

УДК 631.4

ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ВОДОУСТОЙЧИВЫХ СТРУКТУРНЫХ ОТДЕЛЬНОСТЕЙ ТИПИЧНОГО ЧЕРНОЗЕМА В УСЛОВИЯХ КОНТРАСТНОГО ЗЕМЛЕПОЛЬЗОВАНИЯ: ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ CP-MAS ¹³C-ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ

© 2022 г. З. С. Артемьева^{a, *}, Н. Н. Данченко^a, Ю. Г. Колягин^b, Н. П. Кириллова^c,
Е. В. Цомаева^a, Б. М. Когут^a

^aПочвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжесвский пер., 7, стр. 2, Москва, 119017 Россия

^bХимический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^cФакультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: artemyevazs@mail.ru

Поступила в редакцию 15.10.2021 г.

После доработки 13.12.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

Изучена химическая структура разных пулов органического вещества (ОВ) водоустойчивых макро- и свободных микроагрегатов типичного чернозема в контрастных вариантах землепользования (степь и длительный чистый пар) методом твердотельной ¹³C-ЯМР-спектроскопии. Выявлено, что по мере уменьшения размера структурных отдельностей увеличивается степень защиты ОВ, что подтверждается интегральными показателями химической структуры ОВ: меньшей степенью разложения, ароматичности и гидрофобности. Негативное влияние длительного функционирования почвы в режиме чистого пара отражается в резком увеличении интегральных показателей химической структуры во всех исследованных пулах ОВ, и более выражено для свободных микроагрегатов. Предложенные модели множественной линейной регрессии для прогнозирования величины отношения C/N ($R_{adj}^2 = 0.993$, $P < 0.05$ – свободное и агрегированное ОВ, $R_{adj}^2 = 0.996$, $P < 0.05$ – ОВ фракций ил и остаток) хорошо объясняют ее увеличение в варианте пар, отражая предельные потери азота в ОВ, которое по своему статусу приближается к деградировавшему. Размер илстых частиц определяется комплексом факторов, что демонстрирует предложенная модель множественной линейной регрессии. Лучшая модель, где все параметры были значимыми ($R_{adj}^2 = 0.997$, $P < 0.05$), наглядно показывает, что размер илстых частиц увеличивается по мере уменьшения количества гидрофобных фрагментов ОВ, доли смектитов в минералогическом составе ила, увеличения концентрации С, стабилизированного илстыми частицами.

Ключевые слова: грануло-денсиметрическое фракционирование, ¹³C-ЯМР-спектроскопия, средний диаметр илстых частиц

DOI: 10.31857/S0032180X2206003X

ВВЕДЕНИЕ

Стабилизация органического вещества (ОВ), обеспечиваемая его физико-химической защитой в структурных отдельностях почвы, имеет решающее значение для накопления и поддержания его запасов в почве [33]. Важным следствием защиты ОВ внутри структурных отдельностей является замедление процессов его минерализации [34], чувствительных ко многим факторам, в том числе варианту землепользования [38].

В пределах определенной размерной фракции структурных отдельностей может присутствовать

смесь отдельных частиц, минеральных зерен, организмов и даже полных макро- и микроагрегатов [40]. Количество и качество ОВ в структурных отдельностях могут различаться, поскольку агрегаты разных размеров могут иметь различную структуру и пористость [12].

Большинство исследователей придерживается мнения, что ОВ внутри микроагрегатов защищено лучше по сравнению с таковым макроагрегатов [9, 16, 22, 37, 39, 43]. Однако имеются сведения, что оборот ОВ микроагрегатов может быть более динамичным, чем это принято считать [10, 18, 19, 35, 39]. Как подчеркивают некоторые авто-

ры, точные механизмы защиты и время пребывания ОВ в макро- и микроагрегатах не совсем ясны [11, 37]. Таким образом, несмотря на многочисленность исследовательских работ по данной проблеме, единого мнения не существует.

Цель работы – исследовать ОВ водоустойчивых макро- ($ВСА_{ма}$) и микроагрегатов ($ВСА_{ми}$) типичного чернозема в контрастных вариантах земледользования методом твердотельной ^{13}C -ЯМР-спектроскопии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объект исследования – типичный чернозем в условиях контрастных видов использования: степь (Центрально-Черноземный государственный биосферный заповедник “Стрелецкая степь”, Курская область) и длительный (52 года) чистый бесменный пар без удобрений (Курский НИИ агропромышленного производства). Территория исследованных участков типична для Центрально-Черноземного региона. Климат умеренный. Среднегодовая температура – 4.8–5.3°C. Среднегодовое количество осадков – 540 мм. Почва – среднесуглинистый типичный чернозем [2] (Haplic Chernozem [44]) на лёссовидных отложениях с содержанием ила (<1 мкм) 18.4–22.9%, пыли (50–1 мкм) 69–70%, песка (50–2000 мкм) 8–12%, $C_{орг}$ 2.6–4.8%, pH_{H_2O} 6.8–6.9. Образцы отбирали с глубины (5–25 см) с каждого варианта опыта в трехкратной повторности.

После сухого просеивания всего почвенного образца 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 [5] метода Савинова, мокрому просеиванию подвергали воздушно-сухие агрегаты размером 2–1 мм. Выбор агрегатов данного размера обусловлен их наибольшим вкладом в $C_{общ}$ почвы [3].

Для выделения пулов ОВ применяли модифицированный вариант грануло-денсиметрического фракционирования, полная схема которого представлена ранее [6]. Схема позволяет выделить 4 пула ОВ: неагрегированное, свободное ($ЛФ_{СВ}$); агрегированное ($ЛФ_{Агр}$); ил и остаток.

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

Твердофазные ^{13}C -ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Avance-II NMR 400 WB, работающем на частоте 100.4 МГц для ^{13}C , с 4 мм H/X MAS WVT зондом. Количественные характеристики спектров контролировали с помощью метода с прямой поляризацией ядер ^{13}C (^{13}C -DP/MAS NMR). Детали методики описаны

ранее [15]. Выделяли области, соответствующие следующим химическим типам С: алкильную (Alk) (0–47 м. д.), О-алкильную (O-Alk) (47–113 м. д.), ароматическую (ΣAr) (113–160 м. д.), карбоксильную (COOH) и карбонильную (CHO) (160–214 м. д.). Рассчитывали следующие показатели ОВ: $DI = Alk / \Sigma O-Alk$ – интегральный показатель разложения ОВ [8, 41]; $ARI = \Sigma Ar / \Sigma Alk + O-Alk + \Sigma Ar$ – степень ароматичности ОВ [23]; $HI = (Alk + Ar) / (O-Me + \Sigma O-Alk + Carboxyl + Carbonyl + Phenolic)$ – индекс гидрофобности ОВ [45]. Рассчитывали относительные вклады основных биомолекул в структуру стабильного ОВ исследованных пулов [15].

Средний диаметр илстых частиц определяли методом динамического светорассеивания на анализаторе NanoBrook Omni (Brookhaven Instruments Corporation, США).

Статистическую обработку результатов выполняли с помощью статистического пакета Microsoft Excel 2010 (Microsoft Corporation, США) и Origin Pro 8 (Origin Lab. Corporation, США). Уровень значимости $P < 0.05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Качественный состав ОВ выделенных фракций (CP-MAS ^{13}C -ЯМР спектроскопия). Относительные доли разных типов С в пулах ОВ, полученные интегрированием спектров ЯМР, приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Свободное ОВ почвы ($ЛФ_{СВ}$) (плотность <1.8 г/см³). Вклад в общую интенсивность спектра разных типов С увеличивается в ряду: CHO < COOH < Alk < ΣAr < $\Sigma O-Alk$. Максимальный вклад O-Alk фрагментов указывает на доминирование полисахаридов. Высокий вклад ΣAr фрагментов, главным образом, лигнинового происхождения. Заметное доленое участие Alk-С указывает на обогащение поступающего органического материала, липидами и воскообразными растительными веществами (например, кутином и суберином).

Спектры свободного ОВ, локализованного в $ВСА_{ма}$, резко различаются по вариантам земледользования, в том числе визуально. В варианте пар резко увеличивается доля Alk-С (в 2 раза). Интересно, что вклад Alk-С превышает таковой O-Alk-С. Видимо, столь резкое увеличение доли Alk-С носит относительный характер и обусловлено уменьшением (в 1.7 раза) доли легкоразлагаемых O-Alk фрагментов и, соответственно, селективным накоплением более устойчивых к разложению липидов и восков. В составе общей группы O-Alk фрагментов наиболее резко (в 2 раза) уменьшаются доли первичных и вторичных незамещенных спиртовых/эфирных фрагментов (60–80 м. д.), что свидетельствует об интенсивной утилизации микробиотой углеводов и лигнино-

Таблица 1. Относительная интенсивность сигналов в ¹³C-ЯМР-спектрах (% общей интенсивности), C/N, DI (Alk/ΣO-Alk) – степень разложения ОВ, ARI (ΣAr/ΣAlk + O-Alk + ΣAr) – степень ароматичности ОВ, HI ((Alk + Ar)/(O-Me + ΣO-Alk + Carboxyl + Carbonyl + O-Ar)) – индекс гидрофобности ОВ разных фракций в составе водоустойчивых структурных отдельностей, а также количество липидов и полипептидов

Фракция	Alk	ΣO-Alk	Ar	O-Ar	ΣAr	COOH	CHO	DI	ARI	HI	C/N	Липиды	Полипептиды
	0–47	47–113	113–141	141–160		160–188	188–214						
Макроагрегаты (BCA _{ма}), 1–2 мм													
Степь													
ЛФ _{СВ}	17.7	36.3	20.3	8.6	28.9	14.4	2.7	0.49	0.35	0.61	15.8	10.9	17.3
ЛФ _{АГР}	14.9	26.6	30.0	10.7	40.7	15.3	2.5	0.56	0.50	0.81	13.8	7.8	17.7
Ил	19.9	29.8	23.0	7.5	30.5	18.8	1.0	0.67	0.38	0.75	9.2	9.7	25.8
Остаток	20.6	33.3	20.8	7.8	28.6	17.0	0.6	0.62	0.35	0.71	9.9	11.9	21.9
Пар													
ЛФ _{СВ}	33.2	21.5	22.5	5.9	28.5	11.7	5.1	1.55	0.34	1.26	24.6	28.8	11.1
ЛФ _{АГР}	11.0	16.4	41.8	11.5	53.3	15.6	3.7	0.67	0.66	1.12	10.3	5.6	13.5
Ил	17.4	23.7	27.4	9.4	36.7	20.4	1.8	0.73	0.47	0.81	10.9	8.4	22.6
Остаток	16.9	29.5	26.2	8.5	34.7	17.0	2.0	0.57	0.43	0.76	11.8	9.5	18.7
Микроагрегаты (BCA _{ми}), <0.25 мм*													
Степь													
ЛФ _{АГР}	13.3	24.0	31.4	10.5	41.9	16.7	4.0	0.55	0.53	0.81	14.2	6.2	18.0
Ил	17.9	30.4	21.9	7.0	28.9	21.3	1.5	0.59	0.37	0.66	9.5	8.2	24.5
Остаток	17.2	31.9	22.2	7.4	29.6	18.3	3.0	0.54	0.38	0.65	10.5	9.5	19.7
Пар													
ЛФ _{АГР}	8.6	12.8	46.7	12.6	59.2	15.5	3.8	0.67	0.73	1.24	20.5	3.5	13.1
Ил	24.0	25.2	21.8	8.1	30.0	18.6	2.3	0.95	0.38	0.84	9.5	15.3	21.8
Остаток	13.3	20.2	31.8	11.3	43.1	18.6	4.8	0.66	0.56	0.82	13.1	7.3	15.1

* Содержание фракции ЛФ_{СВ} не определяли. Примечание. BCA_{ма} – водоустойчивые макроагрегаты (2–1 мм); BCA_{ми} – водоустойчивые микроагрегаты (<0.25 мм).

вых соединений, обогащенных ими. Это сопровождается значительным сокращением доли полипептидов (>1.5 раза) и обусловлено уменьшением содержания микробной биомассы и продуктов ее жизнедеятельности в условиях острого недостатка питательных и энергетических ресурсов.

Увеличение доли Alk фрагментов хорошо согласуется с ростом доли липидов во фракции ЛФ_{СВ} – их вклад увеличивается в 2.6 раза. Видимо, в условиях практически полного отсутствия поступления свежего ОВ в течение длительного времени на фоне утилизации легкодоступных для разложения органических материалов происходит селективное накопление наиболее гидрофобных компонентов природного ОВ. Последнее подтверждается величиной индекса гидрофобности (HI), который в варианте пар (>2 раза) больше по сравнению с вариантом степь. Следовательно, вероятность включения ЛФ_{СВ} такого качества в состав микроагрегатов внутри структурных отдельностей (мBCA) (с пер-

спективной преобразования его в ЛФ_{АГР}) в варианте пар существенно меньше, чем в варианте степь.

Степень разложения (DI) ЛФ_{СВ} в BCA_{ма} в варианте пар по сравнению с вариантом степь увеличивается (>3 раза) на фоне незначительного уменьшения степени ароматичности (ARI): 0.34 против 0.35 соответственно (табл. 2).

Учитывая небольшое количество BCA_{ма} в варианте пар (<0.3%), выявленные параметры (низкая концентрация N (0.8% во фракции), максимальные величины индексов разложения (1.6) и гидрофобности (1.3), а также максимальный вклад липидов (29%) в ЛФ_{СВ}) можно считать предельными для существования структурных отдельностей такого размера в столь критических экологических условиях.

Агрегированное ОВ почвы (ЛФ_{АГР}) (плотность <1.8 г/см³). Спектры фракции ЛФ_{АГР} в BCA_{ма} (степь) кардинально отличаются от таковых ЛФ_{СВ}, прежде всего, уменьшением вклада O-Alk фраг-

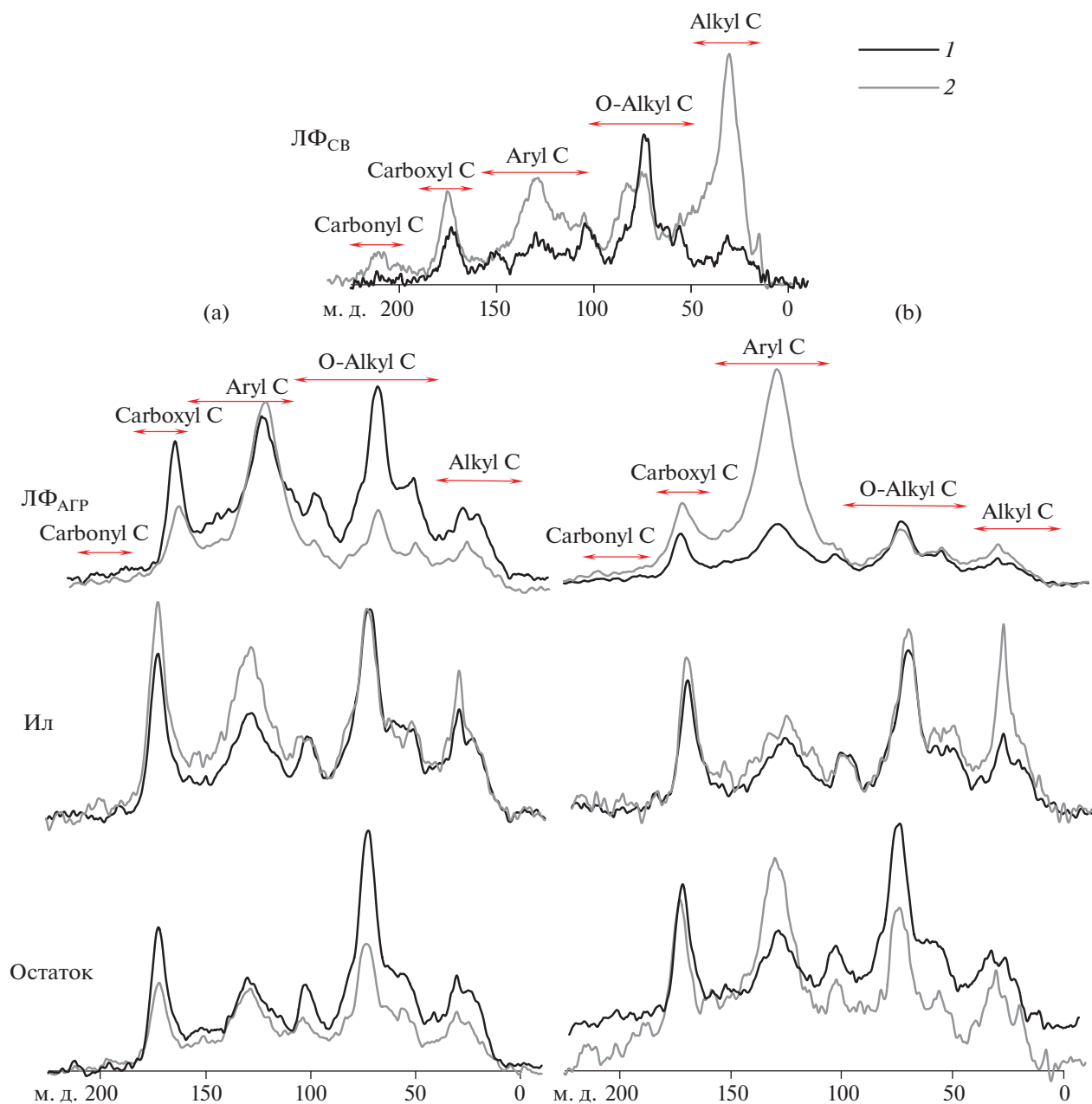


Рис. 1. Спектры твердофазной ^{13}C -ЯМР-спектроскопии, полученные для разных пулов ОВ ($\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$, $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$, ил, остаток) $\text{ВСА}_{\text{ма}}$ (а) и $\text{ВСА}_{\text{ми}}$ (б) в контрастных вариантах землепользования: 1 – вариант степь, 2 – пар.

ментов (в 1.4 раза) на фоне увеличения (>1.4 раза) количества ΣAg фрагментов, что свидетельствует о более глубокой степени микробиологической переработки органического материала $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$ по сравнению с таковой $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$. Характер распределения вкладов разных типов С в общую интенсивность спектра меняется: $\text{СНО} < \text{Alk} < \text{СООН} < \Sigma\text{O-Alk} < \Sigma\text{Ar}$. Пониженная доля Alk фрагментов в $\text{ЛФ}_{\text{АГР}} \text{ВСА}_{\text{ма}}$ по сравнению с таковой в $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$ хорошо согласуется с уменьшением доли липидов в $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$ (в 1.4 раза) по сравнению с $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$. Тем не

менее, степень гидрофобности $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$ больше, чем в $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$: 0.81 против 0.61, соответственно, что обусловлено уменьшением вклада углеводов и ростом ΣAg структур при переходе от $\text{ЛФ}_{\text{СВ}}$ к $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$.

Спектры $\text{ЛФ}_{\text{АГР}}$, локализованного в $\text{ВСА}_{\text{ми}}$ (степь) близки таковым в $\text{ВСА}_{\text{ма}}$. В целом, в $\text{ЛФ}_{\text{АГР}} \text{ВСА}_{\text{ми}}$ следует отметить незначительное уменьшение доли всех основных фрагментов, за исключением ΣAg фрагментов, доля которых в $\text{ВСА}_{\text{ми}}$ по сравнению с таковой в $\text{ВСА}_{\text{ма}}$ незначительно увеличивается (41.9 против 40.7% соответственно).

Таблица 2. Коэффициенты полиномиальной статистической модели C/N для дискретного ОВ (ЛФ_{СВ} и ЛФ_{АГР}): $y = A_0 + A_1x_1 + A_2x_2 + A_3x_3 + A_4x_4$

Параметр	A	Значение	Стандартная ошибка	t-значение	Уровень значимости (P)	R_{adj}^2
x_1	A1	45.80318	9.04614	5.06329	0.00389	0.9925
x_2	A2	0.52382	0.09862	5.31157	0.00316	
x_3	A3	20.34547	2.57956	7.88719	5.27×10^{-4}	
x_4	A4	-1.54764	0.44647	-3.46635	0.01792	

Примечание: $x_1 = \text{ARI}(\Sigma\text{Ar}/[\text{Alk} + \Sigma\text{O-Alk} + \Sigma\text{Ar}])$; $x_2 = \text{Carbohydrates} (\% \text{ интенсивности})$; $x_3 = \text{DI} (\text{Alk}/\Sigma\text{O-Alk})$; $x_4 = \text{COOH} (\% \text{ интенсивности})$; $n = 10$; $\text{RMSE} = 1.58$; $P < 0.05$.

Это сопровождается увеличением в ВСА_{ми} доли карбоксильных (в 1.1 раза) и карбонильных групп (в 1.6 раза).

В ЛФ_{АГР} в ВСА_{ми} по сравнению с ВСА_{ма} несколько меньше доля Alk фрагментов, однако степень гидрофобности ОВ в ВСА_{ми} идентична таковой в ВСА_{ма} (~0.81), что определяется большим вкладом Ag и меньшим O-Alk фрагментов. Это могло бы свидетельствовать о незначительном увеличении способности ЛФ_{АГР} к адгезии по мере уменьшения размерности ВСА, однако заметные отличия в форме пиков Alk фрагментов ЛФ_{АГР} в ВСА_{ми} по сравнению с таковыми в ВСА_{ма} свидетельствуют об обратном. В алкильной области спектра (0–47 м. д.) ЛФ_{АГР} в ВСА_{ми} четко выделяется лишь один пик с максимумом ~30 м. д., обусловленный в основном сигналами метиленовых групп длинноцепочечных алифатических соединений, которыми обогащены воскообразные компоненты растительного и животного происхождения [25]. В спектре ЛФ_{АГР} ВСА_{ма} наблюдаются два плохо разрешенных пика с максимумами ~30 и ~25 м. д. (характеризующих терминальные метильные группы; метиленовые группы, соседствующие с акцепторными карбоксилами и карбонилами в липидах и восках, а также ацетильные группы, присутствующие в гемицеллюлозах). Таким образом, в спектре ЛФ_{АГР} ВСА_{ми} очевидно преобладание длинноцепочечных Alk фрагментов растительного происхождения.

Практически одинаковая величина индекса разложения (DI) ЛФ_{АГР} в ВСА_{ми} и ВСА_{ма} предполагает ее независимость от размерности ВСА, то есть органический материал подвергается биодegradации примерно в равной мере вне зависимости от размера ВСА с тенденцией к некоторому уменьшению интенсивности процессов в ВСА_{ми}. Это подтверждается величинами отношения C/N в них: 13.8 (ВСА_{ма}) против 14.2 (ВСА_{ми}). Следует отметить, что по мере уменьшения размера ВСА несколько увеличивается селективное накопление ΣAr фрагментов на фоне утилизации более привлекательных для микроорганизмов O-Alk фрагментов: степень ароматичности (ARI) ЛФ_{АГР} в

ВСА_{ми} несколько больше по сравнению с таковой в ВСА_{ма}: 0.53 против 0.50, соответственно.

Спектры ЛФ_{АГР}, локализованного в ВСА_{ма}, резко различаются по вариантам землепользования. В варианте пар вклад ΣAr фрагментов становится доминирующим, и резко увеличивается индекс ароматичности ОВ (ARI) (>1.3 раза), значительно уменьшается доля O-Alk фрагментов (>1.6 раза). Причем, за исключением аномерных атомов сахаров (в 1.3 раза), величина уменьшения доли всех компонентов фрагментов O-Alk группы колеблется в пределах 1.6–1.8 раза, то есть истощаются запасы всех углеводов, включая целлюлозу. В варианте пар по сравнению с вариантом степь закономерно больше степень разложения ОВ (DI): 0.67 против 0.56, соответственно. Это сопровождается уменьшением вклада полипептидов (в 1.3 раза), что указывает на значительное сокращение количества микробной биомассы, а также продуктов ее жизнедеятельности и распада. Следует отметить, что общее содержание Alk фрагментов в ЛФ_{АГР} ВСА_{ма} варианта пар меньше, чем в варианте степь (11.0 против 14.9%, соответственно). Однако интегральный показатель гидрофобности (HI) для варианта пар значительно выше: 1.12 против 0.81, соответственно. В основном за счет значительно большего вклада незамещенных кислородом ароматических фрагментов (Ar) (в 1.4 раза): 41.8 (пар) против 30.0 (степь).

Сравнительный анализ ЛФ_{АГР} в ВСА_{ми} контрастных вариантов землепользования выявил тенденции, аналогичные ВСА_{ма}, однако они носят более выраженный характер. Так, доля $\Sigma\text{O-Alk}$ фрагментов снижается в 1.9 (ВСА_{ми}) против 1.6 раза (ВСА_{ма}). ΣAr фрагменты в ВСА_{ми} в варианте пар, аналогично ВСА_{ма}, являются доминирующими, однако их доля увеличивается более резко: в 1.5 против 1.4 раза, соответственно. Степень разложения (DI) ЛФ_{АГР} в ВСА_{ми}, наряду с интегральной степенью ароматичности (ARI) в варианте пар по сравнению с вариантом степь, увеличивается в 1.2 и 1.4 раза, соответственно. Количество полипептидов в ЛФ_{АГР} в ВСА_{ми} уменьшается более резко по сравнению с ВСА_{ма}: в 1.4 против

1.3 раза, соответственно. Видимо, это свидетельствует о худших экологических условиях в $ВСА_{ми}$ по сравнению с $ВСА_{ма}$, в том числе за счет уменьшения размера структурных отдельностей, размера пор внутри них и, как следствие, ухудшения влаго- и газообмена. Содержание Alk фрагментов в $ЛФ_{АГР}$ в $ВСА_{ми}$ в варианте пар и степень его гидрофобности (НІ) существенно меньше таковых варианта степь (>1.5 раза). Увеличение степени гидрофобности $ЛФ_{АГР}$ в $ВСА_{ми}$ варианта пар негативно отражается на его способности к адгезии. Следовательно, способность $ЛФ_{АГР}$ к адгезии в варианте пар снижается по мере уменьшения размерности $ВСА$.

Таким образом, негативные изменения химической структуры $ЛФ_{АГР}$ в результате длительного функционирования почвы в режиме чистого пара более выражены в $ВСА_{ми}$.

ОВ илистой фракции (размер <1 мкм, плотность >1.8 г/см³). Спектры ОВ илистой фракции в $ВСА_{ма}$ отличаются от таковых $ЛФ_{АГР}$ (степь), прежде всего, увеличением долевого участия Alk и О-Alk фрагментов: в 1.3 и 1.1 раза соответственно. Это сопровождается уменьшением в 1.3 раза доли ΣAg фрагментов. Следует отметить приблизительно равные доли О-Alk и ΣAg фрагментов (~30% от общего интеграла). Отмеченное незначительное увеличение количества О-Alk фрагментов в илистой фракции по сравнению с $ЛФ_{АГР}$ в основном обусловлено присутствием первичных (CH_2-OH) и вторичных ($CH-OH$) спиртовых групп, то есть за счет наиболее легкоокисляемых фрагментов. Это указывает на привнесение более свежего углеводного материала, вероятно, микробного происхождения. Увеличение содержания О-Alk фрагментов при переходе от $ЛФ_{АГР}$ к илистой фракции свидетельствуют, что О-Alk-С растительного происхождения преобразуется в микробиологически переработанный О-Alk-С [20].

Увеличение доли Alk фрагментов в илистой фракции относительно $ЛФ_{АГР}$ обусловлено большим содержанием полипептидов (25.8 против 17.7, соответственно), и лишь отчасти липидов (9.7 против 7.8, соответственно). При этом соотношение интенсивностей сигналов при 30 и 20 м. д. свидетельствует, что в Alk фрагментах ОВ илистой фракции преобладают длинноцепочечные структуры, являющиеся наиболее гидрофобной составляющей частью ОВ. Некоторые авторы объясняют обогащение илистой фракции длинноцепочечными алкильными структурами сильным взаимодействием между устойчивыми формами ОВ и минералами почвы [14]. Другие предполагают, что увеличение ассоциации с минералами [20] и одновременная дегградация ОВ растительного и микробного происхождения являются результа-

том селективного расщепления короткоцепочечных алифатических соединений и преимущественного сохранения устойчивых длинноцепочечных биополимеров [28]. В частности, показано, что разные соединения взаимодействуют с глинистыми минералами по-разному; состав сорбированного материала зависит от типа глинистого минерала [7, 17, 21, 36]. Исследования показали, что полиметиленовые структуры преимущественно сорбируются каолинитом и монтмориллонитом [17, 21, 36]. Наши аналитические данные подтвердили наличие связи между количеством Alk структур и содержанием смектитов, однако связи с каолинитом не обнаружено. В то же время выявлена связь с иллитами (максимальный коэффициент корреляции). Коэффициент корреляции (R^2 при $P < 0.05$) увеличивался в следующей последовательности: каолинит + хлорит (0.18) < смектиты (0.44) < иллиты (0.58).

Резкое увеличение в илистой фракции по сравнению с $ЛФ_{АГР}$ доли Alk-С и полипептидов (в 1.5 раза) может быть обусловлено присутствием продуктов жизнедеятельности и распада новой синтезированной микробной биомассы с высоким содержанием Alk фрагментов [8, 19, 26]. Ранее, с помощью электронной микроскопии показано, что обломки клеток (клеточные стенки и слизь), часто бывают непосредственно связаны с минеральными частицами [13, 24, 27].

Степень разложения ОВ илистой фракции по сравнению с таковой $ЛФ_{АГР}$ увеличивается в 1.2 раза. Это свидетельствует, что разложение ОВ в почвах следует континууму от свежих и частично разложенных органических материалов в $ЛФ_{СВ}$ и $ЛФ_{АГР}$ до значительно/полностью переработанных в илистой фракции. Степень ароматичности (ARI) уменьшается (>1.3 раза): 0.38 против 0.50 соответственно, а степень гидрофобности (НІ) понижается незначительно: 0.75 против 0.81, соответственно.

Таким образом, ОВ илистой фракции по сравнению с $ЛФ_{АГР}$ более алифатично и менее ароматично и характеризуется большей степенью разложения. Это подтверждается увеличением доли Alk и О-Alk фрагментов на фоне сокращения доли ΣAg структур. Доля продуктов микробного происхождения в составе ОВ илистой фракции намного больше, чем в $ЛФ_{АГР}$, что подтверждается резким увеличением доли полипептидов (в 1.5 раза).

Спектры илистой фракции в $ВСА_{ма}$ и $ВСА_{ми}$ (степь) очень близки между собой: О-Alk и ΣAg фрагменты вносят одинаковые вклады (~30%). В качестве различий можно указать незначительное уменьшение в $ВСА_{ми}$ доли ΣAg и Alk фрагментов на фоне увеличения доли карбоксильных групп по сравнению с таковыми в $ВСА_{ма}$.

Степень разложения (DI) ОВ илистой фракции в ВСА_{ми} по сравнению таковой в ВСА_{ма} меньше: 0.59 против 0.67, соответственно, что, наряду с незначительным уменьшением степени ароматичности (ARI) (0.37 против 0.38 соответственно), согласуется с большей величиной отношения C/N (9.5 против 9.2 соответственно) [42]. И сопровождается незначительным уменьшением индекса гидрофобности (HI) ОВ илистой фракции в ВСА_{ми} по сравнению с ВСА_{ма}: 0.66 против 0.75, соответственно. Все это свидетельствует о наличии большего по сравнению с ВСА_{ма} количества лабильных компонентов в илистой фракции в ВСА_{ми}.

Спектры ОВ илистой фракции в ВСА_{ма} различаются по вариантам землепользования. По сравнению с вариантом степь в илистой фракции ВСА_{ма} варианта пар наблюдается уменьшение доли О-Alk фрагментов (в 1.3 раза), преимущественно за счет уменьшения доли метоксильных и первичных спиртовых (CH₂-OH) групп. Доля ΣAg фрагментов увеличивается (>1.2 раза), а Alk фрагментов уменьшается незначительно (~ в 1.1 раза), что обусловлено сокращением доли полипептидов и липидов.

В илистой фракции в ВСА_{ма} варианта пар, аналогично ЛФ_{АГР}, наблюдается незначительное увеличение индекса гидрофобности ОВ: 0.81 против 0.75 (степь). Предполагая, что степень гидрофобности ОВ ила является определяющим фактором для размера илистых микроагрегатов, можно ожидать, что в варианте пар он будет меньше такового варианта степь [6]. Действительно, аналитические данные свидетельствуют о статистически значимом уменьшении (в 1.3 раза) величины среднего диаметра (D) илистых частиц в ВСА_{ма} варианта пар по сравнению с таковой варианта степь: 315.2 ± 1.4 против 397.3 ± 6.7 нм соответственно.

Степень разложения (DI) ОВ ила в ВСА_{ма} в варианте пар по сравнению с вариантом степь повышается незначительно (0.73 против 0.67 соответственно) на фоне большего увеличения степени ароматичности (ARI) (>1.2 раза): 0.47 против 0.38 соответственно. Величина отношения C/N в варианте пар существенно больше по сравнению с вариантом степь: 10.9 против 9.2, соответственно. Однако большую степень зрелости ОВ ила в ВСА_{ма} подтверждают повышенные по сравнению с вариантом степь значения индексов DI и ARI.

Спектры ОВ ила, локализованного в ВСА_{ми}, аналогичны таковым в ВСА_{ма} и существенно различаются по вариантам землепользования. Так, суммарное содержание О-Alk в ВСА_{ми} аналогично таковому в ВСА_{ма}, уменьшается (>1.2 раза) на фоне более значительного уменьшения доли аномерных атомов С в ВСА_{ми} (в 1.3 против 1.1 раза со-

ответственно) и менее значительного снижения доли спиртовых групп (1.2 против 1.3 раза соответственно). Доля ΣAg фрагментов в ВСА_{ми} практически не меняется (29–30% интенсивности), в отличие от ВСА_{ма}, где она увеличивается в 1.2 раза. Доля Alk фрагментов увеличивается (>1.3 раза), в отличие от ВСА_{ма}, где наблюдается ее уменьшение (>1.1 раза). В алкильной области спектра интенсивность сигнала при 30 м. д. очень высока, а при 20 м. д. пик практически отсутствует. Это может свидетельствовать, что в варианте пар в основном сохранились длинноцепочечные компоненты восков.

Степень разложения (DI) ОВ ила в ВСА_{ми} в варианте пар по сравнению с вариантом степь существенно увеличивается: 0.95 против 0.59, соответственно (в 1.6 раза) на фоне почти неизменной степени ароматичности (ARI): 0.38 против 0.37, соответственно. Это сопровождается увеличением степени гидрофобности (HI) (в 1.3 раза): 0.84 против 0.66 соответственно, что отражается на величине среднего диаметра (D) илистых частиц, локализованных в ВСА_{ми} варианта пар, по сравнению с таковой варианта степь: 293.0 ± 6.5 против 396.1 ± 5.2 нм соответственно.

Таким образом, аналитические данные свидетельствуют о чуть меньшей степени зрелости ОВ илистой фракции в ВСА_{ми} по сравнению с таковой в ВСА_{ма}, что согласуется с представлениями об увеличении степени защиты ОВ по мере уменьшения размера структурных отдельностей. Следует отметить большие изменения для ОВ илистой фракции в ВСА_{ми} по сравнению с ВСА_{ма}, что отражается в величинах увеличения индексов разложения (в 1.6 против 1.1 соответственно) и гидрофобности (1.3 против 1.1 раза соответственно), а также более резком увеличении доли Alk фрагментов (>1.3 против 1.1 раза соответственно).

ОВ фракции остаток. Органическая составляющая фракции остаток, как и в илистой фракции, представлена, преимущественно ОВ микроагрегатов илистых частиц (в данном случае, устойчивых в УЗ-поле) [4, 19]. Поэтому спектры ОВ остатка близки таковым илистой фракции, а отличия обусловлены большей степенью гетерогенности состава фракции остаток, в частности, присутствием в нем фракции микроагрегатов плотностью 1.8–2.0 г/см³, которую иногда относят к легким фракциям [1, 19]. Во фракции остаток наблюдается незначительное увеличение доли всех основных органических фрагментов, исключая Alk: О-Alk, ΣAg, карбоксильных групп. Величина отношения C/N фракции остаток в ВСА_{ма} больше таковой илистой фракции (9.9 против 9.2 соответственно).

Приведенные характеристики химической структуры свидетельствуют о меньшей степени микробиологической переработки органиче-

ского материала во фракции остаток по сравнению с таковой илистой фракции. Это подтверждается меньшими величинами степени разложения (DI) и ароматичности (ARI) ОВ фракции остаток, локализованной в ВСА_{ми}.

Спектры ОВ остаток в ВСА_{ми} очень близки ОВ ила (степь) из тех же структурных отдельностей и мало отличаются от таковых ОВ остатка в ВСА_{ма}. Наиболее заметные различия зафиксированы лишь для Alk фрагментов, доля которых в ВСА_{ми} уменьшается по сравнению с ВСА_{ма} в 1.2 раза. Следует отметить пониженное количество полипептидов (>1.1 раза) и липидов (в 1.3 раза). ОВ фракции остаток в ВСА_{ми} по сравнению с таковым в ВСА_{ма} характеризуется меньшей степенью разложения (DI) (0.54 против 0.62 соответственно), что согласуется с большей величиной отношения C/N в ВСА_{ми} (10.5 против 9.9 соответственно); несколько большей степенью ароматичности (ARI) по сравнению с таковой в ВСА_{ма} (0.38 против 0.35 соответственно). Спектр ОВ фракции остаток в свободных ВСА_{ма} демонстрирует меньший вклад длинноцепочечных соединений в алкильную область спектра, чем в ВСА_{ма}. Это отражается в пониженной величине степени гидрофобности (HI) ОВ фракции остаток в ВСА_{ми} по сравнению с таковой в ВСА_{ма}: 0.65 против 0.71 соответственно.

Спектры ОВ фракции остаток, локализованного в ВСА_{ма}, различаются по вариантам землепользования. В варианте пар отмечаются пониженные доли O-Alk (в 1.1 раза), Alk (в 1.2 раза) фрагментов на фоне увеличения доли ΣAg фрагментов (>1.2 раза). При этом увеличение доли ΣAg фрагментов происходит за счет незамещенных ароматических веществ (Ar).

Величина отношения C/N ОВ фракции остаток в ВСА_{ма} для варианта пар больше таковой варианта степь (11.8 против 9.9 соответственно). Возможно, это является следствием активной утилизации N илистых микроагрегатов (устойчивых в УЗ-поле) фракции остаток, локализованных в составе ВСА_{ма}, ОВ которых вносит определяющий вклад в органическую составляющую фракции остаток. Степень разложения (DI) в варианте пар несколько меньше таковой варианта степь (0.57 против 0.62 соответственно). Однако повышенные величины степени ароматичности (ARI) (0.43 против 0.35 соответственно) и гидрофобности (HI) (0.76 против 0.71 соответственно) позволяют говорить о большей степени микробиологической переработки органического материала в варианте пар и соответственно о большей зрелости ОВ.

Для ОВ фракции остаток в ВСА_{ми} варианта пар отмечены аналогичные, но значительно более выраженные по сравнению с ВСА_{ма} тенденции в из-

менении характера распределения C по разным фрагментам ОВ: уменьшение доли O-Alk фрагментов (1.6 против 1.1 раза соответственно); вклада ΣAg фрагментов (1.5 против 1.2 раза соответственно). Уменьшение доли полипептидов в ВСА_{ми} по сравнению с таковой в ВСА_{ма} носит более выраженный характер: в 1.3 против 1.2 раза, соответственно, что свидетельствует о снижении микробиологической активности в ВСА_{ми}. Степень разложения (DI) и гидрофобности (HI) ОВ фракции остаток в ВСА_{ми} в варианте пар больше в 1.2 раза таковых варианта степь (0.66 против 0.54 и 0.82 против 0.65 соответственно) на фоне более значительного увеличения степени ароматичности (ARI) (в 1.5 против 1.2 раза); величина отношения C/N в варианте пар больше таковой в варианте степь (13.1 против 10.5 соответственно).

Вышеперечисленное свидетельствует, что ОВ фракции остаток в ВСА_{ми} более чувствительно к изменению варианта землепользования по сравнению с таковым в макроагрегатах, а также с илистой фракцией, выделенной из тех же структурных отдельностей. Можно утверждать, что ОВ фракции остаток по сравнению с илистой фракцией менее ароматично при приблизительно равном содержании Alk и увеличенном O-Alk фрагментов, что отражается в меньшей величине степени разложения. Доля продуктов микробного происхождения в составе ОВ фракции остаток меньше таковой илистой фракции ОВ, что подтверждается незначительным уменьшением доли полипептидов. ОВ фракции остаток характеризуется меньшей степенью гидрофобности. Возможно, отмеченные отличия ОВ фракции остаток от илистой, во многом, обусловлены большей степенью гетерогенности состава фракции остаток.

Согласно величинам основных расчетных индексов ОВ (DI, ARI, HI), можно говорить о чуть меньшей зрелости ОВ фракции остаток в ВСА_{ми}, аналогично илистой фракции по сравнению с таковой в ВСА_{ма}, что согласуется с представлениями об увеличении степени защиты ОВ по мере уменьшения размера структурных отдельностей. Следует отметить, что фракция остаток в ВСА_{ми} в большей степени подвержена изменениям при длительном функционировании почвы в режиме чистого пара.

Модели множественной линейной регрессии для прогнозирования величины отношения C/N. Учитывая существенные различия в химической структуре выделенных пулов ОВ, целесообразно разделить весь массив аналитических данных на два блока: преимущественно органические фракции (дискретное ОВ) и органо-минеральные (ил и остаток).

Дискретное ОВ (ЛФ_{СВ} и ЛФ_{АГР}). ОВ легких фракций представлено органическим материалом растительного, микробного, животного происхождения разной степени разложения. Следовательно,

можно ожидать, что величина отношения C/N определяется, в первую очередь, количеством углеводов, степенью ароматичности и разложения органического материала. Действительно, наилучшая модель ($r = 0.9998$), в которой все параметры были значимыми ($P < 0.05$), включала степень ароматичности (ARI) и степень разложения (DI) органического материала, количество углерода углеводов (Carbohydrates) и карбоксильных групп (COOH) (табл. 2, рис. 2). При этом корреляция величины C/N с количеством COOH-групп (самых окисленных функциональных групп ОВ) – отрицательная. Это согласуется с литературными данными об интенсивном окислении ОВ микроорганизмами, включая стабильные пулы, для обеспечения питательными ресурсами, в частности азотом, в условиях недостаточного поступления свежего органического материала [29–32]. Соответственно, увеличение величины отношения C/N в ОВ варианта пар отражает не его недостаточную зрелость, а потери азота в результате деградации.

ОВ ила и фракции остаток преимущественно ассоциировано с глинистыми минералами. Учитывая, предполагаемую высокую степень деградации ОВ в варианте пар, можно ожидать, что на величину отношения C/N, в первую очередь, будут влиять степень окисленности ОВ, количество углеводов и ароматических фрагментов. Действительно, наилучшая модель ($r = 0.996$), в которой все параметры были значимыми ($P < 0.05$), включала общее количество ароматических фрагментов (ΣAr), количество С углеводов (Carbohydrates) и количество карбоксильных групп (COOH) (табл. 3).

Модель множественной линейной регрессии для прогнозирования величины среднего эффективного диаметра (D) илстых частиц. Учитывая комплексность параметра среднего диаметра (D), рассчитали модель множественной линейной регрессии для прогнозирования величины данного параметра. Исходили из предположения, что степень гидрофобности ОВ является определяющей для размера илстых частиц. Действительно, наилучшая модель ($r = 0.9997$), в которой все параметры были значимыми ($P < 0.05$), включала индекс гидрофобности (HI), содержание илстых частиц (Clay), величину концентрации углерода в илстой фракции

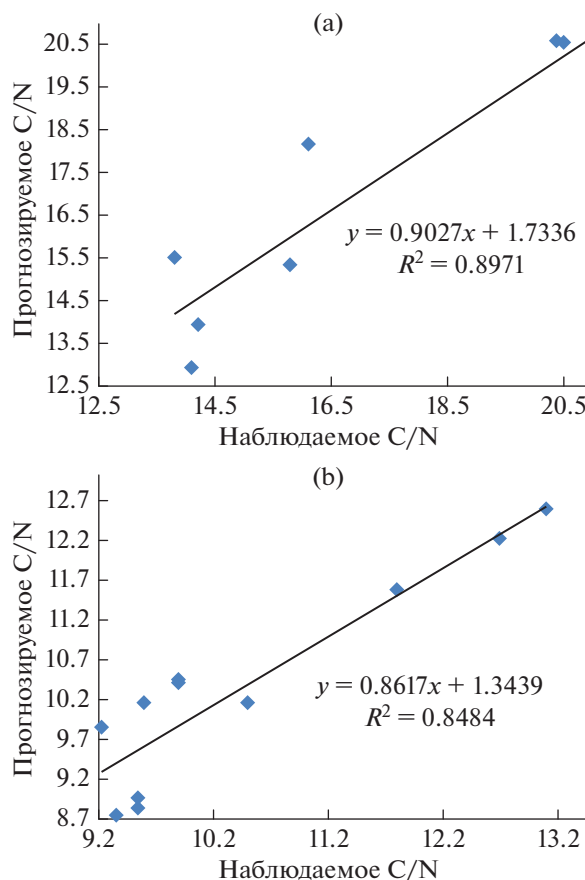


Рис. 2. Графики корреляции аналитических и модельных данных по величине C/N: дискретное ОВ (ЛФ_{СВ}, ЛФ_{АГР}) ($C/N = f(ARI, Carbohydrates, DI, COOH)$, $n = 10$, $R_{adj}^2 = 0.90$, $P < 0.05$) (а); минерально-ассоциированное ОВ (ил, остаток) ($C/N = f(\Sigma Ar, Carbohydrates, COOH)$, $n = 12$, $R_{adj}^2 = 0.85$, $P < 0.05$) (б).

(C_{ил}) и долю смектитов в составе глинистых минералов (табл. 4).

Таким образом, величина среднего диаметра определяется, главным образом, соотношением гидрофильных и гидрофобных фрагментов ОВ, стабилизированного глинистыми частицами (HI):

Таблица 3. Коэффициенты полиномиальной статистической модели C/N ОВ ила и фракции остаток $y = A_0 + A_1x_1 + A_2x_2 + A_3x_3$

Параметр	A	Значение	Стандартная ошибка	t-значение	Уровень значимости (P)	R_{adj}^2
x_1	A_1	0.41143	0.05688	7.23357	4.90×10^{-5}	0.9956
x_2	A_2	0.28617	0.05267	5.43375	4.14×10^{-4}	
x_3	A_3	-0.4391	0.16612	-2.64333	0.02677	

Примечание: $x_1 = \Sigma Ar$ (% интенсивности); $x_2 = Carbohydrates$ (% интенсивности); $x_3 = COOH$ (% интенсивности); $n = 12$; RMSE = 0.69; $P < 0.05$.

Таблица 4. Коэффициенты полиномиальной статистической модели $D = A_0 + A_1x + A_2x_2 + A_3x_3$

Параметр	A	Значение	Стандартная ошибка	t -значение	Уровень значимости (P)	R_{adj}^2
	A_0	-1301.0679	76.35304	-17.04016	0.03732	
x_1	A_1	-2110.9673	103.6232	-20.37157	0.03123	0.9968
x_2	A_2	136.64677	5.4856	24.91008	0.02554	
x_3	A_3	86.17107	3.01282	28.60151	0.02225	
x_4	A_4	-7.57556	0.6038	-12.54656	0.05063	

Примечание. x_1 – $HI = (Alk + Ar)/(O-Me + \sum O-Alk + Carboxyl + Carbonyl + Phenolic)$; x_2 – ил (%); x_3 – $C_{ил}$ (% во фракции); x_4 – смектиты (% от Σ минералов); RMSE = 2.91; $P < 0.05$.

чем меньше гидрофобных фрагментов, тем больше размер илистых микроагрегатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведенные исследования химической структуры пулов ОВ водоустойчивых макро- и свободных микроагрегатов типичного чернозема в контрастных вариантах землепользования выявили меньшую степень зрелости ОВ, локализованного в свободных микроагрегатах, по сравнению с таковым в макроагрегатах, что согласуется с общепринятым мнением об увеличении степени физической защиты ОВ по мере уменьшения размера структурных отдельностей.

Негативное влияние длительного функционирования почвы в режиме чистого пара (52 г.) отражается в резком увеличении интегральных показателей химической структуры (DI, ARI, HI) во всех исследованных пулах ОВ. Однако для свободных микроагрегатов эти негативные изменения носят более выраженный характер. Исключение отмечено для свободного ОВ (ЛФ_{СВ}) макроагрегатов, химическая структура которого характеризуется пре-

дельно негативными интегральными показателями степени разложения, ароматичности и гидрофобности.

Вне зависимости от варианта землепользования макроагрегаты стабилизируют больше углерода по сравнению со свободными микроагрегатами: в 1.4 (степь) и 1.6 раза (пар). Вне зависимости от размера структурных отдельностей в варианте степь уровень накопления углерода всегда больше, чем в варианте пар: в 1.3 (ВСА_{ма}) и 1.5 раза (ВСА_{ми}).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Артемьева З.С.* Органические и органо-глинистые комплексы агрогенно-деградированных почв. Автореф. дис ... докт. биол. н. М., 2008. 48 с.
2. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 223 с.
3. *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. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19020084>
4. *Федотов Г.Н., Артемьева З.С.* Коллоидная составляющая грануло-денсиметрических фракций почв // Почвоведение. 2015. № 1. С. 61–70. <https://doi.org/10.7868/S0032180X15010049>
5. *Хан Д.В.* Органо-минеральные соединения и структура почвы. М.: Наука, 1969. 141 с.
6. *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. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105403>
7. *Asselman T., Garnier G.* Adsorption of model wood polymers and colloids on bentonites // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2000. V. 168. P. 175–182. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00430-1](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00430-1)

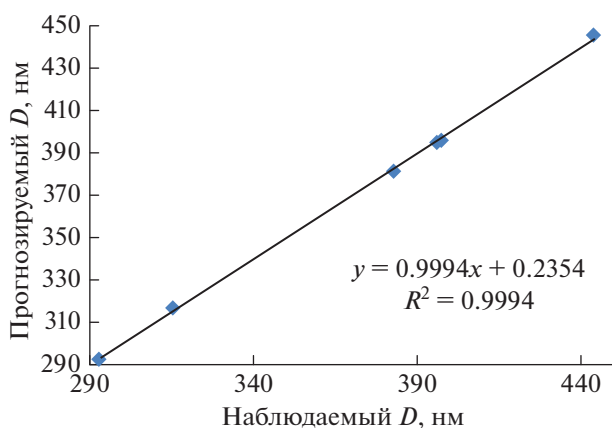


Рис. 3. График корреляции аналитических и модельных данных по величине D ($D = f(HI, \text{ил}, C_{\text{ил}}, \text{смектиты})$, $n = 6$, $R_{adj}^2 = 0.999$; $P < 0.05$).

8. *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 // *Australian J. Soil Res.* 1990. V. 28. P. 213–225. <https://doi.org/10.1071/SR9900213>
9. *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. V. 58. P. 787–795. <https://doi.org/10.2136/sssaj1994.03615995005800030021x>
10. *Bossuyt H., Six J., Hendrix P.F.* 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. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.1965>
11. *Cambardella C.A., Elliott E.T.* Carbon and nitrogen distribution in aggregates from cultivated and native grassland soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1993. V. 57. P. 1071–1076. <https://doi.org/10.2136/sssaj1993.03615995005700040032x>
12. *Cates A.M., Ruark M.D., Hedtcke J.L., Posner J.L.* Long-term tillage, rotation and perennialization effects on particulate and aggregate soil organic matter // *Soil Till. Res.* 2016. V. 155. P. 371–380. <https://doi.org/10.1016/j.still.2015.09.008>
13. *Chenu C., Stotzky G.* Interactions between microorganisms and soil particles: An overview // *Interactions between Soil Particles and Microorganisms – Impact on the Terrestrial Ecosystem.* Chichester: John Wiley & Sons, 2002. P. 3–39.
14. *Clemente J.S., Simpson A.J., Simpson M.J.* Association of specific organic matter compounds in size fractions of soils under different environmental controls // *Org. Geochem.* 2011. V. 42. P. 1169–1180. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.08.010>
15. *Danchenko N.N., Artemyeva Z.S., Kolyagin Yu.G., Kogut B.M.* Features of the chemical structure of different organic matter pools in Haplic Chernozem of the Streletskaya steppe: ^{13}C MAS NMR study // *Environ. Res.* 2020. V. 191. P. 110205. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110205>
16. *Elliott E.T.* Aggregate structure and carbon, nitrogen, and phosphorus in native and cultivated soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1986. V. 50. P. 627–633. <https://doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000030017x>
17. *Feng X., Simpson A.J., Simpson M.J.* Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces // *Org. Geochem.* 2005. V. 36(11). P. 1553–1566. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.06.008>
18. *Jastrow J.D.* Soil aggregate formation and the accrual of particulate and mineral associated organic matter // *Soil Biol. Biochem.* 1996. V. 28. P. 656–676. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(95\)00159-X](https://doi.org/10.1016/0038-0717(95)00159-X)
19. *Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O., Clarke P.* Soil structure and carbon cycling // *Australian J. Soil Res.* 1994. V. 32. P. 1043–68. <https://doi.org/10.1071/SR9941043>
20. *Golchin A., Baldock J.A., Oades J.M.* A model linking organic matter decomposition, chemistry, and aggregate dynamic // *Soil Processes and the Carbon Cycle.* 1997. P. 245–266.
21. *Ghosh S., Wang Z.-Y., Kang S., Bhowmik P.C., Xing B.* Sorption and fractionation of a peat derived humic acid by kaolinite, montmorillonite and goethite // *Pedosphere.* 2009. V. 19(1). P. 21–30. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(08\)60080-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(08)60080-6)
22. *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 Biol. Biochem.* 1988. V. 20. P. 777–786. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(88\)90082-X](https://doi.org/10.1016/0038-0717(88)90082-X)
23. *Hatcher P.G., Schnitzer M., Dennis L.W., Maciel G.E.* Aromaticity of humic substances in soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1981. V. 45. P. 1089–1094. <https://doi.org/10.2136/sssaj1981.03615995004500060016x>
24. *Huang P.M., Wang M.K., Chiu C.Y.* Soil mineral-organic matter-microbe interactions: Impacts on biogeochemical processes and biodiversity in soils // *Pedobiol.* 2005. V. 49. P. 609–635. <https://doi.org/10.1016/j.pedobi.2005.06.006>
25. *Knicker H.* Solid state CP/MAS ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopy in organic geochemistry and how spin dynamics can either aggravate or improve spectra interpretation // *Org. Geochem.* 2011. V. 42(8). P. 867–890. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.06.019>
26. *Kölbl A., Kögel-Knabner I.* Content and composition of free and occluded particulate organic matter in a differently textured arable Cambisol as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2004. V. 167. P. 45–53. <https://doi.org/10.1002/jpln.200321185>
27. *Kopittke P.M., Dalal R.C., Hoeschen C. et al.* Soil organic matter is stabilized by organo-mineral associations through two key processes: The role of the carbon to nitrogen ratio // *Geoderma.* 2020. V. 357. P. 113974. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113974>
28. *Lichtfouse E., Chenu C., Baudin F. et al.* A novel pathway of soil organic matter formation by selective preservation of resistant straight-chain biopolymers: chemical and isotope evidence // *Org. Geochem.* 1998. V. 28(6). P. 411–415. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00005-9](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00005-9)
29. *Manzoni S., Porporato A.* Soil carbon and nitrogen mineralization: Theory and models across scales // *Soil Biol. Biochem.* 2009. V. 41. P. 1355–1379. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.02.031>
30. *Manzoni S., Trofymow J.A., Jackson R. B., Porporato A.* Stoichiometric controls on carbon, nitrogen, and phosphorus dynamics in decomposing litter // *Ecological Monographs.* 2010. V. 80(1). P. 89–106. <https://doi.org/10.1890/09-0179.1>
31. *Mooshammer M., Wanek W., Haemmerle I. et al.* Adjustment of microbial nitrogen use efficiency to carbon: nitrogen imbalances regulates soil nitrogen cycling // *Nature Commun.* 2014. V. 5. P. 3694. [www.nature.com/naturecommunications](https://doi.org/10.1038/ncomms4694) <https://doi.org/10.1038/ncomms4694>
32. *Nicolás C., Martin-Bertelsen T., Floudas D., Bentzer J., Smits M., Johansson T., Troein C., Persson P., Tunlid A.* The soil organic matter decomposition mechanisms in ectomycorrhizal fungi are tuned for liberating soil organic nitrogen // *ISME J.* 2019. V. 13. P. 977–988. <https://doi.org/10.1038/s41396-018-0331-6>
33. *O'Brien S.L., Jastrow J.D.* Physical and chemical protection in hierarchical soil aggregates regulates soil carbon and nitrogen recovery in restored perennial grasslands // *Soil Biol. Biochem.* 2013. V. 61. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.01.031>

34. *Rabbi S.M.F., Wilson B.R., Lockwood P.V., Daniel H., Young I.M.* Aggregate hierarchy and carbon mineralization in two Oxisols of New South Wales, Australia // *Soil Till. Res.* 2015. V. 146. P. 193–203. <https://doi.org/10.1016/j.still.2014.10.008>
35. *Seech A.G., Beauchamp E.G.* Denitrification in soil aggregates of different sizes // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1988. V. 52. P. 1616–1621. <https://doi.org/10.2136/SSSAJ1988.03615995005200060019X>
36. *Simpson A.J., Simpson M.J., Kingery W.L. et al.* The application of 1H high-resolution magicangle spinning NMR for the study of clay–organic associations in natural and synthetic complexes // *Langmuir.* 2006. V. 22(10). P. 4498–4503. <https://doi.org/10.1021/la052679w>
37. *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. V. 32. P. 2099–2103. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(00\)00179-6](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(00)00179-6)
38. *Soinne H., Hyväluoma J., Ketoja E., Turtola E.* Relative importance of organic carbon, land use and moisture conditions for the aggregate stability of post-glacial clay soils // *Soil Till. Res.* 2016. V. 158. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.still.2015.10.014>
39. *Tisdall J.M., Oades J.M.* Organic matter and water-stable aggregates in soils // *J. Soil Sci.* 1982. V. 33. P. 141–163. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1982.tb01755.x>
40. *Totsche K.U., Amelung W., Gerzabek M.H. et al.* Microaggregates in soils // *J. Plant Nut. Soil Sci.* 2018. V. 181(1). P. 104–136. <https://doi.org/10.1002/jpln.201600451>
41. *Wagai R., Mayer L.M., Kitayama K.* Nature of the “occluded” low-density fraction in soil organic matter studies: A critical review // *Soil Sci. Plant Nut.* 2009. V. 55(1). P. 13–25. <https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2008.00356.x>
42. *Wander M.M., Yang X.* Influence of tillage on the dynamics of loose- and occluded particulate and humified organic matter fractions // *Soil Biol. Biochem.* 2000. V. 32. P. 1151–1160. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(00\)00031-6](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(00)00031-6)
43. *Wild A.* Russell’s soil conditions and plant growth. John Wiley and Sons, Inc. 1988.
44. World reference base for soil resources 2014. A framework for international classification, correlation and communication, Word Soil Resource Report 106. FAO. Rome. 2014. 181 p.
45. *Xu S., Silveira M.L., Ngatia L.W., Normand A.E. et al.* Carbon and nitrogen pools in aggregate size fractions as affected by sieving method and land use intensification // *Geoderma.* 2017. V. 305. P. 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.05.044>

Chemical Structure of Organic Matter of Water-Stable Structural Units in Haplic Chernozem under Contrasting Land Use Variants: Solid State CP-MAS ¹³C-NMR Spectroscopy

Z. S. Artemyeva^{1, *}, N. N. Danchenko¹, Yu. G. Kolyagin², N. P. Kirillova³,
E. V. Tsomaeva¹, and B. M. Kogut¹

¹ *Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia*

² *Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

³ *Soil Science Faculty, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: artemyevazs@mail.ru

The chemical structure of different soil organic matter (OM) pools of water-stable macro- and free microaggregates isolated from the surface horizons of Haplic Chernozem in contrasting variants of land use (steppe and bare fallow) has been studied. It was revealed that with a decrease in the size of structural units, the degree of physical protection of their OM increases: a lower degree of decomposition, aromaticity, and hydrophobicity of OM within microaggregates compared to those within macroaggregates. The negative effect of the long-term functioning of the soil in the bare fallow regime is reflected in a sharp increase in the integral indices of the chemical structure in all studied OM pools; this is more pronounced for free microaggregates.

The proposed models of multiple linear regression to predict the C/N value ($R_{adj}^2 = 0.993$, $P < 0.05$ – for free and occluded particulate organic matter (POM), and $R_{adj}^2 = 0.996$, $P < 0.05$ – for clay-bound OM and Residue clearly reflect its increase in the bare fallow due to the marginal losses of Nitrogen in SOM, which in its status is close to the degraded one. The proposed models of multiple linear regression to predict the average effective diameter of the clay particles ($R_{adj}^2 = 0.997$, $P < 0.05$) clearly demonstrated that it is determined by the quantity and quality of the clay-bound OM: C_{clay} and the balance of hydrophilic and hydrophobic fragments, respectively; as well as the quantity and quality of the mineral matrix itself (e.g., the clay content and the mineralogical composition of the clay).

Keywords: granular density metric fractionation, ¹³C-NMR-spectroscopy, average diameter of clay particles