

УДК 631.417

НЕГИДРОЛИЗУЕМЫЙ ОСТАТОК ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОГРЕБЕННЫХ И СОВРЕМЕННЫХ ПОЧВ

© 2019 г. Т. В. Алексеева^{1, *}, Б. Н. Золотарева¹, Ю. Г. Колягин²¹Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН,
Россия, 142290, Пушкино, Московской обл., ул. Институтская, 2²МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, 1*e-mail: alekseeva@issp.serpukhov.su

Поступила в редакцию 20.02.2018 г.

После доработки 09.10.2018 г.

Принята к публикации 28.11.2018 г.

Обобщены результаты изучения группового состава гумуса 200 почв разного генезиса и >100 погребенных почв плейстоцена и голоцена. Выявлено существование обратной зависимости между содержанием гуминовых кислот (ГК) и негидролизуемого остатка (НО) органического вещества (ОВ) как для современных, так и погребенных почв плейстоцен-голоценового возраста. Содержание НО в последних сравнимо с современными почвами (50 ± 15 и $54 \pm 21\%$ соответственно), то есть в ходе погребения НО не накапливается и не является инертной составляющей гумуса почв. Содержание НО в природных органо-минеральных комплексах почв, какими являются их илестые фракции, ниже по сравнению с валовыми образцами почв. Обобщение данных твердотельной ^{13}C ЯМР-спектроскопии, полученных для валовых образцов почв различного генезиса и их НО показало, что последние вне зависимости от типа почвы обогащены *O*-алкилами в том числе *C* ацетальных групп. Валовые образцы почв, напротив, содержат больше *C* ароматических структур и карбоксильных групп. Степень гумификации ОВ, определяемая по величине отношения алкилы/*O*-алкилы для НО существенно меньше этого показателя для ОВ валовых почв. Показано, что ОВ в составе НО по своей природе неоднородно и объединяет, по крайней мере, две принципиально различные группы веществ: прочносвязанное ОВ органо-минеральных комплексов (негидролизуемое будучи химически связанным) и растительные остатки (лигнин, целлюлоза и др.) – устойчивые к кислотному и щелочному гидролизу. Отсутствие достоверных зависимостей между содержанием в почвах НО и фульвокислот (ФК) говорит о существовании более тесных генетических взаимосвязей между НО и ГК, чем между НО и ФК. Изучение керогена из сланцев нижнекарбонического возраста показало принципиальную разницу между НО почв и керогеном, в составе которого доминирует углерод алкилов.

Ключевые слова: фракционный состав гумуса, палеопочвы, кероген, плейстоцен, голоцен, палеозой, ^{13}C ЯМР-спектроскопия

DOI: 10.1134/S0032180X19060029

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день нет единого определения понятия “гумус почв”. Базируясь на обобщенном определении классиков отечественного учения (И.В. Тюрина, М.М. Кононовой, Л.Н. Александровой, Д.С. Орлова, М.И. Дергачевой и др.) о почвенном органическом веществе, гумусовые вещества почв (или гумус) представляют собой сложный комплекс (совокупность) специфических почвенных органических соединений. Химическая природа гумусовых веществ (ГВ) также остается предметом дискуссий. Перечисленные выше авторы являются сторонниками макромолекулярной модели строения ГВ. В последнее время некоторые как отечественные, так и зарубежные исследователи склоняются к супрамолекулярной

природе гумуса, в соответствии с которой ГВ представляют собой совокупность низкомолекулярных продуктов разложения опада и других органических остатков, которая поддерживается посредством слабых связей нековалентной природы (гидрофобных и водородных) [24, 41].

В почвах выделяют три группы ГВ, различающиеся по составу и свойствам: 1) гуминовые кислоты (ГК), растворимые только в щелочных растворах; 2) фульвокислоты (ФК), растворимые в воде, щелочных и кислых растворах; 3) гумин – группа ГВ, не извлекаемых щелочными растворами (совокупность органических соединений, остающихся в почве после экстрагирования лабильных компонентов кислотами, щелочами и органическими растворителями). Первые две

группы ГВ изучены в деталях, и интерес к ним не ослабевает. В последние годы появились экспериментальные работы отечественных ученых по изучению свойств органического вещества почв с применением неразрушающих методов, в частности ^{13}C ЯМР спектроскопии [19, 26, 27, 29]. В этих работах авторы, как правило, приводят результаты изучения ОВ почв (в целом), либо отдельных фракций ГК. Новых сведений о гумине практически нет, и его природа остается наименее изученной [42, 45]. Вместе с тем содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ гумина в почвах в среднем составляет 50% от $\text{C}_{\text{орг}}$, а в нелигитированных осадочных породах содержание негидролизованного остатка ОВ может достигать 70% [42], что говорит о существенном вкладе этой группы ГВ в пул органического вещества.

Необходимо подчеркнуть, что накопленные на настоящий момент сведения о гуминах не только скудны, но и противоречивы. Термин “гумин” был предложен более 150 лет назад Я. Берцелиусом и Г. Мульдером для ГВ, не растворимых в щелочах и являющихся изомерами гуминовых кислот (имея близкие элементные составы, гумины не растворяются в щелочах). Эта трактовка перешла затем в номенклатуру отечественных классиков: И.В. Тюрина, Н.Г. Зырина, М.М. Кононовой, Д.С. Орлова и др. Однако сложность препаративного выделения этой группы ГВ привела к тому, что в 1974 г. на X Международном конгрессе почвоведов в Москве было решено включить гумин в состав негидролизованного остатка (НО). Последний наряду с гумином включает и растительные остатки. Это решение привело к терминологической путанице и дало начало использованию терминов “негидролизующий остаток” и “гумин” в качестве синонимов. Термин “негидролизующий” или “нерастворимый” остаток используется в работах Александровой [1], Чукова [29] и некоторых других авторов. Вместе с тем чаще в литературе как отечественной, так и зарубежной используется термин “гумин” (“humin”).

Что известно о природе гумина? Орлов [18] рассматривает гумины как совокупность органических соединений, включающую специфические и неспецифические ОВ и их органо-минеральные производные. Этот же автор полагает, что гумины являются специфической формой существования гуминовых кислот в почве, имея в виду их прочную связь с минеральной частью почвы. Кононова [17] обращала внимание на то, что не во всех случаях фракция гумина представлена исключительно ГК. В зависимости от генезиса почвы она может содержать большую примесь непольностью гумифицированных растительных остатков, а также меланина. Показано, что такие характеристики гуминов, как ИК- и ЯМР-спектры во многом близки таковым ГК [18, 44, 48]. По элементному составу, содержанию

групп COOH^- , а также продуктам деструкции гумины мало отличаются от ГК [8, 14, 17, 44].

Разработка Райсом с соавт. [43, 45] методики по дезагрегации гуминов с выделением составляющих их фракций (“строительных блоков”) с применением метил-изобутил-кетона (МИБК) позволила сделать следующие выводы. Гумины состоят из четырех фракций: свободные липиды (битумы) (около 25%), связанные липиды (около 1%), адсорбированные на минералах ГК (около 15%) и минеральная составляющая (преобладает). Свободные и связанные липиды представляют собой дискретную составляющую гуминов. Связанные с минералами (слоистые силикаты, оксиды/гидроксиды) ГК имеют несколько меньший процент углерода и больший – кислорода и водорода по сравнению с ГК. По содержанию кислотных функциональных групп они ближе ФК почвы. Райс [42] подчеркивая алифатическую природу гуминов, объясняет ее в первую очередь липидной составляющей (а не свойствами связанной ГК).

Не только состав и свойства, но и возраст гуминов являются предметом дискуссий. Но именно возраст отдельных групп ГВ, включая гумин, может приблизить нас к пониманию их природы и взаимосвязей. Данные Чичаговой [28] по радиоуглеродному возрасту различных фракций ГК, ФК и гумина свидетельствуют о большей “молодости” ФК по сравнению с ГК во всех типах почв и непостоянстве возраста гумина. Автор объясняет этот результат наличием в составе гумина разных по возрасту включений не полностью гумифицированных растительных остатков более позднего происхождения или карбонизированных остатков и гумусовых углей более раннего происхождения. Поэтому гумины могут совпадать с ГК по возрасту или быть моложе или древнее их.

Позднее Иванов с соавт. [15] показали, что возраст компонентов гумуса увеличивается в ряду фульвокислоты–гуминовые кислоты–гумин. Этот вывод отчасти свидетельствует о стадийности гумусообразования и возможности взаимопереходов между его компонентами. По мнению других авторов, ГК и ФК представляют собой продукты различных стадий процесса гумификации и могут формироваться независимыми путями [8].

Как следствие из вышесказанного, на настоящее время допускается вероятность существования в природе двух противоположно направленных процессов трансформации ОВ почв: фульвокислоты–гуминовые кислоты–соединения типа гумина, или соединения типа гумина–гуминовые кислоты–фульвокислоты [8].

Существует мнение о гумине как предшественнике гуминовых кислот. Райс [42] рассматривает гумин как первичную и наиболее древнюю

группу ГВ почвы. Кегель-Кнабнер с соавт. [37] пришли к заключению, что гумин в почвах под лесом состоит из слабопреобразованных растительных остатков, а ГК являются продуктом его (гумина) окисления. Изучение подстилок болотных березняков [10] показало, что максимальное содержание фракции гумина приходится на груборазложившуюся и торфянистую подстилки. В сильноразложившейся подстилке доля фракции гумина сокращается с 50 до 43%, а доля гумусовых кислот напротив растет от 41 до 55%. В профилях большинства почвенных типов с глубиной сокращается доля ГК и ФГ и, напротив, увеличивается доля гумина [17]. Алексеева с соавт. [31] показали, что в илистых фракциях, выделенных из копролитов дождевых червей, за две недели накапливается до 40% фракции гумина. При этом содержание фракции ГК уменьшается почти на 70%, а ФК – на 45%. Приведенные сведения говорят в пользу динамичности фракции гумина и почвенного гумуса в целом.

Связь гуминов с минеральной частью почв также не является необратимой и постоянной [14, 23, 25]. Показано, что если остаток почвы после удаления ГК обработать кислотами (H_2SO_4 , HNO_3 , HF), то из него вновь выделяются ГК. Обработка гумина смесью HF и HCl для растворения минеральной составляющей лежит в основе извлечения протокерогена из осадочных пород [42]. Дергачева [8] полагает, что на связь гуминов с минеральной частью почв действуют не только растворители/деагрегаторы, но и изменение термодинамической обстановки в почве. Показано, что смена окислительных условий на восстановительные способствует высвобождению ГК из негидролизуютого остатка (гумина).

Исследователи органического вещества ископаемых почв преимущественно голоцена и плейстоцена отмечают недостаток сведений о содержании и свойствах гумина в палеопочвах и редко касаются вопроса о его судьбе [9, 15, 28, 29].

С целью дальнейшего понимания генетико-временных аспектов функционирования системы гумусовых веществ почв задачами настоящей работы являются: 1) обобщение результатов работ по изучению содержания, структуры и свойств НО в профилях почв разного генезиса; 2) изучение содержания и свойств НО в илистых фракциях (органо-минеральных комплексах) зональных почв в сравнении с НО самих этих почв; 3) изучение свойств НО палеопочв разного возраста; 4) оценка влияния минерального состава почв на содержание и свойства НО.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В работе рассматривается несколько групп объектов. Во-первых, обобщены результаты изу-

чения ГВ зональных почв [1, 17, 20, 38]. Во-вторых, обобщены результаты изучения ГВ голоценовых и плейстоценовых палеопочв [9, 11, 12]. Изучены ГВ почв и выделенных из них илистых фракций почв различного генезиса – от полупустынных (плато Устюрт) до субтропических почв Абхазии и КНР, а также ГВ голоценовых палеопочв Волгоградской области [22] и палеопочв палеозоя (верхний девон/нижний карбон) на территории Подмосквового осадочного бассейна [2, 30].

Органическое вещество почв изучено комплексом общепринятых в отечественном почвоведении методов. Содержание в образцах $C_{орг}$ определялось по методу И.В. Тюрина, качественный (фракционный) состав ГВ – по схеме, предложенной В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой (вариант 1968 г.). Нерастворимый при данной схеме анализа остаток ГВ (или гумин по определению авторов методики) являлся препаратом НО для последующего спектроскопического исследования. Элементный состав ГВ определяли на CNS-анализаторе (Elementar Vario EL III).

Структурные особенности органического вещества (в целом) и препаратов НО изучены методом твердофазной ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{13}C (Bruker AVANCE-II NMR 400 MHz). Спектры регистрировали с использованием методики переноса поляризации с линейно убывающим импульсом по ядрам 1H во время переноса поляризации [34, 40] и высокомолекулярной развязкой SW-TPPM ($\tau = 8\mu s$, $\phi = 15^\circ$) по протонам во время регистрации спектра [47]. Время контакта составляло 2 мс, время между сканами – 2 с, время 90-градусного импульса по 1H – 2.5 мкс. Положение сигналов на спектрах рассчитывали относительно тетраметилсилана. Для уменьшения помех от парамагнитной фазы, в первую очередь кальция, изучаемые образцы предварительно трижды обрабатывали 10%-ным раствором HF [46].

Минеральный состав почв и илистой (<2 мкм) фракции изучали методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение, с шагом 0.1° и временем сканирования 10 с). Рентгеновская диагностика глинистых минералов базировалась на результатах общепринятых тестов [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

НО почв разного генезиса. Обобщение результатов изучения группового состава гумуса почв разного генезиса, представляющих различные климатические зоны и экосистемы (201 образец) [1, 17, 20, 38, результаты данного исследования], показало, что среднее содержание НО в этих почвах составляет $50 \pm 15\%$. На рис. 1, А приведен график зависимости между содержанием $C_{орг}$ в НО и содержанием $C_{орг}$ в этих почвах. Здесь и да-

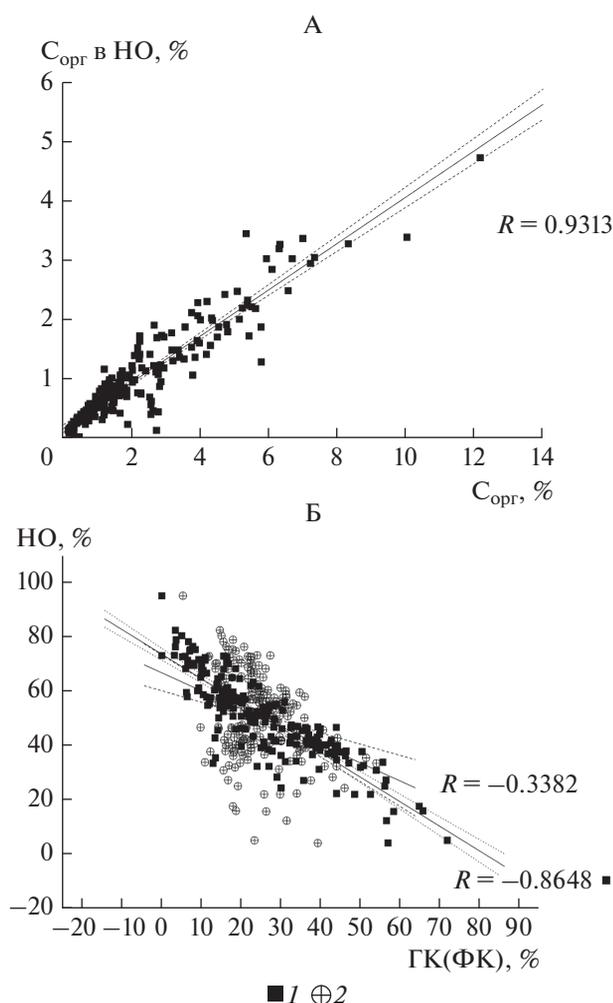


Рис. 1. Зависимости между содержанием $C_{\text{орг}}$ в НО и содержанием $C_{\text{орг}}$ в почвах разного генезиса (перерасчет данных Кононовой [17] табл. 33–36, 39, 40, 43, 44, 47–51, 53–56, 59–63; Александровой [1] табл. 62, 68, 69, 70; [38]; результаты данного исследования) (А); зависимости между содержанием НО, гуминовых (1) и фульвокислот (2) в профилях почв разного генезиса (данные Кононовой [17] табл. 33–36, 39, 40, 43, 44, 47–51, 53–56, 59–63; Александровой [1] табл. 62, 68, 69, 70; [38]; результаты данного исследования) (Б). Здесь и далее доверительные интервалы рассчитаны для доверительного коэффициента 95%.

лее на графиках нанесены доверительные интервалы для коэффициентов корреляции, рассчитанные для доверительного коэффициента 95%. С большой долей вероятности ($R = 0.93$) можно говорить, что содержание $C_{\text{орг}}$ в НО в почве не является случайной величиной, а прямопропорционально содержанию $C_{\text{орг}}$ почвенного образца. На рис. 1, Б представлены графики зависимости между содержанием НО и содержаниями ГК и ФК. С большой долей вероятности ($R = -0.86$) можно утверждать, что содержания НО и ГК связаны обратно пропорциональной зависимостью.

При этом зависимости между содержаниями НО и ФК не выявлено ($R = -0.34$).

Свойства органического вещества ряда зональных почв разного генезиса и свойства их НО даны в табл. 1. Изучение органического вещества этих почв методом твердофазной ^{13}C ЯМР-спектроскопии (рис. 2) показало, что НО по сравнению с ОВ почв демонстрируют некоторые специфические особенности спектров, что позволило дать их усредненную характеристику (рис. 3). В качестве основных особенностей спектров препаратов НО можно назвать доминирование алифатической составляющей спектра и обогащенность углеродом *O*-алкилов и ацетальных групп (область спектра 50–110 ppm). Содержание алкилов (область 0–50 ppm), арилов (область 110–160 ppm) и карбоксильных групп (область 160–220 ppm) в составе НО достоверно ниже по сравнению с $C_{\text{орг}}$ почв. Обозначенная разница особенно заметна для почв, в составе ОВ которых преобладают гуминовые кислоты, поскольку для фульватного типа гумуса характерна некоторая обогащенность *O*-алкилами, что маскирует вклад этих функциональных групп в составе собственно препаратов НО [32, 39]. *O*-алкильные и ацетальные группы представлены с метоксильных групп лигнина, окисленным С в полисахаридах. Обогащенность препаратов НО этими группами соединений свидетельствует о более низкой степени гумификации в них ОВ и их первичной по отношению к ГК природе. Средняя величина степени гумификации ОВ, определяемая величиной отношения алкилы/*O*-алкилы, составляет для валовых образцов почв 0.74 ± 0.16 против 0.45 ± 0.10 – для НО.

Изучение элементного состава ОВ в препаратах НО обозначенных выше почв показало, что величина C/N для них находится в пределах 10–14 при среднем 12. Обобщение результатов химического состава ГК (410 образцов), ФК (214 образцов) и гуминов (26 образцов) [44] показало близкие величины C/N для ГК и гуминов (16 и 15 соответственно) и 18 для ФК.

НО органо-минеральных комплексов почв. По данным разных источников 50–75% $C_{\text{орг}}$ почв тесно связано с минералами с образованием органо-минеральных комплексов [33]. Основными носителями $C_{\text{орг}}$ в почвах являются фракции ила и тонкой и средней пыли (<20 мкм). Эта часть $C_{\text{орг}}$ формирует стабильный (пассивный пул), где ОВ физически и химически защищено. Он является и самым старым, в котором возраст $C_{\text{орг}}$, по данным разных авторов, колеблется от 1000 до 5000 лет [22, 33, 35]. Изучение ОВ ископаемых почв палеозоя показало, что возраст этого пула $C_{\text{орг}}$ может достигать 300 млн лет и более [4, 5].

Сравнение свойств $C_{\text{орг}}$ в гумусово-аккумулятивных горизонтах ряда почв и их илистых фракциях приведено в табл. 1. Илистые фракции почв

Таблица 1. Характеристика ОВ некоторых зональных почв и их илистых (<2 мкм) фракций

| Почва | Ценоз | Тип образца | C _{орг} | ГК | ФК | НО | ГК ФК | 13С ЯМР, область спектра, ppm | | | | |
|-------------------------------|------------------|-------------|------------------|-------|-------|-------|----------|-------------------------------|------------|--------|---------|---------|
| | | | | | | | | % | 0–50 | 50–110 | 110–160 | 160–220 |
| | | | | | | | | | образец/НО | | | |
| Слитая, Ростов-на-Дону | Целина | Вал | 2.26 | 16.40 | 11.50 | 72.1 | 1.42 | – | – | – | – | |
| Слитая, Ростов-на-Дону | Целина | Ил | 1.86 | 12.94 | 21.56 | 65.5 | 0.60 | – | – | – | – | |
| Вертисоль, Овернь | Пашня | Вал | 2.35 | 8.12 | 20.88 | 71.0 | 0.39 | 27/31 | 46/36 | 13/17 | 14/11 | |
| Вертисоль, Овернь | Пашня | Ил | 2.13 | 46.15 | 38.45 | 15.4 | 1.20 | 31 | 40 | 14 | 16 | |
| Чернозем, Ростов-на-Дону | Целина | Вал | 2.67 | 40.26 | 13.92 | 45.8 | 2.89 | 28/24 | 39/52 | 19/14 | 14/10 | |
| Чернозем, Ростов-на-Дону | Целина | Ил | 3.42 | 42.70 | 27.20 | 30.1 | 1.57 | 32 | 36 | 15 | 17 | |
| Серая лесная, Московская обл. | Луг | Вал | 1.56 | 18.79 | 35.62 | 45.6 | 0.53 | 27/20 | 29/44 | 27/16 | 17/11 | |
| Серая лесная, Московская обл. | Луг | Ил | 3.84 | 41.64 | 37.86 | 20.20 | 1.10 | 30 | 45 | 10 | 15 | |
| Краснозем, Абхазия | Лес | Вал | 0.87 | 29.07 | 29.64 | 41.1 | 0.98 | 22/22 | 56/53 | 13/14 | 9/12 | |
| Краснозем, Абхазия | Лес | Ил | 1.01 | 4.93 | 44.77 | 50.3 | 0.11 | 32 | 44 | 10 | 14 | |
| Желтозем, Абхазия | Лес | Вал | 1.46 | 46.22 | 17.98 | 35.8 | 2.57 | 26/24 | 43/45 | 21/23 | 10/8 | |
| Краснозем, Китай | Камфорное дерево | Вал | 1.17 | 30.21 | 23.98 | 45.8 | 2.57 | 28/29 | 47/64 | 15/10 | 11/7 | |
| Желтозем, Китай | Чай | Вал | 0.78 | 39.76 | 22.47 | 37.8 | 1.84 | 37/30 | 40/54 | 13/10 | 10/7 | |
| Желтозем, Китай | Целина | Вал | 0.58 | 30.42 | 17.09 | 52.5 | 1.78 | 28/25 | 43/53 | 18/16 | 11/7 | |
| Бурая полупустынная, Устюрт | Целина | Ил | 0.53 | 0 | 25 | 75 | 0 | 45/22 | 23/65 | 12/17 | 20/6 | |

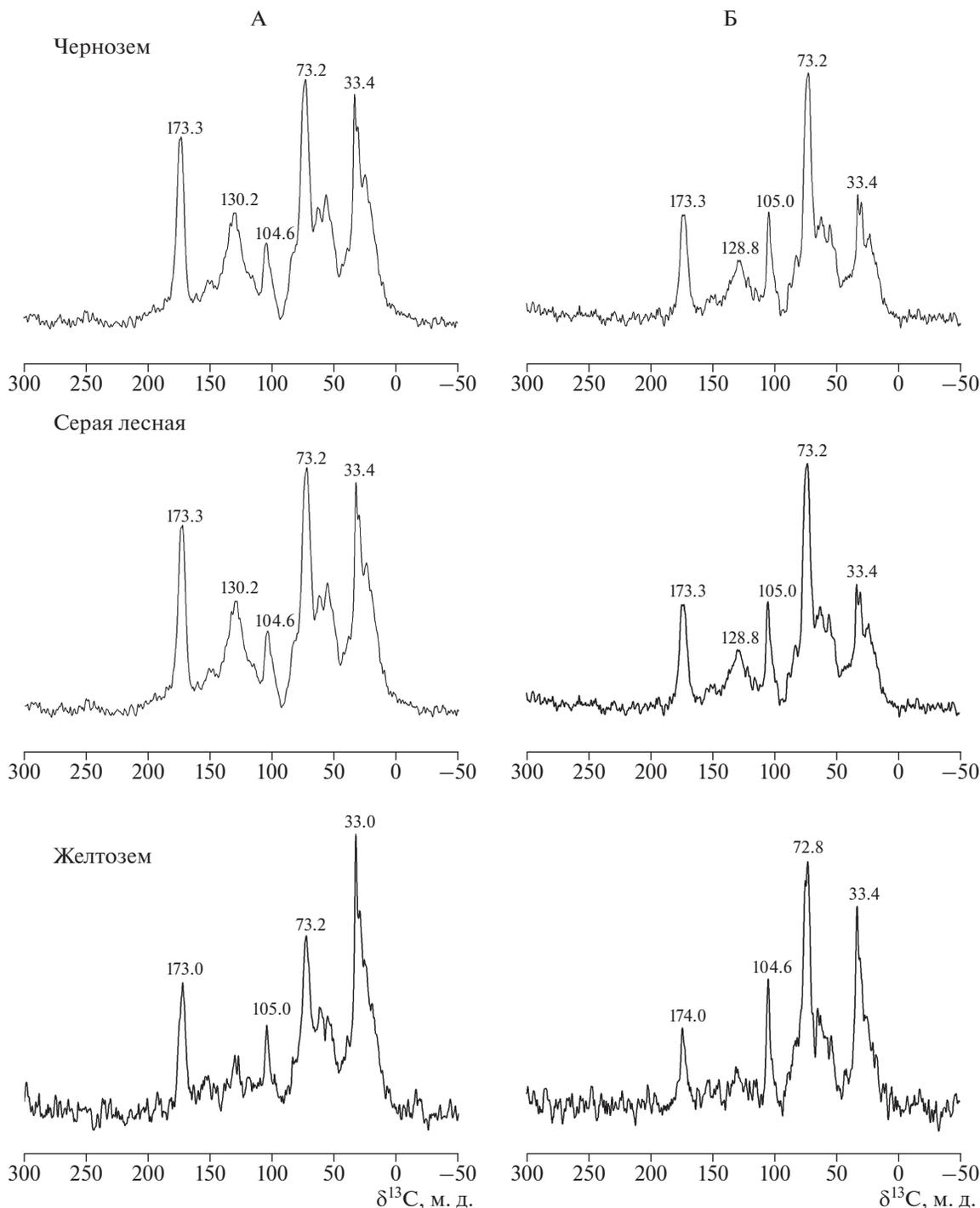


Рис. 2. ^{13}C ЯМР-спектры некоторых зональных почв (А) и препаратов НО (Б) (табл. 1).

могут быть как обогащены $\text{C}_{\text{орг}}$ (чернозем, серая лесная, краснозем), так и обеднены (слитые почвы). При переходе от валовых образцов к илстой фракции изменяется не только содержание $\text{C}_{\text{орг}}$, но и соотношение ГК/ФК (тип гумуса). Содержание НО в валовых образцах, как правило, выше, чем в илстых фракциях и в среднем составляет $60 \pm 15\%$ против $36 \pm 21\%$ во фракции ила. Полу-

ченный результат находится в соответствии с выводами Кононовой [17] и Кегель-Кнабнер с соавт. [37] о том, что гумины могут содержать значительную примесь неполностью гумифицированных растительных остатков. Илстые фракции почв, как известно, обеднены последними.

На рис. 4, А представлен график зависимости между содержанием НО и содержанием ГК для

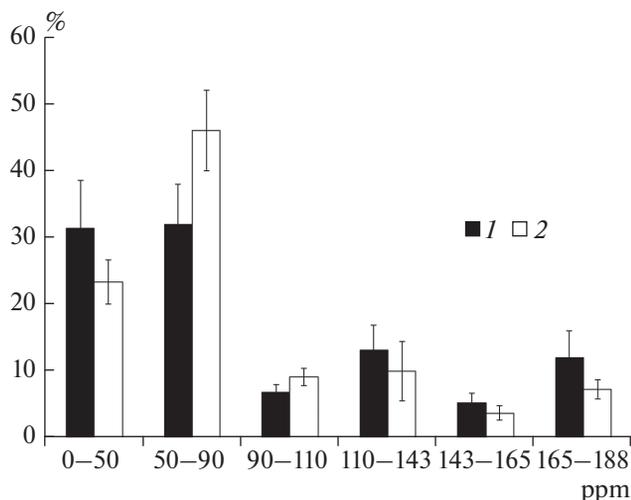


Рис. 3. Результаты ¹³C ЯМР-спектроскопии валовых образцов почв (1) и препаратов НО (2) (табл. 1).

валовых образцов ряда почв и илистых фракций. С большой вероятностью можно заключить, что в обоих случаях ($R = -0.88$ и $R = -0.90$ соответственно) содержание НО обратно пропорционально содержанию ГК. Зависимости между содержанием НО и содержанием ГК не выявлено (графики не приводятся). На рис. 4, Б представлен график зависимости между содержанием $C_{орг}$ в НО и $C_{орг}$ образца (валового и илистой фракции). Для данной группы почв сохраняется достоверная ($R = 0.92$) зависимость между данными параметрами для валовых образцов. Для илистых фракций такой зависимости не выявлено.

Сравнительное изучение ¹³C ЯМР-спектров ОВ илистой фракции в целом и его НО проведено на примере бурой полупустынной почвы (плато Устюрт) (рис. 5). Выбор был остановлен на этой почве из-за высокого содержания НО на фоне простого фракционного состава гумуса: присутствуют только ГК (25%) и НО (75%). Данные ¹³C ЯМР-спектроскопии показали, что $C_{орг}$ в обоих случаях имеет алифатическую природу. В составе ОВ илистой фракции доминирует С алкилов (45%), отмечено высокое содержание углерода в составе карбоксильных групп (20%). В НО содержание углерода алкилов уменьшается в 2 раза, а углерода карбоксильных групп – в 3 раза. При этом в 3 раза возрастает содержание О-алкилов (65%), становится заметным вклад углерода ацетальных групп (область спектра 90–110 ppm) (10% по сравнению с 0% – в ОВ ила в целом).

НО палеопочв голоцена и плейстоцена. В погребенных почвах в ходе диагенеза имеет место не только снижение содержание гумуса, но и изменение его качественного состава [11, 12, 22, 29]. В условиях дефицита свежих органических остатков быстрее всего происходит разложение легко-

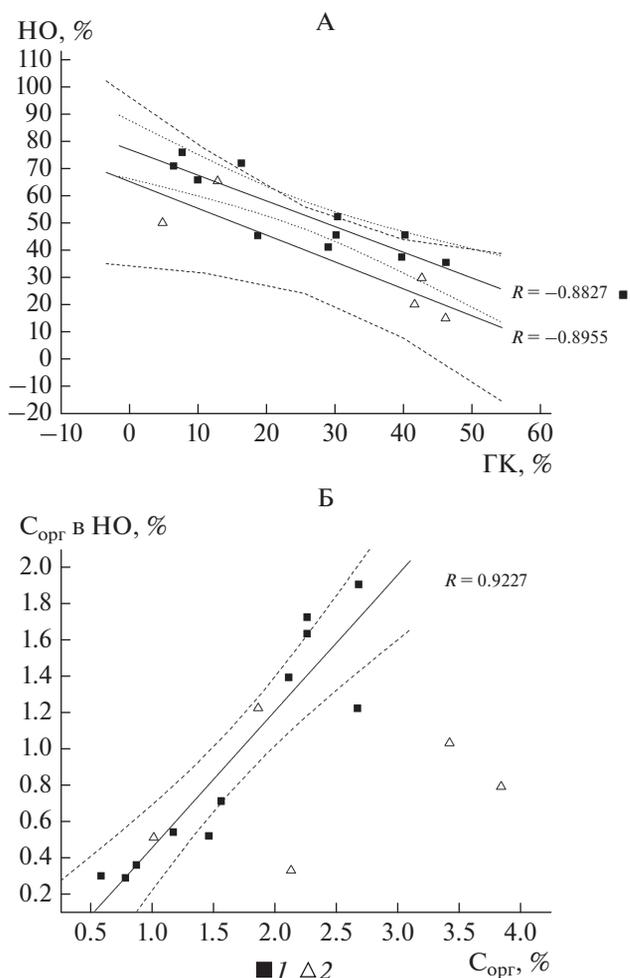


Рис. 4. Зависимости между содержанием НО и гуминовых кислот в валовых почвенных образцах (1) и выделенных из них илистых фракций (2) (А); зависимости между содержанием $C_{орг}$ в препаратах НО и содержанием $C_{орг}$ валовых почвенных образцов (1) и выделенных из них илистых фракций (2) (Б).

гидролизуемых веществ – ГК. Гуминовые кислоты, как биотермодинамически более устойчивые, относительно накапливаются, поэтому значения соотношения $C_{гк}/C_{фк}$ в погребенных почвах, как правило, выше. Обработка данных группового состава гумуса 129 образцов палеопочв голоцена и плейстоцена [9, 11–13] показала, что среднее содержание НО в изученных палеопочвах составляет $54 \pm 21\%$, что сравнимо с его содержанием в современных почвах. Таким образом, можно предположить, что в палеопочвах фракция НО не накапливается, а так же, как и ГК, и ГК подвержена минерализации и/или трансформации. Рассмотрение зависимостей внутри системы ГВ погребенных почв показало, что отклик на диагенез у разных компонентов ГВ различается. Достаточно достоверно ($R = -0.83$) сохраняется обратно пропорциональная зависимость между содержанием

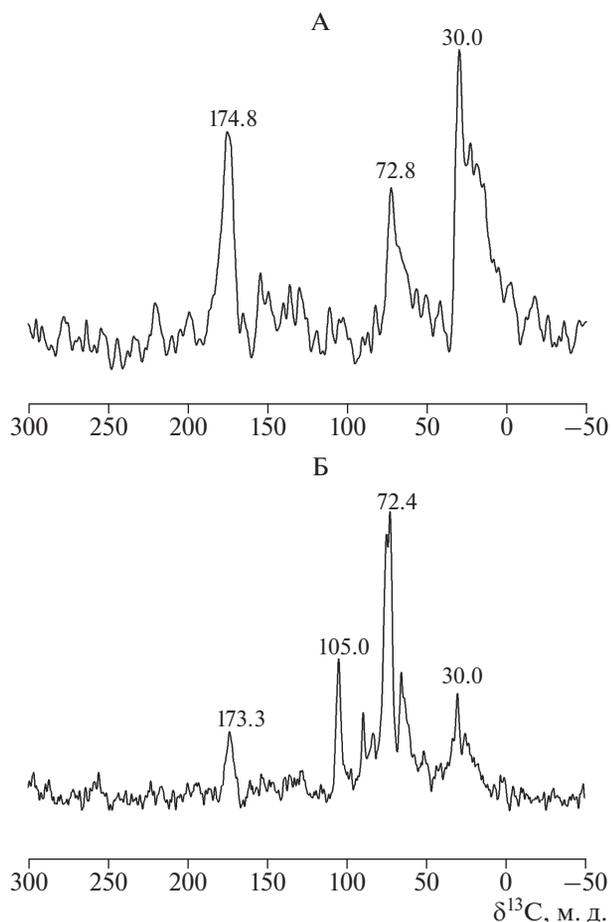


Рис. 5. ^{13}C ЯМР-спектры илистой фракции бурой полупустынной почвы (плато Устюрт) (А) и препарата НО (Б).

ем НО и ГК (рис. 6, А). Для пары НО–ФК зависимость становится существенно более тесной ($R = -0.82$) по сравнению с современными почвами ($R = -0.34$, рис. 1, А), что может говорить о различной устойчивости этих групп ГВ в условиях погребения. Сохраняется прямая зависимость между содержанием в палеопочве $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{орг}}$ в НО ($R = 0.95$), что сравнимо с современными почвами ($R = 0.93$) (рис. 6, Б и 1, А).

Все вышесказанное указывает на несинхронную (инконгруэнтную) потерю $C_{\text{орг}}$ разными компонентами ГВ и позволяет заключить, что гумус палеопочв, скорее всего, не сохраняет свой исходный групповой состав (не идентичен такому дневному почв).

НО ископаемых почв палеозоя. Результаты детального изучения палеопочв палеозоя (девон, нижний и верхний карбон) на территории Подмосковского осадочного бассейна (Московская, Тульская, Калужская области) опубликованы в ряде наших работ [2–5, 30, 36]. В настоящей статье представлены результаты изучения ГВ илистой

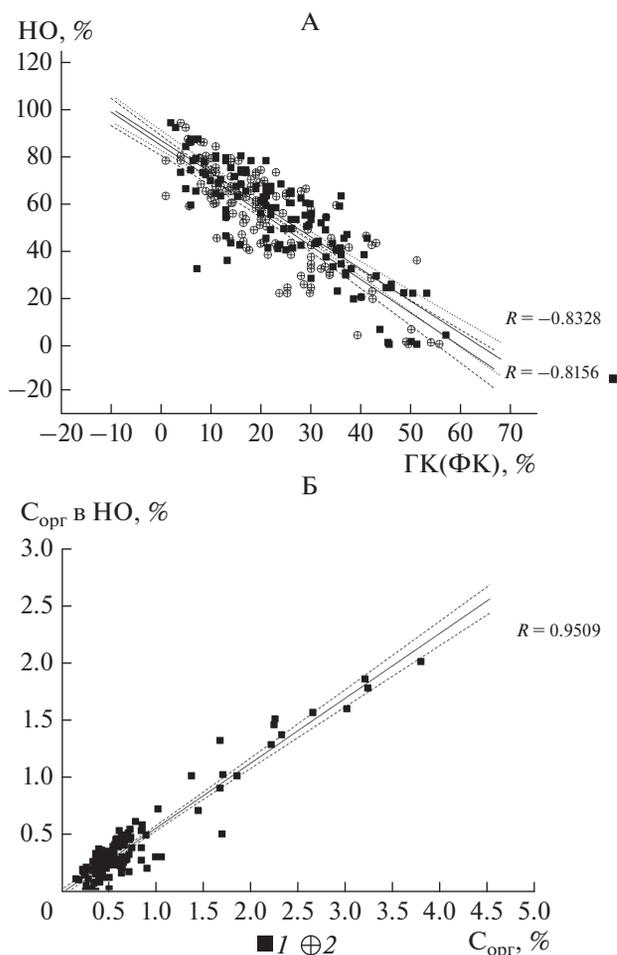


Рис. 6. Зависимости между содержанием НО и гуминовых (1) и фульвокислот (2) в профилях палеопочв плейстоцена и голоцена (данные Дергачевой и Зыкиной [9] табл. 4, 5, 11, 13; Золотаревой и Демкина [11, 12]; результаты данного исследования) (А); зависимости между содержанием $C_{\text{орг}}$ в НО и содержанием $C_{\text{орг}}$ в палеопочвах плейстоцена и голоцена (данные Дергачевой и Зыкиной [9] табл. 4, 5, 11, 13; Золотаревой и Демкина [11, 12]; результаты данного исследования) (Б).

фракции (стабильном пуле $C_{\text{орг}}$) данных палеопочв как основном их носителе. Табл. 2 содержит следующую информацию о местонахождении карьеров и возрасте палеопочв: 1 – карьер “Колесовский”, Тульская область, хованский горизонт фаменского яруса верхнего девона; 2 – карьер “Малиновка”, Серпуховский район Московской области, граница алексинского и михайловского горизонтов (турнейского/визейского ярусов) нижнего карбона; 3 – карьер “Бронцы” Калужская область, визейский ярус нижнего карбона; 4 – там же, граница алексинского и михайловского горизонтов (турнейского/визейского ярусов) нижнего карбона; 5 – там же, алексинский горизонт турнейского яруса нижнего карбона; 6 – карьер “Полотня-

Таблица 2. Характеристика ОВ ископаемых почв палеозоя (пп), Подмосковный осадочный бассейн

| № | Карьер, тип образца | Возраст, пп | C _{орг} | ГК | ФК | НО | ГК/ФК | Минералогия | ¹³ С ЯМР, область спектра, ppm | | | |
|----|------------------------|-------------|------------------|------|-------|------|-------|-------------|---|--------|---------|---------|
| | | | | | | | | | 0–50 | 50–110 | 110–160 | 160–220 |
| | | | | | % | | | | образец/НО | | | |
| 1 | Колесовский, вал | D3 | 1.85 | 28.8 | 16.45 | 54.8 | 1.76 | См/К | 0/7 | 9/20 | 79/59 | 12/14 |
| 2 | Малиновка, ил | C1 Al-Mh | 1.22 | 30.1 | 24.57 | 45.2 | 1.23 | См | 6 | 7 | 61 | 26 |
| 3 | Бронцы, ил | C1V | 2.33 | 84.9 | 10.56 | 4.6 | 8.04 | См | 16 | 13 | 53 | 18 |
| 4 | Бронцы, ил | C1 Al-Mh | 1.65 | 28.9 | 71.07 | 0 | 0.41 | См | 35 | 17 | 36 | 12 |
| 5 | Бронцы, ил | C1Al | 5.30 | 85.8 | 10.58 | 3.7 | 8.11 | См/К | 22 | 10 | 55 | 13 |
| 6 | Полотняный Завод, ил | C1Mh/V | 5.54 | 74.9 | 25.09 | 0 | 2.99 | К/Хл | 26 | 9 | 48 | 17 |
| 7 | Полотняный Завод, ил | C1Mh/V | 0.73 | 39.4 | 6.13 | 54.5 | 6.43 | См | 43 | 17 | 30 | 10 |
| 8 | Полотняный Завод, ил | C1Mh | 3.30 | 43.7 | 53.85 | 2.5 | 0.81 | К | 12 | 9 | 53 | 26 |
| 9 | Горы, ил | C2 Ms | 1.06 | 20.6 | 37.4 | 42.0 | 0.55 | Пал | 29 | 27 | 29 | 10 |
| 10 | Новогуровский, кероген | C1Ser | 1.37 | 6.0 | 20.0 | 74.0 | 0.30 | См | 33 | 9 | 29 | 29 |

Примечание. См – смектит; К – каолинит; Хл – хлорит; Пал – палльгорскит.

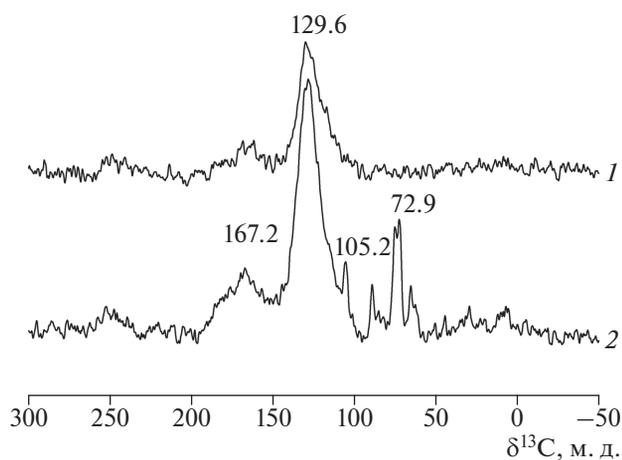


Рис. 7. ^{13}C ЯМР-спектры ископаемой почвы верхнего девона (Колесовский карьер) (1) и препарата НО (2).

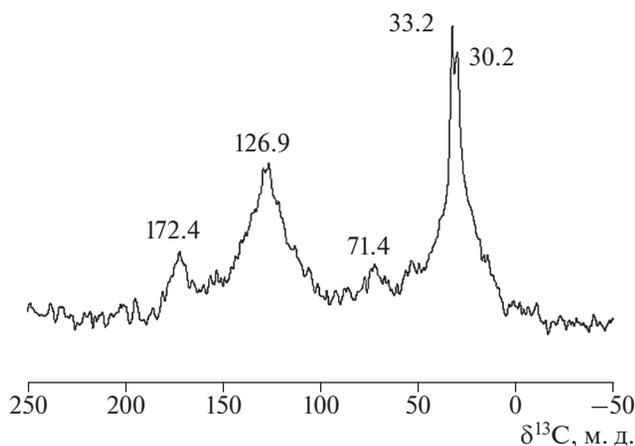


Рис. 8. ^{13}C ЯМР-спектр керогена (стешевский горизонт нижнего карбона, карьер Новогуровский, Московская область).

ный Завод” Калужская область, граница михайловского и веневского горизонтов визейского яруса нижнего карбона; 7 — там же, граница михайловского и веневского горизонтов визейского яруса нижнего карбона, над палеопочвой 6; 8 — там же, михайловский горизонт визейского яруса нижнего карбона; 9 — карьер “Горы”, Коломенский район Московской области, московский ярус верхнего карбона; 10 — карьер “Новогуровский”, Серпуховский район Московской области, стешевский горизонт серпуховского яруса нижнего карбона.

Содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в изученных палеопочвах находится в широких пределах: 0.5–5.5%. Содержание ГК составляет 21–86%, при среднем содержании 48%; содержание ФК: 6–71%, при среднем 30%. Содержание НО также находится в очень широких пределах от 0 до 55%, при среднем

22.5%. Зависимостей между содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$, ГК, ФК и НО не выявлено.

Принимая во внимание обозначенную выше особенность структуры ОВ в НО, а именно алифатическую и лигнин-полисахаридную природу последнего, можно предположить его лабильность в условиях диагенеза. Содержание НО в ископаемых почвах, как и других групп ГВ, скорее всего, обусловлено комплексом факторов, среди которых при условно равном возрасте этих объектов, основными, на наш взгляд, являются окислительно-восстановительные условия захоронения и защитные свойства минеральной матрицы органо-минерального комплекса. За некоторым исключением, минимальное содержание НО отмечается при каолиновом составе ила (0–2.5%). Практически идентичное современным почвам содержание НО может отмечаться при смектиновом и палыгорскитовом составе. При каолиновом составе ила большая часть ископаемого органического вещества представлена углеродом ароматических структур. При палыгорскитовом составе глин выявлена непревзойденная сохранность *O*-алкилов [3, 4].

Результаты сравнительного изучения ОВ ископаемой палеопочвы верхнего девона в карьере “Колесовский” и НО (табл. 2) методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии показали, что в обоих случаях $\text{C}_{\text{орг}}$ представлен преимущественно C арилов (ароматических структур) (80 и 60% соответственно) (рис. 7). Вместе с тем в составе НО в 2 раза (20%) возрастает вклад *O*-алкилов, из них 7% — это углерод ацетальных групп. Отмечено также появление алкилов (7%). Таким образом, имеет место лучшая сохранность C алифатических структур, чему может способствовать смектитовый состав минеральной матрицы.

Несколько слов о керогене. По определению термины “гумин” и “кероген” практически идентичны (“полимерные органические материалы, нерастворимые в органических растворителях”). Если термин “гумин” — почвенный, то термином “кероген” обозначают литогенный устойчивый углерод. Он используется преимущественно в нефтяной геологии для описания нерастворимой фракции ОВ осадочных пород. В зависимости от источника ОВ выделяются керогены террагенные (гумусовые) и аквагенные (сапропелевые) [6]. Нами изучен кероген “лобатовых” глин стешевского горизонта серпуховского яруса нижнего карбона из карьера “Новогуровский”. Черные монтмориллонитовые глины Стешевского бассейна представляют собой осадки древней дельты [16]. Содержание в них ОС составляет 1.37%. ОВ характеризуется высокой величиной отношения $\text{C}/\text{N} = 30$ и обогащено серой ($S = 0.69\%$). Отличительной особенностью ОВ является практически полное отсутствие ГК (6%) и очень высокое со-

держание негидролизуемого остатка – 74%. По этим параметрам кероген принципиально отличается от ОВ ископаемых почв того же возраста. Изучение керогена методом твердофазной ^{13}C ЯМР-спектроскопии показало, что в составе ОВ доминирует углерод алифатических (метиленовых) групп (область спектра 30–33 ppm) (рис. 8). Их преобладание свидетельствует в пользу сапропелевого источника $\text{C}_{\text{орг}}$ [6]. Содержание *O*-алкилов низкое, ацетальные группы не обнаруживаются. Аналогичные ^{13}C ЯМР-спектры получены Бушневым с соавт. [7] для керогенов из сланцев верхнего девона и верхней юры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщение результатов изучения группового состава гумуса ~200 почв разного генезиса показало, что $50 \pm 15\%$ от общего содержания $\text{C}_{\text{орг}}$ в этих почвах составляет негидролизуемый остаток (гумин). Его содержание в погребенных почвах голоцена и плейстоцена (>100 образцов) сравнимо с современными (фоновыми) почвами: $54 \pm 21\%$, то есть в ходе погребения НО не накапливается. Таким образом, НО не является инертной составляющей гумуса почв, но подвержен минерализации и трансформации, преимущественно с формированием ГК. Косвенным подтверждением этому является существование обратной зависимости между содержанием НО и содержанием ГК (и отсутствием зависимости с содержанием ФК).

Фракция НО в отличие от фракций ГК и ФК менее однородна и объединяет по крайней мере две принципиально различные группы веществ: прочносвязанное ОВ органо-минеральных комплексов (негидролизуемое будучи химически связанным) и слабаразложенные растительные остатки (полисахариды, целлюлоза и др.) – устойчивые к гидролизу в силу своей природы. Как следствие, содержание НО в природных органо-минеральных комплексах почв, какими являются их илистые фракции, ниже по сравнению с валовыми образцами почв (36 ± 21 против $60 \pm 15\%$).

Изучение содержания НО в илистой фракции ископаемых почв палеозоя показало, что оно находится в очень широких пределах: 0–55% от содержания $\text{C}_{\text{орг}}$. Зависимости между содержанием НО и ГК (ФК) не выявлено. При этом зависимость содержания НО в илистых фракциях современных почв с содержанием в иле ГК составляет $R = -0.90$. Полагаем, что как условия захоронения, так и минеральный состав ископаемых почв оказывают влияние на то, в каком количестве и качестве выступает захороненное в них ОВ.

Обобщение данных ^{13}C ЯМР-спектроскопии, полученных для валовых образцов почв различного генезиса и их НО, показало, что последние вне зависимости от типа почвы обогащены *O*-ал-

килами и *S*-ацетальными группами, что свидетельствует об обогащенности препаратов НО растительными остатками. Валовые образцы, напротив, по сравнению с гуминами содержат больше *S* ароматических структур и *S* карбоксильных групп. Степень гумификации ОВ, определяемая по величине отношения алкилы/*O*-алкилы, существенно ниже для препаратов НО – 0.45 ± 0.10 против 0.74 ± 0.16 для ОВ валовых почв. Эти данные объясняют наличие обратной зависимости между содержанием НО и ГК и прямой зависимости между $\text{C}_{\text{орг}}$ в НО и $\text{C}_{\text{орг}}$ для современных почв, но отсутствие последней для погребенных почв, когда поступления растительных остатков нет, и имеет место несинхронная минерализация отдельных компонентов ОВ, определяемая условиями диагенеза. Как следствие, групповой состав гумуса погребенных почв, скорее всего, отличается от дневных фоновых почв.

Отсутствие достоверных зависимостей между содержанием НО и ФК говорит о существовании более тесных генетических взаимосвязей между НО и ГК, чем между НО и ФК. К аналогичному выводу пришли Райс и Маккарти [44], базируясь на результатах статистической обработки элементного состава большой выборки ГК, ФК и гуминов (более 600).

Изучение керогена из сланцев нижнекарбонного возраста показало принципиальную разницу между данным керогеном и гумином. В составе керогена доминирует углерод алифатических (метиленовых) групп. Содержание *O*-алкилов и арилов низкое, ацетальные группы не обнаруживаются. Полученные данные говорят в пользу сапропелевого источника ОВ в изученном керогене и восстановительных обстановках его формирования.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность сотрудникам химико-аналитического комплекса ИФХиБПП РАН (Пушино), где были получены базовые характеристики изученных объектов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания № 0238-2016-0015, при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН “Эволюция органического мира и планетарных процессов” и грантов РФФИ № 15-54-15015 и 18-04-00800.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 288 с.

2. *Алексеева Т.В., Алексеев А.О., Губин С.В.* Палеопочвенный комплекс в кровле михайловского горизонта (визейский ярус нижнего карбона) на территории южного крыла Московской синеклизы // Палеонтологический журн. 2016. № 4. С. 5–20.
3. *Алексеева Т.В., Золотарева Б.Н.* Фракционирование гуминовых кислот в ходе адсорбции на монтмориллоните и палыгорските // Почвоведение. 2013. № 6. С. 658–671.
4. *Алексеева Т.В., Золотарева Б.Н., Колягин Ю.Г.* Фракционирование гуминовых кислот при взаимодействии с глинистыми минералами по данным ¹³C-ЯМР спектроскопии // ДАН. 2010. Т. 434. № 5. С. 712–717.
5. *Алексеева Т.В., Кабанов П.Б., Золотарева Б.Н., Алексеев А.О., Алексеева В.А.* Гуминовые вещества в составе палыгорскитового органо-минерального комплекса из ископаемой почвы верхнего карбона южного Подмосковья // ДАН. 2009. Т. 425. № 2. С. 265–270.
6. *Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И.* Кероген. Методы изучения, геохимическая интерпретация. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал ГЕО, 2005. 254 с.
7. *Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Мокеев М.В., Грибанов А.В.* Спектры ЯМР ¹³C керогена углеродистых толщ и его химическая структура // ДАН. 2010. Т. 430. № 5. С. 667–670.
8. *Дергачева М.И.* Система гумусовых веществ почв. Пространственные и временные аспекты. Новосибирск: Наука, 1989. 110 с.
9. *Дергачева М.И., Зыкина В.С.* Органическое вещество ископаемых почв. Новосибирск: Наука, 1988. 128 с.
10. *Ефремов Т.Т., Аврова А.Ф., Ефремов С.П., Мелентьева Н.В.* Стадийность трансформации вещества подстилок болотных березняков // Почвоведение. 2009. № 10. С. 1203–1212.
11. *Золотарева Б.Н., Демкин В.А.* Гумус палеопочв археологических памятников сухих степей Волго-Донского междуречья // Почвоведение. 2013. № 3. С. 291–301.
12. *Золотарева Б.Н., Демкин В.А.* Изменение гумусного состояния почв сухих степей Приволжской возвышенности за последние 3500 лет // Агрохимия. 2013. № 9. С. 21–32.
13. *Золотарева Б.Н., Фоминых Л.А., Холодов А.Л., Ширишова Л.Т.* Состав гумуса разновозрастных погребенных почв тундровой зоны // Почвоведение. 2009. № 5. С. 540–550.
14. *Зырин Н.Г.* Гумин органического вещества // Вестник Моск. ун-та. 1946. № 1. С. 16–20.
15. *Иванов И.В., Хохлова О.С., Чичагова О.А.* Природный радиоуглерод и особенности гумуса современных и погребенных черноземов // Известия РАН. Сер. Географическая. 2009. № 6. С. 46–58.
16. *Кабанов П.Б., Алексеева Т.В., Алексеев А.О.* Серпуховский ярус карбона в типовой местности: седиментология, минералогия, геохимия, сопоставление разрезов // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2012. Т. 20. № 1. С. 18–48.
17. *Кононова М.М.* Органическое вещество почвы. Его природа, свойства и методы изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 315 с.
18. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
19. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Дис. ... док. хим. н. М., 2000. 359 с.
20. *Русанов А.М., Анилова Л.В.* Гумусообразование и гумус лесостепных и степных черноземов южного Предуралья // Почвоведение. 2009. № 10. С. 1184–1191.
21. *Соколова Т.А.* Глинистые минералы в почвах гумидных областей СССР. Новосибирск: Наука, 1985. 250 с.
22. *Татьянченко Т.В., Алексеева Т.В., Калинин П.И.* Минералогический и химический составы разновозрастных подкуранных палеопочв южных Ергеней и их палеоклиматическая интерпретация // Почвоведение. 2013. № 4. С. 379–392.
23. *Тюрин И.В., Гуткина Е.Л.* Материалы по изучению природы “гуминов” чернозема // Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 1940. Т. XXIII.
24. *Федотов Г.Н., Шоба С.А.* О природе гумусовых веществ // Почвоведение. 2015. № 12. С. 1424–1432.
25. *Хан Д.В.* К вопросу о методике выделения из подзолистых почв нерастворимой фракции (гумин) // Докл. ВАСХНИЛ. 1945. Вып. 7–8.
26. *Холодов В.А., Константинов А.И., Кудрявцев А.В., Перминова И.В.* Строение гуминовых кислот почв зонального ряда по данным спектроскопии ЯМР ¹³C // Почвоведение. 2011. № 9. С. 1064–1073.
27. *Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Константинов А.И., Перминова И.В.* Препаративный выход и свойства гуминовых кислот при последовательных щелочных экстракциях // Почвоведение. 2015. № 10. С. 1222–1231.
28. *Чичагова О.А.* Радиоуглеродное датирование гумуса почв. М.: Наука, 1985. 159 с.
29. *Чуков С.Н.* Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб: Из-во СПб. ун-та, 2001. 216 с.
30. *Alekseeva T.V., Alekseev A.O., Gubin S.V., Kabanov P.B., Alekseeva V.A.* Palaeoenvironments of the Middle–Late Mississippian Moscow Basin (Russia) from multiproxy study of palaeosols and palaeokarsts // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2016. V. 450. P. 1–16.
31. *Alekseeva T., Besse P., Binet F., Delort A.-M., Forano C., Josselin N., Sancelme M., Tixier C.* Effect of earthworm activity (*Aporrectodea giardi*) on atrazine adsorption and biodegradation // Europ. J. Soil Sci. 2006. V. 57. P. 295–307.
32. *Alekseeva T., Kolyagin Y., Sancelme M., Besse-Hoggan P.* Effect of soil properties on pure and formulated mesotriene adsorption onto vertisol (Limagne plane, Puy-de-Dôme, France) // Chemosphere. 2014. V. 111. P. 177–183.
33. *Chilom G., Rice J.A.* Organo-clay complexes in soils and sediments // Biophysico-Chemical processes in-

- volving natural nonliving organic matter in environmental systems / Eds. N. Senesi, B. Xing, P.M. Huang. N.Y.: John Wiley and Sons, 2009. P. 111–145.
34. Cook R.L. Coupling NMR to NOM // *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. V. 378. P. 1484–1503.
 35. Guggenberger G., Haider K.M. Effect of mineral colloids on biogeochemical cycling of C, N, P and S in Soil // *Interactions between Soil Particles and Microorganisms* / Eds. P.M. Huang, J.-M. Bollag, N. Senesi. N.Y.: John Wiley and Sons, 2002. P. 268–322.
 36. Kabanov P.B., Alekseeva T.V., Alekseeva V.A., Alekseev A.O., Gubin S.V. Paleosols in Late Moscovian (Carboniferous) marine carbonates of the East European craton revealing “great calcimagnesian plain” paleolandscapes // *J. Sedimentary Res.* 2010. V. 80. P. 195–215.
 37. Kogel-Knabner I., Zech W., Hatcher P.G. Chemical composition of the organic matter in forest soils: The humus layer // *Z. Pflanzenernahr. Bodenk.* 1988. V. 151. P. 331–340.
 38. Kohl S., Rice J. The binding of contaminants to humin: A mass Balance // *Chemosphere.* 1998. V. 36. № 2. P. 251–261.
 39. Mahieu N., Powlson D.S., Randall E.W. Statistical analysis of published carbon-13 CPMAS NMR spectra of soil organic matter // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1999. V. 63. P. 307–319.
 40. Metz G., Wu X.L., Smith S.O. Ramped-Amplitude Cross Polarization in Magic-Angle-Spinning NMR // *J. Magn. Reson. Ser. A.* 1994. V. 110. P. 219–227.
 41. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances // *Soil Sci.* 2001. V. 166. № 11. P. 810–832.
 42. Rice J.A. Humin // *Soil Science.* 2001. V. 166. № 1. P. 848–856.
 43. Rice J.A., MacCarthy P. A model of humin // *Environ. Sci. Technol.* 1990. V. 24. № 12. P. 1875–1877.
 44. Rice J.A., MacCarthy P. Statistical evaluation of the chemical composition of humic substances // *Org. Geochem.* 1991. V. 17. № 5. P. 635–648.
 45. Rice J.A., MacCarthy P. Disaggregation and characterization of humin // *The Science of the Total Environment.* 1992. V. 117/118. P. 83–88.
 46. Schmidt M.W.I., Knicker H., Hatcher P.G., Kögel-Knabner I. Improvement of ¹³C and ¹⁵N CPMAS NMR spectra of bulk soils, particle size fractions and organic material by treatment with 10% hydrofluoric acid // *Eur. J. Soil Sci.* 1997. V. 48. P. 319–328.
 47. Thakur R.S., Kurur N.D., Madhu P.K. Swept-frequency two-pulse phase modulation for heteronuclear dipolar decoupling in solid-state NMR // *Chem. Phys. Lett.* 2006. 426. P. 459–463.
 48. Thorn K., Rice J., Wershaw R., MacCarthy P. C¹³ NMR characterization of humic materials isolated by an MIBK partitioning procedure // *Sci. Total Environ.* 1987. V. 62. P. 185–188.

Restudy of the Nonhydrolyzable Part of Soil Organic Matter

T. V. Alekseeva^{a, *}, B. N. Zolotareva^a, and Yu. G. Kolyagin^b

^a *Institute of Physicochemical and Biological Problems of Soil Science, Russian Academy of Sciences, Institiutskaya ul. 2, Pushchino, Moscow oblast, 142290 Russia*

^b *Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: alekseeva@issp.serpukhov.su

For the first time, published data on the composition of humus in about 200 modern surface soils of different geneses and more than 100 buried Pleistocene and Holocene paleosols have been collected and analyzed. The content of the nonhydrolyzable part of soil organic matter (NH OM) in the paleosols is comparable with that in the modern soils ($50 \pm 15\%$ and $54 \pm 21\%$, respectively). Thus, NH OM does not accumulate in the buried soils during their diagenesis and is not the inert fraction of the soil organic matter (SOM). The NH OM content in the natural organo-mineral soil complexes—clay fractions of the soils — is lower than that in the whole soil mass. Data on the solid-phase ¹³C NMR spectroscopy of the whole soil samples and the NH OM indicate that the latter are enriched in O-alkyls, including C of acetal groups. The whole soil mass is richer in C of aromatic structures and carboxyl groups. The degree of organic matter humification estimated from the alkyls/O-alkyls ratio for the NH OM is considerably lower than that for the bulk SOM. The existence of negative correlation between the contents of NH OM and humic acids in the modern soils ($R = -0.86$) and in the buried paleosols ($R = -0.83$) has been shown. The NH OM content in the clay fraction in comparison with the whole soil mass is smaller ($36 \pm 21\%$ and $60 \pm 15\%$, respectively). This reflects the accumulation of weakly decomposed plant residues in this part of the SOM. It is argued that the NH OM is heterogeneous and includes at least two groups of substances: clay-bound OM of organo-mineral complexes (nonhydrolyzable because of strong chemical bonds) and weakly decomposable plant residues resistant towards acid and alkaline hydrolysis. The absence of definite relationships between the contents of NH OM and fulvic acids indicates that genetic links between the NH OM and humic acids are stronger than those between the NH OM and fulvic acids. ¹³C NMR spectroscopy of kerogen from the Carboniferous shales attests to the principal difference between the NH OM of soils and kerogen, in which C of alkyl groups predominates.

Keywords: fractional composition of humus, paleosols, kerogen, Pleistocene, Holocene, Paleozoic, ¹³C NMR spectroscopy