УДК 631.4

DOI: 10.19047/0136-1694-2025-123-116-147

Ссылки для цитирования:
Артемьева З.С., Колягин Ю.Г., Варламов Е.Б., Засухина Е.С., Цомаева Е.В., Ярославцева Н.В., Когут Б.М. Химическая структура органического вещества водоустойчивых микроагрегатов агрочерноземов разных позиций на склоне // Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева. 2025. Вып. 123. С. 116-147. DOI: 10.19047/0136-1694-2025-123-116-147
Cite this article as:
Artemyeva Z.S., Kolyagin Yu.G., Varlamov E.B., Zasukhina E.S., Tsomaeva E.V., Yaroslavtseva N.V., Kogut B.M., Chemical structure of organic matter of water-stable microaggregates of agrochernozems of different positions on the slope, Dokuchaev Soil Bulletin, 2025, V. 123, pp. 116-147, DOI: 10.19047/0136-1694-2025-123-116-147
Благодарность:
Исследования проведены в рамках Госзадания FGUR–2022–0012 с привлечением оборудования Центра коллективного пользования “Функции и свойства почв и почвенного покрова” Почвенного института им. В.В. Докучаева.
Acknowledgments:
The research was carried out within the framework of the State Assignment FGUR–2022–0012 with the involvement of equipment from the Center for Collective Use “Functions and Properties of Soils and Soil Cover” of the V.V. Dokuchaev Soil Science Institute.

Химическая структура органического вещества водоустойчивых микроагрегатов агрочерноземов разных позиций на склоне

© 2025 г. З. С. Артемьева[1*], Ю. Г. Колягин[2], Е. Б. Варламов[1***], Е. С. Засухина[3****], Е. В. Цомаева[1*****], Н. В. Ярославцева[1******], Б. М. Когут[1*******]**

[1]*ФИЦ “Почвенный институт им. В.В. Докучаева”, Россия, 119017, Москва, Пыжевский пер, 7, стр. 2,*
[*]*https://orcid.org/0000-0001-9781-9351, e-mail: artemyevazs@mail.ru,*
[***]*https://orcid.org/0000-0003-0345-9186,*
[*****]*https://orcid.org/0000-0001-8934-8705,*

******https://orcid.org/0000-0002-5805-4285,
*******https://orcid.org/0000-0002-0565-2812.

[2]*МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия,*
119991, Москва, Ленинские горы, 1,
**https://orcid.org/0000-0001-8095-6923.

[3]*ФИЦ "Информатика и управление" РАН, Россия,*
119333, Москва, ул. Вавилова, 44, корп. 2,
****https://orcid.org/0000-0001-5101-8751.

Поступила в редакцию 30.07.2024, *после доработки* 21.10.2024,
принята к публикации 03.06.2025

Резюме: Методом твердотельной ^{13}C-ЯМР-спектроскопии изучена химическая структура пулов органического вещества водоустойчивых свободных микроагрегатов, выделенных из воздушно-сухих агрегатов (2–1 мм) пахотных горизонтов полнопрофильного, эродированного и намытого агрочерноземов. Дана оценка изменения их химической структуры в денудационно-аккумулятивном ландшафте. Выявлено, что подавляющая часть водоустойчивых свободных микроагрегатов в эрозионной зоне – фрагменты/осколки разрушенных (преимущественно), а также новообразованных макроагрегатов за счет динамического замещения органического вещества *in situ*, о чем явно свидетельствуют интегральные показатели химической структуры всех пулов органического вещества свободных микроагрегатов эродированного агрочернозема, по сравнению с таковыми полнопрофильного варианта: пониженные индексы разложенности (DI), ароматичности (ARI) и гидрофобности (HI). Аналитические данные свидетельствуют в пользу преобладающей транспортировки из эрозионной зоны микроагрегатов, представленных фрагментами разрушенных (преимущественно) и новообразованных макроагрегатов. Во время транспортной фазы ранее физически защищенное агрегированное органическое вещество свободных микроагрегатов подвергается частичной деградации. Минерализуется преимущественно наиболее лабильная его часть (гидролизуемая), а его стабильная часть остается мало-/неизмененной. Минерально-ассоциированное органическое вещество (ил и остаток) мало или совсем не трансформируется.

Ключевые слова: эрозия; водоустойчивые свободные микроагрегаты; химическая структура органического вещества; CP-MAS 13C-ЯМР-спектроскопия.

Chemical structure of organic matter of water-stable microaggregates of agrochernozems of different positions on the slope

© 2025 Z. S. Artemyeva[1*], Yu. G. Kolyagin[2], E. B. Varlamov[1***], E. S. Zasukhina[3****], E. V. Tsomaeva[1*****], N. V. Yaroslavtseva[1******], B. M. Kogut[1*******]**

[1]*Federal Research Centre "V.V. Dokuchaev Soil Science Institute", 7 Bld. 2 Pyzhevskiy per., Moscow 119017, Russian Federation,*
[*]*https://orcid.org/0000-0001-9781-9351, e-mail: artemyevazs@mail.ru,*
[***]*https://orcid.org/0000-0003-0345-9186,*
[*****]*https://orcid.org/0000-0001-8934-8705,*
[******]*https://orcid.org/0000-0002-5805-4285,*
[*******]*https://orcid.org/0000-0002-0565-2812.*

[2]*Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie Gori, Moscow 119234, Russian Federation,*
[**]*https://orcid.org/0000-0001-8095-6923.*

[3]*Federal Research Center "Computer Science and Control" of the Russian Academy of Sciences, 2 Bld. 44 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation,*
[****]*https://orcid.org/0000-0001-5101-8751.*

Received 30.07.2024, *Revised* 21.10.2024, *Accepted* 03.06.2025

Abstract: The chemical structure of organic matter (OM) pools within water-stable free microaggregates, isolated from air-dry aggregates (2–1 mm) in arable horizons of non-eroded, eroded and deposited agrochernozems has been studied by solid-state ^{13}C-NMR spectroscopy. An assessment is made of the alteration of their chemical structure in the denudative-accumulative landscape. It was revealed that the overwhelming majority of water-stable free microaggregates in erosion zone are the fragments of destroyed macroaggregates, mainly newly formed due to the dynamic replacement of OM *in situ*. This is clearly evidenced by the integral indicators of the chemical structure of all OM pools in free microaggregates of eroded agrochernozem compared to those of the non-eroded one: reduced OM decomposition index (DI), OM aromaticity index (ARI) and OM hydrophobicity index (HI). Analytical data indicate the predominant transport from the erosion zone of microaggregates, represented by fragments of destroyed and mainly newly formed macroaggregates. During the transport phase, the previously physically protected occluded OM of free microaggregates undergoes partial mineralization. Predominantly its most labile part (hydrolysable) is

mineralized, and its stable part remains little/non-changed. Mineral-associated OM (Clay and Residue) changes little, maintaining relative freshness.

Keywords: erosion; water-stable free microaggregates; chemical structure of organic matter; CP-MAS ^{13}C-NMR spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Органическое вещество (ОВ) рассматривается как решающий фактор в предотвращении эрозии в силу его фундаментальной связи со структурой почвы, соответственно, уменьшение его количества выступает как один из основных предикторов этого негативного процесса (FAO, 2015). Почвенные агрегаты, являясь основными единицами структуры почвы, физически стабилизируют ОВ, что, в свою очередь, предотвращает потери органического углерода ($C_{орг}$), в том числе, в результате эрозии (Le Bissonnais, 1996). В процессе водной эрозии почв происходит активное разрушение агрегатов, поэтому сохранение стабильной агрегатной структуры при различных условиях увлажнения во многом определяет устойчивость почвы в целом на различных этапах ее деградации: отрыва, разрушения, транспортировки/перераспределения и осаждения отложений.

Роль почвенных агрегатов в защите $C_{орг}$ зависит от их размера. Считается, что ОВ в микроагрегатах сохраняется лучше по сравнению с таковым макроагрегатов (Tisdall, Oades, 1982; Beare et al., 1994; Gupta, Germida, 1988; Six et al., 2000). Представляется актуальным изучение влияния эрозионных процессов на качественный состав ОВ водоустойчивых свободных микроагрегатов. Наиболее релевантная информация может быть получена с помощью твердотельной ^{13}С-ЯМР-спектроскопии (Чуков и др., 2018).

Данное исследование является продолжением работы (Артемьева и др., 2024), которая была посвящена изучению качественного состава ОВ водоустойчивых макроагрегатов тех же образцов почв. Было показано, что в эрозионной зоне водоустойчивые макроагрегаты представлены преимущественно новообразованными в результате активного динамического замещения ОВ *in situ*, также как и бóльшая часть поступающих макроагрегатов в зону аккумуляции (Артемьева и др., 2024).

Цель работы – исследовать химическую структуру органического вещества водоустойчивых микроагрегатов агрочерноземов разных позиций на склоне методом твердотельной ^{13}C-ЯМР-спектроскопии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объект исследования – типичные черноземы (Классификация…, 1977), Haplic Chernozem – согласно международной классификации (WRB, 2022), многофакторного полевого опыта ВНИИ земледелия и защиты почв от эрозии (Курская область, Медвенский район, с. Панино) на водораздельном плато и склоне северной экспозиции крутизной до 3° в слое 0–25 см после уборки урожая сельскохозяйственных культур. Исследованные черноземы среднемощные, тяжелосуглинистые: содержание ила (< 1 мкм) – 23–25%, пыли (50–1 мкм) – 74–75%, песка (50–1 000 мкм) – 1–2% на массу почвы. Содержание $C_{орг}$ 2.5–3.4% на массу почвы, pH_{KCl} 5.8. Агрегатный состав исследованных почв подробно описан ранее (Артемьева и др., 2021).

На склоне выделяли следующие зоны: 1) отсутствия эрозии (51°31’74” N; 04°07’27” E), 2) эрозионную (51°32’00” N; 04°07’06” E), 3) преобладающей аккумуляции (51°31’81” N; 04°06’00” E) (Ермолаев, 1992). Ранее установлено, что различные их сочетания приурочены к определенным формам рельефа (Травникова и др., 2010; Артемьева и др., 2023; Цомаева и др., 2023). Исследованы пахотные горизонты: полнопрофильного (вариант 1), эродированного (слабо-) (вариант 2), намытого (вариант 3) агрочерноземов. Вариант 1 на водораздельном плато в условиях зернопаропропашного севооборота (чистый пар – озимая пшеница – кукуруза – ячмень), в год отбора образцов участок был под чистым паром. Вариант 2 – на склоне северной экспозиции 3° в условиях зернотравяного севооборота (озимая пшеница – ячмень + травы – многолетние травы – многолетние травы), в год отбора образцов участок был под озимой пшеницей. Вариант 3 – внизу склона северной экспозиции в условиях зернотравяного севооборота (озимая пшеница – ячмень + травы – многолетние травы – многолетние травы), в год отбора образцов участок был под озимой пшеницей.

После сухого просеивания образцов были получены следующие фракции: > 10, 10–7, 7–5, 5–3, 3–2, 2–1, 1–0.5, 0.5–0.25, < 0.25 мм. Далее, согласно модификации Хана (1969) метода Саввинова, мокрому просеиванию были подвергнуты воздушно-сухие агрегаты размером 2–1 мм. Выбор агрегатов данного размера обусловлен их наибольшим вкладом в общий $C_{орг}$ почвы (Когут и др., 2019).

Для выделения разных пулов ОВ применяли модифицированный вариант гранулоденсиметрического фракционирования, полная схема которого представлена ранее (Artemyeva et al., 2021). С помощью бромоформ-этанольной смеси выделяли свободное ОВ ($ЛФ_{СВ}$ – легкие фракции (плотность <1.8 г/см^3)). Далее для разрушения агрегатов использовали ультразвуковой диспергатор зондового типа ЛУЗД-0.5К-02-00000 ПС (Криамид, Россия). Озвучивание (71 Дж/мл) образца почвы (10 г + 50 мл деионизированной воды) осуществляли в течение 1 мин. с последующим центрифугированием. Процедуру повторяли 15 раз. После удаления илистых частиц с помощью бромоформ-этанольной смеси выделяли агрегированное ОВ ($ЛФ_{АГР}$ – легкие фракции (плотность <1.8 г/см^3)). Повторность трехкратная.

Выделялись следующие пулы ОВ: неагрегированное, свободное ($ЛФ_{СВ}$), агрегированное ($ЛФ_{АГР}$), ОВ илистой фракции (ил) и ОВ фракции остатка. Содержание углерода (TC) и азота (TN) определяли методом каталитического сжигания на анализаторе TOC Analyzer (Shimadzu, Япония). Все измерения выполняли в трехкратной повторности.

Для получения спектров пулов ОВ все образцы, кроме $ЛФ_{СВ}$, обрабатывали 10%-ной HF для удаления соединений железа, ухудшающих качество спектра, и концентрирования ОВ. Количество обработок: $ЛФ_{АГР}$ – 2, Ил – 3, Остаток – 4. Методика подробно описана ранее (Данченко и др., 2022; Артемьева и др., 2023).

Твердотельные CP-MAS ^{13}C-ЯМР-спектры образцов регистрировали на спектрометре Bruker Avance-II 400 WB (США) на частоте 100.4 МГц с использованием 4 мм датчика. Подробное описание режима съемки представлено ранее (Данченко и др., 2022).

Выделяли области, соответствующие следующим химическим типам углерода: алкильный Alk-C (0–47 м. д.), O-алкильный O-Alk-C (47–113 м. д.), ароматический Ar-C (113–160 м. д.), карбоксильный и карбонильный (160–214 м. д.). Рассчитывали следующие показатели ОВ:

– величину отношения Alk/ΣO-Alk – интегральный показатель разложенности/переработки ОВ (Baldock et al., 1992),
– индекс ароматичности ОВ (ARI) = ΣAr/ΣAlk + O-Alk + ΣAr (Hatcher et al., 1981),
– индекс гидрофобности ОВ (HI) = ((Alk + Ar)/(O-Me + ∑O-Alk + Carboxyl + Carbonyl + Phenolic)) (Xu et al., 2017).

Рентгендифрактометрический анализ илистых фракций проводили на анализаторе HZG-4A X-ray (Carl Zeiss Jena, Германия). Смектиты диагностировали по широким отражениям с пиками 1.45 нм на дифрактограммах воздушно-сухих образцов и 1.7–1.8 нм на дифрактограммах образцов, сольватированных этиленгликолем.

Иллит (гидрослюдистый компонент) был диагностирован по наличию рефлексов в области 1.0, 0.5 и 0.334 нм образцов, снятых в трех состояниях.

Каолинит диагностировали по наличию рефлексов в области 0.715 и 0.357 нм, не изменяющих параметров при сольватации образцов этиленгликолем и исчезающих при прокаливании при 550 °C в течение 2 ч. В образцах каолинит представлен совершенной формой.

Хлорит диагностировали по наличию рефлексов в области в области 1.4, 0.474 и 0.354 нм.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Компонентный состав свободных водоустойчивых микроагрегатов, локализованных в воздушно-сухих агрегатах (2–1 мм)

В состав свободных водоустойчивых микроагрегатов ($ВСА_{ми}$), аналогично макроагрегатам ($ВСА_{ма}$), входят неустойчивые ($мВСА_{ми}$ = $ЛФ_{АГР}$ + ил) и устойчивые (остаток) в УЗ-поле микроагрегаты (табл. 1). Однако, в отличие от макроагрегатов (Артемьева и др., 2024), в свободных микроагрегатах практически отсутствует свободное ОВ ($ЛФ_{СВ}$) (были обнаружены лишь следы).

Максимальное количество мВСА внутри водоустойчивых микроагрегатов наблюдается в полнопрофильном и эродированном агрочерноземах, минимально наблюдаемое – в намытом (табл. 1), что сопровождается изменениями качественного состава мВСА, в первую очередь, за счет дискретного ОВ ($ЛФ_{АГР}$).

В свободных микроагрегатах эродированного агрочернозема выявлено статистически достоверное (t = 14.0) резкое снижение количества дискретного ОВ ($ЛФ_{АГР}$) по сравнению с таковым полнопрофильного варианта (почти в 2 раза), спровоцированное как эрозионными процессами, так и распашкой агрочерноземов. Следствием этого является вовлечение в состав пахотного горизонта эродированного агрочернозема почвенного материала нижележащего слоя с ме́ньшим содержанием дискретного ОВ ($ЛФ_{АГР}$), являющегося ядром неустойчивых в УЗ-поле микроагрегатов (мВСА) внутри водоустойчивых свободных микроагрегатов. Это сопровождалось незначительным (в 1.1 раза) увеличением доли их минеральной компоненты (ил).

В намытом агрочерноземе аккумулятивной зоны количество $ЛФ_{АГР}$ восстанавливается (увеличивается почти в 1.7 раза относительно такового эродированного варианта), не достигая, тем не менее, уровня полнопрофильного варианта (табл. 1), что является следствием выноса эродированного материала, обогащенного дискретным ОВ, его переотложения и переупаковки/агрегирования в зоне аккумуляции (Gregorich et al., 1998; Kuhn, 2007; Kuhn et al., 2009).

Таблица 1. Компонентный состав водоустойчивых свободных микроагрегатов (< 0.25 мм), выделенных из воздушно-сухих агрегатов 2–1 мм
Table 1. Component composition of water-stable free microaggregates (< 0.25 mm) isolated from air-dried aggregates of 2–1 mm size

Вариант	$ЛФ_{СВ}$	Неустойчивые микроагрегаты (50–250 мкм), мВСА			Устойчивые микроагрегаты (1–50 мкм)
		$ЛФ_{АГР}$	Ил	∑	
	% на массу фракции агрегатов				
несмытый	не обн.	2.64 ± 0.24	21.63 ± 0.72	24.27 ± 0.95	75.73 ± 0.95
смытый	не обн.	1.36 ± 0.19	22.89 ± 0.71	24.26 ± 0.69	75.74 ± 0.69
намытый	не обн.	2.29 ± 0.25	19.66 ± 0.11	21.95 ± 0.29	78.05 ± 0.29

Примечание. Органическая составляющая фракции остатка представлена, преимущественно, ОВ микроагрегатов илистых частиц, устойчивых в УЗ-поле (Федотов, Артемьева, 2015).
Note. The organic component of the Residue fraction is represented mainly by OM of microaggregates of clay particles that are stable in the ultrasound field (Fedotov, Artemyeva, 2015).

Минералогический анализ илистых частиц водоустойчивых свободных микроагрегатов

Минералогический анализ илистых частиц водоустойчивых свободных микроагрегатов выявил увеличение доли минералов с расширяющимся типом кристаллической решетки (смектиты), сопровождающееся снижением доли иллитов при переходе от полнопрофильного к эродированному и далее к намытому агрочерноземам, на фоне не меняющейся доли каолинита и хлорита (рис. 1).

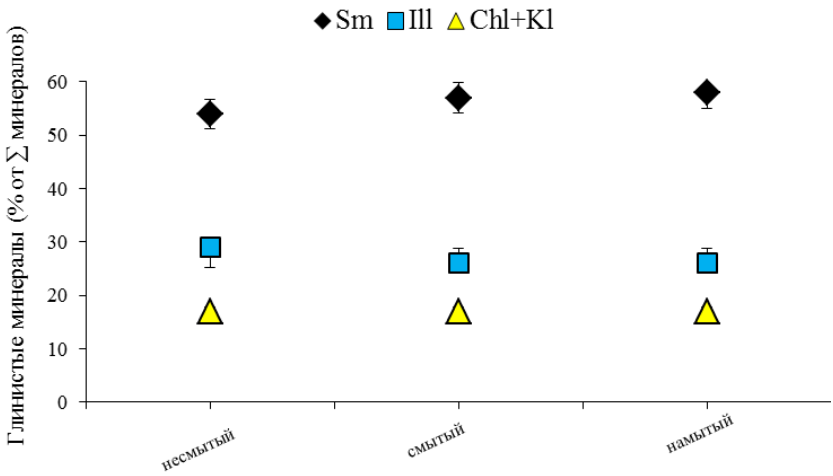


Рис. 1. Состав глинистых минералов в илистой фракции водоустойчивых свободных микроагрегатов агрочерноземов разной локализации на склоне катены.
Fig. 1. Composition of clay minerals in the Clay fraction of water-stable free microaggregates of agrochernozems of different localizations on the slope of a catena.

Увеличение количества смектитов в эрозионной зоне, по сравнению с таковым приводораздельного участка (рис. 1), свидетельствует о вовлечении минеральной матрицы обнажающегося (в

результате эрозионных процессов) ранее нижележащего слоя почвы в качестве основы для сорбции продуктов разложения $ЛФ_{АГР}$, а дальнейшее повышение доли смектитов при переходе от эродированного к намытому агрочернозему – о выносе наиболее тонкодисперсных глинистых минералов из эрозионной зоны и их отложении в зоне аккумуляции.

Качественный состав ОВ водоустойчивых свободных микроагрегатов

Агрегированное ОВ почвы ($ЛФ_{АГР}$) (ЛФ плотностью < 1.8 г/см^3). Анализ легкогидролизуемой части $ЛФ_{АГР}$ водоустойчивых свободных микроагрегатов явно демонстрирует ее активное обновление на эрозионном участке склона относительно приводораздельного участка. Пониженные величины выходы массы фракции, C и N после обработки 10%-ной HF в эродированном агрочерноземе относительно полнопрофильного варианта свидетельствуют об обогащенности $ЛФ_{АГР}$ легкогидролизуемыми компонентами ОВ, что, по-видимому, обусловлено эффективным динамическим замещением ОВ *in situ* на эрозионном участке склона (табл. 2).

Сужение величины отношения C/N гидролизуемой части $ЛФ_{АГР}$ в намытом агрочерноземе относительно эродированного варианта (34.8 против 40.2 соответственно) указывает на частичную минерализацию наиболее лабильных компонентов $ЛФ_{АГР}$ в процессе его транспортировки из эрозионной зоны в аккумулятивную.

Относительные доли разных типов C в ^{13}C-ЯМР-спектре $ЛФ_{АГР}$ водоустойчивых свободных микроагрегатов приведены в таблице 3 и на рисунке 2.

^{13}C-ЯМР-спектр $ЛФ_{АГР}$ водоустойчивых свободных микроагрегатов полнопрофильного агрочернозема в основном мало отличается от такового макроагрегатов (Артемьева и др., 2024). В числе отдельных различий можно отметить незначительное увеличение (в 1.1 раза) по-прежнему доминирующих ароматических (ΣАг) фрагментов, вклад которых в общий спектр $ЛФ_{АГР}$ превышает половину (52% общей интенсивности).

Таблица 2. Выход по массе фракций, C и N после обработки 10%-ной HF в водоустойчивых свободных микроагрегатах
Table 2. Yield of Mass, C and N in fractions after 10% HF-treatment within water-stable free microaggregates

Образец	Вариант	Выход по			Фактор обогащения		C/N		
		массе	C	N	C	N	до HF-обработки	после HF-обработки	гидролизуемое ОВ
		(%)							
$ЛФ_{АГР}$	несмытый	55	76	88	1.4	1.6	20.1	17.3	40.2
	смытый	54	70	82	1.3	1.5	23.1	19.4	39.5
	намытый	53	72	83	1.4	1.6	21.1	17.9	34.8
Ил	несмытый	16	52	47	3.3	3.0	9.5	10.9	8.5
	смытый	11	46	41	4.0	3.6	9.6	10.8	8.9
	намытый	13	45	42	3.4	3.2	9.8	11.0	9.3
Остаток	несмытый	14	59	56	4.1	3.9	12.9	12.2	12.1
	смытый	12	48	56	4.1	4.8	19.5	14.8	13.0
	намытый	12	77	67	6.3	5.5	11.6	13.7	8.3

Последнее обусловлено главным образом незамещенным ароматическим углеродом (Ar-C), доля которого возрастает относительно таковой в макроагрегатах в 1.1 раза на фоне незначительного снижения доли фенольного С, что свидетельствует о более глубокой степени микробной переработки органического материала $ЛФ_{АГР}$ в свободных микроагрегатах по сравнению с таковой в макроагрегатах, в том числе, и таких устойчивых к разложению составляющих как лигнин и дубильные вещества (таннины и танниды) (табл. 3). Это сопровождается снижением вклада O-Alk фрагментов до 18% (в 1.1 раза).

В “углеводной” области спектра, аналогично таковому в макроагрегатах, наиболее выражен пик с максимумом около 74 м. д., что указывает на то, что в данном диапазоне спектра $ЛФ_{АГР}$ полисахариды являются количественно наиболее значимыми компонентами. Тем не менее, снижение вклада O-Alk фрагментов в агрегированном ОВ свободных микроагрегатов относительно такового макроагрегатов обусловлено, главным образом, спиртовыми группами (60–94 м. д.): снизилось в 1.1 раза (табл. 3, рис. 2).

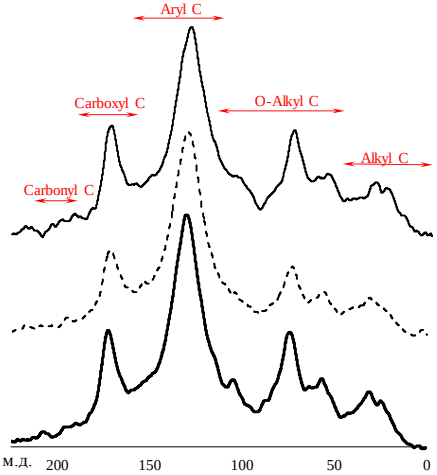
В $ЛФ_{АГР}$ микроагрегатов вклад Alk-фрагментов практически не меняется относительно такового макроагрегатов, что хорошо согласуется с количеством липидов и полипептидов. Тем не менее, агрегированное ОВ свободных микроагрегатов полнопрофильного агрочернозема характеризуется чуть бóльшей степенью гидрофобности (1.1 против 0.95 соответственно). Это обусловлено более резким снижением количества O-Alk фрагментов на фоне чуть менее резкого увеличения количества ароматических фрагментов (табл. 3).

Вклад углерода карбоксильных групп в агрегированном ОВ микроагрегатов практически не меняется по сравнению с таковым в макроагрегатах, а карбонильных групп – уменьшается в 1.2 раза (табл. 3).

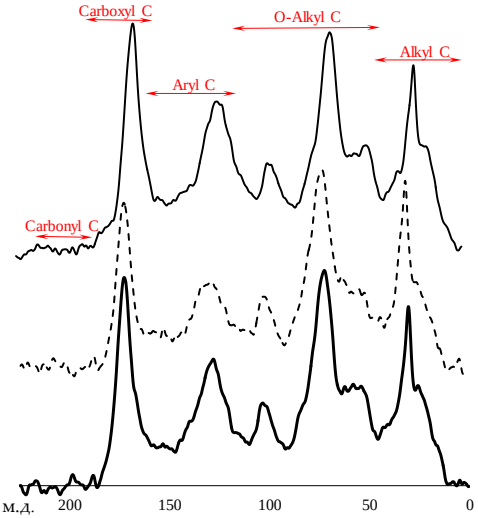
Степень разложенности $ЛФ_{АГР}$ в свободных микроагрегатах выше относительно таковой макроагрегатов (0.63 против 0.57 соответственно), и сопровождается незначительным повышением степени ароматичности ОВ (0.50 против 0.46 соответственно). Величина отношения C/N стабильной части ОВ (негидролизуемой)

свободных микроагрегатов меняется мало – с незначительной тенденцией к снижению относительно таковой макроагрегатов (17.3 против 17.4 соответственно).

ЛФ$_{АГР}$



Ил



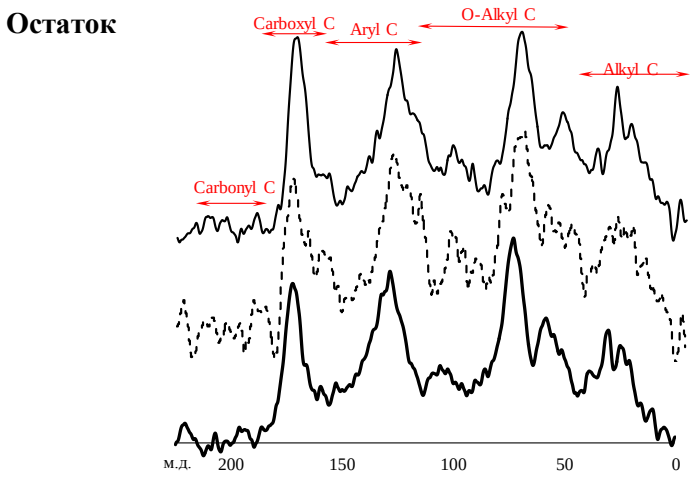


Рис. 2. Спектры разных пулов ОВ (ЛФ$_{АГР}$, ил, остаток) водоустойчивых свободных микроагрегатов агрочерноземов разной локализации на склоне, полученные методом твердофазной ^{13}С-ЯМР-спектроскопии: *1* – полнопрофильный, *2* – смытый, *3* – намытый.
Fig. 2. Spectra of different OM pools (LF$_{occ}$, Clay, Residue) of water-stable free microaggregates of agrochernozems of different localization on the slope, obtained by solid-phase ^{13}C-NMR spectroscopy: *1* – non-eroded, *2* –eroded, *3* – deposited.

Таким образом, агрегированное ОВ свободных микроагрегатов характеризуется чуть бóльшей степенью разложенности по сравнению с таковым макроагрегатов. Это находит отражение в увеличении вклада ароматических фрагментов и степени ароматичности ОВ и объясняется селективной микробной минерализацией и ассимиляцией O-Alk фрагментов (Baldock et al., 1992).

Спектры ЛФ$_{АГР}$ в водоустойчивых свободных микроагрегатах, локализованных в агрочерноземах разной локализации на склоне, достаточно близки, однако, степень выраженности различий выше по сравнению с таковой макроагрегатов (табл. 3, рис. 2).

Таблица 3. Относительная интенсивность сигналов в ^{13}C-ЯМР-спектрах, C/N, DI – степень разложенности ОВ, ARI – степень ароматичности ОВ, HI – индекс гидрофобности ОВ разных фракций в составе водоустойчивых свободных микроагрегатов ($ВСА_{ми}$) (< 0.25 мм), а также количество липидов и пептидов, % общей интенсивности
Table 3. Relative intensity of signals in ^{13}C NMR spectra, C/N, DI – degree of decomposition of OM, ARI – degree of aromaticity of OM, HI – hydrophobicity index of OM of different fractions within water-stable free microaggregates (WSA_{mi}) (< 0.25 mm), as well as the amount of lipids and peptides, % of the total intensity

Вариант	Alk	ΣCH-O	ΣO-Alk	Ar	Ar-O/N	ΣAr	COO	CHO	DI	ARI	HI	C/N	Lipids	Peptides
Агрегированное ОВ ($ЛФ_{АГР}$)														
несмытый	11.4	9.4	18.2	40.7	11.2	51.9	15.7	2.8	0.63	0.50	1.09	20.1	5.2	15.8
смытый	8.8	7.3	14.4	45.2	12.6	57.7	15.6	3.4	0.61	0.56	1.17	23.1	3.2	14.0
намытый	9.6	9.6	17.9	41.1	12.0	53.0	15.9	3.5	0.54	0.51	1.03	21.1	3.7	14.9
ОВ илистой фракции (ил)														
несмытый	20.8	14.3	24.4	24.0	8.2	32.2	21.6	1.0	0.85	0.31	0.81	9.5	10.4	26.1
смытый	24.9	17.1	27.8	19.5	7.2	26.7	19.1	1.5	0.90	0.25	0.80	9.6	15.2	24.6
намытый	22.3	16.2	27.2	22.2	7.1	29.3	21.2	0.0	0.82	0.28	0.80	9.8	12.4	25.0

Продолжение таблицы 3
Table 3 continued

Вариант	Alk	ΣCH-O	ΣO-Alk	Ar	Ar-O/N	ΣAr	COO	CHO	DI	ARI	HI	C/N	Lipids	Peptides
ОВ фракции остатка (остаток)														
несмытый	21.9	13.3	24.3	26.9	7.2	34.1	17.6	2.0	0.90	0.33	0.95	12.9	14.0	20.1
смытый	20.4	15.5	26.9	28.0	7.6	35.6	15.9	1.3	0.76	0.34	0.94	19.5	13.9	16.3
намытый	20.0	15.0	26.6	27.3	9.0	36.3	16.8	0.4	0.75	0.33	0.90	11.6	11.9	20.5

В противоположность агрегированному ОВ макроагрегатов, в свободных микроагрегатах доля O-Alk фрагментов уменьшается в эродированном агрочерноземе почти в 1.3 раза относительно таковой в полнопрофильном варианте в основном за счет спиртовых и метоксильной групп (табл. 3). Это предполагает интенсивную деградацию $ЛФ_{АГР}$ в микроагрегатах, что приводит к потере наиболее легкоразлагаемых компонентов. Увеличение доли O-Alk фрагментов в намытом варианте происходит за счет всех типов С, входящих в диапазон 47–113 м. д., и свидетельствует в пользу выноса наиболее свежего материала растительного происхождения из эрозионной зоны с дальнейшим его отложением в аккумулятивной зоне.

Доля Alk фрагментов в агрегированном ОВ водоустойчивых свободных микроагрегатов снижается в 1.3 раза в эродированном агрочерноземе относительно полнопрофильного и далее увеличивается в намытом варианте (в 1.1 раза) относительно таковой эродированного. Это хорошо согласуется со снижением доли липидов (в 1.6 раза) и полипептидов (более чем в 1.1 раза) в эродированном варианте и их увеличением в намытом агрочерноземе (в 1.1 и 1.3 раза соответственно) (табл. 3).

Аналогично агрегированному ОВ макроагрегатов, максимальный вклад в общий спектр (52–58% общей интенсивности) $ЛФ_{АГР}$ микроагрегатов вносят ароматические фрагменты ОВ (∑Аг). При этом максимальное количество ароматических фрагментов наблюдается в эродированном агрочерноземе (табл. 3), что, по-видимому, является следствием выхода на поверхность более глубоких слоев почвы и активизации разложения “старого” агрегированного ОВ ($ЛФ_{АГР}$), ранее защищенного в структурных отдельностях нижележащего слоя почвы до его выхода на поверхность.

Доля карбоксильных групп (COOH) снижается в ряду: намытый > несмытый > смытый, что указывает на ме́ньшую степень окисленности ОВ в полнопрофильном и эродированном вариантах по сравнению с таковой намытого агрочернозема. Ме́ньшая степень окисленности ОВ в эрозионной зоне может свидетельствовать о селективном сохранении наиболее устойчивых к разложению фрагментов лигнина, а ее увеличение в намытом ва-

рианте – об отложении в аккумулятивной зоне более окисленного ОВ. Однако увеличение доли карбонильной группы в эродированном и намытом агрочерноземах относительно таковой полнопрофильного варианта свидетельствует о разложении, в том числе, “старого” агрегированного ОВ, нижележащего слоя почвы до его выхода на поверхность.

Показатели химической структуры стабильной части $ЛФ_{АГР}$ свободных микроагрегатов эродированного агрочернозема отражают его активное обновление на эрозионном участке склона относительно приводораздельного участка. Это находит отражение в чуть ме́ньшей степени разложенности стабильной части $ЛФ_{АГР}$ микроагрегатов эродированного агрочернозема, по сравнению с таковой полнопрофильного варианта (DI: 0.61 против 0.63 соответственно), и согласуется с повышенной величиной отношения C/N стабильной части $ЛФ_{АГР}$ эродированного агрочернозема относительно таковой полнопрофильного варианта: 19.4 против 17.3 соответственно (табл. 3).

Тем не менее, повышенные индексы ароматичности (AR1: 0.56 против 0.50 соответственно) и гидрофобности (HI: 1.2 против 1.1 соответственно) в определенной степени свидетельствуют в пользу его несколько бо́льшей зрелости $ЛФ_{АГР}$ в эродированном агрочерноземе относительно таковых полнопрофильного варианта. В тоже время это может быть следствием пополнения пула свободных микроагрегатов за счет фрагментов разрушенных, не только новообразованных макроагрегатов, но и “старых” из вышедшего на поверхность (в результате эрозионных событий) ранее нижележащего слоя почвы.

Таким образом, химическая структура стабильной части $ЛФ_{АГР}$ свободных микроагрегатов эродированного агрочернозема свидетельствует о пополнении этого пула ОВ из фрагментов разрушенных макроагрегатов, как “старых” из почвенного слоя, обнажающегося при эрозионных процессах, так и новообразованных в результате динамического замещения ОВ *in situ*. Их доли примерно одинаковы, тем не менее, более высокая величина отношения C/N в эродированном агрочерноземе свидетельствует в пользу несколько бо́льшего количества $ЛФ_{АГР}$, высвобождающегося из разрушенных новообразованных макроагрегатов. Изложенная ин-

формация опосредованно свидетельствует об эффективном динамическом замещении ОВ на эрозионном участке склона.

Интегральные показатели химической структуры $ЛФ_{АГР}$ свободных микроагрегатов, аналогично макроагрегатам, в намытом агрочерноземе демонстрируют явные признаки слабой разложенности относительно таковых эродированного варианта: ме́ньшие индексы разложенности, гидрофобности и ароматичности (DI: 0.54 против 0.61 соответственно, ARI: 0.51 против 0.56 соответственно и HI: 1.03 против 1.17 соответственно), что может быть опосредованным свидетельством, в том числе транспортировки из эрозионной зоны микроагрегатов, представленных преимущественно фрагментами разрушенных новообразованных макроагрегатов размера микроагрегатов (< 0.25 мм).

ОВ илистых фракций почвы (ил). Анализ легкогидролизуемой части ОВ илистой фракции водоустойчивых свободных микроагрегатов, аналогично таковой макроагрегатов, также свидетельствует в пользу ее активного обновления на эрозионном участке склона относительно приводораздельного участка. Пониженные величины выходы массы фракции, C и N после обработки 10% HF в эродированном агрочерноземе относительно полнопрофильного варианта свидетельствуют об обогащенности ОВ илистой фракции легкогидролизуемыми компонентами, что, по-видимому, обусловлено эффективным динамическим замещением ОВ *in situ* на эрозионном участке склона (табл. 2).

Это хорошо согласуется с чуть повышенной величиной отношения C/N гидролизуемой части ОВ илистой фракции свободных микроагрегатов эродированного агрочернозема, по сравнению с таковой полнопрофильного варианта (8.9 против 8.5 соответственно), свидетельствующей в пользу преобладания в эрозионной зоне фрагментов/осколков новообразованных макроагрегатов размера микроагрегатов (< 0.25 мм).

Аналитические данные свидетельствуют, что ОВ илистой фракции водоустойчивых свободных микроагрегатов, аналогично таковому макроагрегатов, в отличие от $ЛФ_{АГР}$, в значительно ме́ньшей степени подвержено трансформации в ходе транспортной фазы, что, по-видимому, обусловлено в том числе более прочной связью ОВ с минеральной матрицей. В пользу этого свиде-

тельствуют более высокие величины отношения C/N в намытом агрочерноземе по сравнению с таковыми эродированного варианта его гидролизуемой части (9.3 против 8.9 соответственно).

^{13}C-ЯМР-спектр ОВ илистой фракции свободных микроагрегатов практически идентичен таковому макроагрегатов (табл. 3, рис. 2). В числе различий можно отметить незначительное снижение в свободных микроагрегатах относительно макроагрегатов вкладов O-Alk и Alk фрагментов (менее чем в 1.1 раза) на фоне увеличения ароматических фрагментов (в 1.1 раза) и карбоксильных групп (23 против 22% соответственно) (табл. 3). Столь незначительные изменения во вкладах основных типов C находят отражение в практически неизменных интегральных показателях химической структуры стабильной части ОВ илистой фракции свободных микроагрегатов относительно таковых макроагрегатов: степень разложенности (DI: 0.85 против 0.87 соответственно), степень ароматичности ARI (0.31 против 0.29 соответственно) и степень гидрофобности ОВ (HI: 0.81 против 0.82 соответственно). Это согласуется с близкой величиной отношения C/N стабильной части ОВ илистой фракции свободных микроагрегатов и макроагрегатов: 10.9 против 10.2 (табл. 3).

Между спектрами ОВ илистой фракции свободных микроагрегатов агрочерноземов, приуроченных к разным позициям на склоне наблюдаются некоторые различия, в числе которых можно отметить следующие. ОВ илистой фракции свободных микроагрегатов эродированного агрочернозема характеризуется повышенной долей O-Alk фрагментов относительно таковой полнопрофильного агрочернозема: 28 против 24% общей интенсивности. Причем прирост O-Alk фрагментов в эродированном агрочерноземе обусловлен в основном спиртовыми группами (в 1.2 раза), т. е. происходит за счет наиболее легкоокисляемых фрагментов (табл. 3). В намытом варианте доля O-Alk фрагментов чуть понижается относительно таковой эродированного варианта (27.2 против 27.8% соответственно), также в основном за счет спиртовых групп (снижение в 1.1 раза).

Доля Alk фрагментов в ОВ илистой фракции в свободных микроагрегатах эродированного агрочернозема повышается в 1.2 раза, что хорошо согласуется с увеличением количества липидов

(почти в 1.5 раза) и может быть следствием бóльшего присутствия продуктов жизнедеятельности и распада новосинтезированной микробной биомассы с высоким содержанием Alk фрагментов. В намытом варианте доля Alk фрагментов незначительно снижается (в 1.1 раза) относительно таковой эродированного варианта, и при этом снижается вклад липидов (в 1.2 раза).

Вклад ароматических фрагментов ОВ (ΣAr) в эродированном агрочерноземе ниже (более чем 1.2 раза) относительно полнопрофильного варианта, в намытом варианте – выше в 1.1 раза относительно эродированного агрочернозема (табл. 3). Минимальное количество ароматических фрагментов в эродированном агрочерноземе свидетельствует в пользу высокой интенсивности процессов динамического замещения ОВ в эрозионной зоне, которое очень эффективно компенсирует потерю ОВ в результате эрозионных процессов. Это согласуется с мéньшей степенью окисленности ОВ илистой фракции эродированного агрочернозема: вклад карбоксильных групп снижается (более чем в 1.1 раза) относительно такового полнопрофильного агрочернозема (табл. 3).

Таким образом, химическая структура ОВ илистой фракции свободных микроагрегатов агрочерноземов, приуроченных к разным позициям на склоне, свидетельствует о высокой эффективности процессов динамического замещения ОВ в эрозионной зоне на фоне поступления свежего ОВ (культурная растительность). При этом, признаков разложения “старого” ОВ илистой фракции нижележащего слоя почвы до его выхода на поверхность практически не наблюдается, исключая карбонильные группы, доля которых увеличивается (более чем в 1.4 раза). Интегральные показатели химической структуры ОВ илистой фракции свободных микроагрегатов эродированного агрочернозема свидетельствуют о более высокой интенсивности процессов динамического замещения по сравнению интенсивностью разложения ОВ: степень разложенности (DI) составляет 0.9 на фоне пониженных, по сравнению с таковыми полнопрофильного агрочернозема, индексов ароматичности (ARI: 0.25 против 0.31 соответственно) и гидрофобности ОВ (HI: 0.80 против 0.81 соответственно). Это согласуется с практически одинаковой величиной отношения C/N стабильной части ОВ илистой фракции эродированного агрочернозема относительно

таковой полнопрофильного варианта: 10.8 против 10.9 соответственно (табл. 3).

Все это свидетельствует в пользу преобладания в эрозионной зоне фрагментов размера микроагрегатов (< 0.25 мм) разрушенных новообразованных макроагрегатов.

Интегральные показатели химической структуры ОВ илистой фракции свободных микроагрегатов, аналогично макроагрегатам, свидетельствуют о ме́ньшей степени разложенности стабильной части ОВ ила в намытом агрочерноземе относительно эродированного варианта: ме́ньшая степень разложенности (DI: 0.82 против 0.90) на фоне одинаковых/сопоставимых индексов ароматичности (ARI: 0.28 против 0.25 соответственно) и гидрофобности ОВ (HI: 0.80), а также величины отношения C/N стабильной части ОВ (11.0 против 10.8 соответственно), что предполагает транспортировку из эрозионной зоны микроагрегатов, представленных, преимущественно фрагментами разрушенных новообразованных макроагрегатов.

ОВ фракции остатка. Анализ легкогидролизуемой части ОВ фракции остатка водоустойчивых свободных микроагрегатов, в отличие от таковой макроагрегатов, явно свидетельствует о его обновлении на эрозионном участке склона относительно приводораздельного участка. Пониженные величины выходы массы, C и N после обработки 10%-ной HF в эродированном агрочерноземе относительно полнопрофильного варианта, несомненно, указывают на обогащенность ОВ фракции остатка легкогидролизуемыми компонентами, что, по-видимому, обусловлено эффективным динамическим замещением ОВ *in situ* на эрозионном участке склона (табл. 2). Это хорошо согласуется с повышенной величиной отношения C/N гидролизуемой части ОВ фракции остатка, по сравнению с таковой полнопрофильного варианта (13.0 против 12.1 соответственно), свидетельствующей в пользу преобладания в эрозионной зоне фрагментов/осколков размера микроагрегатов (< 0.25 мм) разрушенных новообразованных макроагрегатов.

Снижение величины отношения C/N гидролизуемой части ОВ фракции остатка в намытом агрочерноземе относительно эродированного варианта (8.3 против 13.0 соответственно), бесспорно, свидетельствует о частичной минерализации его наиболее ла-

бильных компонентов в процессе транспортировки из эрозионной зоны в аккумулятивную.

В ^{13}C-ЯМР-спектре ОВ фракции остатка свободных микроагрегатов мало отличается от такового макроагрегатов (рис. 2). В числе отдельных различий можно отметить незначительное снижение вклада O-Alk (менее чем в 1.1 раза) в основном за счет спиртовых групп, ароматических фрагментов (менее чем в 1.1 раза) на фоне увеличения вкладов Alk фрагментов (более чем в 1.1 раза) и карбонильных групп (в 1.3 раза), а также несущественного увеличения доли карбоксильных групп (17.6 против 17.4% соответственно) (табл. 3).

Эти изменения вкладов основных типов С находят отражение в изменении величин интегральных показателей химической структуры стабильной части ОВ фракции остатка свободных микроагрегатов относительно таковых макроагрегатов: степень разложенности (DI: 0.9 против 0.8 соответственно), степень ароматичности ARI (0.33 против 0.34 соответственно) и степень гидрофобности ОВ (HI: 0.95 против 0.89 соответственно). Это согласуется с пониженной величиной отношения C/N стабильной части ОВ фракции остатка свободных микроагрегатов по сравнению с таковой макроагрегатов: 12.2 против 13.1 соответственно (табл. 3).

Между спектрами ОВ фракции остатка свободных микроагрегатов в агрочерноземах, приуроченных к разным позициям на склоне, наблюдаются различия, в числе которых можно отметить следующие (табл. 3, рис. 2). В зависимости от локализации на склоне вклад O-Alk фрагментов ОВ фракции остатка незначительно увеличивается в ряду: несмытый < намытый < смытый (табл. 3). Прирост O-Alk фрагментов в эродированном агрочерноземе обусловлен в основном спиртовыми группами, т. е. наиболее легкоокисляемыми фрагментами, что предполагает обновление фракции остатка свободных микроагрегатов за счет разрушения в бóльшей степени новообразованных (в результате динамического замещения ОВ) мВСА$_{ма}$. В намытом варианте доля O-Alk фрагментов чуть снижается относительно таковой эродированного агрочернозема (26.6 против 26.9 соответственно) также в основном за счет спиртовых групп.

Доля Alk фрагментов в ОВ фракции остатка снижается в ряду: несмытый > смытый > намытый, что согласуется с характером распределения количества липидов в агрочерноземах разной локализации на склоне (табл. 3). Следует отметить, что Alk-C эродированного агрочернозема качественно отличается от такового полнопрофильного варианта: если в спектре ОВ полнопрофильного агрочернозема хорошо выражен пик с максимумом около 30 м. д., а с максимумом около 20 м. д. пик практически отсутствует, то в эродированном агрочерноземе интенсивность сигналов с максимумом около 30 м. д. и 20 м. д. становится соизимеримой, что может свидетельствовать о ме́ньшей доле длинноцепочечных соединений в алкильной области спектра по сравнению с таковой в макроагрегатах. В намытом агрочерноземе отмеченная тенденция носит еще более выраженный характер (рис. 2). Это, наряду со снижением доли Alk фрагментов, находит отражение в величине индекса гидрофобности (HI): он максимален в полнопрофильном агрочерноземе, минимален – в намытом варианте.

Вклад ароматических фрагментов ОВ (ΣАг) фракции остатка свободных микроагрегатов в эродированном агрочерноземе незначительно увеличивается относительно такового полнопрофильного варианта (36.6 против 34.1% соответственно) (табл. 3). Это может быть следствием разрушения, в том числе, “старых” мВСА$_{ми}$, которые были ранее защищены в свободных микроагрегатах нижележащего слоя почвы до его выхода на поверхность. Тем не менее, интенсивность разрушения “старых” и новообразованных мВСА$_{ми}$ примерно одинакова, но с чуть бо́льшей интенсивностью разрушения новообразованных мВСА$_{ми}$, о чем свидетельствует увеличение вклада фенольного C (Ar-O/N), т. е. наиболее легкоокисляемых фрагментов ароматической части ОВ. В намытом агрочерноземе аккумулятивной зоны вклад ароматических фрагментов увеличивается относительно такового эродированного варианта, что предполагает частичное разложение ОВ, вынесенного из эрозионной зоны, в процессе его транспортировки и отложения в аккумулятивной зоне. В то же время увеличение доли фенольного C (Ar-O/N) в намытом агрочерноземе, по сравнению с таковой эродированного варианта (почти в 1.2 раза), на фоне незначительного снижения доли незамещенного ароматиче-

ского углерода (Ar) свидетельствует в пользу пополнения ОВ фракции остатка, в том числе за счет смешения поступившего с эрозионной позиции склона с таковым аккумулятивной зоны.

Доля карбоксильных и карбонильных групп в эродированном агрочерноземе снижается относительно таковой полнопрофильного варианта (более чем в 1.1 и 1.5 раза соответственно), отражая ме́ньшие степень окисленности и присутствие продуктов окислительной деполимеризации лигнина, что также свидетельствует в пользу обновления фракции остатка за счет разрушения, в бо́льшей степени, новообразованных мВСА$_{ми}$. В намытом агрочерноземе отмечено увеличение доли карбоксильных групп (в 1.1 раза) (табл. 10), что может быть следствием поступления более “старого” окисленного ОВ в аккумулятивную зону в результате возможного частичного разложения ОВ фракции остатка в процессе его транспортировки с эродирующей позиции склона и дальнейшего его отложения в аккумулятивной зоне.

Таким образом, химическая структура ОВ фракции остатка свободных микроагрегатов агрочерноземов, приуроченных к разным позициям на склоне, также свидетельствует об обновлении фракции остатка в эрозионной зоне за счет разрушения преимущественно новообразованных мВСА$_{ми}$, о чем свидетельствуют интегральные показатели химической структуры ОВ: ме́ньшая степень разложенности (DI: 0.76 против 0.90 соответственно) на фоне практически одинаковых индексов ароматичности (ARI: 0.34 против 0.33 соответственно), наряду с ме́ньшей степенью гидрофобности ОВ (HI: 0.94 против 0.95 соответственно). Это хорошо согласуется с повышенной величиной отношения C/N стабильной части ОВ фракции остатка эродированного агрочернозема относительно таковой полнопрофильного варианта: 14.8 против 12.2 соответственно (табл. 3).

Интегральные показатели химической структуры фракции остатка свободных микроагрегатов, аналогично макроагрегатам, в намытом агрочерноземе практически не меняются относительно таковых эродированного варианта (DI: 0.75 против 0.76 соответственно, ARI: 0.33 против 0.34 соответственно, и HI: 0.90 против 0.94 соответственно), что также может быть косвенным свидетельством транспортировки из эрозионной зоны микроагрегатов,

представленных фрагментами разрушенных, преимущественно новообразованных макроагрегатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены оригинальные экспериментальные данные по строению и структуре относительно гомогенных компонентов ОВ водоустойчивых свободных микроагрегатов агрочерноземов разной локализации на склоне. Дана оценка изменения их химической структуры в денудационно-аккумулятивном ландшафте.

Показано, что подавляющая часть водоустойчивых свободных микроагрегатов в эрозионной зоне представлена фрагментами/осколками разрушенных новообразованных макроагрегатов (за счет динамического замещения ОВ *in situ)*, что наглядно демонстрируют интегральные показатели химической структуры стабильной части всех пулов ОВ свободных микроагрегатов, наряду с данными анализа их легкогидролизуемой части.

Аналитические данные свидетельствуют в пользу преобладающей транспортировки микроагрегатов, представленных фрагментами разрушенных, преимущественно новообразованных макроагрегатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Артемьева З.С., Данченко Н.Н., Кириллова Н.П., Масютенко Н.П., Дубовик Е.В., Кузнецов А.В., Когут Б.М.* Изменение компонентного состава органического вещества макро- и микроагрегатов типичного чернозема под воздействием эрозионных процессов // Почвоведение. 2021. № 11. С. 1322–1331.

2. *Артемьева З.С., Данченко Н.Н., Колягин Ю.Г., Варламов Е.Б., Засухина Е.С., Цомаева Е.В., Когут Б.М.* Химическая структура органического вещества агрочерноземов разных позиций на склоне // Почвоведение. 2023. № 6. С. 703–714.

3. *Артемьева З.С., Колягин Ю.Г., Засухина Е.С., Цомаева Е.В., Ярославцева Н.В., Когут Б.М.* Химическая структура органического вещества водоустойчивых макроагрегатов агрочерноземов разных позиций на склоне // Почвоведение. 2024. № 7. С. 983–996.

4. *Данченко Н.Н., Артемьева З.С., Колягин Ю.Г., Когут Б.М.* Сравнительный анализ гумусовых веществ и органического вещества физических фракций чернозема типичного // Почвоведение. 2022. № 10.

С. 1241–1254.

5. *Ермолаев О.П.* Пояса эрозии в природно-антропогенных ландшафтах речных бассейнов. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1992. 147 с.

6. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 223 с.

7. *Когут Б.М., Артемьева З.С., Кириллова Н.П., Яшин М.А., Сошникова Е.И.* Компонентный состав органического вещества воздушно-сухих и водоустойчивых макроагрегатов 2–1 мм типичного чернозема в условиях контрастного землепользования // Почвоведение. 2019. № 2. С. 161–170.

8. *Травникова Л.С., Артемьева З.С., Сорокина Н.П.* Распределение грануло-денсиметрических фракций в дерново-подзолистых почвах, подверженных плоскостной эрозии // Почвоведение. 2010. № 4. С. 495–504.

9. *Федотов Г.Н., Артемьева З.С.* Коллоидная составляющая грануло-денсиметрических фракций почв // Почвоведение. 2015. № 1. С. 61–70.

10. *Хан Д.В.* Органо-минеральные соединения и структура почвы. М.: Наука, 1969. 141 с.

11. *Цомаева Е.В., Артемьева З.С., Засухина Е.С., Варламов Е.Б.* Несиликатное железо минерально-ассоциированного органического вещества агрочерноземов разной локализации на склоне // Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева. 2023. Вып. 115. С. 54–86. DOI: https://doi.org/10.19047/0136-1694-2023-115-54-86.

12. *Чуков С.Н., Лодыгин Е.Д., Абакумов Е.В.* Использование ^{13}C ЯМР-спектроскопии в исследовании органического вещества почв (обзор) // Почвоведение. 2018. № 8. С. 952–964.

13. *Artemyeva Z., Danchenko N., Kolyagin Yu., Kirillova N., Kogut B.* Chemical structure of soil organic matter and its role in aggregate formation in Haplic Chernozem under the contrasting land use variants // Catena. 2021. Vol. 204. P. 105403.

14. *Baldock J.A., Oades J.M., Vassallo A.M., Wilson M.A.* Solid-state CP/MAS ^{13}C NMR analysis of bacterial and fungal cultures isolated from a soil incubated with glucose // Aust. J. Soil Res. 1990. Vol. 28. P. 213–225.

15. *Baldock J.A., Oades J.M., Waters A.G. et al.* Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy // Biogeochemistry. 1992. Vol. 16. P. 1–42.

16. *Beare M.H., Cabrera M.L., Hendrix P.F., Coleman D.C.* Aggregate-protected and unprotected pools of organic matter in conventional and no-tillage ultisols // Soil Sci. Soc. Am. J. 1994. Vol. 58. P. 787–795.

17. FAO, ITPS, 2015. Status of the World's Soil Resources (SWSR). Main Report, Rome.

18. *Gregorich E.G., Greer K.J., Anderson D.W., Liang B.C.* Carbon distribution and losses, erosion and deposition effects // Soil & Tillage Research. 1998. Vol. 47(3). P. 291–302.
19. *Gupta V.V.S.R., Germida J.J.* Distribution of microbial biomass and its activity in different soil aggregate size classes as affected by cultivation // Soil Biology & Biochemistry. 1988. Vol. 20. P. 777–786.
20. *Hatcher P.G., Schnitzer M., Dennis L.W., Maciel G.E.* Aromaticity of humic substances in soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1981. Vol. 45. P. 1089–1094.
21. *Kuhn N.J.* Erodibility of soil and organic matter, independence of organic matter resistance to interrill erosion // Earth Surface Processes and Landforms. 2007. Vol. 32. P. 794–802.
22. *Kuhn N.J., Hoffmann. T., Schwanghart W., Dotterweich M.* Agricultural soil erosion and global carbon cycle, controversy over? // Earth Surface Processes and Landforms. 2009. Vol. 34. P. 1033–1038.
23. *Le Bissonnais Y.* Aggregate stability and assessment of soil crustability and erodibility. P. I. Theory and methodology // Eur. J. Soil Sci. 1996. Vol. 47. P. 425–437.
24. *Six J., Elliott E.T., Paustian K.* Soil macroaggregate turnover and microaggregate formation: A mechanism for C sequestration under no-tillage agriculture // Soil Biol. Biochem. 2000. Vol. 32. P. 2099–2103.
25. *Tisdall J.M., Oades J.M.* Organic matter and water-stable aggregates in soils // J. Soil Sci. 1982. Vol. 33. P. 141–163.
26. World Reference Base for Soil Resources. International Soil Classification System for Naming Soils and Creating Legends for Soil Maps, 4th ed., International Union of Soil Sciences (IUSS), Vienna, 2022. 236 p.
27. *Xu S., Silveira M.L., Ngatia L.W., Normand A.E., Sollenberger L.E., Reddy K.R.* Carbon and nitrogen pools in aggregate size fractions as affected by sieving method and land use intensification // Geoderma. 2017. Vol. 305. P. 70–79.

REFERENCES

1. Artemyeva Z.S., Danchenko N.N., Kirillova N.P., Masyutenko N.P., Dubovik E.V., Kuznetsov A.V., Kogut B.M., Izmenenie komponentnogo sostava organicheskogo veshchestva makro- i mikroagregatov tipichnogo chernozema pod vozdejstviem erozionnyh processov (Changes in the component composition of organic matter of macro- and microaggregates of typical chernozem under the influence of erosion processes), *Pochvovedenie*, 2021, No. 11, pp. 1322–1331.
2. Artemyeva Z.S., Danchenko N.N., Kolyagin Yu.G., Varlamov E.B.,

Zasukhina E.S., Tsomaeva E.V., Kogut B.M., Chemical Structure of Organic Matter of Agrochernozems in Different Slope Positions, *Eurasian Soil Science*, 2023b, Vol. 56(6), pp. 705–714.
3. Artemyeva Z.S., Kolyagin Yu.G., Zasukhina E.S., Tsomaeva E.V., Yaroslavtseva N.V., Kogut B.M., Khimicheskaya struktura organicheskogo veshchestva vodoustojchivykh makroagregatov agrochernozemov raznykh pozitsij na sklone (Chemical structure of organic matter of water-stable macroaggregates of agrochernozems of different positions on a slope), *Pochvovedenie*, 2024, No. 7, pp. 983–996.
4. Danchenko N.N., Artemyeva Z.S., Kolyagin Yu.G., Kogut B.M., Sravnitelnyj analiz gumusovykh veshchestv i organicheskogo veshchestva fizicheskikh fraktsij chernozema tipichnogo (Comparative analysis of humic substances and organic matter of physical fractions of typical chernozem), *Pochvovedenie*, 2022, No. 10, pp. 1241–1254.
5. Ermolaev O.P., *Poyasa erozii v prirodno antropogennykh landshaftakh rechnykh bassejnov* (Erosion belts in natural and anthropogenic landscapes of river basins), Kazan: Izd-vo Kazanskogo un-ta, 1992, 147 p.
6. Classification and diagnostics of soils of the USSR, Moscow: Kolos, 1977, 223 p.
7. Kogut B.M., Artemyeva Z.S., Kirillova N.P., Yashin M.A., Soshnikova E.I., Komponentnyj sostav organicheskogo veshchestva vozdushno sukhikh i vodoustojchivykh makroagregatov 2 1 mm tipichnogo chernozema v usloviyakh kontrastnogo zemlepolzovaniya (Component composition of organic matter of air-dry and water-stable macroaggregates of 2–1 mm typical chernozem under conditions of contrasting land use), *Pochvovedenie*, 2019, No. 2, pp. 161–170.
8. Travnikova L.S., Artemeva Z.S., Sorokina N.P., Distribution of the particle-size fractions in soddy-podzolic soils subjected to sheet erosion, *Eurasian Soil Science*, 2010, Vol. 43(4), pp. 459–467.
9. Fedotov G.N., Artemeva Z.S., Kolloidnaya sostavlyayushchaya granulo densimetricheskikh fraktsij pochv (Colloidal component of granulo-densimetric fractions of soils), *Pochvovedenie*, 2015, No. 1, pp. 61–70.
10. Khan D.V., *Organo mineralnye soedineniya i struktura pochvy* (Organo-mineral compounds and soil structure), Moscow: Nauka, 1969, 141 p.
11. Tsomaeva E.V., Artemyeva Z.S., Zasukhina E.S., Varlamov E.B., Non-silicate iron in mineral-associated organic matter of agro-chernozems located on different positions on the slope, *Dokuchaev Soil Bulletin*, 2023, Vol. 115, pp. 54–86, DOI: https://doi.org/10.19047/0136-1694-2023-115-54-86.
12. Chukov S.N., Lodygin E.D., Abakumov E.V., Ispolzovanie 13S YAMR spektroskopii v issledovanii organicheskogo veshchestva pochv (obzor) (Use of ^{13}C NMR spectroscopy in the study of soil organic matter (review)),

Pochvovedenie, 2018, No. 8, pp. 952–964.
13. Artemyeva Z., Danchenko N., Kolyagin Yu., Kirillova N., Kogut B., Chemical structure of soil organic matter and its role in aggregate formation in Haplic Chernozem under the contrasting land use variants, *Catena*, 2021, Vol. 204, pp. 105403.
14. Baldock J.A., Oades J.M., Vassallo A.M., Wilson M.A., Solid-state CP/MAS ^{13}C NMR analysis of bacterial and fungal cultures isolated from a soil incubated with glucose, *Aust. J. Soil Res.*, 1990, Vol. 28, pp. 213–225.
15. Baldock J.A., Oades J.M., Waters A.G. et al., Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy, *Biogeochemistry*, 1992, Vol. 16, pp. 1–42.
16. Beare M.H., Cabrera M.L., Hendrix P.F., Coleman D.C., Aggregate-protected and unprotected pools of organic matter in conventional and no-tillage ultisols, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1994, Vol. 58, pp. 787–795.
17. FAO, ITPS, 2015. Status of the World's Soil Resources (SWSR). Main Report, Rome.
18. Gregorich E.G., Greer K.J., Anderson D.W., Liang B.C., Carbon distribution and losses, erosion and deposition effects, *Soil & Tillage Research*, 1998, Vol. 47(3), pp. 291–302.
19. Gupta V.V.S.R., Germida J.J., Distribution of microbial biomass and its activity in different soil aggregate size classes as affected by cultivation, *Soil Biology & Biochemistry*, 1988, Vol. 20, pp. 777–786.
20. Hatcher P.G., Schnitzer M., Dennis L.W., Maciel G.E., Aromaticity of humic substances in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1981, Vol. 45, pp. 1089–1094.
21. Kuhn N.J., Erodibility of soil and organic matter, independence of organic matter resistance to interrill erosion, *Earth Surface Processes and Landforms*, 2007, Vol. 32, pp. 794–802.
22. Kuhn N.J., Hoffmann T., Schwanghart W., Dotterweich M., Agricultural soil erosion and global carbon cycle, controversy over? *Earth Surface Processes and Landforms*, 2009, Vol. 34, pp. 1033–1038.
23. Le Bissonnais Y., Aggregate stability and assessment of soil crustability and erodibility. P. I. Theory and methodology, *Eur. J. Soil Sci.*, 1996, Vol. 47, pp. 425–437.
24. Six J., Elliott E.T., Paustian K., Soil macroaggregate turnover and microaggregate formation: A mechanism for C sequestration under no-tillage agriculture, *Soil Biol. Biochem.*, 2000, Vol. 32, pp. 2099–2103.
25. Tisdall J.M., Oades J.M., Organic Matter and Water-Stable Aggregates in Soils, *J. Soil Sci.*, 1982, Vol. 33, pp. 141–163.
26. World Reference Base for Soil Resources. International Soil Classification System for Naming Soils and Creating Legends for Soil Maps, 4th ed., International Union of Soil Sciences (IUSS), Vienna, 2022. 236 p.

27. Xu S., Silveira M.L., Ngatia L.W., Normand A.E., Sollenberger L.E., Reddy K.R., Carbon and nitrogen pools in aggregate size fractions as affected by sieving method and land use intensification, *Geoderma*, 2017, Vol. 305, pp. 70–79.