УДК 631.417:631.445.41:631.58

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ВОДОУСТОЙЧИВЫХ МАКРО- И МИКРОАГРЕГАТОВ ЧЕРНОЗЕМА ТИПИЧНОГО В КОНТРАСТНЫХ ВАРИАНТАХ ЗЕМЛЕПОЛЬЗОВАНИЯ

© 2022 г. 3. С. Артемьева^{1,*}, Е. Б. Варламов¹, Е. С. Засухина², Е. В. Цомаева¹, Б. М. Когут¹

¹Почвенный институт им. В.В. Докучаева Пыжевский пер., 7, стр. 2, Москва 119017 Россия ²Федеральный исследовательский центр "Информатика и управление" РАН ул. Вавилова, 44, кор. 2, Москва 119333 Россия *E-mail: artemyevazs@mail.ru Поступила в редакцию 16.03.2022 г. После доработки 20.05.2022 г. Принята к публикации 12.07.2022 г.

С помощью гранулоденсиметрического метода фракционирования изучено органическое вещество водоустойчивых макро- (2-1 мм) и микроагрегатов (<0.25 мм), выделенных из воздушно-сухих макроагрегатов (2–1 мм) типичного чернозема в контрастных вариантах землепользования. Выявлено, что свободные микроагрегаты — это лишь части дезинтегрированных макроагрегатов. Подробно изучен компонентный состав неустойчивых в ультразвуковом поле микроагрегатов внутри агрегатов (мВСА) разного размера (макро- и свободных микроагрегатов). Показано, что состав их идентичен, они различаются лишь размерами и количеством. Их размер внутри свободных микроагрегатов в 1.7 раза, а количество — более чем в 1130 раз меньше по сравнению с таковой внутри свободных микроагрегатов.

Ключевые слова: водоустойчивые структурные отдельности, микроагрегаты внутри структурных отдельностей, легкие фракции, илистые фракции, средний диаметр илистых частиц. **DOI:** 10.31857/S0002188122100039

введение

Динамика органического вещества (**OB**) почвы непосредственно связана с ее структурой [1]. Компоненты **OB** играют важную роль на самых разных уровнях иерархии агрегатов почвы, начиная с первоначального образования основных органо-минеральных комплексов, вплоть до стабилизации крупных агрегатов [2, 3]. В свою очередь стабильные макро- и микроагрегаты обеспечивают физическую защиту **OB**, ассоциированного с почвенными частицами разного размера [3].

Несмотря на общепринятое мнение об увеличении степени "физической" защиты *OB* по мере уменьшения размера структурных отдельностей [1, 4–7], некоторые исследования демонстрируют, что оборот *OB* микроагрегатов может быть более динамичным, чем это принято считать [1, 8–11].

В пределах определенной размерной фракции структурных отдельностей может присутствовать смесь отдельных частиц, минеральных зерен, организмов и даже полных макро- и микроагрегатов [12]. При этом в современных моделях агрегатообразования особую важность придают образованию так называемых "стабильных" микроагрегатов, формирующихся внутри макроагрегатов [5, 10, 13-19]. В настоящее время считают, что включение ОВ в микроагрегаты происходит только после его предварительного включения в макроагрегат [12], а стабилизацию углерода в микроагрегатах внутри макроагрегатов рассматривают в качестве главного механизма секвестрации углерода в долгосрочной перспективе [7, 20-23]. То есть ОВ микроагрегатов внутри макроагрегатов считают важным функционально-значимым пулом [24-26]. Следует отметить, что "стабильные" микроагрегаты, локализующиеся внутри макроагрегатов, как правило, обладают водоустойчивостью [27, 28], однако они легко разрушаются при обработке ультразвуком (УЗ), поэтому определяли их как неустойчивые в УЗ-поле микроагрегаты внутри структурных отдельностей (MBCA).

Состав компонентов OB и факторы устойчивости микроагрегатов с различной механической прочностью изучали в нескольких исследовательских проектах [7, 18, 23, 28–36]. Однако данных о количественном распределении микроагрегатов устойчивых и неустойчивых в ультразвуковом поле в водоустойчивых агрегатах разного размера, наряду с особенностями количественного и качественного состава OB в них, а также их динамике при разных видах землепользования пока недостаточно.

Цель работы — исследовать органическое вещество водоустойчивых макро- и свободных микроагрегатов чернозема типичного в контрастных вариантах землепользования.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объект исследования – чернозем типичный в условиях контрастных видов использования: степь (Центрально-Черноземный государственный биосферный заповедник "Стрелецкая степь", Курская обл.) и длительный (52 года) чистый бессменный пар без удобрений (Курский НИИ агропромышленного производства). Территория исследованных участков типична для Центрально-Черноземного региона, климат умеренный. Среднегодовая температура составляет 4.8-5.3°С. Среднегодовое количество осадков равно 540 мм. Почва – чернозем типичный среднесуглинистый [37], согласно международной классификации – Haplic Chernozem [38] на лессовых отложениях с содержанием ила 19.4-23.4%, $C_{opr} - 2.6 - 4.9\%$, pH_{H₂O} 6.8-6.9.

Для каждого варианта опыта отбирали по 3 ненарушенных монолитных образца почвы (размером 25 × 25 × 15 см) из слоя 5–25 см. Образцы подвергали сухому просеиванию. В воздушно-сухих агрегатах размером 2–1 мм выделяли водоустойчивые структурные отдельности: агрегаты (2–1, 1–0.5 и 0.5–0.25 мм) и свободные микроагрегаты (<0.25 мм). Термин "свободные микроагрегаты" (**ВСА**_{ми}) был предложен более 20 лет назад для разделения микроагрегатов, локализующихся в матрице почвы и микроагрегатов внутри агрегатов (мВСА), которые локализуются в матрице агрегатов [7, 10, 17, 39]. Выбор воздушно-сухих агрегатов диаметром 2–1 мм был обусловлен их наибольшим вкладом в общее *ОВ* почвы [40, 41].

Далее в водоустойчивых макро- (2–1 мм) и свободных микроагрегатах (<0.25 мм) (ВСА_{ма} и ВСА_{ми} соответственно) выделяли пулы *ОВ* разной локализации в их матрице. Для этого применяли модифицированный вариант гранулоденсиметрического фракционирования, полная схема представлена ранее [42]. Выбор именно таких

размерностей структурных отдельностей обусловлен их наибольшей разницей в размере.

Прежде всего, с помощью бромоформ-этанольной смеси (БЭС) выделяли свободное ОВ (неагрегированное *OB* (ЛФ_{св})), локализуемое в межагрегатном пространстве водоустойчивых структурных отдельностей) – легкие фракции (плотность <1.8 г/см³). Далее, для физического разрушения структурных отдельностей был использован ультразвуковой диспергатор зондового типа ЛУЗД-0.5К-02-00000 ПС (Криамид. Россия). Озвучивание (71 Дж/мл) образца (10 г + 50 мл деионизированной воды) осуществляли в течение 1 мин с последующим центрифугированием в соответствии с законом Стокса и повторяли 15 раз. Водную суспензию илистых частиц (<1 мкм) собирали и высушивали. После удаления илистых частиц из образца с помощью тяжелой жидкости БЭС выделяли агрегированное ОВ (локализованное внутри неустойчивых в ультразвуковом поле микроагрегатов внутри структурных отдельностей (ЛФ_{агр})) – легкие фракции (плотность <1.8 г/см³). Примененная схема позволила выделить 4 пула ОВ: неагрегированное (свободное) (ЛФ_{св}), агрегированное (ЛФ_{агр}), илистой фракции (Ил) и остатка (Ост). Фракционирование выполняли в трехкратной повторности.

С помощью гранулоденсиметрического фракционирования почву можно разделить на 2 группы микроагрегатов, которые различаются по степени устойчивости к диспергирующему действию ультразвука.

Микроагрегаты, неустойчивые в ультразвуковом поле, локализуются внутри водоустойчивых агрегатов (мВСА), состоят из органических остатков разной степени минерализации–гумификации (ядро – $\Pi \Phi_{arp}$) и глинистых частиц (Ил), его инкрустирующих. Связь между компонентами слабая, поэтому они легко высвобождаются под влиянием кавитации.

Микроагрегаты, устойчивые в ультразвуковом поле, представлены во фракции остаток.

Содержание С и N в гранулоденсиметрических фракциях определяли методом каталитического сжигания на анализаторе TOC Analyzer (Shimadzu, Япония). Все измерения выполняли в трехкратной повторности.

Средний диаметр илистых частиц определяли методом динамического светорассеивания в их водных суспензиях (разведение 1 : 20) на анализаторе NanoBrook Omni (Brookhaven Instruments Corporation, США). Для каждого образца илистых частиц выполняли 3 серии по 5 последовательных измерений и рассчитывали величину среднего диаметра.

Рентгендифрактометрический анализ илистых фракций проводили на анализаторе HZG-4A X-ray (Carl Zeiss Jena, Германия). Смектиты диагностировали по серии рефлексов: 001–14.1, 002-7.0, 003-4.7, 004-3.5 Å. Смектиты диагностировали по широким отражениям с пиками 1.45 нм на лифрактограммах возлушно-сухих образцов и 1.7-1.8 нм на дифрактограммах сольватированных этиленгликолем. Диффузное заполнение малоугловой области до 0.71 нм в сольватированном состоянии образцов диагностировано как хаотично-смешанослойное иллит-смектитовое образование с единичными пакетами хлорита. При прокаливании фиксировали слабый рефлекс 1.38 нм, 0.71 нм – исчезал, а 1.0 нм – значительно усиливался.

Иллит (гидрослюдистый компонент) был диагностирован по наличию рефлексов в области 1.0 нм, 0.5 нм и 0.334 нм образцов, снятых в 3-х состояниях. Соотношение интенсивностей рефлексов d_{001} и d_{002} ($I_{1.0 \text{ нм}}/I_{0.5 \text{ нм}}$) ~2 свидетельствовало о преобладании диоктаэдрического типа.

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

Хлорит диагностирован по наличию рефлексов в области 1.4 нм, 0.474 нм и 0.354 нм. Сольватация образцов этиленгликолем не приводила к изменению положения рефлекса хлорита. Прокаливание приводило к сжиманию рефлекса 1.38 нм и снижению интенсивности всех последующих рефлексов.

Статистическую обработку результатов выполняли с использованием статистического пакета Microsoft Excel 2010 (Microsoft Corporation, США) и Origin Pro 8 (Origin Lab Corporation, США). Выбранный уровень значимости p < 0.05.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Допускали, что водоустойчивые макро- и свободные микроагрегаты могут количественно и качественно различаться по составу в силу того, что физические размеры, в пределах которых должна поддерживаться физическая целостность структурных отдельностей, различаются минимум в 4–8 раз. Однако аналитические данные выявили практически полную однотипность компонентного состава водоустойчивых структурных отдельностей разного размера: макро- (ВСА_{ма}) и свободных микроагрегатов (ВСА_{ми}), выделенных из воздушно-сухих агрегатов размером 2–1 мм. И в ВСА_{ма}, и в ВСА_{ми} выделялись неустойчивые (мВСА) и устойчивые (остаток) в УЗ-поле микро-

АГРОХИМИЯ № 10 2022

агрегаты. Наибольший интерес представляют неустойчивые в УЗ-поле микроагрегаты (мВСА) в силу того, что в современных моделях агрегатообразования им придают особую важность [5, 10, 13, 16–19, 21, 34].

Доля компонентов мВСА (Л Φ_{arp} и Ил) в структурных отдельностях оказалась одинаковой: ~1/5 массы структурной отдельности в целом, что сопровождалось чуть пониженной долей мВСА в свободных микроагрегатах по сравнению с таковой в макроагрегатах (рис. 1). Это согласуется с данными Пуже с соавторами, которые не обнаружили различий в составе водоустойчивых макрои микроагрегатов [18].

Однако есть одно очень важное отличие – разное содержание свободного OB (Л $\Phi_{\rm CB}$), которое является легкодоступным (за исключением углистых веществ) энергетическим материалом для микробиологического разложения и первоисточником агрегированного *OB* ($\Pi \Phi_{arp}$) [26, 39, 43]. Выявлено, что свободное ОВ присутствовало лишь в ВСА_{ма} (1.1% от массы ВСА_{ма}), в то время как в ВСА_{ми} практически отсутствовало (едва достигало 0.2% на массу ВСА_{ми}), что согласовалось с литературными данными [32, 39]. Поэтому практически полное отсутствие ЛФ_{св} в ВСА_{ми} предполагало преимущественно лишь дальнейшее микробиологическое разложение ЛФагр внутри мВСА_{ми} без возможности пополнения этого пула ОВ за счет ЛФ_{св}. Наряду с практически идентичным составом структурных отдельностей, вне зависимости от их размера, это позволило предполагать, что ВСА_{ми} являются частями/осколками ВСАма, которые высвобождаются при их разрушении [3, 10, 13, 15, 16, 18, 21, 44]. Дополнительным аргументом в пользу этой гипотезы являлся выявленный практически одинаковый размер илистых частиц в мВСА, локализованных в ВСА_{ма} и ВСА_{ми} (степь): ~400 нм. При этом величина соотношения количества органической и минеральной компонент (ЛФ_{агр} : Ил) в мВСА внутри макро- и свободных микроагрегатов была разной: в ВСА_{ма} она более чем в 1.2 раза больше по сравнению с таковой в BCA_{MM} (0.28 ± 0.05 против 0.23 ± 0.04 соответственно), что могло свидетельствовать о большем размере мВСА внутри BCA_{Ma}.

Количество межагрегатной массы в ВСА_{ми} было чуть больше по сравнению с таковой ВСА_{ма}: 77.8 \pm 1.1 против 76.6 \pm 0.85. Следует отметить, что в ВСА_{ма} межагрегатная масса включала помимо фракции остаток и свободное ОВ (ЛФ_{св}).

Учитывая разницу в размерах ВСА_{ма} и ВСА_{ми} (минимум в 4—8 раз), и одинаковый размер минеральной составляющей (~400 нм), можно предпо-



Рис. 1. Распределение органического и минерального компонентов в микроагрегатах (мВСА) внутри водоустойчивых структурных отдельностей разного размера (макро- (ВСА_{ма}) и микроагрегаты (ВСА_{ми})).

лагать, что количество мВСА внутри ВСА_{ма} может быть, по крайней мере, во столько же раз больше по сравнению с таковым внутри ВСА_{ми}.

Рассчитали размер и количество мВСА внутри ВСАма и ВСАми, зная долю мВСА в макроагрегате (23.4%) и принимая средние размеры макроагрегата (~1.5 мм) и свободного микроагрегата (~0.125 мм). При расчете размера мВСА исходили из предположения, что форма твердого растительного остатка (ядра мВСА) близка к параллелепипеду [45], при его монослойном покрытии илистыми частицами. Соответственно, примерные размеры для мВСА внутри ВСА_{ма}: высота ≈70 мкм, стороны основания параллелепипеда ≈35 мкм; в ВСА_{ми}: высота ≈ 59 мкм, стороны основания параллелепипеда ≈ 30 мкм. Оказалось, что средний размер мВСА внутри ВСА_{ма} в 1.7 раза больше, а количество мВСА внутри макроагрегатов превышает таковое в свободных микроагрегатах более чем в 1130 раз. Столь большая разница в количестве мВСА внутри ВСА_{ма} и ВСА_{ми} обусловлена разницей в размере ВСА_{ма} и ВСА_{ми} (в 12 раз) при примерно одинаковом объеме (≤1/5 объема ВСА), который занимают мВСА в них, с незначительной тенденцией к уменьшению его в ВСА_{ми} по сравнению с таковым в ВСА_{ма}. Поскольку размер мВСА в макро- и свободных микроагрегатах различается лишь в 1.7 раза, соответственно количество мВСА, которое может вместить ВСА_{ми}, намного меньше такового в ВСА_{ма}.

Это сопровождалось более плотной (в 1.7 раза) упаковкой микроагрегатов (мВСА) внутри объе-

ма ВСА_{ми} по сравнению с таковой ВСА_{ма}. При этом больший размер макроагрегатов может сопровождаться их большей степенью стабильности по сравнению с таковыми свободными микроагрегатоми, что согласуется с данными, приведенными Пенгом с соавт., которые показали, что более крупные агрегаты обладают и большей водоотталкивающей способностью, которая, по их мнению, обусловлена меньшим отношением площади поверхности к объему [46].

В варианте пар, аналогично варианту степь, состав структурных отдельностей вне зависимости от размера был также достаточно близок: доля компонентов мВСА (ЛФ_{агр} и ил), аналогично варианту степь, составляла ~1/5 массы структурной отдельности в целом, что сопровождалось статистически достоверным снижением (более чем на 2%; t = 7.1) доли мВСА в ВСА_{ми} по сравнению с таковой в ВСА_{ма}. Свободное ОВ, аналогично варианту степь, обнаружено лишь в макроагрегатах (табл. 1). Однако в варианте пара по сравнению с вариантом степь наблюдали значительно более резкое снижение количества ЛФ_{агр} в ВСА_{ма} и ВСА_{ми} (в 2.0 раза против 1.2 раза) на фоне, аналогично варианту степь, очень близкого количества минеральной компоненты (21.9 и 21.5% соответственно). Все различия были статистически значимыми. В варианте пара величина соотношения $\Pi \Phi_{\rm arp}$: ил в мВСА внутри ВСА_{ма} была в 1.9 раза больше по сравнению с таковой внутри ВСА_{ми} (статистически достоверно, t = 3.5). При этом органические ядра мВСА (Л Φ_{arp}), локализованные

| антов землепользования | | | | | | | | | | |
|---|-------------|--------------------|------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--|--|--|--|
| деляющи | й степень р | различия между сре | едними величинам | и параметров в тип | ичном черноземе в | контрастных вари- | | | | |
| Таблица 1. Распределение органических и органо-минеральных фракций $(M + S)$ и <i>t</i> -критерий Стьюдента, опре- | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |

| Ценоз | Вариант | Л $\Phi_{_{\rm CB}}$ | | Л $\Phi_{ m arp}$ | | mWSA | | Ил | | Остаток | |
|-------|-------------------|----------------------|-----|-------------------|-----|--------------|-----|--------------|-----|--------------|-----|
| | | M + S | t | M + S | t | M + S | t | M + S | t | M + S | t |
| Степь | BCA _{Ma} | 1.14 ± 0.22 | | 5.07 ± 0.75 | | 23.4 ± 0.6 | | 18.4 ± 0.6 | | 75.4 ± 0.9 | |
| Пар | | 4.15 ± 1.92 | 3.7 | 3.36 ± 0.80 | 3.8 | 25.3 ± 0.6 | 5.2 | 21.9 ± 1.4 | 5.6 | 70.6 ± 1.4 | 7.3 |
| Степь | ВСА _{ми} | Не обнару- | | 4.13 ± 0.66 | | 22.2 ± 1.0 | | 18.1 ± 0.7 | | 77.6 ± 1.1 | |
| Пар | | жено | | 1.71 ± 0.43 | 7.4 | 23.2 ± 0.4 | 2.3 | 21.5 ± 0.2 | 12 | 76.7 ± 0.3 | 1.9 |

Примечание. M – среднее, S – стандартное отклонение, *t*-критерий Стьюдента приведен для P = 0.95.

внутри ВСА_{ма} и ВСА_{ми}, в варианте пара были статистически достоверно меньше таковых в варианте степь: в 1.5 и 2.4 раза соответственно. Это свидетельствовало о меньших размерах мВСА внутри ВСА_{ма} и ВСА_{ми} в варианте пара по сравнению с таковыми варианта степь, что косвенно подтверждалось и размерами илистых частиц: 315.29 против 397.33 нм соответственно (ВСАма) и 396.14 против 293.03 нм соответственно (ВСА_{ми}). Таким образом, в варианте пара илистые частицы, локализованные в ВСА разного размера, демонстрировали статистически значимые различия по величине среднего диаметра, причем с уменьшением размера структурных отдельностей эта разница приобретала все более выраженный характер: ВСА_{ма} (в 1.3 раза) < ВСА_{ми} (в 1.4 раза).

Меньший размер илистых частиц косвенно подтвердил и минералогический анализ глинистых минералов. Выявлена тенденция к уменьшению величины среднего диаметра илистых частиц по мере увеличения доли минералов с расширяющимся типом кристаллической решетки (смектиты) в составе глинистых минералов (рис. 2). Это особенно было выражено для ВСА_{ми}: доля смектитов в варианте пара увеличилась на 9%. И это хорошо согласовалось со схемой организации илистых агрегатов, предложенной в работе [31]. Позднее было подтверждено, что размеры квазикристаллов смектита меньше по сравнению с таковыми доменов иллита и блоков каолинита [47–49].

Все вышеизложенное могло бы свидетельствовать о меньшей плотности заполнения мВСА внутреннего объема ВСА разного размера в варианте пар по сравнению с такой варианта степь. Однако в варианте пар наблюдали уменьшение количества межмикроагрегатной массы (Остаток) по сравнению с таковой варианта степь: 70.6 ± 1.3 против 75.4 ± 0.8% (ВСА_{ма}) (статистически достоверно) и 76.8 ± 0.3 против 77.8% ± 1.1% (ВСА_{ми}) соответственно, что противоречило первоначальному предположению. По-видимому, за счет интенсивной минерализации *ОВ* в варианте разрушение мВСА внутри ВСА разного размера, часть их становилась значительно меньше по размеру по сравнению с таковыми варианта степь, однако, плотность заполнения их внутреннего объема оставалась на прежнем уровне, по-видимому за счет уменьшения размера самих ВСА. Таким образом, состав неустойчивых микро-

пара происходило, по крайней мере, частичное

агрегатов внутри структурных отдельностей совершенно идентичен, и они различались лишь размерами, количеством и плотностью упаковки.

Уровень накопления С u N. На рис. 3 представлены величины концентрации С (% от массы фракции) и N (% от массы фракции), а также величина отношения С : N в разных пулах *OB* в составе BCA разного размера.

Аналитические данные свидетельствовали, что в ВСА_{ма} величина концентрации С в ЛФ_{АГР} практически не зависела от варианта землепользования; в ВСА_{ми}, напротив, в варианте пар она была почти в 1.2 раза больше таковой варианта степь. Величина концентрации N в ЛФ_{агр} в ВСА_{ма} варианта пар была в 1.3 раза больше, а в ВСА_{ми} – в 1.2 раза меньше таковых варианта степь.

Величины концентрации С и N илистой фракции, вне зависимости от варианта землепользования, различались между ВСАма и ВСАми в 1.0-1.1 раза (рис. 3). Это согласовалось с данными Пуже с соавторами, которые выявили уменьшение концентрации С в илистой фракции по мере уменьшения размера ВСА [18]. При этом, вне зависимости от размера ВСА величина концентрации С в илистой фракции в варианте степь всегда была в 1.6 раза больше по сравнению с таковой варианта пар, что косвенно подтверждало меньший размер мВСА внутри них. Величина концентрации N илистой фракции в ВСА_{ма} в варианте пар уменьшалась более заметно по сравнению с таковой в ВСА_{ми} (в 1.9 раза против 1.6 раза соответственно).

В целом величина концентрации С в мВСА внутри ВСА_{ма} была всегда больше по сравнению с



Рис. 2. Распределение глинистых минералов в ВСА разного размера в контрастных вариантах землепользования: Sm – смектиты; Ill – иллиты; Kln + Chl – каолинит + хлорит; пустые символы – пар, залитые символы – степь; ВСА_{ма} – водоустойчивые макроагрегаты (2–1 мм), ВСА_{ми} – водоустойчивые свободные микроагрегаты (<0.25 мм). То же на рис. 3–5.

таковой внутри ВСА_{ми}: в 1.2 раза (степь) и в 1.3 раза (пар); для величины концентрации N отличия были более выражены: в 1.2 (степь) и 1.4 раза (пар).

Наиболее низкие величины концентрации С и N отмечены для фракции остаток. Вне зависимости от варианта землепользования, величины концентрации С и N во фракции остаток были всегда больше в ВСА_{ма} по сравнению с таковыми в ВСА_{ми}: в 1.7 (степь) и 1.2 раза (пар), и в 1.9 раза (степь) и 1.3 раза (пар) соответственно. Величина концентрации С в варианте пар снижалась в 1.5 раза (ВСА_{ма}) и в 1.1 раза (ВСА_{ми}) относительно таковых в варианте степь. Содержание N в варианте пар снижалось в 1.9 (ВСА_{ма}) и 1.3 (ВСА_{ми}) раза относительно таковых варианта степь.

Величина отношения C: N была всегда больше в BCA_{ми} по сравнению с таковой в BCA_{ма}, что обусловлено меньшими величинами снижения концентрации C (в 1.05-1.2 раза) по сравнению с таковыми N (в 1.1-1.3 раза) в BCA_{ми} относительно таковых в BCA_{ма}. Это сопровождалось практически повсеместным увеличением соотношения C: N в варианте пар.

На рис. 4 представлены величины накопления С (% от массы BCA) и N (% от массы BCA) в разных пулах *OB* в составе BCA разного размера. Вне зависимости от варианта землепользования уровень накопления С и N в Л Φ_{arp} в BCA_{ма} всегда был больше такового в BCA_{ми}, однако величины снижения уровня накопления С и N для BCA_{ми} намного больше по сравнению с таковыми для BCA_{ма}: в 1.8 раза против 1.3 раза (С) и в 3.0 раза против 1.1 раза соответственно (N). Вне зависимости от размера ВСА уровень накопления С и N в Л Φ_{arp} в варианте степь всегда был больше такового в варианте пар. При этом в варианте пар для ВСА_{ми} по сравнению с ВСА_{ма} отмечено более значительное снижение уровня накопления С: в 2.1 раза против 1.5 раза; для N эта тенденция была еще более выражена: в 3.0 раза против 1.1 раза.

Уровень накопления С и N в илистой фракции вне зависимости от варианта землепользования в ВСА_{ма} был в 1.2 раза больше такового в ВСА_{ми}. Исключение отмечено лишь для N илистой фракции в варианте пара, где уровень накопления N практически не зависел от размера ВСА. Вне зависимости от размера ВСА, уровень накопления С и N в илистой фракции варианта степь был всегда в 1.3 раза больше таковых в варианте пар, за исключением ВСА_{ма}, где величина снижения содержания N, оказалась больше – в 1.5 раза.

Уровень накопления С в мВСА внутри ВСА_{ма} всегда был больше по сравнению с таковым внутри ВСА_{ми}: в 1.2 раза (степь) и 1.4 раза (пар); для уровня накопления N отличия были более выражены: в 1.3 раза (степь) и 1.5 раза (пар). Отмеченное ранее более резкое снижение уровня накопления С и N в органическом ядре мВСА ($Л\Phi_{arp}$) внутри ВСА разного размера свидетельствовало о разрушении/уменьшении размера мВСА в варианте пара преимущественно за счет минерализации их органических ядер.

Уровень накопления С и N во фракции остаток вне зависимости от варианта землепользования всегда был больше в ВСА_{ма} по сравнению с ВСА_{ми}: в 1.6 раза (степь) и 1.1 раза (пар) и в 1.7 раза



Рис. 3. Концентрация С (а) и N (б), величина отношения С : N (в) в разных пулах *ОВ* в составе водоустойчивых структурных отдельностей разного размера (макро- (BCA_{ма}) и микроагрегаты (BCA_{ми})).

АГРОХИМИЯ № 10 2022



Рис. 4. Уровень накопления С (а) и N (б) в разных пулах *ОВ* в составе водоустойчивых структурных отдельностей разного размера (макро- (ВСА_{ма}) и микроагрегаты (ВСА_{ми})).

(степь) и 1.2 раза (пар) соответственно. Это сопровождалось более резким уменьшением уровня накопления С в ВСА_{ма} по сравнению с ВСА_{ми} в варианте пара по сравнению с таковым в варианте степь: в 1.7 раза против 1.1 раза. Уровень накопления N во фракции остаток в ВСА_{ма} варианта пара снижался в 2 раза против 1.4 раза в ВСА_{ми}.

Аналитические данные показали, что ВСА_{ма} стабилизировали больше содержание С и N по сравнению с ВСА_{ми}: в 1.4 раза (степь) и 1.6 раза (пар) (рис. 5). При этом в варианте степь уровень накопления С и N всегда был больше таковых в варианте пар: в 1.3 и 1.5 раза (ВСА_{ма}) и в 1.5 и

1.6 раза (ВСА_{ми}). Таким образом, потери С и N были более выражены в свободных микроагрегатах относительно макроагрегатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, водоустойчивые свободные микроагрегаты (ВСА_{ми}), выделенные из воздушно-сухих макроагрегатов 1–2 мм – это осколки дезинтегрированных водоустойчивых макроагрегатов (ВСА_{ма}). Основными доводами в пользу этого являются: 1 – практически полное отсутствие ЛФ_{св} в ВСА_{ми}, 2 – практически одинако-



Рис. 5. Концентрация C (а) и N (б) в структурных отдельностях разного размера (макро- (ВСА_{ма}) и микроагрегаты (ВСА_{ми})).

вый, исключая Л $\Phi_{\rm cB}$, их компонентный состав, 3 – близкий количественный и качественный состав *OB*, 4 – одинаковый размер илистых частиц, инкрустирующих органическое ядро мВСА (~400 нм), 5 – бо́льшие потери С и N в ВСА_{ми} в варианте пар, обусловленные высвобождением OB, ранее защищенного в составе ВСА_{ма} при их разрушении, и соответственно увеличения его доступности для микробиоты.

Микроагрегаты внутри структурных отдельностей разного размера (мВСА) играют важнейшую роль в структурообразовании и стабилизации С в среднесрочной перспективе. По-видимому, они "армируют" водоустойчивые структурные отдельности. Состав мВСА внутри ВСА совершенно идентичен, они различаются лишь размерами, количеством и плотностью упаковки. Их размер и количество внутри ВСА_{ми} меньше по сравнению с таковыми в ВСА_{ма}: в 1.7 и более чем в 1130 раз соответственно. При этом упаковка таких микроагрегатов внутри ВСА_{ми} в 1.7 раза плотнее по сравнению с таковой в ВСА_{ма}.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Tisdall J., Oades J. Organic matter and water-stable aggregates in soils // J. Soil Sci. 1982. V. 33. P. 141–163.

- Oades J., Waters A. Aggregate Hierarchy in Soils // Aust. J. Soil Res. 1991. V. 29. P. 815–828.
- Six J., Bossuyt H., Degryze S., Denef K. A history of research on the link between (micro)aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics // Soil Till. Res. 2004. V. 79. P. 7–31.
- 4. *Beare M., Cabrera M., Hendrix P., Coleman D.* Aggregate-protected and unprotected pools of organic matter in conventional and no-tillage ultisols // Soil Sci. Soc. Am. J. 1994. V. 58. P. 787–795.
- Elliott E., Coleman D. Let the soil work for us // Ecolog. Bulletins. 1988. V. 39. P. 23–32.
- Gupta V, Germida J. Distribution of microbial biomass and its activity in different soil aggregate size classes as affected by cultivation // Soil Biol. Biochem. 1988. V. 20. P. 777–786.
- 7. *Six J., Paustian K., Elliott E., Combrink C.* Soil structure and soil organicmatter: I. Distribution of aggregate size classes and aggregate associated carbon // Soil Sci. Soc. Am. J. 2000. V. 64. P. 681–689.
- Seech A., Beauchamp E. Denitrification in soil aggregates of different sizes // Soil Sci. Soc. Am. J. 1988. V. 52. P. 1616–1621.
- Golchin A., Oades J., Skjemstad J., Clarke P. Soil structure and carbon cycling // Austral. J. Soil Res. 1994. V. 32. P. 1043–1068.
- Jastrow J. Soil aggregate formation and the accrual of particulate and mineral associated organic matter // Soil Biol. Biochem. 1996. V. 28. P. 656–676.
- Bossuyt H., Six J., Hendrix P. Aggregate-protected carbon in no-tillage and conventional tillage agroecosystems using carbon-14 labeled plant residue // Soil Sci. Soc. Am. J. 2002. V. 66. P. 1965–1973.
- Totsche K., Amelung W., Gerzabek M., Guggenberger G., Klumpp E., Knief C. et al. Microaggregates in soils // J. Plant Nutr. Soil Sci. 2018. V. 181. P. 104–136.
- Oades J.M. Soil organic matter and structural stability mechanisms and implications for management // Plant Soil. 1984. V. 76. P. 319–337.
- Angers D., Giroux M. Recently deposited organic matter in soil water-stable aggregates // Soil Sci. Soc. Am. J. 1996. V. 60. P. 1547–1551.
- Golchin A., Baldock J., Clarke P., Higashi T., Oades J. The effects of vegetation and burning on the chemical composition of soil organic matter of a volcanic ash soil as shown by C-13 NMR spectroscopy. 2. Density fractions // Geoderma. 1997. V. 76. P. 175–192.
- Six J., Elliot E., Paustian K., Doran J. Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grassland soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1998. V. 62. P. 1367–1377.
- Six J., Elliott E., Paustian K. Aggregate and Soil Organic Matter Dynamics under Conventional and No-Tillage Systems // Soil Sci. Soc. Am. J. 1999. V. 63. P. 1350– 1358.
- Puget P., Chenu C., Balesdent J. Dynamics of soil organic matter associated with particle-size fractions of water-stable aggregates // Eur. J. Soil Sci. 2000. V. 51. P. 595–605.
- 19. Crow S., Swanston C., Lajtha K., Brooks J., Keirstead H. Density fractionation of forest soils: methodological

questions and interpretation of incubation results and turnover time in an ecosystem context // Biogeochemistry. 2007. V. 85. P. 69–90.

- Besnard E., Chenu C., Balesdent J., Puget P., Arrouays D. Fate of particulate organic matter in soil aggregates during cultivation // Eur. J. Soil Sci. 1996. V. 47. P. 495–503.
- Angers D., Recous S., Aita C. Fate of carbon and nitrogen in water-stable aggregates during decomposition of ¹³C:¹⁵N-labelled wheat straw *in situ* // Eur. J. Soil Sci. 1997. V. 48. P. 295–300.
- Gale W., Cambardella C., Bailey T. Root-derived carbon and the formation and stabilization of aggregates // Soil Sci. Soc. Am. J. 2000. V. 64. P. 201–207.
- Denef K., Zotarelli L., Boddey R., Six J. Microaggregate-associated carbonas a diagnostic fraction for management-induced changes in soil organic carbonin two Oxisols // Soil Biol. Biochem. 2007. V. 39. P. 1165– 1172.
- Elliott E., Paustian K., Frey S. Modeling the measurable or measuring the modelable: A hierarchical approach to isolating meaningful soil organic matter fractionations / Eds. D.S. Powlson, P. Smith, and J.O. Smith // Evaluation of Soil Organic Matter Models. Berlin: Springer-Verlag, 1996. V. 138. P. 161–179.
- Smith J., Smith P., Monaghan R., MacDonald A. When is measured soil organic matter fraction equivalent to a model pool? // Eur. J. Soil Sci. 2002. V. 53. P. 405–416.
- Артемьева З.С., Кириллова Н.П. Пулы органического вещества почвы: состав, роль в процессах почвообразования и структурообразования, экологические функции // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2017. Вып. 90. С. 74–96.
- Golchin A., Oades J. M., Skjemstad J.O., Clarke P. Soil structure and carbon cycling // Austr. J. Soil Res. 1994. V. 32. P. 1043–1068.
- Golchin A., Oades J., Skjemstad J., Clarke P. Structural and dynamic properties of soil organic matter as reflected by ¹³C natural abundance, pyrolysis mass spectrometry and solid-state ¹³C NMR spectroscopy in density fractions of an Oxisol under forest and pasture // Aust. J. Soil Res. 1995. V. 33. P. 59–76.
- Edwards A., Bremner J. Microaggregates in soils // J. Soil Sci. 1967. V. 18 (1). P. 64–73.
- Шаймухаметов М.Ш. Опыт использования ультразвука при изучении механизма закрепления органического вещества в почве // Почвоведение. 1974. № 5. С. 154–161.
- Oades J.M. The retention of organic matter in soils // Biogeochemistry. 1988. V. 5. P. 35–70.
- 32. *Gregorich E., Kachanoski R., Voroney R.* Carbon mineralization in soil size fractions after amounts of aggregate disruption // J. Soil Sci. 1989. V. 40. P. 649–659.
- Amato M., Ladd J. Decomposition of ¹⁴C-labelled glucose and legume material in soils: properties influencing the accumulation of organic residue C and microbial biomass C // Soil Biol. Biochem. 1992. V. 24. P. 455–464.
- Golchin A., Baldock, J., Oades J. A model linking organic matter decomposition, chemistry, and aggregate dynamics / Eds. Lal R., Kimble J., Follett R.,

Stewart B. // Soil Processes and the Carbon Cycle. Boca Raton: CRC Press, 1998. P. 245–266.

- Schmidt M., Rumpel C., Kögel-Knabner I. Evaluation of an ultrasonic dispersion procedure to isolate primary organo-mineral complexes from soils // Eur. J. Soil Sci. 1999. V. 50. P. 87–94.
- Post W., Kwon K. Soil carbon sequestration and land use change: processes and potential // Glob. Change Biol. 2000. V. 6. P. 317–327.
- 37. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 223 с.
- 38. IUSS Working Group WRB, World Reference Base for Soil Resources 2014, International Soil Classification System for Naming Soils and Creating Legends for Soil Maps, World Soil Resources Reports No. 106. Food and Agriculture Organization. Rome, 2014.
- Six J., Conant R., Paul E. Paustian K. Stabilization mechanisms of soil organic matter: implications for c-saturation of soils // Plant Soil. 2002. V. 241. P. 155–176.
- 40. Сысуев С.А. Содержание и состав органического вещества агрегатов черноземов: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. М., 2005. 24 с.
- Когут Б.М., Сысуев С.А., Холодов В.А. Водопрочность и лабильные гумусовые вещества типичного чернозема при разном землепользовании // Почвоведение. 2012. № 5. С. 555–561.
- 42. Artemyeva Z., Danchenko N., Kolyagin Yu., Kirillova N., Kogut B. Chemical structure of soil organic matter and its role in aggregate formation in Haplic Chernozem

under the contrasting land use variants // Catena. 2021. V. 204. P. 105403.

- Balesdent J., Chenu C., Balabane M. Relationship of soil organic matter dynamics to physical protection and tillage // Soil Till. Res. 2000. V. 53 (3–4). P. 215–230.
- 44. *Jastrow J., Miller R.* Soil aggregate stabilization and carbon sequestration: feedbacks through organomineral associations / Eds. Lal R., Kimble J., Follett R., Stewart B. Soil Processes and the Carbon Cycle. Boca Raton: CRC Press, 1997. P. 207–223.
- 45. Артемьева З.С., Федотов Г.Н. Состав функциональных пулов легкоразлагаемого органического вещества автоморфных зонального ряда почв Центра Русской равнины // Вестн. МГУ. Сер. 17. Почвоведение. 2013. № 4. С. 3–10.
- 46. *Peng X., Zhang B., Zhao Q., Horn R., Hallett P.* Influence of types of restorative vegetation on the wetting properties of aggregates in a severely degraded clayey Ultisol in subtropical China // Geoderma. 2003. V. 115 (12). P. 313–324.
- 47. *Robert M., Hardy M., Elsass F.* Crystallochemistry, properties and organization of soil clays derived from major sedimentary rocks in France // Clay Miner. 1991. V. 26. P. 409–420.
- Laird D., Nater E. Nature of the illitic phase associated with randomly interstratified smectite/illite in soils // Clays Clay Miner. 1993. V. 41. P. 280–287.
- Hubert F., Caner L., Meunier A., Lanson B. Advances in characterization of soil clay mineralogy using X-ray diffraction: from decomposition to profile fitting // Eur. J. Soil Sci. 2009. V. 60. P. 1093–1105.

Organic Matter of Water-Stable Macro- and Microaggregates of Haplic Chernozem in Contrasting Land Use Variants (Steppe and Fallow)

Z. S. Artemyeva^{*a*,#}, E. B. Varlamov^{*a*}, E. S. Zasukhina^{*b*}, E. V. Tsomaeva^{*a*}, and B. M. Kogut^{*a*}

 ^aFederal Research Center V.V. Dokuchaev Soil Science Institute per. Pyzhyovskii 7, Moscow 119017, Russia
 ^bFederal Research Center "Computer Science and Control" of RAS ul. Vavilova 44, bld. 2, Moscow 119333, Russia
 [#]E-mail: artemvevazs@mail.ru

Organic matter of water-stable macro- (2-1 mm) and free microaggregates (<0.25 mm) isolated from the 2–1 mm air-dry macroaggregates of Haplic Chernozem in contrasting land use variants was studied by granulo-densimetric fractionation. Water-stable free microaggregates are localized in the soil matrix in contrast to microaggregates within macroaggregates localizing in the matrix of aggregates of different size. It was revealed that water-stable free microaggregates are only parts of disintegrated macroaggregates. The component composition of microaggregates unstable under the sonication (mWSA) within structural units of different sizes has been studied in detail. mWSA consists of organic core (occluded OM – LF_{oc}) and clay particles incrusting it. It is shown that composition of mWSA within macro- (WSA_{ma}) and free microaggregates (WSA_{mi}) is identical; they differ only in size, quantity and packing density. The size of mWSA in virgin conditions (steppe) is solely determined by its organic core (LF_{oc}) because the size of clay particles in macro- and free microaggregates is the same (~400 nm). The size of mWSA within free microaggregates is 1.7-fold, and their quantity is more than 1130-fold less than those within macroaggregates. The packing of such microaggregates (mWSA) within free microaggregates is denser (1.7-fold) in comparison with the packing within macroaggregates.

Key words: soil organic matter, structural units, granulo-densimetric fractionation, light fractions, clay, average diameter of clay particles.