравиметрической (ТГ) кривой почвы после 80 дней инкубации. Результаты, полученные на 33 образцах почв, отобранных в промежутке 1–80 дней эксперимента, показали корреляцию между количеством и скоростью вдыхаемого CO_2 и потерями массы в ТГ измерениях с линейными коэффициентами ковариации R^2 от 0.6 до 0.85 (в диапазоне температур до 100 °C). Авторы замечают, что взаимодействия между компонентами почвы, такими как ПОВ, неорганическими веществами почвы и почвенными микроорганизмами, не могут быть просто сведены к какому-либо одному движущему фактору или любому доминирующему компоненту. Любой пересчет должен быть сделан с соответствующей теоретической концепцией, включая возможные влияющие факторы, которые еще не выяснены. Кроме того, объяснение различий между усредненными кривыми ТГ для инкубированных и неинкубированных образцов почвы как исключительно микробная трансформация и минерализация слишком упрощено. С учетом имеющихся литературных данных возможно лишь строить предположения о характере процессов трансформации ([Siewert et al., 2012](#)). Однако подход и подвергается критике, так в работе ([Dorodnikov et al., 2007](#)) с использованием изотопов углерода показано, что термическая стабильность и биологическая устойчивость не связаны друг с другом.

При использовании термических методов анализа почвенного органического вещества (ПОВ), часто с использованием кривых термогравиметрии или дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рассчитывают различные производные показатели. Особого внимания заслуживают температуры полуразложения, определенные в ТГ или ДСК эксперименте, поскольку они пред-

ставляют собой интегральный показатель устойчивости к разложению (в инертной атмосфере) или окислению. В работе ([Leifeld, 2007](#)) показатель DSC-T50, определяемый как температура, при которой прошло 50% реакции (характеризуемой потерей массы), измерен в условиях нагрева до 600 °С в потоке синтетического воздуха для различных образцов, таких как древесный уголь, сажа, графит, почвы, содержащие “черный углерод”, обугленные ткани растений, лигнит и каменный уголь. Авторы установили, что наиболее высокой температурой потери 50% массы (T50) характеризуется графит. Далее по убывающей располагаются сажа, древесный уголь, остаток после сжигания битума, уголь сосны. Кроме того, авторы ([Leifeld, 2007](#)) считают, что DSC-T50 коррелирует с содержанием ароматического углерода (aryl-C), определенным из ЯМР спектров.

В классической химии термостабильность более всего важна в области химии полимеров, поэтому в ней накоплен значительный экспериментальный и теоретический опыт, который говорит о том, что на термостабильность полимеров влияет множество факторов, таких как виды и количество функциональных групп, молекулярная масса и размер соединения, распределение молекулярной массы, степень разветвления. Кристалличность и аморфность анализируемых веществ также влияют на термические характеристики процесса распада молекул. Однако основной причиной этого процесса является разрыв внутримолекулярных и межмолекулярных связей, характеризующихся энергиями связи ([Ray, Cooney, 2018](#)). В контексте почв также следует упомянуть пионерскую работу ([Tyan et al., 1999](#)), в которой было показано, что добавление глины резко увеличивает термостабильность полимеров. Логично предположить, что в почве глинистые минералы играют аналогичную роль по отношению к ПОВ. Такие зависимости для почв подтверждаются, в том числе, исследованиями ([Gregorich et al., 2015](#)), в которых с помощью пиролиза в атмосфере азота исследованы образцы почв пастбища, пашни и пара, а также фракции песчаного, пылеватого размера и тонкие (илистые, < 2 мкм), выделенные мокрым способом из этих образцов. Показано существование сильной корреляции ($P < 0.0001$; $0.948 < R^2 < 0.963$) между TG-T50 и минерализуемым углеродом для образцов фракций, вы-

деленных из почв пастбища и пашни. Однако для фракций, выделенных из почвы пара, связь была существенно менее сильной ($R^2 = 0.419$ при $P < 0.0632$). Результаты, подтверждающие связь содержания термостабильных компонентов со степенью агрогенной нагрузки, также получены и в других работах ([Nie et al., 2018](#); [Volkov et al., 2020](#)).

Сравнивая полученные данные с результатами своей более ранней работы ([Grisi et al., 1998](#)), авторы пришли к выводу, что термический анализ как органического вещества почвы в целом, так и извлеченных из этих почв химическим экстрагированием гуминовых веществ, указывает на различия термических характеристик ПОВ тропических регионов и умеренных широт. По мнению авторов ([Dell'Abate et al., 2003](#)), это говорит о том, что химическое выделение и разделение гуминовых веществ не сильно изменяет основные тепловые характеристики органического вещества по сравнению с исходными, характерными для почвенного материала в целом. Эти различия соотносятся с таковыми микробиологической активности почв. Позднее была показана, в частности, связь между показателями термического анализа и характеристиками микробиологической активности ([Peltre et al., 2013](#)).

Термическое фракционирование, объединенное с газовой хроматографией и масс-детекцией (ГХ-МС) дают возможность с высокой точностью оценивать молекулярные составы фракций ТЛ и ТС ОВ в одном образце предварительного разделения ([Plante, 2009](#)). После термодесорбции пиролизаты разделяют на газовой хроматографической колонке, а затем определяют отношение массы иона к его заряду (m/z) на масс-спектрометре и идентифицируют индивидуальные вещества – компоненты или пиролизаты ПОВ. Существенные преимущества подхода – это быстрота анализа, простая пробоподготовка, высокая воспроизводимость ([Mazzetto et al., 2019](#)).

Пиролиз с ГХ-МС открывает возможность для глубокого понимания происхождения ПОВ, его устойчивости и разложениости ([Schellekens et al., 2009](#)). Пиролиз ПОВ с ГХ-МС – один из наиболее эффективных и перспективных подходов для изучения его химического состава ([Mehrabanian, 2013](#); [Lara-Gonzalo et al., 2015](#)).

Для изучения ТЛ ОБ и ТС ОБ применяют двухстадийный пиролиз с ГХ-МС. На первой стадии образец нагревают до 250–390 °С, выделяется ТЛ ОБ и направляется в ГХ-МС для анализа. Затем образец нагревают до 500–700 °С, мобилизуется ТС ОБ. Этот процесс сопровождается разрывом ковалентных связей в полимерах и образованием структурных фрагментов.

Для разделения на ТЛ и ТС пулы с последующей ГХ-МС в настоящее время используют процесс двухстадийного пиролиза, разработанный для оценки качества полимеров. Граница ТЛ и ТС ОБ оценивается по-разному: 247 °С ([Шапченкова др., 2011](#)), 300 °С ([Gillespie et al., 2014](#); [Estournel-Pelardy et al., 2013](#); [Gregorich et al., 2015](#); [Quénéa et al., 2006](#)) и 390 °С (Kuzyakov et al., 2006). Это требует уточнения и во многом зависит от приборов, процедуры проведения анализа и цели исследователя.

ТЛ ОБ, как уже говорилось, относят к легкодоступной для микроорганизмов фракции ПОВ, а ТС – к устойчивой ([Quénéa et al., 2006](#); [Gregorich et al., 2015](#)). Это хорошо согласуется с данными о прямых корреляционных связях между количеством углерода, определяемого в инкубационном эксперименте, и содержанием ТЛ ОБ; также есть данные о связи содержания ТЛ ОБ с содержанием денсиметрических легких фракций ПОВ ([Gregorich et al., 2015](#); [Plante et al., 2009](#); [Plante et al., 2011](#)).

В целом термическое фракционирование с ГХ-МС – это весьма перспективный подход для исследования ПОВ. Данные термического фракционирования перспективно сопоставлять с результатами изучения ВЭОВ и других мобильных фракций легкорастворимого ПОВ, так как растворенные молекулы могут быть доступны микроорганизмам, несмотря на относительно большие размеры.

МИНЕРАЛЬНАЯ МАТРИЦА ПОЧВ И ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

Однако при изучении ПОВ нельзя игнорировать его связи с минеральной матрицей почв, особенно с тонкодисперсными минералами. Минеральная часть почвы, как правило, составляет более 90% ее массы и представлена разными минералами, составляя основную массу почвенного тела. Другая часть принадлежит ор-

ганическому веществу. Не случайно В.И. Вернадский в свое время подчеркнул, что почвы являются биокосным природным телом биосферы. При этом следует иметь в виду, что каждая из разновидностей минералов, входящая в состав почвы, обладает собственными физическими, химическими и физико-химическими свойствами. Благодаря разнообразию свойств самих минералов, а также их состава и количественного соотношения, почвы по своим свойствам также весьма разнообразны. Они представляют собой субстрат для закрепления элементов питания растений, субстрат обитания и питания микроорганизмов. Кроме того, минералы определяют многие физико-химические свойства почвы и в большой степени ее плодородие. С точки зрения генезиса почв минералогическому составу также принадлежит исключительно важная роль.

Минералогический состав почвы определяет многие ее свойства. Почва в своей твердой фазе представляет собой не сумму химических элементов, а совокупность минералов, каждый из которых имеет свой химический состав. Изменения, которые происходят в минеральной части профилей почв под влиянием почвообразовательных процессов, сопряжены с разрушением или образованием минералов, т. е. с трансформацией минералогического состава. По этой причине в эволюционном почвоведении минералогический анализ показывает себя более информативным, чем химический. Основу минералогического состава почв закладывает минералогический состав почвообразующих пород. В первом приближении Т.А. Соколовой с соавторами ([Соколова и др., 2005](#)) были выделены пять основных групп минералов: 1) Силикаты кластогенные, преимущественно продукты вулканизма: кварц, полевые шпаты, слюды, хлорит. 2) Силикаты слоистые или глинистые минералы, продукты гипергенных и негипергенных процессов: смектит (сопровождается смешанослойным иллит-смектитом с высокой и низкой нормой смектитовых пакетов), иллит, тонкодисперсный (почвенный) хлорит, каолинит. 3) Карбонатные минералы: кальцит, доломит, арагонит. 4) Акцессорные минералы – наиболее многочисленная группа, которая включает десятки минералов (амфиболы, пироксены и пр.), но незначительная по содержанию: 0.5–3% от массы почвы. 5) Минералы растворимых

солей. Группа аксессуарных минералов и минералов солей в этом обзоре не будет обсуждаться.

Гранулометрия и минералогия. Исследование почв показало, что каждой группе силикатных минералов свойственно тяготение к минеральным частицам определенного размера ([Соколов, 1997](#)). Так кварц отсутствует среди частиц менее 0.2 мкм (микрона), но среди частиц размером 100 мкм и более его содержание может достигать почти 100%. Наибольшее содержание полевых шпатов наблюдается среди частиц 100–10 мкм, среди слюд – 10–1 мкм, глинистых минералов иллита, хлорита и каолинита – 10–0.2 мкм; смектит практически полностью представлен частицами размером менее 0.02 мкм. Такое распределение силикатных минералов по размеру частиц не всегда является результатом процессов почвообразования. Оно свойственно и осадочным породам и определяется, по-видимому, как структурными особенностями минералов, так и разной их устойчивостью к внешним воздействиям на путях миграции. Прямым следствием установленной закономерности является то обстоятельство, что с утяжелением пород, т. е. с увеличением количества тонкодисперсных частиц, в них всегда снижается содержание кварца, полевых шпатов, слоистых силикатов (слюд, хлорита), и увеличивается содержание глинистых минералов (смектита, иллита, хлорита и каолинита). Значение гранулометрического и минералогического составов в формировании габитуса почвы чрезвычайно велико, поскольку они оказывают существенное влияние на химические, водно-физические, тепловые, воздушные свойства, окислительно-восстановительные условия, ее поглонительную способность, а в конечном счете – на накопление в ней гумуса, зольных элементов и азота.

Химический состав. Показанная выше связь между размером минеральных частиц и их минералогическим составом, а также свойственный каждому минералу свой химический состав, позволяют легко понять, почему почвы разного гранулометрического состава различаются и по химическому составу. Так, известный факт – что супесчаные и легкосуглинистые почвы характеризуются высоким содержанием SiO_2 (до 90%) – объясняется высоким в них содержанием крупных минеральных частиц, а зна-

чит, и высоким содержанием кварца, чистого носителя SiO_2 . По данным статистического анализа в этих почвах, в сравнении с глинистыми, вдвое-втрое ниже содержание Al_2O_3 , Fe_2O_3 , втрое – K_2O , MgO . Напротив, с увеличением содержания глинистых минералов, характеризующихся иным химическим составом, содержание указанных химических элементов в ней существенно возрастает. Поэтому понятно, что различия в химическом составе почв, достигающие нередко весьма значительных размеров, обусловлены разным их гранулометрическим составом, а значит и разным содержанием в них кластогенных и глинистых минералов. В процессе почвообразования и эволюции почв эти же связи трансформируются с изменением элементного состава по их профилю. Переход почвенной минералогии от качественной диагностики к количественной, не завершившийся по настоящее время, происходил с 30-х годов прошлого века ([Седлецкий, 1938](#)). На протяжении практически всего этого времени эволюционное почвоведение в своих суждениях о развитии почв в основном опиралось на химический анализ ([Роде, 2008](#)).

Теперь, когда количественная оценка минералов продвинулась значительно вперед, многие исследователи – И. Костов, ([Костов, 1971](#)), В.Г. Шлыков, ([Шлыков, 2006](#)), Т.А. Соколова с соавт. ([Соколова и др., 2005](#)) – показали, например, что высокое содержание кремнезема в элювиальных частях профиля лесных почв объясняется высоким содержанием кварца. А когда в элювиальной части профиля наблюдается снижение содержания магния, натрия и калия, то подтверждение этому мы находим в потере в этой части профиля соответственно хлорита, полевых шпатов (альбита) и слюд. Известно, что для почв Прикаспийской низменности характерно увеличение в илистой фракции вверх по профилю содержания K_2O ([Варламов и др., 2020](#)), что связано с накоплением в ней иллита. Другой пример имеет отношение к трансформации химического состава ила черноземов как по их профилю, так и в зональном аспекте. Вглубь по профилю и с юга на север в составе ила у разных подтипов черноземов отмечается заметное увеличение отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (с 3.2–3.8 до 4.1–4.6). Минералогический анализ показал, что первое сопряжено с увеличением в нижних горизонтах содержания смектита, а второе – с

накоплением в иле, как и почве в целом, при движении на север кварца. Не менее интересным является установленный факт, что для черноземов, в отношении которых по результатам валового химического анализа сложилось представление об инертности их “алюмосиликатного костяка”. Однако, как показали минералогические исследования, такое представление неверно. Алюмосиликатная часть по профилю черноземов в минералогическом отношении в значительной степени дифференцирована, но химический анализ этого выявить не способен, поскольку возникает своего рода компенсационный эффект. Он заключается в том, что относительное накопление в верхних горизонтах кварца в связи с разрушением других минералов приводит к увеличению содержания кремнезема, но приуроченный к нижним горизонтам смектит также увеличивает содержание кремнезема в этих горизонтах. В целом почвенный профиль черноземов по содержанию кремнезема остается мало дифференцированным. Подобное происходит и с другими оксидами. И таких примеров, когда только благодаря минералогическому анализу становятся понятными данные химического анализа, можно привести немало.

Физико-химическая поглотительная способность и обменные катионы. Одной из важнейших статей физико-химической поглотительной способности почв, связанной с их минералогическим составом, является емкость катионного обмена (ЕКО). Обусловлена она главным образом содержанием и составом глинистых минералов. Для почв, в составе которых установлены 4 глинистых минерала (смектит, иллит, хлорит и каолинит), принципиальное значение имеет минерал смектит. Это обстоятельство важно не только тем, что смектит отличается в наших почвах наиболее высоким содержанием, но и тем, что этот глинистый минерал обладает особенно высокой ЕКО (80–150 мг-экв/100 г). Значительно более низкое место занимают иллит с существенно более меньшей ЕКО (20–50 мг-экв/100 г), хлорит (10–40 мг-экв/100 г) и каолинит (3–20 мг-экв/100 г). Высокая ЕКО, измеряемая в тяжелосуглинистых почвах в 30–35 мг-экв/100 г, а в вертисолях (слитых черноземах) – в 60–90 мг-экв/100 г, в основном является результатом совместного вклада присутствующих в них глинистых минералов и в первую очередь смектита. Известно,

на примере почв Прикаспийской низменности, что доминирующими обменными катионами поглощающего комплекса почв, и прежде всего каштановых почв, являются кальций и магний. Их соотношение в верхних горизонтах каштановых почв равняется 10–7, в нижних оно сужается до 6–5, как следствие относительного увеличения с глубиной содержания магния. В настоящее время, располагая данными о минералогическом составе почв и его эволюции под влиянием почвообразовательного процесса, мы вполне определенно можем состав, содержание и характер распределения обменных катионов по профилю объяснить выветриванием главных носителей этих элементов – карбонатных минералов (кальцита и доломита), а из силикатов – легко подверженных разрушению биотита и хлорита. Наличие в составе глинистых минералов иллитта придает поглотительной способности почв дополнительные особые свойства. Так, известно, что этот слюдогенный минерал обладает свойством энергичного необменного поглощения (фиксации) ионов K^+ и NH_4^+ , что в большой степени влияет на условия калийного и аммонийного питания растений.

Для характеристики органо-минеральных компонентов прежде всего условимся использовать термины и понятия о частицах и структуре глинистых минералов, которые являются фило-силикатами. Их структура относится к слоистым (каолинит, смектит, иллит и хлорит). Основу структуры составляют двух- или трехслойные силикатные слои. В смектитах и смешанослойных образованиях слои разделены межслоевыми промежутками (слоями).

История исследования проблемы гумус-смектитовых комплексов почв была длительна и сложна. В 40-х годах прошлого века ([Ваксман, 1937](#); [Ассинг, 1949](#)) по характеру рентгенограмм была высказана идея кристаллического строения гуминовых кислот. Значительно позже она была подвергнута критике Горбуновым ([Горбунов, 1971](#)). Затем исследования сосредоточились на разработке способов выделения индивидуальных молекул гумусовых кислот и их внедрения в структуру смектитов ([Кононова, 1963](#); [Орлов, 1985](#)). Эти способы основывались на результатах рентгеновского и термографического методов. При этом эти исследования основывались на двух априорных положениях: 1) гу-

миновые и фульвокислоты представляют собой более или менее упорядоченные молекулы определенных размеров; 2) межслоевой промежуток в структурах смектитового типа имеет определенную ограниченную высоту (расстояние по оси c). Исходя из этих двух положений, Б.П. Градусов ([Градусов, 1976](#)) и Д.С. Орлов ([Орлов, 1985](#)) пришли к заключению, что “внедрение” молекул гумусовых кислот в межслоевой промежуток смектитовых минералов невозможно, так как величина молекул гумусовых кислот (20–80 нм) гораздо больше, чем высота межслоевого промежутка минерала. Высота промежутка определялась ими как разность между значением d_{001} смектита в воздушно-сухом состоянии и высотой пиррофиллитового слоя ($1.5 - 0.92 = 0.58$ нм). Казалось, что проблема вхождения гумусовой молекулы в межслоевой промежуток решена окончательно в отрицательном смысле ([Орлов, 1985](#)). Этот расчет основан на стандартных приемах диагностики филлосиликатов, когда рентгеновские показатели получены от препаратов в воздушно-сухом состоянии с обменными кальцием или магнием ([Костов, 1971](#)). Дополним, что большинство глинистых минералов имеет отрицательный заряд кристаллической решетки, который нейтрализуется положительно заряженными частицами – катионами. Горбунов, ([Горбунов, 1971](#)), Чижикова и др. ([Чижикова и др., 2006](#)), Wilson ([Wilson, 1999](#)), Tazaki ([Tazaki, 2006](#)), Травникова и др. ([Травникова и др., 1992, 2012](#)) и Савельев ([Савельев, 2001](#)) показывают, что при адсорбции органических молекул на минералах сначала происходит их связывание непосредственно с минеральной поверхностью за счет электростатических сил или лигандного обмена. В дальнейшем органическое вещество сорбируется уже не на минерале, а на первом слое молекул – за счет гидрофобных взаимодействий или образования мостиковых связей (через ион металла) ([Kodama, 1971](#); [Ferrage, 2005](#)). Возможно, связывая гумусовые вещества, глинистые минералы защищают их, с одной стороны, от дальнейшей микробиологической деструкции, разнящейся в зависимости от вида минералов, а с другой стороны, адсорбированные гумусовые вещества на поверхности минералов или в их межслоевых промежутках стабилизируют систему *органическое вещество – минеральная матрица*. Косвенным подтверждением этого являются экспериментальные данные по стабиль-

ности органо-минеральных комплексов разных вариантов многолетних стационарных наблюдений. Подобный механизм был показан ранее ([Young, 1979](#)). При этом продукты окисления органического вещества в процессе взаимодействия с тонкодисперсными фракциями почв играют ключевую роль в стабилизации биополимера в почвах. Одной из специфических сторон почвообразования является связь органических веществ с минеральной частью почв, которую изучал Н.И. Горбунов. Для выяснения природы связи органических веществ с минералами Горбунов Н.И. рассматривал природу и формы связей, значение структуры минералов, их дисперсность и ряд других факторов, влияющих на образование и прочность органо-минеральных соединений ([Ruiz et al., 2006](#)). Гуматы и фульваты образуют с минеральной частью почв различные формы химических связей. Молекулы гуматов и фульватов из-за большого размера и сферического строения не проникают в межслоевые промежутки глинистых минералов, а фиксируются на поверхности путем адгезии и когезии. “Молекулы гуминовой кислоты занимают не всю внешнюю поверхность минерала, а располагаются мозаично на наиболее активных местах. Доказательством этого является проникновение в межслоевые промежутки этиленгликоля, глицерина и катионов” ([Градусов, 1976](#)). Однако сведений о распределении и их роли в органо-минеральных взаимодействиях, включая исследования по почвам, крайне мало. В естественных условиях высота межслоевого промежутка смектита изменчива и варьирует в пределах от 0 до 30 нм и более, вплоть до материального разобщения силикатных слоев при изменяющемся уровне увлажнения. Поэтому приведенный выше расчет не имеет смысла, так как вещества, относимые к гумусу, имеют в действительности разную структуру и, соответственно, разные размеры, а высота межслоевых промежутков смектитовой фазы разнится в зависимости от величины и распределения заряда у поверхности силикатного слоя, влажности почвы и количества слоев водных молекул в лабильном межслоевом промежутке, обменных катионов, адсорбированных ранее органических соединений и продуктов их минерализации ([Дриц и др., 1976](#); [Градусов, 1976](#)).

Для того чтобы выработать правильный ответ на вопрос “о возможности или невозможности вхождения гумусовых соедине-

ний (“молекул”) в межслоевое пространство смектита”, необходимо рассмотреть вопрос о том, что в этом случае представляет собой элементарная частица “смектита” в гранулометрическом и минералогическом (кристаллохимическом) смысле, и как она проявляется в рентгеноструктурном анализе, который определяется характером укладки силикатных слоев в смектитовой фазе.

Как известно, непосредственный объект рентгеновского исследования представляет собой “ориентированный агрегат”, образуемый аналитическим высаживанием взвешенных частиц минерала на плоскую поверхность ([Шлыков, 1991](#)). В природных условиях физическая частица смектита имеет разные размеры по направлению c в зависимости типа укладки силикатных слоев, влажности и катионов раствора. При количестве 15 и более силикатные слои могут быть уложены субпараллельно, образуя *упорядоченную тактоидную* структуру из силикатных слоев и межслоевых промежутков. С увеличением числа слоев молекул воды в межслоевых промежутках расстояния между силикатными слоями увеличиваются, и частица приобретает характер *упорядоченной раздвинутой* ([Дриц и др., 1976](#); [Градусов, 1976](#)), когда между слоями размещаются молекулы воды и/или вещества (имеется в виду насыщение различными катионами и органическими веществами для уточнения кристаллохимической структуры), в том числе органические. С почвенной точки зрения на взаимодействия смектита и органических (гумусовых) соединений и на микроагрегатообразование особо важной является структура укладки из раздвинутых силикатных слоев, образующих постройки, похожие на домик. Н.Н. Соколов ([Соколов, 1997](#)) предложил модель организации такой структуры, назвав ее “перекашивающимся домиком”. Такая структура может быть названа *раздвинутой неупорядоченной*. Она обладает подвижностью. При изменении угла наклона слоев-стенок, что определяется степенью увлажнения, расстояния между базальными слоями домика сокращаются, вызывая фиксацию в структуре оказавшихся в ней веществ. Это эффект окклюзии на наноскопическом уровне.

Таким образом, только в укладках раздвинутого типа, особенно в укладке “домиком”, созданы условия для размещения молекул органических соединений среди силикатных слоев смектита

или, наоборот, единичных смектитовых слоев между органическими соединениями. Другим важным фактором взаимодействий минералов и органических соединений является форма частиц смектитовой фазы, под которой понимается соотношение длины или базальной плоскости и высоты частиц, известное под названием аспектного отношения. Смектит обладает уникально большим аспектным отношением. Оно многократно больше аспектного отношения живых организмов и органических соединений – продуктов их разложения и трансформаций ([Хан, 1969](#)). Вследствие различий формы и протяженности пространств между слоями создаются условия по возникновению предпосылок для сложной системы взаимозахвата частиц этих групп веществ. Подобные взаимодействия возможны только исходя из условий “идеальности” реагирующих веществ, их мономинеральности ([Чижикова и др., 2006](#)) и чистоте, при которых, учитывая вышесказанное, следует ожидать рентгеноструктурные проявления вхождения компонентов разнообразных соединений гумуса в межслоевое пространство лабильного минерала. Рентгеноструктурно это можно наблюдать тогда, когда влажность смектитовой системы обеспечивает одинаковые по высоте промежутки, когда масса внедрившихся соединений достаточна для когерентного рассеяния рентгеновских лучей ([Орлов, 1985](#)). Поскольку фактор структурного рассеяния органических соединений, входящих в состав гумуса, очень низкий, по сравнению с фактором рассеяния смектита, рентгеноструктурные проявления размещения компонентов гумуса в межслоевом пространстве можно наблюдать лишь в исключительных случаях. Однако реальные системы комплексов гумус-смектитового типа представляют собой смеси псевдокристаллитов из разного числа силикатных слоев и промежутков разной высоты, а при высокой влажности и в присутствии обменных катионов типа натрия, лития, аммония представлены единичными слоями из разнородных соединений гумуса ([Tessier et al., 1979](#)). Важно отметить, что смектитовые компоненты имеют огромные аспектные отношения и, соответственно, базальные поверхности псевдокристаллитов, и единичных слоев. Эти поверхности смектитов однотипны при условии их мономинеральности и представляют собой отрицательно заряженные кремнекислородные сетки. Только на попе-

речных сколах частиц или слоев на поверхности оказываются элементы алюмо-гидроксильных сеток. Их площадь ничтожна по сравнению с площадью базальных поверхностей и поэтому не может быть определяющей при структурных взаимодействиях смектитов и органических соединений. Указанные свойства частиц и соединений таковы, что интенсивное когерентное рассеяние невозможно, и реальные гумусово-смектитовые комплексы не имеют стандартных рентгеноструктурных признаков. Естественный результат размещения соединений гумуса среди кремнекислородных поверхностей минерала или между такими поверхностями смектита заключается в отсутствии новых характеристических целочисленных серий рефлексов на дифракционной картине от комплекса, а также в понижении интенсивности, уширении пиков в малоугловую область и их асимметричности.

Таким образом, перечисленные признаки являются необходимыми для заключения о размещении органических соединений среди силикатных слоев. Основными и главными факторами размещения являются: 1) высокое содержание гумуса; 2) горизонт содержит много прочных микроагрегатов во фракциях тонкой и средней пыли; 3) высокая устойчивость комплексов к системе воздействий при подготовке почвы по Качинскому, а также в методе дробного выделения ила Н.И. Горбунова и варианта метода Б.П. Градусова и др., 4) сильная положительная связь прочных тонко-среднепылеватых микроагрегатов с гумусом. Гумус, устойчивый к длительным экстенсивным сельскохозяйственным воздействиям, может быть рассмотрен как размещенный среди силикатных слоев глинистых минералов, например, чернозема. Другим аспектом различий может выступать смешанослойная фаза или индивидуальный смектит, локализованный в агрегатах разной размерности. Поэтому в почвенной минералогии, исходя из вышеизложенного представления о непостоянстве ассоциативного объединения большей частью органического и в меньшей высокодисперсного минерального вещества, органо-минеральные комплексы рассматриваются в исключительных случаях, предпочтение отдается более информативным данным по содержанию “истинных” минералов, т. е. веществ без органических компонентов. Однако появление аналитической аппаратуры нового поколения, напри-

мер Rigaku Smart-Lab, открывает новые возможности познания структуры органо-минеральных комплексов. Это поколение приборов, помимо стандартных решений для задач количественного фазового анализа по калибровочным кривым, стандартным образцам или методом Ритвельда, позволяет проводить определение количественного минералогического фазового состава не только по рабочим интенсивностям, но и теоретически рассчитанным из атомного состава каждой фазы органо-минерального комплекса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для изучения такого сложного и гетерогенного объекта как ПОВ необходимо применение нескольких методов и подходов с целью получения адекватных результатов и их успешной интерпретации. Поэтому залогом успеха в изучении ПОВ является подбор и согласование методов комплексного исследования. При этом весьма удачным комплексным подходом можно признать совместное изучение ВЭОВ с термическими фракциями ПОВ и с учетом гранулометрического и минералогического состава почв.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ассинг И.А.* Начальные стадии выветривания и почвообразования на массивно-кристаллических породах // Проблемы Советского почвоведения. № 15. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1949. С. 80–94.
2. *Ваксман С.А.* Гумус. Происхождение химический состав и его значение в природе. М.: Сельхозгиз, 1937.
3. *Варламов Е.Б., Чурилин Н.А., Каганова А.Е.* Расчетная реконструкция профильного распределения минералов по содержанию стабильного компонента на примере солонца коркового светлого сухостепной зоны юга России // Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева. 2020. Вып. 105. С. 173–207. DOI: [10.19047/0136-1694-2020-105-173-207](https://doi.org/10.19047/0136-1694-2020-105-173-207).
4. *Горбунов Н.И.* Методика подготовки почв к минералогическим анализам // Методы минералогического и микроморфологического изучения почв. М.: Наука, 1971. С. 5–15.
5. *Градусов Б.П.* Минералы со смешаннослойной структурой в почвах. М.: Наука, 1976. 128 с.
6. *Дриц В.А., Сахаров Б.А.* Рентгеноструктурный анализ смешаннослойных минералов // Тр. ГИН. 1976. Вып. 295. 256 с.

7. *Заварзина А.Г., Данченко Н.Н., Демин В.В., Артемьева З.С., Козут Б.М.* Гуминовые вещества: гипотезы и реальность (обзор) // Почвоведение. 2021. № 12. С. 1449–1480.
8. *Караванова Е.И.* Водорастворимые органические вещества: фракционный состав и возможности их сорбции твердой фазой лесных почв (обзор литературы) // Почвоведение. 2013. № 8. С. 924–936.
9. *Козут Б.М., Булкина Л.Ю.* Сравнительная оценка воспроизводимости методов определения лабильных форм гумуса черноземов // Почвоведение. 1987. № 7. С. 38–45.
10. *Кононова М.М., Бельчикова Н.П., Титова Н.А., Ларина Н.К., Касаточкин В.И., Орлов Д.С., Шульман Ю.А., Юхнин А.А., Дубин В.Н., Шурыгина Е.А., Кауричев И.С., Ноздрунова Е.М., Александрова И.В.* Методы изучения органического вещества почв // Органическое вещество целинных и освоенных почв (экспериментальные данные и методы исследования) / Ред. Кононова М.М. М.: “Наука”, 1972. 280 с.
11. *Кононова М.М.* Органическое вещество почвы. М.: Наука, 1963. 190 с.
12. *Костов И.* Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
13. *Ларионова А.А., Золотарева Б.Н., Евдокимов И.В., Быховец С.С., Кузяков Я.В., Бюггер Ф.* Идентификация лабильного и устойчивого пулов органического вещества в агросерой почве // Почвоведение. 2011. № 6. С. 685–698.
14. *Орлов Д.С., Гришина Л.А.* Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1981. 272 с.
15. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
16. *Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И.* Химия почв. М.: Высш. шк., 2005. 558 с.
17. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 376 с.
18. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гуминовых кислот: Дисс. ... док. хим. н. М.: МГУ, 2000. 359 с.
19. *Роде А.А.* Избранные труды в Т.4. Подзолообразовательный процесс. М.: ГНУ Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2008. 480 с.
20. *Савельев Д.В., Владыченский А.С.* Гумусное состояние почв модельных экосистем почвенных лизиметров // Вестник Московского университета. Сер. 17, Почвоведение. 2001. № 1. С. 3–7.
21. *Седлецкий И.Д.* Гензис минералов почвенных коллоидов в связи с типами выветривания и почвообразования // Природа. 1938. № 1. С. 34–44.
22. *Соколов И.А.* Почвообразование и экзогенез. М.: Почв. Ин-т им. В.В. Докучаева, 1997. 244 с.

23. Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах. Тула: Гриф и К, 2005. 336 с.
24. Травникова Л.С. Органо-минеральные взаимодействия: роль в процессах формирования почв, их плодородия и устойчивости к деградации. М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2012. 296 с.
25. Травникова Л.С., Титова Н.А., Шаймухаметов М.Ш. Роль продуктов взаимодействия органической минеральной составляющей в генезисе и плодородии почв // Почвоведение. 1992. № 10. С. 81–96.
26. Тюрин И.В., Найденова О.А. К характеристике состава и свойств гуминовых кислот, растворимых в разведенных щелочах непосредственно и после декальцирования // Труды Почвенного ин-та АН СССР. 1951. Т. 38. С. 59–64.
27. Тюрин И.В. Органическое вещество почвы и его роль в плодородии. М.: Наука, 1965. 320 с.
28. Хан Д.В. Органо-минеральные соединения и структура почв. М.: Изд-во АН СССР, 1969. 142 с.
29. Холодов В.А., Фарходов Ю.Р., Ярославцева Н.В., Айдиев А.Ю., Лазарев В.И., Ильин Б.С., Иванов А.Л., Куликова Н.А. Термолабильное и термостабильное органическое вещество черноземов разного землепользования. Почвоведение. 2020б. № 8. С. 970–982. DOI: [10.31857/S0032180X20080080](https://doi.org/10.31857/S0032180X20080080).
30. Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Константинов А.И., Перминова И.В. Препаративный выход и свойства гуминовых кислот при последовательных щелочных экстракциях // Почвоведение. 2015. № 10. С. 1222–1231.
31. Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Фарходов Ю.Р., Яшин М.А., Лазарев В.И., Ильин Б.С., Филиппова О.И., Воликов А.Б., Иванов А.Л. Оптические характеристики экстрагируемых фракций органического вещества типичных черноземов в многолетних полевых опытах // Почвоведение. 2020а. № 6. С. 691–702. DOI: [10.31857/S0032180X20060052](https://doi.org/10.31857/S0032180X20060052).
32. Чижигова Н.П., Верховец И.А., Владыченский А.С. Поведение компонентов илистых фракций в модельных экосистемах почвенных лизиметров // Почвоведение. 2006. № 9. С. 1088–1097.
33. Шаймухаметов М.Ш., Титова Н.А., Травникова Л.С., Лабнец Е.М. Применение физических методов фракционирования для характеристики органического вещества почв // Почвоведение. 1984. № 8. С. 131–141.
34. Шапченкова О.А., Анискина А.А., Лоскутов С.Р. Термический анализ органического вещества мерзлотных почв (Среднесибирское плоскогорье) // Почвоведение. 2011. № 4. С. 439–446.

35. Шлыков В.Г. Рентгеновский анализ минерального сырья дисперсных грунтов / Отв.ред. Соколов В.Н. М.: ГЕОС, 2006. 176 с.
36. Bengtsson M.M., Attermeyer K., Catalán N. Interactive effects on organic matter processing from soils to the ocean: are priming effects relevant in aquatic ecosystems? // *Hydrobiologia*. 2018. Vol. 822 (1). P. 1–17.
37. Blackwood C.B., Paul E.A. Eubacterial community structure and population size within the soil light fraction, rhizosphere, and heavy fraction of several agricultural systems // *Soil Biol. Biochem.* 2003. Vol. 35 (9). P. 1245–1255.
38. Bowman R., Cole C. An exploratory method for fractionation of organic phosphorus from grassland soils // *Soil Science*. 1978. Vol. 125 (2). P. 95–101.
39. Chantigny M.H. Dissolved and water-extractable organic matter in soils: A review on the influence of land use and management practices // *Geoderma*. 2003. Vol. 113 (3–4). P. 357–380.
40. Cotrufo M.F., Ranalli M.G., Haddix M.L., Six J., Lugato E. Soil carbon storage informed by particulate and mineral-associated organic matter // *Nature Geoscience*. 2019. Vol. 12. P. 989–994.
41. Dell'Abate M.T., Anna Benedetti, Phil C. Brookes. Hyphenated techniques of thermal analysis for characterisation of soil humic substances // *Journal of Separation Science*. 2003. Vol. 26. Iss. 5. P. 433–440.
42. Derenne S., Quenea K. Analytical pyrolysis as a tool to probe soil organic matter // *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 2015. Vol. 111. P. 108–120.
43. Dorodnikov M., Fangmeier A., Kuzyakov Y. Thermal stability of soil organic matter pools and their $\delta^{13}\text{C}$ values after C3–C4 vegetation change // *Soil Biology and Biochemistry*. 2007. Vol. 39. P. 1173–1180.
44. Dungait J.A.J., Hopkins D.W., Gregory A.S., Whitmore A.P. Soil organic matter turnover is governed by accessibility not recalcitrance // *Glob. Chang. Biol.* 2012. Vol. 18 (6). P. 1781–1796.
45. Edwards N.T., Harris W.F. Carbon Cycling in a Mixed Deciduous Forest Floor // *Ecology*. 1977. Vol. 58 (2). P. 431–437.
46. Elliott E.T., Coleman D.C. Let the soil work for us // *Ecological Bulletins*. 1988. Vol. 39. P. 23–32.
47. Estournel-Pelardy C., El-Mufleh Al Hussein A., Doskočil L., Grasset L. A two-step thermochemolysis for soil organic matter analysis. Application to lipid-free organic fraction and humic substances from an ombrotrophic peatland // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. Vol. 104. P. 103–110.
48. Ferrage E., Lanson B., Malikova N., Plançon A., Sakharov B.A., Drits V.A. New insights on the distribution of interlayer water in bihydrated smectite

from Xray diffraction profile modeling of 00l reflections // Chem. Mater. 2005. Vol. 17. P. 3499–3512.

49. Gillespie A.W., Sanei H., Diochon A., Ellert B.H., Regier T.Z., Chevrier D., Dynes J.J., Tarnocai C., Gregorich E.G. Perennially and annually frozen soil carbon differ in their susceptibility to decomposition: Analysis of Subarctic earth hummocks by bioassay, XANES and pyrolysis // Soil Biology and Biochemistry. 2014. Vol. 68. P. 106–116.

50. Grandy A.S., Sinsabaugh R.L., Neff J.C., Stursova M., Zak D.R. Nitrogen deposition effects on soil organic matter chemistry are linked to variation in enzymes, ecosystems and size fractions // Biogeochemistry. 2008. Vol. 91 (1). P. 37–49.

51. Gregorich E.G., Gillespie A.W., Beare M.H., Curtin D., Sanei H., Yanni S.F. Evaluating biodegradability of soil organic matter by its thermal stability and chemical composition // Soil Biology and Biochemistry. 2015. Vol. 91 (9). P. 182–191.

52. Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O., Clarke P. Study of free and occluded organic matter in soils by ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy // Australian J. of Soil Research. 1994. Vol. 32. P. 285–309.

53. Grisi B., Grace C., Brookes P.C., Benedetti A., Dell'abate M.T. Temperature effects on organic matter and microbial biomass dynamics in temperate and tropical soils // Soil Biology and Biochemistry. 1998. Vol. 30. P. 1309–1315.

54. Gmach M.R., Cherubin M.R., Kaiser K., Cerri C.E.P. Processes that influence dissolved organic matter in the soil: A review // Sci. Agric. 2020. Vol. 77 (3). P. 1–10.

55. Grunewald G., Kaiser K., Jahn R., Guggenberger G. Organic matter stabilization in young calcareous soils as revealed by density fractionation and analysis of lignin-derived constituents // Organic Geochemistry. 2006. Vol. 37. P. 1573–1589.

56. Huang Z., Davis M.R., Condon L.M., Clinton P.W. Soil carbon pools, plant biomarkers and mean carbon residence time after afforestation of grassland with three tree species // Soil Biol. Biochem. 2011. Vol. 43 (6). P. 1341–1349.

57. Jenkinson D.S., Rayner J.H. The turnover of soil organic matter in some of the Rothamsted classical experiments // Soil Science. 1977. Vol. 123 (5). P. 298–305. DOI: [10.1097/00010694-197705000-00005](https://doi.org/10.1097/00010694-197705000-00005).

58. 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. Vol. 128. P. 63–79.

59. *Kandeler E., Stemmer M., Klimanek E.M.* Response of soil microbial biomass, urease and xylanase within particle size fractions to long-term soil management // *Soil Biol. Biochem.* 1999. Vol. 31 (2). P. 261–273.
60. *Keeley J.E.* Seed production, seed populations in soil, and seedling production after fire for two congeneric pairs of sprouting and nonsprouting chaparral shrubs // *Ecology.* 1977. Vol. 58 (4). P. 820–829.
61. *Kleber M., Lehmann J.* Humic Substances Extracted by Alkali Are Invalid Proxies for the Dynamics and Functions of Organic Matter in Terrestrial and Aquatic Ecosystems // *J. Environ. Qual.* 2019. Vol. 48 (2). P. 207–216.
62. *Koble A., Kogel-Knabner I.* Content and composition of free and occluded particular organic matter in differently textured arable Cambisol as revealed by solid-state ¹³C NMR spectroscopy // *Journal of Plant Nutrition & Soil Science.* 2004. Vol. 167. P. 45–53.
63. *Kononova M.M.* Soil organic matter. Its nature, its role in soil formation and in soil fertility. Pergamon. UK, Oxford, 1966. 544 p.
64. *Lal R.* Soil Carbon Sequestration Impacts on Global Climate Change and Food Security // *Science.* 2004. Vol. 304. P. 1623–1627.
65. *Lara-Gonzalo A., Kruger M.A., Lores I., Gutierrez B., Gallego J.R.* Pyrolysis GC–MS for the rapid environmental forensic screening of contaminated brownfield soil // *Organic Geochemistry.* 2015. Vol. 87. P. 9–20.
66. *Lehmann J., Kleber M.* The contentious nature of soil organic matter // *Nature.* 2015. Vol. 528 (7580). P. 60–68.
67. *Leifeld J.* Thermal stability of black carbon characterised by oxidative differential scanning calorimetry // *Organic Geochemistry.* 2007. Vol. 38. P. 112–127.
68. *Li M., Wang J., Guo D., Yang R., Fu H.* Effect of land management practices on the concentration of dissolved organic matter in soil: A meta-analysis // *Geoderma.* 2019. Vol. 344. P. 74–81.
69. *Lopez-Capel E., Sohi S.P., Gaunt J.L., Manning D.A.C.* Use of thermogravimetry–differential scanning calorimetry to characterize modelable soil organic matter fractions // *Soil Science Society of America Journal.* 2005. Vol. 69. Iss. 1. P. 136–140.
70. *Kodama H., Schnitzer M.* Evidence for interlamellar adsorption by clay in a podzol soil // *Can. J. Soil Sci.* 1971. Vol. 51. P. 509–512.
71. *Lützwil M.V., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Matzner E., Guggenberger G., Marschner B., Flessa H.* Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions – a review // *European Journal of Soil Science.* 2006. Vol. 57. P. 426–445.

72. *Marx M.C., Kandeler E., Wood M., Wermbter N., Jarvis S.C.* Exploring the enzymatic landscape: Distribution and kinetics of hydrolytic enzymes in soil particle-size fractions // *Soil Biol. Biochem.* 2005. Vol. 37 (1). P. 35–48.
73. *Mazzetto J.M.L., Melo V.F., Bonfleur E.J., Vidal-Torrado P., Dieckow J.* Potential of soil organic matter molecular chemistry determined by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry for forensic investigations // *Science & Justice.* 2019. Vol. 59 (6). P. 635–642.
74. *McGill W.B.* Review and classification of ten soil organic matter models // *Evaluation of soil organic matter models / Eds. Powlson D.S., Smith P., Smith J.U.* NATO ANSI Series, Springer Verlag. P. 111–132.
75. *McLauchlan K.K., Hobbie S.E.* Comparison of labile soil organic matter fractionation techniques // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2004. Vol. 68 (5). P. 1616–1625.
76. *Mehrabanian M.* Molecular geochemistry of soil organic matter by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) technique: A review // *Journal of Soil Science and Environmental Management.* 2013. Vol. 4 (2). P. 11–16.
77. *Nie X., Li Z., Huang J., Liu L., Xiao H., Liu C., Zeng G.* Thermal stability of organic carbon in soil aggregates as affected by soil erosion and deposition // *Soil and Tillage Research.* 2018. Vol. 175. P. 82–90.
78. *Olk D.C., Bloom P.R., Nobili M. De, Chen Y., McKnight D.M., Wells M.J.M., Weber J.* Using humic fractions to understand natural organic matter processes in soil and water: Selected studies and applications // *J. Environ. Qual.* 2019. Vol. 48 (6). P. 1633–1643.
79. *Olk D.C., Bloom P.R., Perdue E.M., McKnight D.M., Chen Y., Fahrenhorst A., Senesi N., Chin Y.P., Schmitt-Kopplin P., Hertkorn N., Harir M.* Environmental and agricultural relevance of humic fractions extracted by alkali from soils and natural waters // *J. Environ. Qual.* 2019. Vol. 48 (2). P. 217–232.
80. *Page E.R., Gerwitz A.* Phosphate uptake by lettuces and carrots from different soil depths in the field // *J. of the Sci. and Agriculture.* 1969. Vol. 20 (2). P. 85–90.
81. *Parton W.J., Schimel D.S., Cole C.V., Ojima D.S.* Analysis of factors controlling soil organic matter levels in Great Plains grasslands // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1987. Vol. 51. P. 1173–1179.
82. *Parton W., Schimel D., Ojima D., Cole C.* A general model for soil organic matter dynamics: sensitivity to litter chemistry, texture and management // *Quantitative modeling of soil forming processes / Eds. Bryant R.B., Arnold R.W.* SSSA Spec. Publ. 1994. Vol. 39. P. 147–167.

83. Paul E.A., Follett R.F., Leavitt S.W., Halvorson A., Peterson G.A., Lyon D.J. Radio carbon dating for determination of soil organic matter pool sizes and fluxes // Soil Sci. Soc. Am. J. 1997. Vol. 61. P. 1058–1067.
84. Paul E.A., Harris D., Collins H.P., Schulthess U., Robertson G.P. Evolution of CO₂ and soil carbon dynamics in biologically managed, row-crop agroecosystems // Appl. Soil Ecol. 1999. Vol. 11 (1). P. 53–65.
85. Paul E.A. The nature and dynamics of soil organic matter: Plant inputs, microbial transformations, and organic matter stabilization // Soil Biol. Biochem. 2016. Vol. 98. P. 109–126.
86. Peltre C., Fernández J.M., Craine J.M., Plante A.F. Relationships between biological and thermal indices of soil organic matter stability differ with soil organic carbon level // Soil Science Society of America Journal. 2013. Vol. 77 (6). P. 2020–2028.
87. Perminova I.V., Shirshin E.A., Konstantinov A.I., Zhrebker A.Ya., Dubinenkov I.V., Lebedev V.A., Kulikova N.A., Nikolaev E.N., Bulygina E., Holmes R.M. The Structural Arrangement and Relative Abundance of Aliphatic Units May Effect Long-Wave Absorbance of Natural Organic Matter as Revealed by 1H NMR Spectroscopy // Environmental Science and Technology. 2018. Vol. 52 (21). P. 12526–12537. DOI: [10.1021/acs.est.8b01029](https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01029).
88. Plante A.F., Fernández J.M., Haddix M.L., Steinweg J.M., Conant R.T. Biological, chemical and thermal indices of soil organic matter stability in four grassland soils // Soil Biology and Biochemistry. 2011. Vol. 43 (5). P. 1051–1058.
89. Plante A.F., Fernández J.M., Leifeld J. Application of thermal analysis techniques in soil science // Geoderma. 2009. Vol. 153. P. 1–10.
90. Plaza C., Giannetta B., Benavente I., Vischetti C., Zaccone C. Density-based fractionation of soil organic matter: effects of heavy liquid and heavy fraction washing // Nature. Sci. Rep. 2019. Vol. 9 (1). P. 1–7.
91. Quenea K., Derenne S., González-Vila F.J., González-Pérez J.A., Mariotti A., Largeau C. Double-shot pyrolysis of the non-hydrolysable organic fraction isolated from a sandy forest soil (Landes de Gascogne, South-West France): Comparison with classical Curie point pyrolysis // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2006. Vol. 76 (1–2). P. 271–279.
92. Ray S., Cooney R.P. Chapter 9 – Thermal Degradation of Polymer and Polymer Composites, In: Kutz M. (Ed.), Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition). William Andrew Publishing, 2018. P. 185–206.
93. Rodrigues S.M., Trindade T., Duarte A.C., Pereira E., Koopmans G.F., Römkens P.F.A.M. A framework to measure the availability of engineered

nanoparticles in soils: Trends in soil tests and analytical tools // TrAC – Trends Anal. Chem. 2016. Vol. 75. P. 129–140.

94. *Ruiz Hitzky E., van Meerbeek A.* Clay mineral – and organoclay–polymer nanocomposite // Handbook of Clay Science. Vol. 1. Developments in Clay Science / Eds. *F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly*. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2006. P. 583–621.

95. *Schellekens J., Buurman P., Pontevedra-Pombal X.* Selecting parameters for the environmental interpretation of peat molecular chemistry – a pyrolysis-GC/MS study // Organic Geochemistry. 2009. Vol. 40. P. 678–691.

96. *Schmidt M.W.I., Rumpel C., Kögel-Knabner I.* Evaluation of an ultrasonic dispersion procedure to isolate primary organomineral complexes from soils // European Journal of Soil Science. 1999. Vol. 50. P. 87–94.

97. *Siewert C., Demyan M.S., Kučerik J.* Interrelations between soil respiration and its thermal stability // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2012. Vol. 110. P. 413–419.

98. *Six J., Conant R.T., Paul E., Paustian K.* Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturatin of soils // Plant Soil. 2002. Vol. 241. P. 155–176.

99. *Six J., Guggenberger G., Paustian K., Haumaier L., Elliott E.T., Zech W.* Sources and composition of soil organic matter fractions between and within soil aggregates // Eur. J. Soil Sci. 2001. Vol. 52 (4). P. 607–618.

100. *Soon Y.K., Bates T.E.* Chemical pools of cadmium, nickel and zinc in polluted soils and some preliminary indications of their availability to plants // European Journal of Soil Sci. 1982. Vol. 33 (3). P. 477–488.

101. *Stevenson F.J.* Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. New York: John Wiley, 1994. 512 p.

102. *Stewart C.E., Paustian K., Conant R.T., Plante A.F., Six J.* Soil carbon saturation: concept, evidence and evaluation // Biogeochemistry. 2007. Vol. 86 (1). P. 19–31. DOI: [10.1007/s10533-007-9140-0](https://doi.org/10.1007/s10533-007-9140-0).

103. *Stockdale A., Bryan N.D.* The influence of natural organic matter on radionuclide mobility under conditions relevant to cementitious disposal of radioactive wastes: A review of direct evidence // Earth-Science Rev. 2013. Vol. 121. P. 1–17.

104. *Tazaki K.* Clays, microorganisms, and biomineralization // Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science / Ed. by *F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly*. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2006. Vol. 1. P. 477–497.

105. *Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.* Sequential extraction procedure for the Speciation of particulate trace metals // Analytical Chem. 1979. Vol. 51. P. 844–851.

106. *Thompson G.R., Behant M., Mandzak J., Bowen C.* On the evaluation of nutrient pools of forest soils pools // *Clays and Clay minerals*. 1977. Vol. 25. P. 411–416.
107. *Thompson G.R., Behant M., Mandzak J., Bowen Kleber M., Johnson M.G.* Advances in Understanding the Molecular Structure of Soil Organic Matter: Implications for Interactions in the Environment // *Adv. Agron.* 2010. Vol. 106. P. 77–142.
108. *Tisdall J.M., Oades J.M.* Organic matter and water-stable aggregates in soils // *J. Soil Sci.* 1982. Vol. 62. P. 141–163.
109. *Toosi E.R., Schmidt J.P., Castellano M.J.* Land use and hydrologic flowpaths interact to affect dissolved organic matter and nitrate dynamics // *Biogeochemistry*. 2014. Vol. 120 (1–3). P. 89–104.
110. *Tyan H.-L., Liu Y.-C., Wei K.-H.* Thermally and Mechanically Enhanced Clay / Polyimide Nanocomposite via Reactive Organoclay // *Chemistry of Materials*. 1999. Vol. 11. P. 1942–1947.
111. *Verberne E., Hassink J., Dewilligen P., Groot J., VanVeen J.A.* Modeling organic-matter dynamics in different soils // *Netherlands journal of agricultural science*. 1990. Vol. 38 (3). P. 221–238.
112. *Volkov D.S., Rogova O.B., Proskurnin M.A., Farkhodov Y.R., Markeeva L.B.* Thermal stability of organic matter of typical chernozems under different land uses // *Soil and Tillage Research*. 2020. Vol. 197. P. 1–17.
113. *Wilson M.J.* The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives // *Clay Miner.* 1999. Vol. 34. P. 7–25.
114. *Young J.L., Spycher G.* Waterdispersible soil organicmineral particles: I. carbon and nitrogen distribution // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1979. Vol. 43. P. 324–328.

REFERENCES

1. Assing I.A., Nachal'nye stadii vyvetrivaniya i pochvoobrazovaniya na massivno-kristallicheskih porodakh (Initial stages of weathering and soil formation on massive-crystalline rocks), In: *Problemy Sovetskogo pochvovedeniya*, No. 15, Moscow-Leningrad: SA USSR, 1949, pp. 80–94.
2. Vaksman S.A., *Gumus. Proiskhozhdenie khimicheskii sostav i ego znachenie v prirode* (Humus. Origin, chemical composition and its importance in nature), Moscow: Sel'khozgiz, 1937.
3. Varlamov E.B., Churilin N.A., Kaganova A.E., Predicted reconstruction of the profile distribution of minerals according to the content of the stable component in the crust light solonetz of dry-steppe zone in the south of Russia, *Dokuchaev Soil Bulletin*, 2020, Vol. 105, pp. 173–207, DOI: [10.19047/0136-1694-2020-105-173-207](https://doi.org/10.19047/0136-1694-2020-105-173-207).

4. Gorbunov N.I., Metodika podgotovki pochv k mineralogicheskim analizam (Methods of soil preparation for mineralogical analyses), In: *Metody mineralogicheskogo i mikromorfologicheskogo izucheniya pochv* (Methods of mineralogical and micromorphological study of soils), Moscow: Nauka, 1971, pp. 5–15.
5. Gradusov B.P., *Mineraly so smeshannoslinoi strukturoi v pochvakh* (Minerals with mixed-layer structure in soils), Moscow: Nauka, 1976, 128 p.
6. Drits V.A., Sakharov B.A., *Rentgenostrukturnyi analiz smeshanosloinykh mineralov* (X-ray structural analysis of mixed-layer minerals), In: Tr. GIN (Proc. GIN), Vol. 295, Moscow: Nauka, 1976, pp. 256.
7. Zavarzina A.G., Danchenko N.N., Demin V.V., Artemyeva Z.S., Kogut B.M., Humic substances: hypotheses and reality (a review), *Eurasian Soil Science*, 2021, Vol. 54 (12), pp. 1826–1854.
8. Karavanova E.I., Vodorastvorimye organicheskie veshchestva: fraktsionnyi sostav i vozmozhnosti ikh sorbtсии tverdoi fazoi lesnykh pochv (obzor literatury) (Water-soluble organic substances: fractional composition and possibilities of their sorption by the solid phase of forest soils (literature review)), *Eurasian Soil Science*, 2013, No. 8, pp. 924–936.
9. Kogut B.M., Bulkina L.Yu., Sravnitel'naya otsenka vosproizvodimosti metodov opredeleniya labil'nykh form gumusa chernozemov (Comparative assessment of reproducibility of methods for determining labile forms of humus of chernozems), *Eurasian Soil Science*, 1987, No. 7, pp. 38–45.
10. Kononova M.M. (Ed.), Bel'chikova N.P., Titova N.A., Larina N.K., Kasatochkin V.I., Orlov D.S., Shul'man Yu.A., Yukhnin A.A., Dubin V.N., Shurygina E.A., Kaurichev I.S., Nozdrunova E.M., Aleksandrova I.V., *Metody izucheniya organicheskogo veshchestva pochv* (Methods of studying soil organic matter), In: *Organicheskoe veshchestvo tselinnykh i osvoennykh pochv (eksperimental'nye dannye i metody issledovaniya)* (Organic matter of virgin and developed soils (experimental data and research methods)), Moscow: Nauka, 1972, 280 p.
11. Kononova M.M., *Organicheskoe veshchestvo pochvy* (Organic substance of soil), Moscow: Nauka, 1963, 190 p.
12. Kostov I., *Mineralogiya* (Mineralogy), Moscow: Mir, 1971, 584 p.
13. Larionova A.A., Zolotareva B.N., Evdokimov I.V., Bykhovets S.S., Kuzyakov Ya.V., Byugger F., Identifikatsiya labil'nogo i ustoichivogo pulov organicheskogo veshchestva v agroseroi pochve (identification of labile and stable pools of organic matter in agro-grey soil), *Eurasian Soil Science*, 2011, No. 6, pp. 685–698.
14. Orlov D.S., Grishina L.A., *Praktikum po khimii gumusa* (Practicum on humus chemistry), Moscow: MSU, 1981, 272 p.

15. Orlov D.S., *Gumusovye kisloty pochv i obshchaya teoriya gumifikats* (Humus Acids of Soils and the General Theory of Humification), Moscow: MSU, 1990, 325 p.
16. Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Sukhanova N.I., *Khimiya pochv* (Chemistry of Soils), Moscow: Vysshaya shkola, 2005, 558 p.
17. Orlov D.S., *Khimiya pochv* (Chemistry of Soils), Moscow: MSU, 1985, 376 p.
18. Perminova I.V., *Analiz, klassifikatsiya i prognoz svoistv guminovykh kislot: Diss. ... dokt. chim. nauk* (Analysis, classification and prediction of humic acids properties: Dr. Chemical Sci. thesis), Moscow: MSU, 2000, 359 p.
19. Rode A.A., *Podzoloobrazovatel'nyi protsess* (Podzol-forming process), Moscow: GNU Pochvennyi in-t im. V.V. Dokuchaeva Rossel'khozakademii, 2008, 480 p.
20. Savel'ev D.V., Vladychenskii A.S., Gumusnoe sostoyanie pochv model'nykh ekosistem pochvennykh lizimetrov (Humus condition of soils of model ecosystems of soil lysimeters), *Vestnik Moskovskogo universiteta, Ser. 17, Soil Science*, 2001, No. 1, pp. 3–7.
21. Sedletskii I.D., Genzis mineralov pochvennykh kolloidov v svyazi s tipami vyvetrivaniya i pochvoobrazovaniya (Genesis of minerals of soil colloids in connection with types of weathering and soil formation), *Priroda*, 1938, No. 1, pp. 34–44.
22. Sokolov I.A., *Pochvoobrazovanie i ekzogenez* (Soil formation and exogenesis), Moscow: Soil Science Institute, 1997, 244 p.
23. Sokolova T.A., Dronova T.Ya., Tolpeshta I.I., *Glinistye mineraly v pochvakh* (Clay minerals in soils), Tula: Grif i K, 2005, 336 p.
24. Travnikova L.S., *Organomineral'nye vzaimodeistviya: rol' v protsessakh formirovaniya pochv, ikh plodorodiya i ustoichivosti k degradatsii* (Organomineral interactions: role in the processes of soil formation, fertility and resistance to degradation), Moscow: V.V. Dokuchaev Soil Science Institute, 2012, 296 p.
25. Travnikova L.S., Titova N.A., Shaimukhametov M.Sh., Rol' produktov vzaimodeistviya organicheskoi mineral'noi sostavlyayushchei v genezise i plodorodii pochv (Role of interaction products of organic mineral component in the genesis and fertility of soils), *Pochvovedenie*, 1992, No. 10, pp. 81–96.
26. Tyurin I.V., Naidenova O.A., K kharakteristike sostava i svoistv guminovykh kislot, rastvorimykh v razvedennykh shchelochakh neposredstvenno i posle dekal'tsirovaniya (To characterisation of composition and properties of humic acids soluble in dilute alkalis directly and after decalcification), *Trudy Pochvennogo in-ta AN USSR*, 1951, Vol. 38, pp. 59–64.

27. Tyurin I.V., *Organicheskoe veshchestvo pochvy i ego rol' v plodorodii* (Soil organic matter and its role in fertility), Moscow: Nauka, 1965, 320 p.
28. Khan D.V., *Organomineral'nye soedineniya i struktura pochv* (Organomineral compounds and soil structure), Moscow: AS USSR, 1969, 142 p.
29. Kholodov V.A., Farkhodov Y.R., Yaroslavtseva N.V. et al., Thermolabile and Thermostable Organic Matter of Chernozems under Different Land Uses, *Eurasian Soil Sc.*, 2020, Vol. 53, pp. 1066–1078, DOI: [10.1134/S10642293200800](https://doi.org/10.1134/S10642293200800).
30. Kholodov V.A., Yaroslavtseva N.V., Konstantinov A.I., Perminova I.V., Preparativnyi vykhod i svoystva guminovykh kislot pri posledovatel'nykh shchelochnykh ekstraktsiyakh (Preparative yield and properties of humic acids during successive alkaline extractions), *Eurasian Soil Science*, 2015, No. 10, pp. 1222–1231.
31. Kholodov V.A., Yaroslavtseva N.V., Farkhodov Y.R., Yashin M.A., Ivanov A.L., Lazarev V.I., Iliyn B.S., Philippova O.I., Volikov A.B., Optical properties of the extractable organic matter fractions in typical chernozems of long-term field experiments, *Eurasian Soil Science*, 2020a, Vol. 53, No. 6, pp. 739–748, DOI: [10.1134/S1064229320060058](https://doi.org/10.1134/S1064229320060058).
32. Chizhikova N.P., Verkhovets I.A., Vladychenskii A.S., Povedenie komponentov ilistykh fraktsii v model'nykh ekosistemakh pochvennykh lizimetrov (Behaviour of components of silty fractions in model ecosystems of soil lysimeters), *Eurasian Soil Science*, 2006, No. 9, pp. 1088–1097.
33. Shaimukhometov M.Sh., Titova N.A., Travnikova L.S., Labnets E.M., Primenenie fizicheskikh metodov fraktsionirovaniya dlya kharakteristiki organicheskogo veshchestva pochv (Application of physical fractionation methods to characterise soil organic matter), *Eurasian Soil Science*, 1984, No. 8, pp. 131–141.
34. Shapchenkova O.A., Aniskina A.A., Loskutov S.R., Termicheskii analiz organicheskogo veshchestva merzlotnykh pochv (Thermal analysis of organic matter of permafrost soils (Middle Siberian Plateau)), *Eurasian Soil Science*, 2011, No. 4, pp. 439–446.
35. Shlykov V.G., Sokolov V.N. (Ed.), *Rentgenovskii analiz mineral'nogo syr'ya dispersnykh gruntov* (X-ray analysis of mineral raw materials of dispersed soils), Moscow: GEOS, 2006, 176 p.
36. Bengtsson M.M., Attermeyer K., Catalán N., Interactive effects on organic matter processing from soils to the ocean: are priming effects relevant in aquatic ecosystems? *Hydrobiologia*, 2018, Vol. 822 (1), pp. 1–17.
37. Blackwood C.B., Paul E.A., Eubacterial community structure and population size within the soil light fraction, rhizosphere, and heavy fraction of several agricultural systems, *Soil Biol. Biochem.*, 2003, Vol. 35 (9), pp. 1245–1255.

38. Bowman R., Cole C., An exploratory method for fractionation of organic phosphorus from grassland soils, *Soil Science*, 1978, Vol. 125 (2), pp. 95–101.
39. Chantigny M.H., Dissolved and water-extractable organic matter in soils: A review on the influence of land use and management practices, *Geoderma*, 2003, Vol. 113 (3–4), pp. 357–380.
40. Cotrufo M.F., Ranalli M.G., Haddix M.L., Six J., Lugato E., Soil carbon storage informed by particulate and mineral-associated organic matter, *Nature Geoscience*, 2019, Vol. 12, pp. 989–994.
41. Dell'Abate M.T., Benedetti A., Brookes P.C., Hyphenated techniques of thermal analysis for characterisation of soil humic substances, *Journal of Separation Science*, 2003, Vol. 26, Iss. 5, pp. 433–440.
42. Derenne S., Quenea K., Analytical pyrolysis as a tool to probe soil organic matter, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2015, Vol. 111, pp. 108–120.
43. Dorodnikov M., Fangmeier A., Kuzyakov Y., Thermal stability of soil organic matter pools and their $\delta^{13}\text{C}$ values after C3–C4 vegetation change, *Soil Biology and Biochemistry*, 2007, Vol. 39, pp. 1173–1180.
44. Dungait J.A.J., Hopkins D.W., Gregory A.S., Whitmore A.P., Soil organic matter turnover is governed by accessibility not recalcitrance, *Glob. Chang. Biol.*, 2012, Vol. 18 (6), pp. 1781–1796.
45. Edwards N.T., Harris W.F., Carbon Cycling in a Mixed Deciduous Forest Floor, *Ecology*, 1977, Vol. 58 (2), pp. 431–437.
46. Elliott E.T., Coleman D.C., Let the soil work for us, *Ecological Bulletins*, 1988, Vol. 39, pp. 23–32.
47. Estournel-Pelardy C., El-Mufleh Al Hussein A., Doskočil L., Grasset L., A two-step thermochemolysis for soil organic matter analysis. Application to lipid-free organic fraction and humic substances from an ombrotrophic peatland, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, Vol. 104, pp. 103–110.
48. Ferrage E., Lanson B., Malikova N., Plançon A., Sakharov B.A., Drits V.A., New insights on the distribution of interlayer water in bihydrated smectite from Xray diffraction profile modeling of 00l reflections, *Chem. Mater*, 2005, Vol. 17, pp. 3499–3512.
49. Gillespie A.W., Sanei H., Diochon A., Ellert B.H., Regier T.Z., Chevrier D., Dynes J.J., Tarnocai C., Gregorich E.G., Perennially and annually frozen soil carbon differ in their susceptibility to decomposition: Analysis of Subarctic earth hummocks by bioassay, XANES and pyrolysis, *Soil Biology and Biochemistry*, 2014, Vol. 68, pp. 106–116.
50. Grandy A.S., Sinsabaugh R.L., Neff J.C., Stursova M., Zak D.R., Nitrogen deposition effects on soil organic matter chemistry are linked to variation in

enzymes, ecosystems and size fractions, *Biogeochemistry*, 2008, Vol. 91 (1), pp. 37–49.

51. Gregorich E.G., Gillespie A.W., Beare M.H., Curtin D., Sanei H., Yanni S.F., Evaluating biodegradability of soil organic matter by its thermal stability and chemical composition, *Soil Biology and Biochemistry*, 2015, Vol. 91 (9), pp. 182–191.

52. Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O., Clarke P., Study of free and occluded organic matter in soils by ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy, *Australian J. of Soil Research*, 1994, Vol. 32, pp. 285–309.

53. Grisi B., Grace C., Brookes P.C., Benedetti A., Dell'abate M.T., Temperature effects on organic matter and microbial biomass dynamics in temperate and tropical soils, *Soil Biology and Biochemistry*, 1998, Vol. 30, pp. 1309–1315.

54. Gmach M.R., Cherubin M.R., Kaiser K., Cerri C.E.P., Processes that influence dissolved organic matter in the soil: A review, *Sci. Agric.*, 2020, Vol. 77 (3), pp. 1–10.

55. Grunewald G., Kaiser K., Jahn R., Guggenberger G., Organic matter stabilization in young calcareous soils as revealed by density fractionation and analysis of lignin-derived constituents, *Organic Geochemistry*, 2006, Vol. 37, pp. 1573–1589.

56. Huang Z., Davis M.R., Condon L.M., Clinton P.W., Soil carbon pools, plant biomarkers and mean carbon residence time after afforestation of grassland with three tree species, *Soil Biol. Biochem.*, 2011, Vol. 43 (6), pp. 1341–1349.

57. Jenkinson D.S., Rayner J.H., The turnover of soil organic matter in some of the Rothamsted classical experiments, *Soil Science*, 1977, Vol. 123 (5), pp. 298–305, DOI: [10.1097/00010694-197705000-00005](https://doi.org/10.1097/00010694-197705000-00005).

58. 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, Vol. 128, pp. 63–79.

59. Kandeler E., Stemmer M., Klimanek E.M., Response of soil microbial biomass, urease and xylanase within particle size fractions to long-term soil management, *Soil Biol. Biochem.*, 1999, Vol. 31 (2), pp. 261–273.

60. Keeley J.E., Seed production, seed populations in soil, and seedling production after fire for two congeneric pairs of sprouting and nonsprouting chaparral shrubs, *Ecology*, 1977, Vol. 58 (4), pp. 820–829.

61. Kleber M., Lehmann J., Humic Substances Extracted by Alkali Are Invalid Proxies for the Dynamics and Functions of Organic Matter in Terrestrial and Aquatic Ecosystems, *J. Environ. Qual.*, 2019, Vol. 48 (2), pp. 207–216.

62. Koble A., Kogel-Knabner I., Content and composition of free and occluded particular organic matter in differently textured arable Cambisol as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy, *Journal of Plant Nutrition & Soil Science*, 2004, Vol. 167, pp. 45–53.
63. Kononova M.M., Soil organic matter. Its nature, its role in soil formation and in soil fertility, Oxford: Pergamon, 1966, 544 p.
64. Lal R., Soil Carbon Sequestration Impacts on Global Climate Change and Food Security, *Science*, 2004, Vol. 304, pp. 1623–1627.
65. Lara-Gonzalo A., Kruger M.A., Lores I., Gutierrez B., Gallego J.R., Pyrolysis GC–MS for the rapid environmental forensic screening of contaminated brownfield soil, *Organic Geochemistry*, 2015, Vol. 87, pp. 9–20.
66. Lehmann J., Kleber M., The contentious nature of soil organic matter, *Nature*, 2015, Vol. 528 (7580), pp. 60–68.
67. Leifeld J., Thermal stability of black carbon characterised by oxidative differential scanning calorimetry, *Organic Geochemistry*, 2007, Vol. 38, pp. 112–127.
68. Li M., Wang J., Guo D., Yang R., Fu H., Effect of land management practices on the concentration of dissolved organic matter in soil: A meta-analysis, *Geoderma*, 2019, Vol. 344, pp. 74–81.
69. Lopez-Capel E., Sohi S.P., Gaunt J.L., Manning D.A.C., Use Of Thermogravimetry–Differential Scanning Calorimetry To Characterize Modelable Soil Organic Matter Fractions, *Soil Science Society of America Journal*, 2005, Vol. 69, Iss. 1, pp. 136–140.
70. Kodama H., Schnitzer M., Evidence for interlammellar adsorption by clay in a podzol soil, *Can. J. Soil Sci.*, 1971, Vol. 51, pp. 509–512.
71. Lützw M.V., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Matzner E., Guggenberger G., Marschner B., Flessa H., Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions – a review, *European Journal of Soil Science*, 2006, Vol. 57, pp. 426–445.
72. Marx M.C., Kandeler E., Wood M., Wermbter N., Jarvis S.C., Exploring the enzymatic landscape: Distribution and kinetics of hydrolytic enzymes in soil particle-size fractions, *Soil Biol. Biochem.*, 2005, Vol. 37 (1), pp. 35–48.
73. Mazzetto J.M.L., Melo V.F., Bonfleur E.J., Vidal-Torrado P., Dieckow J. Potential of soil organic matter molecular chemistry determined by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry for forensic investigations, *Science & Justice*, 2019, Vol. 59 (6), pp. 635–642.
74. McGill W.B., Review and classification of ten soil organic matter models, In: Powlson D.S., Smith P., Smith J.U. (Eds) *Evaluation of Soil Organic Matter Models*, NATO ANSI Series, Springer Verlag, pp. 111–132.

75. McLauchlan K.K., Hobbie S.E., Comparison of Labile Soil Organic Matter Fractionation Techniques, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2004, Vol. 68 (5), pp. 1616–1625.
76. Mehrabanian M., Molecular geochemistry of soil organic matter by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) technique: A review, *Journal of Soil Science and Environmental Management*, 2013, Vol. 4 (2), pp. 11–16.
77. Nie X., Li Z., Huang J., Liu L., Xiao H., Liu C., Zeng G., Thermal stability of organic carbon in soil aggregates as affected by soil erosion and deposition, *Soil and Tillage Research*, 2018, Vol. 175, pp. 82–90.
78. Olk D.C., Bloom P.R., Nobili M. De, Chen Y., McKnight D.M., Wells M.J.M., Weber J., Using humic fractions to understand natural organic matter processes in soil and water: Selected studies and applications, *J. Environ. Qual.*, 2019, Vol. 48 (6), pp. 1633–1643.
79. Olk D.C., Bloom P.R., Perdue E.M., McKnight D.M., Chen Y., Farenhorst A., Senesi N., Chin Y.P., Schmitt-Kopplin P., Hertkorn N., Harir M., Environmental and agricultural relevance of humic fractions extracted by alkali from soils and natural waters, *J. Environ. Qual.*, 2019, Vol. 48 (2), pp. 217–232.
80. Page E.R., Gerwitz A., Phosphate uptake by lettuces and carrots from different soil depths in the field, *J. of the Sci. and Agriculture*, 1969, Vol. 20 (2), pp. 85–90.
81. Parton W.J., Schimel D.S., Cole C.V., Ojima D.S., Analysis of factors controlling soil organic matter levels in Great Plains grasslands, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1987, Vol. 51, pp. 1173–1179.
82. Parton W., Schimel D., Ojima D., Cole C., A general model for soil organic matter dynamics: sensitivity to litter chemistry, texture and management, In: Bryant R.B., Arnold R.W. (Eds), *Quantitative modeling of soil forming processes*, SSSA Spec. Publ., 1994, Vol. 39, pp. 147–167.
83. Paul E.A., Follett R.F., Leavitt S.W., Halvorson A., Peterson G.A., Lyon D.J., Radio carbon dating for determination of soil organic matter pool sizes and fluxes, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, Vol. 61, pp. 1058–1067.
84. Paul E.A., Harris D., Collins H.P., Schulthess U., Robertson G.P. Evolution of CO₂ and soil carbon dynamics in biologically managed, row-crop agroecosystems, *Appl. Soil Ecol.*, 1999, Vol. 11 (1), pp. 53–65.
85. Paul E.A., The nature and dynamics of soil organic matter: Plant inputs, microbial transformations, and organic matter stabilization, *Soil Biol. Biochem.*, 2016, Vol. 98, pp. 109–126.
86. Peltre C., Fernández J.M., Craine J.M., Plante A.F., Relationships between biological and thermal indices of soil organic matter stability differ with soil

organic carbon level, *Soil Science Society of America Journal*, 2013, Vol. 77 (6), pp. 2020–2028.

87. Perminova I.V., Shirshin E.A., Konstantinov A.I., Zherebker A.Ya., Dubinenkov I.V., Lebedev V.A., Kulikova N.A., Nikolaev E.N., Bulygina E., Holmes R.M., The Structural Arrangement and Relative Abundance of Aliphatic Units May Effect Long-Wave Absorbance of Natural Organic Matter as Revealed by ¹H NMR Spectroscopy, *Environmental Science and Technology*, 2018, Vol. 52 (21), pp. 12526–12537, DOI: [10.1021/acs.est.8b01029](https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01029).

88. Plante A.F., Fernández J.M., Haddix M.L., Steinweg J.M., Conant R.T., Biological, chemical and thermal indices of soil organic matter stability in four grassland soils, *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, Vol. 43 (5), pp. 1051–1058.

89. Plante A.F., Fernández J.M., Leifeld J., Application of thermal analysis techniques in soil science, *Geoderma*, 2009, Vol. 153, pp. 1–10.

90. Plaza C., Giannetta B., Benavente I., Vischetti C., Zacccone C., Density-based fractionation of soil organic matter: effects of heavy liquid and heavy fraction washing, *Nature. Sci. Rep.*, 2019, Vol. 9 (1), pp. 1–7.

91. Quenea K., Derenne S., González-Vila F.J., González-Pérez J.A., Mariotti A., Largeau C., Double-shot pyrolysis of the non-hydrolysable organic fraction isolated from a sandy forest soil (Landes de Gascogne, South-West France): Comparison with classical Curie point pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, Vol. 76 (1–2), pp. 271–279.

92. Ray S., Cooney R.P., Chapter 9 – Thermal Degradation of Polymer and Polymer Composites, In: Kutz M. (Ed.), *Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition)*, William Andrew Publishing, 2018, pp. 185–206.

93. Rodrigues S.M., Trindade T., Duarte A.C., Pereira E., Koopmans G.F., Römkens P.F.A.M., A framework to measure the availability of engineered nanoparticles in soils: Trends in soil tests and analytical tools, *TrAC – Trends Anal. Chem.*, 2016, Vol. 75, pp. 129–140.

94. Ruiz Hitzky E., van Meerbeek A., Clay mineral– and organoclay–polymer nanocomposite, F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds), In: *Handbook of Clay Science*. Vol. 1. Developments in Clay Science, Amsterdam: Elsevier Ltd, 2006, pp. 583–621.

95. Schellekens J., Buurman P., Pontevedra-Pombal X., Selecting parameters for the environmental interpretation of peat molecular chemistry – a pyrolysis-GC/MS study, *Organic Geochemistry*, 2009, Vol. 40, pp. 678–691.

96. Schmidt M.W.I., Rumpel C., Kögel-Knabner I., Evaluation of an ultrasonic dispersion procedure to isolate primary organomineral complexes from soils, *European Journal of Soil Science*, 1999, Vol. 50, pp. 87–94.

97. Siewert C., Demyan M.S., Kučerík J., Interrelations between soil respiration and its thermal stability, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, Vol. 110, pp. 413–419.
98. Six J., Conant R.T., Paul E., Paustian K., Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturatin of soils, *Plant Soil*, 2002, Vol. 241, pp. 155–176.
99. Six J., Guggenberger G., Paustian K., Haumaier L., Elliott E.T., Zech W., Sources and composition of soil organic matter fractions between and within soil aggregates, *Eur. J. Soil Sci.*, 2001, Vol. 52 (4), pp. 607–618.
100. Soon Y.K., Bates T.E., Chemical pools of cadmium, nickel and zinc in polluted soils and some preliminary indications of their availability to plants, *European Journal of Soil Sci.*, 1982, Vol. 33 (3), pp. 477–488.
101. Stevenson F.J., *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, New York: John Wiley, 1994, 512 p.
102. Stewart C.E., Paustian K., Conant R.T., Plante A.F., Six J., Soil carbon saturation: concept, evidence and evaluation, *Biogeochemistry*, 2007, Vol. 86 (1), pp. 19–31, DOI: [10.1007/s10533-007-9140-0](https://doi.org/10.1007/s10533-007-9140-0).
103. Stockdale A., Bryan N.D., The influence of natural organic matter on radionuclide mobility under conditions relevant to cementitious disposal of radioactive wastes: A review of direct evidence, *Earth-Science Rev.*, 2013, Vol. 121, pp. 1–17.
104. Tazaki K., Clays, microorganisms, and biomineralization, In: F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds), *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science*, Amsterdam: Elsevier Ltd, 2006, Vol. 1, pp. 477–497.
105. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., Sequential extraction procedure for the Speciation of particulate trace metals, *Analytical Chem.*, 1979, Vol. 51, pp. 844–851.
106. Thompson G.R., Behant M., Mandzak J., Bowen C., On the evaluation of nutrient pools of forest soils pools, *Clays and Clay minerals*, 1977, Vol. 25, pp. 411–416.
107. Thompson G.R., Behant M., Mandzak J., Bowen Kleber M., Johnson M.G., *Advances in Understanding the Molecular Structure of Soil Organic Matter: Implications for Interactions in the Environment*, *Adv. Agron.*, 2010, Vol. 106, pp. 77–142.
108. Tisdall J.M., Oades J.M., Organic matter and water-stable aggregates in soils, *J. Soil Sci.*, 1982, Vol. 62, pp. 141–163.
109. Toosi E.R., Schmidt J.P., Castellano M.J., Land use and hydrologic flowpaths interact to affect dissolved organic matter and nitrate dynamics, *Biogeochemistry*, 2014, Vol. 120 (1–3), pp. 89–104.

110. Tyan H.-L., Liu Y.-C., Wei K.-H., Thermally and Mechanically Enhanced Clay. Polyimide Nanocomposite via Reactive Organoclay, *Chemistry of Materials*, 1999, Vol. 11, pp. 1942–1947.
111. Verberne E., Hassink J., Dewilligen P., Groot J., VanVeen J.A., Modeling organic-matter dynamics in different soils, *Netherlands journal of agricultural science*, 1990, Vol. 38 (3), pp. 221–238.
112. Volkov D.S., Rogova O.B., Proskurnin M.A., Farkhodov Y.R., Markeeva L.B., Thermal stability of organic matter of typical chernozems under different land uses, *Soil and Tillage Research*, 2020, Vol. 197, pp. 1–17.
113. Wilson M.J., The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives, *Clay Miner.*, 1999, Vol. 34, pp. 7–25.
114. Young J.L., Spycher G., Waterdispersible soil organicmineral particles: I. carbon and nitrogen distribution, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1979, Vol. 43, pp. 324–328.