

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)
Институт Наук о Земле

Верлова Татьяна Александровна

**Характеристика органического вещества погребенного гумусового горизонта
темно-серой почвы заповедника Белогорье**

Выпускная бакалаврская работа
по направлению 021900 «Почвоведение»

«К ЗАЩИТЕ»
Научный руководитель:
д.с-х.н., проф. А.И. Попов

«___»_____ 2016

Заведующий кафедрой:
д.с-х.н., проф. Б.Ф. Апарин

«___»_____ 2016

Санкт–Петербург

2016

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Обзор литературы.....	5
1.1 Почвенное органическое вещество.....	5
1.2 Органическое вещество погребенных почв.....	9
Глава 2. Объекты исследования.....	16
Глава 3. Методы исследования.....	21
Глава 4. Результаты исследования.....	27
Глава 5. Обсуждение результатов исследования.....	39
Выводы.....	41
Список литературы.....	42
Приложение.....	46

Введение

Очевидно, что с окружающей нас средой, составной частью которой мы являемся, происходят постоянные изменения, в первую очередь флуктуации климата как по естественным причинам, так и по вине человека. Для того, чтобы все эти изменения не привели к тому, что условия окружающей среды выйдут за рамки оптимальных для существования человека и других живых существ, люди должны осознавать последствия своих действий, понимать каким образом и с какой силой они изменяют природу. Так как биосфера — сложноорганизованная система, которую невозможно воспроизвести в лабораторных условиях, у нас нет возможности изучать это влияние экспериментально. Выходом из сложившейся ситуации является изучение механизмов влияния изменения климата на окружающую среду, происходившие в прошлом. Именно они в последнее время привлекают все большее внимание исследователей самых разных направлений. В связи с возрастающим интересом и многосторонним изучением проблемы, растет и потребность в новых методах, позволяющих получить более подробную картину происходивших изменений.

В данной работе исследовались такие компоненты среды, как современные дневные и погребенные почвы. При сравнении некоторых свойств органического вещества этих объектов появляется возможность выявления общих закономерностей в изменении факторов почвообразования и, соответственно, условий окружающей среды.

Исследование почвенного органического вещества происходит при решении практически всех задач, которые стоят перед почвоведом. Гуминовые вещества занимают особое место в процессе почвогенеза. Кроме того, гуминовые вещества могут выступать в роли носителей информации о состоянии внешней среды (факторах почвообразования) предыдущих эпох.

Некоторые характеристики органического вещества погребенных почв уже долгие годы используются в диагностических целях для выявления их генезиса. Но мы считаем, что данные характеристики можно расширить для более полного описания палеогеографической обстановки формирования данных почв.

Цель работы: выявить закономерности изменения свойств органического вещества погребенных горизонтов относительно гумусовых горизонтов дневных фоновых почв.

Основные задачи исследования:

1. Охарактеризовать качественный состав почвенного органического вещества в погребенных горизонтах.
2. Сравнить свойства органического вещества погребенных горизонтов со аналогичными свойствами гумусовых горизонтов фоновых почв.

По результатам работы было опубликовано:

Попов А.И., Панина Е.П., Верлова Т.А., Солдатова Л.А., Храпова Е.П. Свойства гуминовых веществ, как коллоидных дисперсий (обзор литературы) // Вестник Российской академии естественных наук. 2014. № 5. С. 39–45.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Почвенное органическое вещество

Почвенное органическое вещество (ПОВ) представляет собой все органические вещества, не являющиеся частью живых организмов, содержащиеся в толще почвенного профиля. ПОВ разделяется на две большие группы по происхождению, свойствам и функциям. Первая группа - это органические остатки живых организмов, не утратившие анатомического строения. Эта группа веществ со временем подвергается процессу гумификации и переходят во вторую группу, которая представлена специфическими почвенными гуминовыми веществами.

Гуминовые вещества (ГВ) — темно-коричневые или темно-бурые природные органические образования, широко распространенные в различных естественных объектах, в первую очередь, в почвах. (Попов, 2004)

Помимо того, что ГВ ответственны за многие свойства содержащей их почвы, они еще и играют уникальную экологическую роль в составе органического вещества почв, которая заключается в выполнении ряда важнейших биогеохимических функций: аккумулятивной, транспортной, регуляторной, протекторной и физиологической (Орлов, 1990), а также трофической (Попов, Чертов, 1993). Д.С. Орлов видел в ГВ важнейшее связующее звено в совместной эволюции живого и неживого на Земле (Орлов, 1993). Еще одной уникальной функцией ГВ является их способность концентрировать в своем составе азот и постепенно освобождать его в виде разнообразных химических соединений (Кононова, 1963, Кононова с соавт., 1978).

Таким образом, гуминовые вещества выполняют двойственную функцию: они, с одной стороны, - резерв питательных веществ для растений, с другой – основа формирования основных свойств почвы, обуславливающих благоприятные для растений водно-воздушный и питательный режимы (Лактионов, 1988).

М. И. Дергачева (Дергачева, 2003) выделяет две главные функции ГВ: регуляция устойчивости экосистем и сохранение в своем составе и свойствах информации об условиях своего формирования (меморатная функция).

Как считает И.Д. Комиссаров (Комиссаров, 1971), понятие гуминовые вещества (ГВ) несколько неопределенно и имеет скорее собирательное значение. По его мнению, это тёмно-окрашенные вещества, которые извлекаются из природных объектов щелочными растворами и характеризуются близкими химическими свойствами и сходством молекулярных структур.

ГВ представляют собой сложную смесь органических и органо-минеральных химических соединений. Эти соединения образуются в результате спонтанно протекающей полимеризации, следовательно, вместе они образуют неоднородную смесь полимеров (Tomback, Rice, 1999). Вследствие сложной организации, ГВ характеризуются отсутствием строгого постоянства химического состава (Кононова, 1951; Александрова, 1970; Орлов, 1974). Тем не менее, удалось подтвердить самостоятельность ГВ как особого класса природных органических высокомолекулярных гетерогенных азотсодержащих соединений.

Группа гуминовых веществ объединена по принципу единства общих правил молекулярного строения и свойств. Достоверно известен факт ароматической природы ГВ, существуют методы выделения многих фрагментов их молекул, тем не менее еще есть часть плохоизученных соединений – компонентов ГВ (Александрова, 1980; Гришина, 1986; Кононова, 1963; Орлов, 1974, 1990; Орлов и др., 1996; Тюрин, 1965; Beyer, 1996; Kumada, 1987; Piccolo, 1997; Ziechmann, 1988).

Существуют различные классификации ГВ, что указывает на отсутствие единого мнения о номенклатуре данных соединений в среде научного общества. Наиболее популярно выделять в составе ГВ гумусовые кислоты, негидролизуемый остаток (гумин) и прогуминовые вещества (иначе меланины). Классификация ГВ основана на различии в способах выделения их составляющих из природных объектов.

По мнению М. М. Кононовой (Кононова, 1963), гумусовые кислоты — это комплекс органических соединений коричневого, бурого и желтого цветов, выделяемых из биокосных тел растворами щелочей, нейтральных солей или органическими растворителями. Гумусовые кислоты являются особым классом органических соединений, особенностью которых является отсутствие строгого постоянства состава (Александрова, 1980; Кононова, 1951, 1963; Орлов, 1974, 1990; Пономарева, Плотникова, 1980).

Существует мнение о том, что щелочной раствор гумусовых кислот представляет собой устойчивую коллоидную систему с равномерным распределением дисперсной фазы по всему объему. Разделение же гумусовых кислот на гуминовые и фульвокислоты связано с проявлением разной агрегативной устойчивости этих соединений в зависимости от концентрации гумусовых кислот в растворе, величины водородного показателя (рН) и ионной силы раствора (Попов, Бурак, 1998; Роров, 1998).

К группе гуминовых кислот (ГК) относятся соединения, растворимые в щелочах и нерастворимые в кислотах. Если довести раствор гумусовых кислот до значений рН

1-2, то гуминовые кислоты, представляющие собой в сильно кислой среде агрегативно неустойчивую систему, коагулируют и выпадают в осадок. Однако, было подтверждено (Попов, Бурак, 1998; Роров, 1998), что при сильном разбавлении (например, в 20-30 раз) щелочного раствора гумусовых кислот, ГК не будут выпадать в осадок даже при значении рН ~ 1. Таким образом, при определенных условиях (в частности, при низкой концентрации) ГК могут находиться в агрегативно устойчивом состоянии в широком диапазоне рН.

Группу гумусовых кислот, растворимых в воде, щелочах и кислотах, составляют фульвокислоты (ФК). Считается, что ГК и ФК имеют общее происхождение (Андреева, 1966; Кащенко, 1962), они являются высокомолекулярными азотсодержащими органическими кислотами, имеющими сходное молекулярное строение. Особенность фульвокислот заключается в их более светлой окраске, большей степени окисленности, меньшем содержании углерода и большей гидрофильностью (Александрова, 1980; Кононова, 1963; Орлов, 1974; Пономарева, Плотникова, 1980). Кроме того, в основе различия ГК и ФК лежат неоднородность их коллоидных свойств. ФК являются свободнодисперсной агрегативно-устойчивой системой ГВ, мало зависящей от концентрации, величины водородного показателя (рН) и ионной силы раствора (Попов, Бурак, 1998; Роров, 1998).

Таким образом, разделение гумусовых кислот на ГК и ФК основано на изменении агрегативной устойчивости молекул ГВ в сильнокислой среде. В таких условиях ГК теряют агрегативную устойчивость и коагулируют, осаждаясь. Так как ФК представляют собой агрегативно-устойчивую систему, то они остаются в растворе.

Гуминовые вещества - сложные по составу природные высокомолекулярные соединения могут быть охарактеризованы только посредством комплекса физико-химических и физических методов (Кононова, 1963; Александрова, 1970; 1980; Орлов, 1974; Kumada, 1987; Орлов и др., 1996; Попов, Чертов, 1996).

С позиций коллоидной химии (Фридрихсберг, 1984, Фролов, 1988) дисперсные системы, диаметр частиц которых приходится на промежуток от 1 до 103 нм, являются коллоидными дисперсиями. Согласно данным, приведенным Н. К. Бреди и Р. Р. Вейл (Brady, 2002), диаметр коллоидов ГВ находится в этом же интервале: он составляет 102-103 нм.

Таким образом, гуминовые вещества, которые следует расценивать в качестве макромолекулярных разновидностей с фрактальными, мицеллярными или другими супрамолекулярными свойствами, характеризуются коллоидными свойствами

(Антипов-Каратаев, 1956; Гедройц, 1912; Геммерлинг, 1952; Крупский, Лактионов, 1959; Маттсон, 1938; Tombácz, Rice, 1999).

ГВ — коллоидные дисперсии, и поэтому они обладают электроповерхностными и поверхностно-активными свойствами. По мнению Н.И. Лактионова (Лактионов, 1978), ГВ по комплексу характерных признаков наиболее соответствуют дисперсным системам, известным как поверхностно-активные вещества, способные образовывать как коллоидные мицеллы, так и мицеллы с двойным электрическим слоем (ДЭС). В обоих случаях основную роль в мицеллообразовании играют ионогенные функциональные группы.

Гумусовые вещества характеризуются единством общего типа строения, что не исключает высокой степени неоднородности свойств и состава внутри составляющих их групп и фракций (Александрова, 1970). Отсюда вытекает большой разброс молекулярных масс ГВ (Александрова, 1978). Кроме того, считается, что с возрастом в составе гуминовых кислот сокращается доля фракций, молекулярные массы которых принимают высокие значения, и увеличивается доля низкомолекулярных соединений (Чичагова, Тарасова, 1992). Наибольшая средневзвешенная молекулярная масса присуща соединениям, входящим в состав негидролизуемого остатка, за ними идут ГК и наиболее низкие значения относятся к фульвокислотам.

По данным многочисленных авторов (Комиссаров, Логинов, 1971; Piccolo et al., 2001; Perminova, 1999), молекулярные массы ГВ принимают значения в очень широких пределах: от нескольких сот дальтон до несколько сотен тысяч дальтон и более. Данное явление связано с рядом причин. Во-первых, ГВ — химически неоднородные соединения. Во-вторых, до сих пор нет единого мнения относительно того, являются ли ГВ макромолекулами или ассоциатами, состоящими из относительно небольших молекул. В-третьих, методы, с помощью которых определяют молекулярные массы ГВ, имеют разную чувствительность. В-четвертых, отсутствуют модельные смеси с известными составом и молекулярной массой, которые можно было бы использовать как градуировочные стандарты.

Считается, что ГВ — биогеполимеры. Это значит, что их соединения представлены набором подобных фрагментов, в зависимости от состава которых формируются особые свойства и структура каждого конкретного полимера.

В наше время существует два основных представления о пространственном строении гумусовых кислот: полимерная и супрамолекулярная теории. В соответствии с первой теорией, ГВ — система полимеров с высоким коэффициентом полидисперсности (Swift, 1996), а со второй — стохастический ансамбль, состоящий из

относительно небольших молекул (Piccolo, 1997; 2001; Попов, 2004). Гуминовые вещества различаются не только по составу, слагающих их компонентов, но и по структуре, пространственному строению.

Таким образом, в настоящее время о гуминовых веществах можно сказать следующее:

1) ГВ — это полидисперсные системы, структурные компоненты которых обладают сходными, но не универсальными принципами строения, неоднородными свойствами и составом;

2) выделенные из разных объектов ГВ имеют общий принцип молекулярного строения и обладают сходными свойствами;

3) ГВ характеризуются трехмерным пространственным строением (Лактионов, 1978; 1976; Piccolo, 1997; Tombácz, Rice, 1999);

4) ГВ присущи коллоидные свойства.

1.2 Органическое вещество погребенных почв

Среди вопросов, связанных с изучением ископаемых почв, особое место занимают вопросы о методах, применяемых для этого изучения, а так же о применимости методов исследования свойств дневных почв к погребенным. Изучение органического вещества погребенных почв является одним из наиболее информативных методов и приносит несомненную пользу в работе ученых самых различных направлений.

Для палеопочвоведов - это возможность уточнять и подтверждать свои данные о возрасте, генезисе и диагенетических преобразованиях ископаемых почв, позволяя успешно решать вопросы ландшафтоведения, палеогеографии и стратиграфии. Почвенное органическое вещество (ПОВ) обладает двойственными свойствами: с одной стороны оно динамически отражает изменения внешних условий, с другой — способно к устойчивому сохранению своих характеристик – к консервативности. В результате, ПОВ может успешно использоваться специалистами из области рационального использования и охраны земельных ресурсов при сравнении свойств дневных и погребенных почв для изучения характера влияния тех или иных естественных или антропогенных воздействий на почву. Так же, в силу своей консервативности, органическое вещество ископаемых почв отражает природные условия, в которых они формировались, то есть оно несет в себе определенную информацию о былых эпохах почвообразования и представляет интерес для ученых, занимающихся генезисом и эволюцией почв. Кроме того изучение свойств гумуса

погребенных почв, который не подвергался влиянию современных процессов гумификации, в сравнении с гумусом дневных почв позволяет сделать выводы о диагенетических преобразованиях, произошедших за это время, а так же выделить наиболее устойчивые к диагенезу свойства. Все это дает возможность для построения теории гумусообразования (Бирюкова, 1978; Дергачева, 1984). Считается, что создание теории гумусообразования, как исторического процесса формирования специфической системы гумусовых веществ почв, невозможно без проведения всесторонних исследований органического вещества погребенных почв (Дергачева, Зыкина, 1988).

Подобный интерес к органическому веществу ископаемых почв со стороны исследователей, для работы которых необходимо присутствие «свидетелей» былых эпох почвообразования, можно объяснить следующим образом:

1) ПОВ оказывают значительное влияние на направленность процессов почвообразования, ведь все свойства почв обусловлены количеством и составом органического вещества;

2) присутствие органического вещества в погребенных горизонтах позволяет диагностировать условия формирования почв, не обращаясь к общепринятым методам, основанным на изучении пыльцы и фаунистических остатков, особенно в тех случаях, когда последние не обнаруживаются;

3) характеристики органического вещества отражают условия формирования погребенных почв;

4) на основе органического вещества ископаемых почв удобно изучать специфические почвенные органические соединения — гумусовые кислоты;

5) сравнивая свойства гумуса почв, погребенных в различные промежутки времени, можно выявить те из них, которые наиболее устойчивы к вторичным изменениям и наиболее точно отражают условия почвообразования тех или иных периодов.

Ученые, использующие в своей работе данные об органическом веществе погребенных почв, как правило, преследуют две главные цели: во-первых, они хотят выявить свойства гумусовых веществ, которые позволяют говорить о вполне определенных условиях почвообразования в прошлом, во-вторых, эти свойства должны служить для характеристики направленности и интенсивности протекания процессов вторичного преобразования ПОВ или их сохранности.

Первым на пользу исследования свойств органического вещества погребенных почв с целью их изучения обратил внимание И.В. Тюрин (Тюрин, Тюрина, 1940). Он заключил, что процессы разложения (минерализации) гумуса продолжаются в условиях

захоронения, причем разложение легко гидролизуемых составляющих происходит интенсивнее, вследствие чего наблюдается общее снижение содержания гумуса в погребенных горизонтах и относительное повышение содержания гуминовых кислот и гумина (группы гумусовых кислот, которые наиболее прочно связаны с минеральной частью почвы). Эти данные, пусть и не всегда, в последствии подтверждались экспериментально, но, тем не менее, эта работа ознаменовала собой начало исследования органического вещества погребенных почв.

Последовавшие далее исследования можно отнести к периоду становления изучения органического вещества погребенных почв как метода их познания. В начале этого периода исследование органического вещества входило в практику изучения погребенных почв, затем оно принимало характер широко используемого метода.

В работе Т.Д. Морозовой и О.А. Чичаговой (Морозова, Чичагова, 1968) впервые рассматриваются такие свойства гуминовых кислот погребенных почв, как оптическая плотность и порог агрегативной неустойчивости. В этой же работе авторы приходят к выводу о том, что соотношение групп гумусовых веществ может сохраняться относительно постоянным для дневных и погребенных почв. Отмечаются закономерные изменения органического вещества как в направлении их минерализации, так и сохранения, консервации гумуса.

С целью выявления условий почвообразования в прошлом Н.И. Глушанкова и Я.М. Аммосова (Глушанкова, Аммосова, 1973, 1974) предлагали использовать целую совокупность следующих свойств органического вещества почв: общее содержание гумуса, его групповой и фракционный состав, оптическую плотность гуминовых кислот в видимой и ультрафиолетовой частях спектра, элементный состав гуминовых кислот, инфракрасные спектры поглощения для диагностики типов связей органического вещества с минеральной частью почвы, спектральный состав отраженных излучений с последующим вычислением спектрофотометрических коэффициентов, характер распределения гумуса и его связи с минеральной частью на основе микроморфологических описаний.

Эти и многие другие труды ученых того времени заложили основы для последующего накопления данных об органическом веществе ископаемых почв.

Дальнейшими исследованиями занимались М.И. Дергачева, В.С. Зыкина, О.А. Чичагова и др. К свойствам органического вещества погребенных почв применялись различные классификации (Морозова, Чичагова, 1979; Дергачева, 1984; Дергачева и др., 1984; Дергачева, Зыкина, 1988). Например, Т.Д. Морозова и О.А. Чичагова группировали свойства органического вещества по информативности: к первой группе

были отнесены наиболее консервативные свойства, отражающие процессы формирования погребенных почв, среди них: групповой состав гумуса без учета содержания негидролизуемого остатка, степень гумификации органического вещества и содержание неспецифических органических соединений (липидов, углеводов, хлорофилла). Вторая группа включались свойства, характеризующие изменчивость органического вещества во времени: содержание общего органического углерода, содержание углерода гумина, фракционный состав гумуса и физико-химические свойства органического вещества.

На современном этапе исследованиями в данной области занимаются Е.Ю. Шахматова, В.М. Корсунов (Шахматова, Корсунов, 2008), О.А. Некрасова, А.П. Учаев (Некрасова, Учаев, 2012) и др.

Считается, что групповой состав гумуса является наиболее консервативным свойством органического вещества как погребенных, так и современных почв. Д.С. Орлов (Орлов с соавт., 1979) утверждает, что соотношение основных компонентов гумуса — это признак, формирующийся в течение длительного промежутка времени и так же долго способный сохраняться без изменений. Поэтому, учитывая данный показатель, можно делать выводы об условиях почвообразования прошедших эпох.

Фракционный же состав гумуса относится к группе тех свойств, которыми можно характеризовать интенсивность и направленность процессов изменения органического вещества, так как он изменяется во времени под воздействием условий функционирования почвы после погребения. Большинство авторов отмечают возрастание доли гуминовых кислот, связанных с кальцием, отсутствие свободных и связанных подвижно с полуторными окислами форм гуминовых кислот, уменьшение количества легко гидролизуемых веществ (Тюрин, Тюрина, 1940; Морозова, Чичагова, 1968; Бирюкова, 1978; Дергачева, Зыкина, 1988).

В целом если оценивать групповой-фракционный состав гумуса, как метод изучения органического вещества погребенных почв, то можно отметить его, как один из наиболее информативных методов, которым можно разносторонне охарактеризовать интересующие исследователей объекты. Постоянство соотношения основных компонентов гумуса дает возможность судить об условиях почвообразования, в то время, как изменяющийся во времени состав самих компонентов и их связи с минеральной частью почвы отражают направленность и степень процессов трансформации органического вещества. Таким образом, с целью диагностики палеопочв необходимо изучение группового состава гумуса, а в свете изучения изменчивости системы гумусовых веществ в геологические отрезки времени —

фракционного состава их компонентов (в том числе и состава негидролизующего остатка) (Дергачева, 1988).

В составе гумусовых веществ очень важную роль играют гуминовые кислоты, обуславливающие ряд свойств почв и вытекающую из этого классификационную принадлежность. В случае дневных почв на характер протекающих процессов воздействуют элементный состав, молекулярная масса, отношение алифатической и ароматической частей молекул гуминовых кислот, характеризующее оптической плотностью растворов гуминовых кислот, и другие свойства (Кононова, 1963; Орлов, 1974; Орлов с соавт., 1979). В случае погребенных почв перечисленные выше свойства гуминовых кислот отражают одновременно как генезис, так и степень вторичной трансформации гумуса, то есть являются, аналогично составу гумуса, интегральным показателем генетико-исторического состояния системы специфических гумусовых веществ (Дергачева, 1988).

На основании данных, получаемых при анализе структуры макромолекул гуминовых кислот, их состава и свойств, исследователь может делать выводы о степени преобразованности органического вещества, либо оценивать степень его сохранности, а так же сравнивать эти свойства для погребенных и дневных почв или сопоставлять почвы, погребенные в один и тот же промежуток времени.

Значения оптической плотности гуминовых кислот отражают степень конденсированности их макромолекул. Возрастание оптической плотности свидетельствует об увеличении доли ароматических структур в их составе. По изменению наклона кривых, отражающих зависимость оптической плотности от концентрации гуминовых кислот, можно судить об изменении соотношения алифатической (периферической) и ароматической (центральной) частей молекул (Kumada, 1987; Кононова, 1963; Орлов, 1974).

Если смотреть глубже, то значения оптической плотности зависят от основных факторов почвообразования, то есть тех условий, в которых происходил синтез гуминовых кислот (Кононова, 1963). Так, в теплых и сухих условиях в структуре гуминовых кислот ароматическая часть ядра молекулы преобладает над периферическими алифатическими цепочками, составляющими лишь небольшую долю макромолекулы. В более гумидных условиях соотношение этих структур меняется в обратную сторону, и, как следствие, уменьшаются величины коэффициентов экстинкции (E) и растет абсолютное значение отношения $E_4:E_6$ (E , измеренные при длинах волн 465 и 650 нм соответственно).

Оптические свойства гуминовых кислот, как правило, не претерпевают значительных изменений в случае погребения содержащих их гумусовых горизонтов. Обычно изменение этих свойств не настолько серьезное, чтобы отразить изменения в структуре макромолекул. Следовательно, информация об оптической плотности может играть роль диагностического признака палеопочв и в совокупности с другими методами оценки состояния органического вещества погребенных почв участвовать в реконструкции условий древнего почвообразования.

Молекулярно-массовое распределение дает представление о соотношении количеств молекул, обладающих различной молекулярной массой, в органическом веществе почв. Данное распределение фракций по молекулярным массам позволяет оценить полидисперсность органического вещества почв, формирующихся в различных условиях, и, сравнивая эти параметры для почв, погребенных в различные периоды, выявить направленность изменения молекулярной массы во времени.

Особенности определения молекулярной массы гумусовых веществ заключаются в том, что, как указывалось выше, гумусовые кислоты полидисперсны, кроме того они имеют интенсивную окраску и плохую растворимость в большинстве органических растворителей и в воде. Вследствие этих особенностей затрудняется определение точных молекулярных масс всех компонентов ПОВ.

Для определения молекулярной массы гумусовых кислот можно использовать метод гель-хроматографии (Детерман, 1970). На основе результатов данного анализа строятся кривые молекулярно-массового распределения и проводится их анализ. Как правило, на этих кривых наблюдаются пики в распределении фракций молекулярных масс. Для более точного проведения экспериментов производят калибровку по веществам с известной молекулярной массой (Детерман, 1970).

Результатом погребения почв является отчуждение их от дневной поверхности, вследствие чего снижается интенсивность процесса гумификации и его роль в поддержании компонентного и энергетического постоянства, и, в итоге, ископаемые почвы оказываются лишенными влияния продуктов гумификации. В этом случае источником вещества для системы гумусовых веществ служат продукты деструкции самого же гумуса, за счет которых система продолжает поддерживать постоянство состава. Именно поэтому свойства и соотношение компонентов органического вещества погребенных почв могут оставаться неизменными в течении достаточно продолжительных промежутков времени. В этом находит свое отражение способность любой системы, связанной в своем функционировании с биосферой, сохранять и поддерживать свою структуру.

Процессы гумусообразования в каждой биоклиматической зоне имеют свою индивидуальную специфику, влияющую на свойства гумуса, в первую очередь на соотношении его компонентов, то есть отношение $C_{ГК}/C_{ФК}$. Данная специфика может сохраняться после погребения почвы до тех пор, пока в систему поступает достаточное для поддержания данного статуса количество вещества и энергии.

Глава 2. Объекты исследования

В данной работе проводилось исследование погребенных почв заповедника «Белогорье».

Заповедник «Белогорье» расположен в Европейской части России, на южном склоне Среднерусской возвышенности, на территории Борисовского района Белгородской области.

Территорию участка «Лес на Ворскле» с трех сторон ограничивают реки: с юга и востока — Ворскла, с запада — Готня (приток Ворсклы) с притоком Локня.

Рельеф территории, несмотря на ее небольшие размеры, очень разнообразен и типичен для нагорных дубрав лесостепи. Территория, на которой расположены объекты исследования, характеризуется эрозионным типом рельефа: преобладают склоны различной крутизны, расчлененные оврагами и балками. Разница высотных отметок днищ балок и водоразделов достигает 100 метров. Абсолютные отметки высот колеблются в пределах 100 - 230 метров над уровнем моря.

В непосредственной близости от участка протекает река Ворскла. Грунтовые воды почти на всей территории участка залегают на значительной глубине (25-30 м), т. е. недоступны корневым системам растений, поэтому для них единственным источником водного питания служат атмосферные осадки.

Среди почвообразующих пород на участках исследования представлены карбонатные лессовидные суглинки и красно-бурые глины.

Территория заповедника характеризуется умеренно-континентальным климатом с продолжительным жарким летом и довольно холодной зимой. Среднегодовая температура воздуха + 6°C, средняя температура января - 8,1 °С, июля +19,9 °С. Зимой температура воздуха может снижаться до -37 °С, а летом достигать +40 °С. Безморозный период в году 155 дней. Среднегодовое количество атмосферных осадков 530 мм. в год, около половины осадков выпадает летом. Характер погоды определяется положением в зоне контакта атлантико-континентальной и континентальной климатических областей. Преобладающие весной и летом западные и юго-западные ветры приносят осадки, а проникающие с востока и юго-востока континентальные массы воздуха несут зимой морозную погоду, весной и летом — суховеи.

В целом климатические ресурсы района обеспечивают развитие как лесной, так и степной растительности, однако краткость периода с оптимальным сочетанием условий (от конца весны до летних засух) и особенности режима почвенной влаги ставят климат на грань благоприятного, особенно для древесных пород.

Участок «Лес на Ворскле» представляет собой нагорную дубраву, расположенную на правом высоком берегу реки Ворсклы. Господствуют 100-110-летние насаждения. Около 160 га. занимают дубравы в возрасте свыше 300 лет. Из древесных пород доминирующими являются дуб черешчатый, ясень обыкновенный, клен остролистный, липа мелколистная, вяз шершавый. В подлеске обычны бересклет европейский, бересклет бородавчатый, клен полевой. Несколько реже встречаются: клен татарский, свидина, крушина слабительная, шиповник. Из травянистых растений в нагорной дубраве широко распространены весенние растения - эфемероиды и типичное лесное широколистное - сныть обыкновенная, копытень европейский, медуница неясная, звездчатка ланцетовидная, чина весенняя и др. В целом флора участка «Лес на Ворскле» типична для большинства лесостепных дубрав Среднерусской возвышенности. Из редких видов здесь отмечены печеночница благородная, грифола зонтичная и курчавая.

В южной части заповедника «Лес на Ворскле» была исследована почва, погребенная под мощным выбросом (бутаной) из барсучьих нор. Бутана имеет длину более 20 м и высоту более 1,5 м. Она находится в верхней части склона южной экспозиции коренного берега Ворсклы, на перегибе склона при переходе на водораздел. В месте проведения исследования мощность выброса из нор барсука, перекрывавшего погребенную почву, составляла 120 см. Радиоуглеродный возраст угля, отобранного из насыпи вблизи ее контакта с погребенной почвой, равен 1470 ± 80 лет (Кi-18194) (Чендев с соавт., 2014). Следовательно, почва была погребена примерно в то же время, когда на городище Борисовка чернозем оказался под лесом (см. далее). Погребенная под бутаной почва идентифицирована как темно-серая. Для проведения лабораторных анализов был отобран образец из верхнего горизонта [AU] погребенной почвы.

Для данного погребенного гумусового горизонта была изучена следующая фоновая почва.

Серая метаморфическая типичная среднечастная тяжелосуглинистая на бурых глинах

Расстояние от мониторинговой точки «Водяное» 140 метров. N: 50,08172°; E: 37,52158°.

Макрорельеф: юго-западный склон Среднерусской возвышенности.

Мезорельеф: средняя часть склона западной экспозиции.

Растительность: широколиственный лес.

- (0+4 см) Состоит из опада дуба, клёна платановидного (листья разной степени разложения, веточки).

- AY1** (0-5 см) Сухой, тёмно-серый, тяжелосуглинистый, ореховато-комковатый, рыхлый. Содержит отмытые зёрна кварца, включения корней древесной и травянистой растительности. Переход ясный по обилию корней и структуре, граница слабоволнистая.
- AY2** (15-23 см) Сухой, серый с буроватым оттенком, тяжелосуглинистый, ореховато-комковатый, уплотнён. Содержит отмытые зёрна кварца, корни древесной растительности в меньшем количестве. Переход постепенный по структуре, граница слабоволнистая.
- AY3** (23-40(45) см) Свежий, буровато-серый, тяжелосуглинистый – ближе к тяжёлому, мелко-средне ореховато-комковатый, уплотнён. Содержит отмытые зёрна кварца, червороины. Переход по структуре, граница слабоволнистая.
- AEL** (40(45)-55(60) см) Свежий, буровато-серый, глинистый, ореховатый, плотный, пористый. Содержит отмытые зёрна кварца по граням структурных отдельностей, редкие корни. Переход ясный по цвету, плотности и структуре, граница волнистая.
- BM** (55(60)-107 см) Свежий, палевый с бурым оттенком, глинистый, ореховато-комковатый, тонкие поры. Содержит тонкие единичные марганцевые плёнки по граням структурных отдельностей и во внутрипедной массе. Переход постепенный, граница слабоволнистая.
- BCt** (107-150 см) Свежий, бурый с серым оттенком, глинистый, призматический с тенденцией к плитчатости. Содержит тонкие марганцевые плёнки, присутствуют в меньшем количестве.

Кроме того, в исследовании был задействован еще один объект – почва, погребенная под скифским валом на участке городища Борисовка. На данном городище возраст скифского вала и погребенной под ним почвы был определен по ^{14}C -дате угля из толщи вала на контакте с погребенной почвой - 2450 ± 40 лет (Ki-18174) (Чендев с соавт., 2014). Почва, погребенная под валом – чернозем миграционно-мицелярный. Его профиль представлен следующими горизонтами (под насыпью 135 см): [AU] – [AUe] – [BCA_{mc}] – [BC_{Ca}]. Средняя мощность темно-гумусового горизонта [AU], представленного темно-серым суглинком, местами с диагенетическими слепышинами – 27 см (n = 14), горизонтов [AU+AUe] – 41 см. Уровень исходного залегания карбонатного горизонта [BCA_{mc}] примерно совпадает с нижней границей

прогумусированной толщ. Для проведения анализов был отобран образец из горизонта [AU] погребенного чернозема.

Фоновая почва относится к типу темно-серых.

Тёмно-серая средне суглинистая маломощная глубоко карбонатная на карбонатном лессовидном суглинке

Местоположение: правобережье Ворсклы, скифское городище Борисовка.

Макрорельеф: южный склон Среднерусской возвышенности.

Мезорельеф: высокая ровная поверхность водораздела.

Растительность: широколиственный лес.

AU Свежий, тёмно-серый, среднесуглинистый, комковато-зернистый, (0–12(13) см) уплотненный. Содержит много густых корней. Переход постепенный.

AUe Свежий, серый с белесым оттенком, среднесуглинистый, (12(13)–26(28) см) мелкокомковатый, более плотный чем AU1. Встречаются зерна кварца, содержание корней меньше. Переход ясный по цвету, граница волнистая.

BEL[hh] Свежий, тёмно-серый с белесыми силтанами, самый тёмный в (26(28)–48(50) см) профиле, внутриведная масса (ВПМ) тёмно-бурая, тяжелосуглинистый, хорошо оструктуренный, многопорядковая мелко-ореховатая структура, плотный. Встречается много корней с максимумом в нижней части горизонта. Переход ясный по цвету, граница волнистая.

BT Свежий, неоднородно окрашен, желто-бурый с буровато-серыми (48(50)–88(90) см) кутанами по граням отдельностей, ВПМ буровато-жёлтая, тяжелосуглинистый, ореховато-призматическая структура, плотный, пористый. Есть силтаны до глубины 80 см, обилие кутан. Переход постепенный, граница слабоволнистая.

BSt Влажный, буровато-желтый с серовато-бурыми кутанами, менее (88(90)–120 см) прогумусированный, тяжелосуглинистый, призматическая структура, менее плотный, пористый. На глубине 85–95 см расположена кротовина. Переход резкий, граница слабоволнистая.

Csa Влажный, желто-палевый и буро-палевый, легкосуглинистый,

(120–140 см) бесструктурный, плотный (менее плотный чем предыдущий). Наблюдаются карбонаты в виде тонких трубочек по порам, вскипает.

В профиле фоновой почвы сохранился реликт степной стадии развития педогенеза – второй гумусовый горизонт. Второй гумусовый горизонт BEL[hh], сохранивший гумусовую прокраску черноземной стадии, лежит на глубине 26(28)–48(50) см. Его нижняя граница по глубине залегания соответствует основанию прогумусированной толщи палеочернозема, или несколько глубже, так как гумус, вымытый из верхней части исходного чернозема, в значительной степени накопился в верхней части формирующегося иллювиального горизонта ВТ. Все это свидетельствует об эволюции чернозема в серую лесную почву со вторым гумусовым горизонтом – реликтовым признаком степной черноземной стадии, в результате смены степи на лес. Произошло это существенно позже создания валов, по окончании засушливого периода, в III-IV вв.н.э. В течение 750-800 лет почва на валу развивалась под степью, о чем свидетельствуют многочисленные слепышины, имеющиеся в толще насыпи вала и в погребенной почве. Таким образом, первые 750-800 лет на поверхности вала почвообразование шло по черноземному типу, и только 1500-1600 лет назад оно сменилось на лесное (Чендев с соавт., 2014).

Глава 3. Методы исследования

В рамках темы данного исследования, органическое вещество почвы было разносторонне охарактеризовано путем проведения следующих лабораторных анализов и применения аналитических методов исследования.

Определение молекулярных масс является одной из наиболее сложных проблем химии гумусовых веществ. Гуминовые вещества полидисперсны, причем даже при наиболее тщательном фракционировании выделяемые фракции сохраняют полидисперсность. В отдельных фракциях молекулярные массы колеблются около некоторого среднего значения. Все молекулы такой фракции образуют статистически однородную совокупность по молекулярным массам, распределение которых подчиняется нормальному закону. Такого рода вещества можно отнести к соединениям переменного состава, которые, сохраняя общий принцип строения и важнейшие свойства, более или менее сильно варьируют по составу и размерам молекул.

Гуминовые вещества, выделенные из почвы, представлены обычно двумя или несколькими такими совокупностями молекул, и при анализе молекулярно-массового распределения суммарная картина выражается кривой, имеющей полимодальный характер. В связи с этим все методы определения молекулярных масс позволяют получить только средние значения.

В зависимости от метода определения и способа усреднения различают несколько типов средних молекулярных масс. Если использовать метод гель-фильтрации, то получают средневесовую молекулярную массу \bar{M}_ω :

$$\bar{M}_\omega = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i}, \text{ Да,}$$

где c_i — концентрация фракции n , а M_i — молекулярная масса фракции n .

Средневесовая молекулярная масса в наибольшей мере отражает вклад той фракции, которая количественно (по массе) преобладает в исследуемом препарате.

Другая причина, затрудняющая определение молекулярных масс гумусовых веществ, также обусловлена их специфическими свойствами. Гуминовые кислоты плохо или вовсе нерастворимы в воде и в органических растворителях (за исключением растворителей с щелочной реакцией); они очень интенсивно окрашены, содержат большой набор функциональных групп. Все это ограничивает круг пригодных методов. Наиболее достоверные результаты могут быть получены такими физическими методами, как измерение светорассеивания, констант седиментации и путем гель-фильтрации.

В нашей работе применялся метод плоскостной гель-фильтрации в толстом слое ($h = 1$ мм). Молекулярно-массовое разделение ГВ проводилось на декстрановом геле марки Сефадекс G-50 (тонкий). Для того, чтобы компенсировать электростатические и гидрофильно-гидрофобные взаимодействия, которые, по мнению И. В. Перминовой (Перминова, 2000), могут возникать между гумусовыми кислотами и матрицей геля и существенно влиять на получаемые результаты, нами в качестве элюента был использован 0,05 М раствор фосфатного буфера (рН ~ 8) с добавлением мочевины в количестве, позволяющем получить 6 М раствор (Трубецкой, Трубецкая, 2013).

Гель Сефадекс G-50 (тонкий) позволяет разделить органические молекулы на фракции с молекулярными массами, лежащими в пределах от 1500 Да до 30 кДа.

Агрегативную устойчивость (устойчивость к агрегации) дисперсной системы определяют по скорости коагуляции.

Методика, использованная для определения порога агрегативной неустойчивости, была следующей. В нагретый до 80°C раствор $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, доведенный до рН ~ 1 , последовательно добавлялось по 5 мл одной из испытуемых пирофосфатных вытяжек ГВ до появления лёгкой мути. Таким образом, определялась агрегативная неустойчивость исследуемых растворов ГВ.

Формула расчета порога агрегативной неустойчивости следующая:

$$\text{ПАН} = \frac{C_{\text{ПВ}} \cdot V_2}{V_1}, \text{ мг/мл,}$$

где $C_{\text{ПВ}}$ — концентрация углерода в пирофосфатной вытяжке ГВ, мг/мл; V_1 — объем подкисленного пирофосфата, в который добавлялась исследуемая вытяжка, мл; V_2 — объем исследуемой вытяжки, при котором произошла потеря агрегативной неустойчивости системы ГВ, мл.

По современным представлениям, окраска гумусовых кислот и, соответственно, характер их электронных спектров обусловлены развитой системой сопряженных двойных углерод-углеродных связей. Часть цепи сопряжения представлена циклическими системами, часть — алифатическими цепочками или мостиками, связывающими циклические структуры. Алифатические боковые цепи, не несущие двойных связей, такие, как цепочки полисахаридов, полипептидов, насыщенных углеводов, практически не окрашены. Поэтому по значениям величин оптической плотности можно составить представление о соотношении между периферической и «ядерной» частями молекул гумусовых кислот.

В нашей работе оптическая плотность гуминовых кислот характеризовалась при помощи коэффициента экстинкции E , полученном на спектрофотометре при длине

волны $\lambda = 465$ нм в слое толщиной 1 см нейтральнойго (рН ~ 7) раствора ГК, выделенных из пиррофосфатной вытяжки, с концентрацией углерода 0,001%.

Элементный состав органического вещества почв — одна из важнейших его характеристик. В нашем исследовании для его характеристики использовался высокоточный элементный анализатор углерода, азота и водорода американской фирмы LECO (CHN-628). Элементный состав определялся в твердых воздушно-сухих образцах, с диаметром частиц меньше 0,25 мм. Данные о содержании водорода пересчитывались с учетом содержания в образцах гигроскопической влаги для того, чтобы избежать завышения результатов за счет испарения воды.

В ходе почвообразовательного процесса соотношение элементов либо остается постоянным, либо закономерно изменяется. Анализ соотношения концентраций пар элементов позволяет получить принципиально важную и новую информацию о свойствах почв и протекающих в них процессах.

По отношению С:Н можно сделать заключение о типе строения органических веществ почв. На основе данных об элементном составе высчитывались атомные отношения Н:С.

Кроме того, по содержаниям углерода, полученным на CHN-анализаторе и методом мокрого сжигания Тюрина, производилось аналитическое определение степени внутримолекулярной окисленности органического вещества исследуемых объектов. Она находилась по формуле:

$$d = \frac{(C_{CO_2} - C_{Ox}) * 100}{C_{CO_2}}, \%$$

где C_{CO_2} — количество углерода, определенное на CHN-анализаторе; C_{Ox} — количество углерода, определенное по окисляемости методом Тюрина.

Помимо указанных выше методов в исследуемых образцах определялись: содержание углерода почвенного органического вещества — методом мокрого сжигания с объёмным учётом окислителя по Тюрину; фракционно-групповой состав гумуса — пиррофосфатным способом выделения гуминовых веществ по Кононовой-Бельчиковой; сумма обменных оснований — методом вытеснения поглощенных оснований ионом водорода 0,1 н. раствора HCl по Каппену-Гильковицу; обменная и гидролитическая кислотности — по Дайкухара и по Каппену соответственно; емкость катионного обмена; величина водородного показателя (рН) в водной и солевой суспензиях — потенциометрическим методом; гигроскопическая влажность — термостатно-весовым методом (при 105⁰С); потери при прокаливании — прокаливаем в

муфеле при 900°С; гранулометрический состав – при помощи лазерного дифрактометра.

Для фоновых почв все анализы проводились в естественных образцах всех горизонтов. Для погребенных почв исследовались только их верхние гумусовые горизонты. Все определения, за редким исключением, проводились в 3-кратной аналитической повторности. Все полученные данные подвергались статистической обработке. Оценка существенности различия между средними вариантов проводилась с помощью дисперсионного анализа при сравнении критерия Фишера фактического ($F_{ф.}$) с теоретическим критерием при $\alpha = 0,05$ (F_{05}), а оценка значимости разности между средними — по величине наименьшей существенной разности ($НСР_{05}$) (табл. 5, 6 Приложения).

Физико-химические свойства исследуемых объектов

Для исследуемых объектов в лабораторных условиях были установлены некоторые физико–химические свойства, характеризующие как свойства погребенных гумусовых горизонтов, так и свойства современных фоновых почв.

Для темно-серой среднесуглинистой маломощной глубококарбонатной почвы на карбонатном лессовидном суглинке было выявлено (Табл. 1) изменение водородного показателя (рН) водного с глубиной (от 7,5 в верхнем горизонте до 5,1 в текстурном горизонте), т. е. слабощелочная реакция среды сменилась на слабокислую; незначительное возрастание гидролитической кислотности (H_r) в текстурном горизонте (ВТ) и, соответственно, снижение степени насыщенности основаниями (V) при небольших средних значениях H_r (возрастание H_r до 2,9 мэкв./100 г. почвы при среднем значении 1,4 и снижение V от 100% от емкости катионного обмена (ЕКО) в верхнем горизонте до 86,1 в ВТ). Остальные показатели, такие как рН солевой и сумма обменных оснований (S), характеризуются постепенным снижением своих значений с глубиной.

Таблица 1. Физико-химические свойства темно-серой среднесуглинистой маломощной глубококарбонатной почвы на карбонатном лессовидном суглинке и темно-гумусового горизонта, погребенного под скифским валом. (Н⁺ - обменная кислотность.)

Горизонт	рН		S	Нг	Н ⁺	ЕКО	V, %
	Н ₂ O	KCl					
AU	7,5	-	31,0	-	0,1	31,0	100,0
Aue	5,5	4,8	20,3	1,4	0,1	21,7	93,4
BEL[hh]	5,3	4,6	19,6	1,6	0,0	21,2	92,5
BT	5,1	4,1	18,0	2,9	0,1	20,9	86,1
[AU]	5,8	5,5	24,3	1,2	0,1	25,4	95,3

Гумусовый горизонт, погребенный под скифским валом, характеризовался увеличением значений основных физико-химических показателей, за исключением гидролитической кислотности.

Для серой метаморфической типичной среднесуглинистой почвы на красно-бурых глинах лабораторные анализы (табл. 2) показали, что водородный показатель характеризует реакцию среды этой почвы как близкую к нейтральной (рН принимает значения в промежутке от 6,0 до 6,7), соответственно, гидролитическая и обменная кислотности имеют крайне низкие значения, отчего данная почва обладает высокой степенью насыщенности основаниями (V в среднем равно 94% от ЕКО). Сумма обменных оснований достаточно равномерно незначительно уменьшается по профилю (среднее значение в гумусовых горизонтах составляет 27 мэкв/100 г. почвы, 13 — для срединного горизонта).

Таблица 2. Физико-химические свойства серой метаморфической типичной среднемошной тяжелосуглинистой почвы на красно-бурых глинах и темно-гумусового горизонта, погребенного под бутаной.

Горизонт	рН		S	Нг	Н+	ЕКО	V, %
	Н ₂ O	КСI					
AY1	6,7	6,2	28,4	1,4	0,1	29,8	95,4
AY2	6,4	6,0	27,2	1,3	0,1	28,5	95,4
AY3	6,6	6,0	27,0	1,3	0,2	28,4	95,3
AYe4	6,7	6,1	27,5	1,4	0,3	28,9	95,3
BM	6,5	5,9	13,3	1,3	0,2	14,6	91,0
BCt	6,0	5,6	12,3	1,2	0,2	13,6	91,0
[AU]	4,8	3,8	15,0	0,1	0,2	15,1	99,1

По данным анализа гранулометрического состава исследованных объектов было выявлено, что темно-серая почва относится к среднесуглинистым, в нижней части профиля наблюдалось облегчение гранулометрического состава до легкосуглинистого (табл. 7 Приложения). Горизонт, погребенный под скифским валом, являлся связнопесчаным по классификации Качинского. Серая метаморфическая почва имеет тяжелосуглинистый гранулометрический состав, который переходит в глинистый вблизи залегания почвообразующей породы (табл. 8 Приложения). Горизонт, погребенный под бутаной характеризует вмещающую его почву как среднесуглинистую.

Физико-химические свойства погребенного горизонта темно-серой почвы незначительно отличаются от таковых для фоновой почвы. Он характеризуется среднекислым значением рН водного (4,7), средним значением суммы обменных оснований (15 мЭКВ./100 г. почвы) и практически полным насыщением поглощающего комплекса обменными основаниями (99,1% от ЕКО).

Глава 4. Результаты исследования

На основании полученных данных по интегральным показателям генетико-исторического состояния системы гумусовых веществ можно сделать заключения об условиях почвообразования, имевших место в период погребения гумусовых горизонтов чернозема миграционно-мицелярного и темно-серой почвы. По результатам сравнения свойств погребенных и современных гумусовых горизонтов прослеживается динамика протекания процессов вторичного изменения гуминовых веществ.

Был получен открытый лист для археологических исследований для проведения полевой практики у студентов Белгородского университета, в результате чего появилась уникальная возможность для изучения вскрывшейся погребенной почвы под скифским валом в городище Борисовка. Данная почва представлена черноземом миграционно-мицелярным. Кроме того, на территории заповедника «Белогорье» была обнаружена погребенная темно-серая почва в южной части заповедника «Лес на Ворскле». Для проведения лабораторных исследований были отобраны образцы погребенных гумусовых горизонтов, а так же образцы из фоновых почв - для характеристики и сравнительного анализа свойств органического вещества.

Физико-химические свойства исследовавшихся объектов соответствуют средним значениям, характерным для соответствующих типов почв.

Характеристика органического вещества исследуемых объектов

Отношение $C_{ГК}/C_{ФК}$ неравномерно распределялось по профилю темно-серой среднесуглинистой маломощной глубококарбонатной почвы на карбонатном лессовидном суглинке, имея максимум в субэлювиальном горизонте ($BE_{L_{th}}$) (от 0,7 в AU до 1,7 в $BE_{L_{th}}$) (табл. 3). Это связано с тем, что последний представляет собой второй гумусовый горизонт, сохранившийся со времен степной стадии развития почвообразовательного процесса на данной территории, и характеризуется фульватно-гуматным типом гумуса. В целом гумус данной почвы относится к гуматно-фульватному типу. Содержание углерода органических соединений уменьшается вниз по профилю от 3,37% до 0,29%.

Таблица 3. Содержание углерода органических соединений и результаты группового-фракционного анализа темно-серой среднесуглинистой маломощной глубококарбонатной почвы на карбонатном лессовидном суглинке и темно-гумусового горизонта, погребенного под скифским валом.

Горизонт	Собщ., %	Гуминовые кислоты, % от Собщ.			Фульвокислоты, % от Собщ.				С _{ГК} /С _{ФК}	Тип гумуса
		I	II	Всего	Ia	I	II	Всего		
AU	3,37	19,1	2,8	21,9	6,2	20,7	3,9	30,8	0,7	гуматно-фульватный
Au _e	2,04	48,8	9,2	57,9	11,8	28,4	26,3	66,5	0,9	гуматно-фульватный
BE _L _[hh]	1,40	3,4	45,8	49,2	6,1	11,6	10,6	28,3	1,7	фульватно-гуматный
BT	0,29	0,4	13,9	14,4	3,7	4,5	7,5	15,7	0,9	гуматно-фульватный
[AU]	0,72	2,4	6,0	8,4	0,9	3,2	5,8	9,9	0,9	гуматно-фульватный

Органическое вещество серой метаморфической почвы было также охарактеризовано с помощью группового анализа гумуса (табл. 4). Из результатов анализа следовало, что отношение С_{ГК}/С_{ФК} в ней относительно стабильно по всей стратиграфической колонке (1,1-1,5) и характеризует фульватно-гуматный тип гумуса. Только в нижней части профиля значение гуматно-фульватного соотношения становится ниже 1, что означает переход к фульватному типу гумуса (0,3 в горизонте BCt).

Таблица 4. Содержание углерода органических соединений и результаты группового-фракционного анализа серой метаморфической типичной среднемошной тяжелосуглинистой почвы на красно-бурых глинах и темно-гумусового горизонта, погребенного под бутаной.

Горизонт	Собщ., %	Гуминовые кислоты, % от Собщ.			Фульвокислоты, % от Собщ.				СГК/СФК	Тип гумуса
		I	II	Всего	Ia	I	II	Всего		
AУ1	4,8	5,3	12,9	18,2	1,6	9,5	5,4	16,4	1,1	фульватно-гуматный
AУ2	3,5	3,7	17,0	20,7	2,5	7,7	5,7	15,8	1,3	фульватно-гуматный
AУ3	2,6	0,3	21,0	21,3	4,1	3,5	7,1	14,6	1,5	фульватно-гуматный
AУе4	1,8	0,1	18,0	18,1	4,8	3,0	13,0	20,8	0,9	гуматно-фульватный
ВМ	0,3	0,0	13,6	13,6	6,3	1,8	22,9	30,9	0,4	фульватный
ВСt	0,3	0,0	7,8	7,8	10,6	0,3	19,9	30,8	0,3	фульватный
[AU]	0,30	0,4	2,4	2,8	0,8	0,5	2,6	3,9	0,7	гуматно-фульватный

Содержание углерода органических соединений постепенно снижается вниз по профилю, принимая значения от 4,8% до 0,3%.

Погребенные горизонты в обоих случаях содержат в себе мало углерода органических соединений: 0,72% в горизонте, погребенном под скифским валом, и 0,30% - под бутаной. Это связано с минерализацией гумуса и преобразованием его почвенной биотой. В составе гумусовых компонентов преобладают фульвокислоты (3,9-9,9%). В соответствии с точкой зрения Л.Н. Александровой (1980), ФК образуются при деструкции ГК. Таким образом, отсутствие поступления «свежего» органического материала (в нашем случае в условиях погребения), привело к преобразованию уже имеющихся ГК в ФК, что и обусловило преобладание последних.

Судя по тому, что на долю ГК и ФК приходится небольшой процент гуминовых веществ, в составе последних, скорее всего, преобладают прочносвязанные с

минеральной частью ГК и ФК, а так же негидролизуемых остаток, так как именно эти компоненты дольше всего способны сохраняться в погребенном горизонте. Во фракционном составе доминирует фракция, связанная с Ca^{2+} (ФК II). Гуминовые кислоты в погребенных горизонтах содержатся в меньшем по сравнению с фульвокислотами количестве и составляют 2,8-8,4%. Они также представлены в основном 2-й фракцией. Таким образом, данные по составу органического вещества четко отражают специфичность распределения различных групп и фракций органического вещества по профилям фоновых почв и характеризуют своеобразие гумусного состояния выделенных генетических горизонтов, в том числе гумусовых горизонтов погребенных почв.

При помощи CHN-анализатора был определен элементный состав органического вещества исследованных объектов. Темно-серая почва характеризуется постепенным понижением содержания С, Н и N вниз по профилю (рис. 1). В погребенной под валом почве наблюдалось невысокое содержание N и С, в отличие от водорода, количество которого приближается к значению, найденному для гумусового горизонта фоновой почвы.

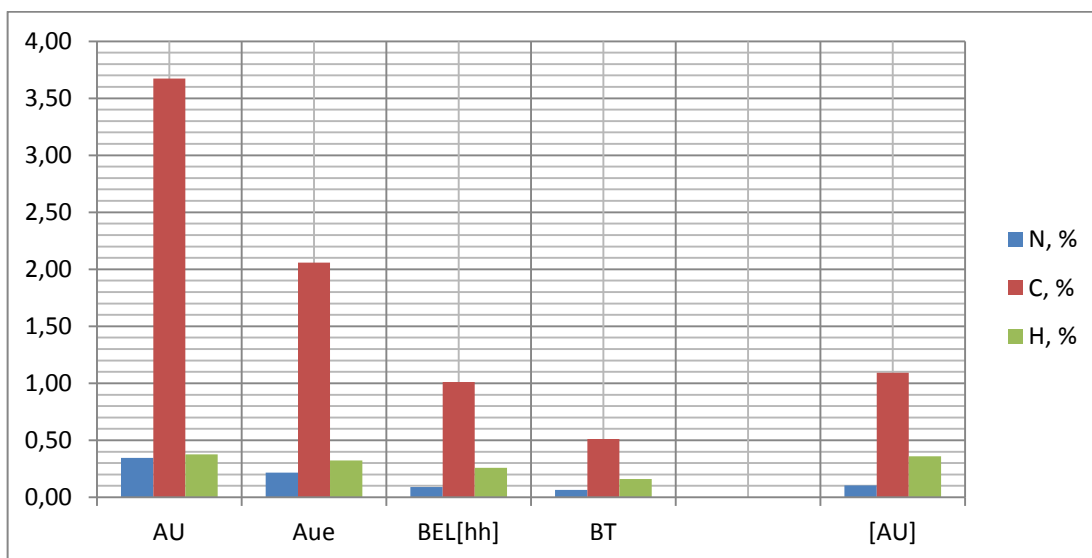


Рисунок 1. Содержание N, С и Н в темно-серой среднесуглинистой маломощной глубококарбонатной почвы на карбонатном лессовидном суглинке и темно-гумусового горизонта, погребенного под скифским валом.

В серой метаморфической почве количество С и N уменьшается вниз по профилю, а значения по содержанию Н распределено неравномерно, повышаясь в горизонте АУе4 (до 0,33%) и снова падая в срединных горизонтах (рис. 2).

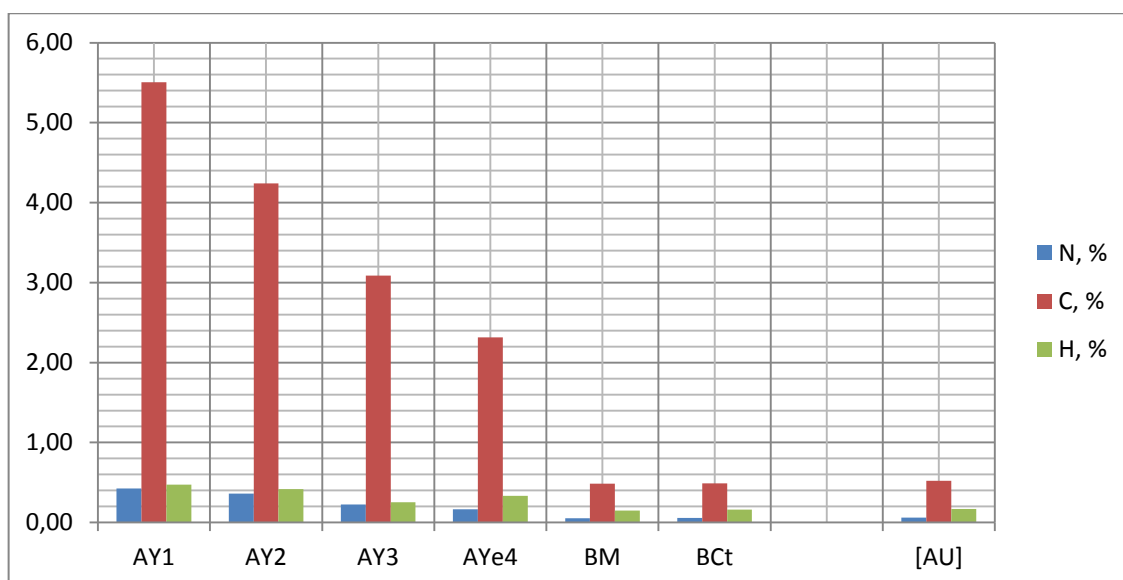


Рисунок 2. Содержание N, С и Н в серой метаморфической типичной среднетощей тяжелосуглинистой почве на красно-бурых глинах и темно-гумусовом горизонте, погребенном под бутаной.

Погребенная под бутаной почва содержит в себе небольшое количество всех этих элементов.

На основе данных об элементном составе оценивались отношения элементов. Значения отношения Н/С составляли 3,9 для обоих исследованных погребенных горизонтов, из чего следует, что в молекулы органического вещества данных горизонтов представляют собой алифатические цепочки (рис. 3 и 4).

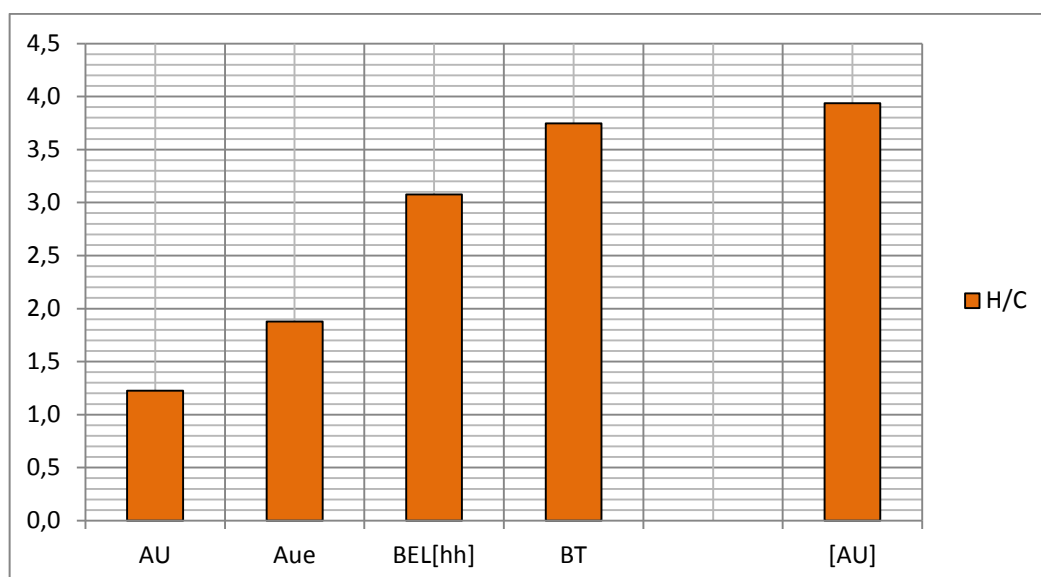


Рисунок 3. Н/С для темно-серой среднесуглинистой маломощной глубококарбонатной почвы на карбонатном лессовидном суглинке и темно-гумусового горизонта, погребенного под скифским валом.

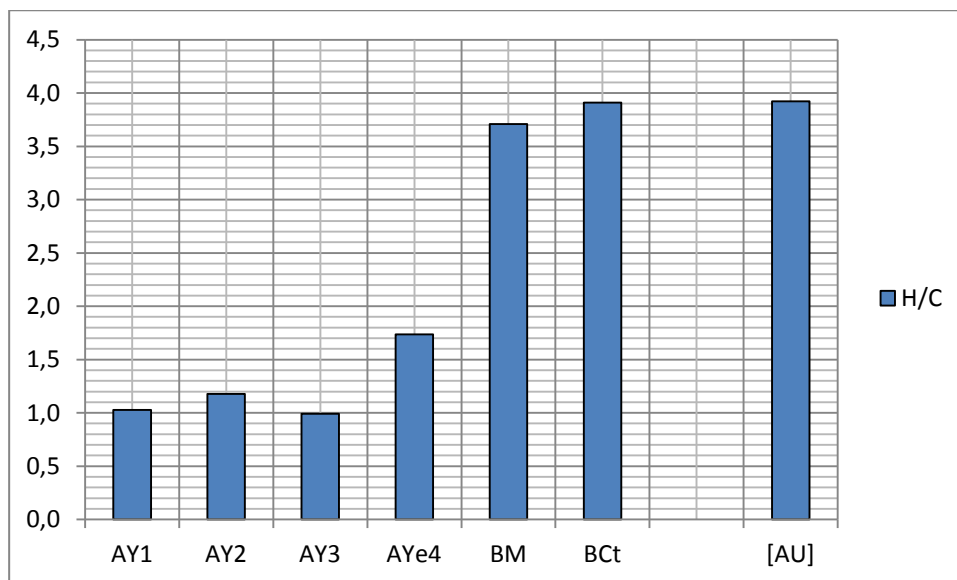


Рисунок 4. H/C для серой метаморфической типичной среднетяжелосуглинистой почвы на красно-бурых глинах и темно-гумусового горизонта, погребенного под бутаной.

Так же содержание углерода, определенное на CHN-анализаторе наряду с содержанием углерода, определенного методом Тюрина по окисляемости, использовалось для вычисления внутримолекулярной окисленности органического вещества исследованных объектов. Погребенные горизонты характеризовались высокой окисленностью, что свидетельствует о хорошо аэрируемых условиях, в которых находятся эти горизонты (рис. 5 и 6). В горизонте BEL_[hh] преобладают восстановленные органические соединения, что, на наш взгляд, можно объяснить переуплотнением субэллювиального горизонта.

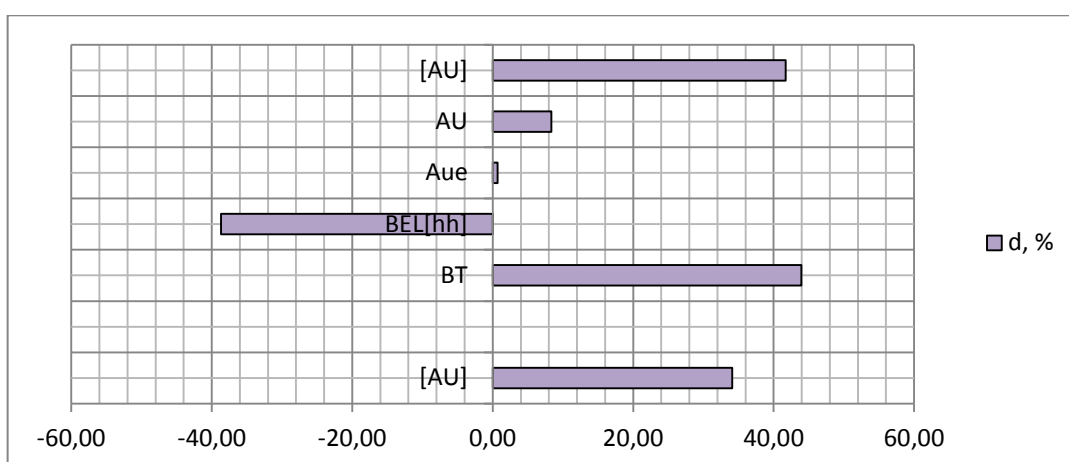


Рисунок 5. Внутримолекулярная окисленность (d) органического вещества темно-серой почвы и темно-гумусового горизонта, погребенного под скифским валом.

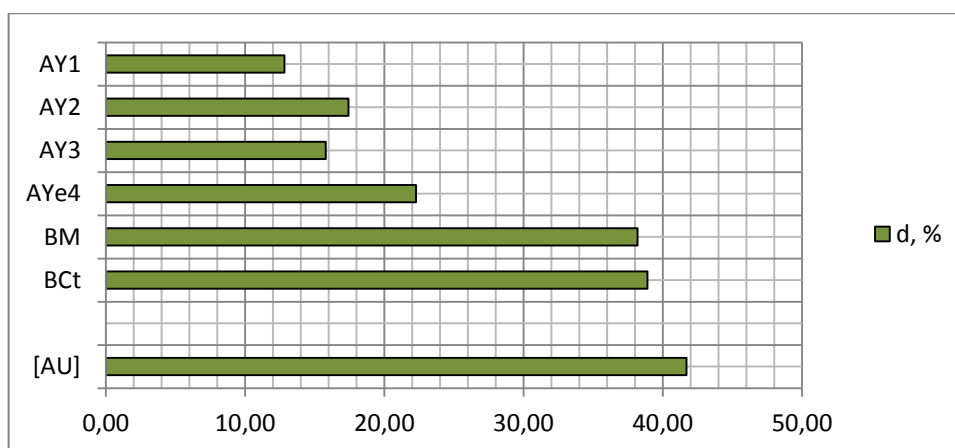


Рисунок 6. Внутримолекулярная окисленность органического вещества серой метаморфической почвы и темно-гумусовом горизонте, погребенном под бутаной.

Оптические свойства гуминовых кислот характеризовались коэффициентами экстинкции, определенными при длине волны, составляющей 465 нм. По результатам анализа мы получили, что ГК погребенного под скифским валом горизонта имеют относительно высокую оптическую плотность ($E = 0,139$) (рис. 7), что в сочетании с данными по отношению Н/С позволяет предположить, что сохранившиеся в данном горизонте органические вещества представляют собой липидную фракцию. Липидная фракция — это группа соединений, выделяемая из почвы спирто-бензольной смесью, это достаточно темно-окрашенные соединения с протяженной алифатической структурой.

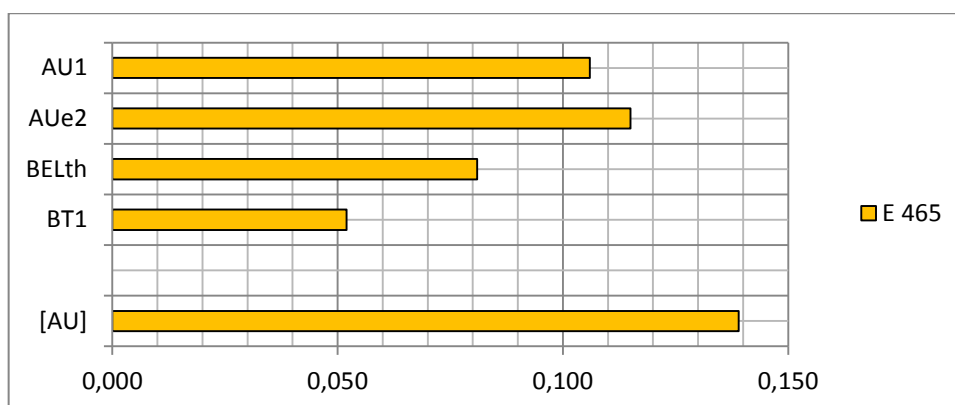


Рисунок 7. Коэффициенты экстинкции для темно-серой почвы и темно-гумусового горизонта, погребенного под скифским валом, определенные при $\lambda = 465$ нм.

Коэффициент экстинкции для погребенного под бутаной горизонта принимает невысокое значение ($E = 0,031$), и, в целом он ниже, чем для фоновой почвы. Оптическая плотность зависит от степени конденсированности молекул, и здесь она отражает преобладание доли боковых алифатических цепочек в составе молекул гуминовых веществ.

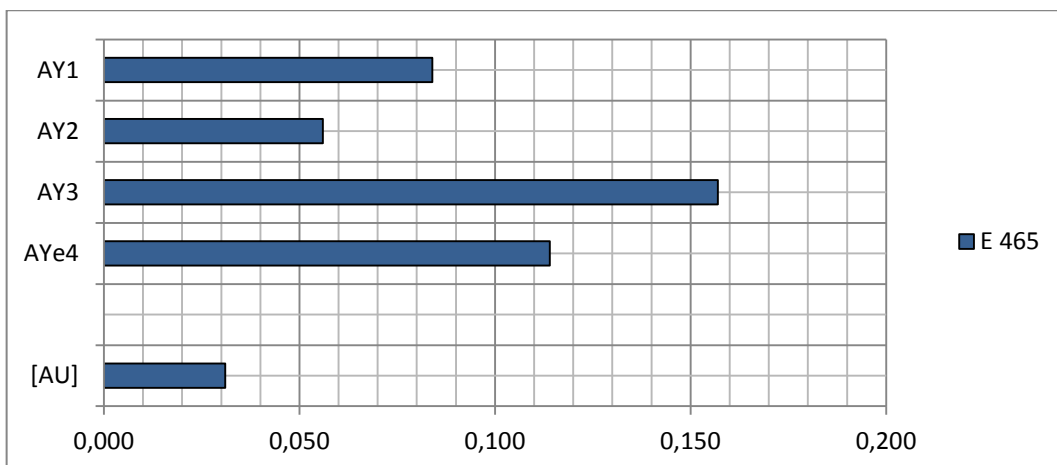


Рисунок 8. Коэффициенты экстинкции для серой метаморфической почвы и темно-гумусовом горизонте, погребенном под бутаной, определенные при $\lambda = 465$ нм.

На основании данных гель-хроматографии молекулярные массы органических веществ исследованных объектов были охарактеризованы при помощи молекулярно-массовых распределений (ММР). Кривые ММР имеют бимодальный характер: два пика в районе 1500 Да и 30000 Да. Таким образом можно выделить фракции ГВ меньше 1500 Да, больше 30 кДа, а так же фракции, имеющие молекулярные массы в промежутке между этими двумя значениями.

ММР демонстрирует что преобладающие значения молекулярных масс органического вещества темно-серой почвы лежат в промежутке больше 30 кДа, второй пик выражен чуть менее ярко и приурочен к низкомолекулярной области меньше 1500 Да (рис. 9). Для ГВ горизонта, погребенного под валом, так же наблюдается два пика, однако второй пик приходится на область около 26 кДа.

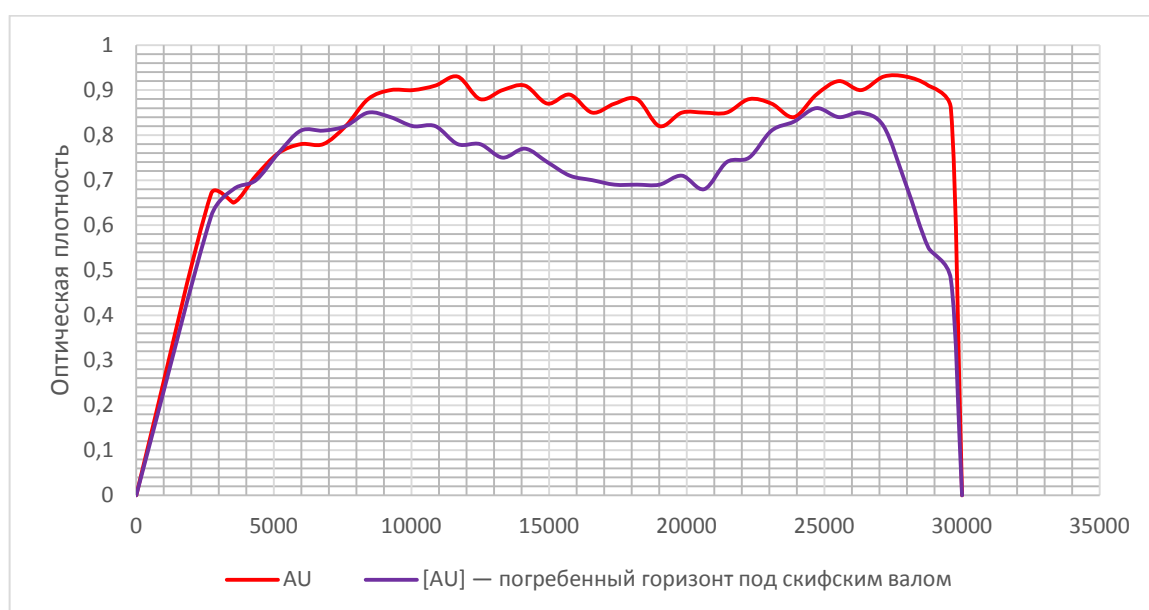


Рисунок 9. Молекулярно-массовое распределение органического вещества темно-серой почвы и темно-гумусового горизонта, погребенного под скифским валом.

В ММР ГВ серой метаморфической почвы ярко выражен пик только в области молекулярных масс, принимающих значения меньше 1500 Да (рис. 10). С увеличением молекулярной массы концентрация веществ остается на более низком, но достаточно постоянном уровне, снижаясь в высокомолекулярной области.

В ММР органического вещества, извлеченного из горизонта, погребенного под бутаной, наблюдается преобладание низкомолекулярных соединений, при практически полном отсутствии фракции с молекулярными массами больше 30 кДа.

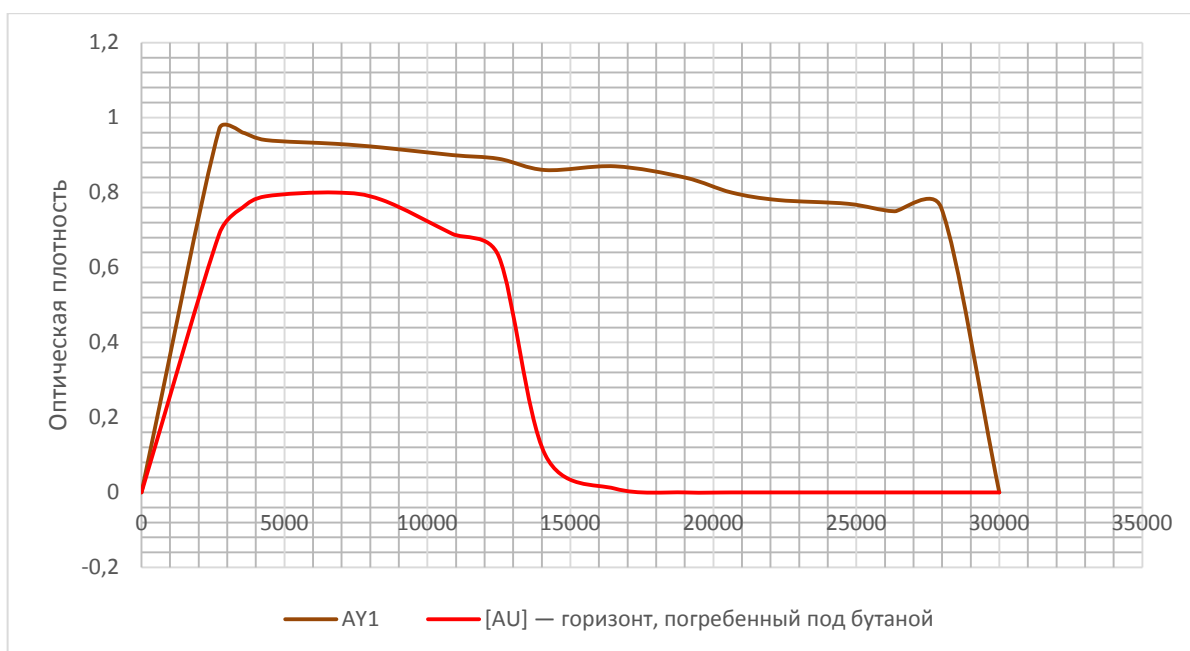


Рисунок 10. ММР органического вещества серой метаморфической почвы и темно-гумусового горизонта, погребенного под бутаной.

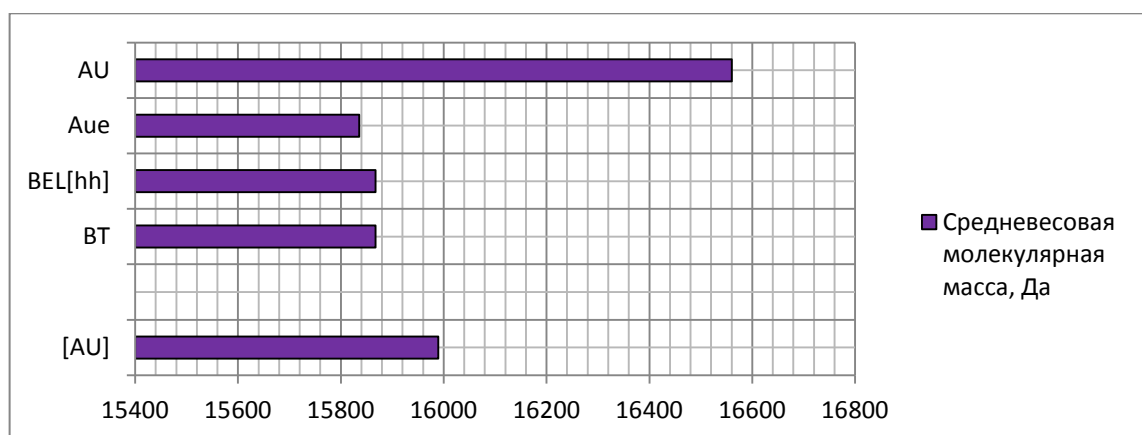


Рисунок 11. Средневесовые молекулярные массы для темно-серой почвы и темно-гумусового горизонта, погребенного под скифским валом.

На основании ММР были рассчитаны средневесовые молекулярные массы, характерные для каждого горизонта. Для темно-серой почвы максимальная молекулярная масса приурочена к темно-гумусовому горизонту почвы современного дневного экспонирования (около 16,5 кДа) (рис. 11). Ниже по профилю данный показатель резко сокращается. Среднее значение молекулярной массы составляет приблизительно 16 кДа. Погребенный гумусовый горизонт, свойства которого сравнивались с данной почвой, имеет такое же среднее значение.

Средневесовые молекулярные массы, определенные для серой метаморфической почвы, незначительно колеблются возле значения 16 кДа для всех горизонтов (рис. 12).

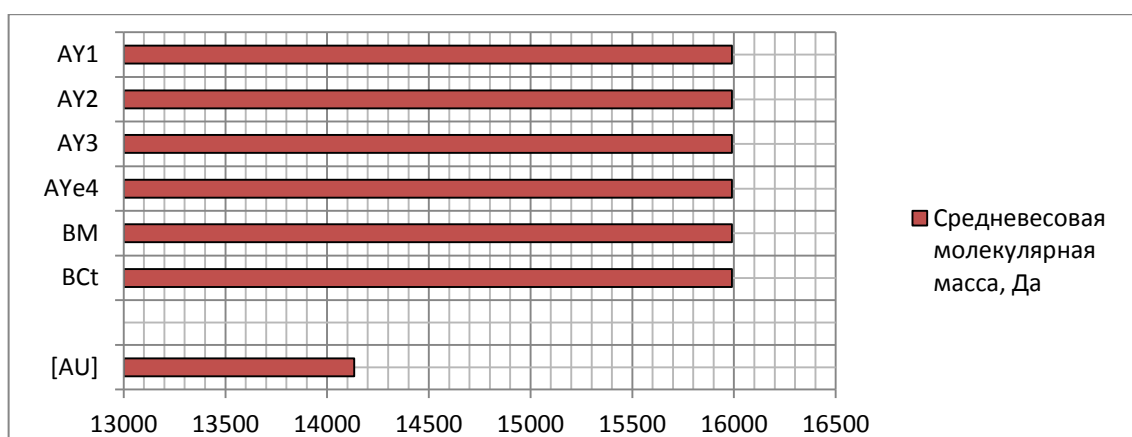


Рисунок 12. Средневесовые молекулярные массы для серой метаморфической почвы и темно-гумусового горизонта, погребенного под бутаной.

ГВ погребенного под бутаной горизонта имеет относительно низкое значение молекулярной массы, составляющее 14 кДа.

Таким образом, погребенные горизонты характеризуются преобладанием низкомолекулярных фракций органического вещества в сравнении с гумусовыми горизонтами почв современного дневного экспонирования. Однако, горизонт, погребенный под скифским валом имеет более высокое значение средней молекулярной массы относительно погребенного под бутаной, что может указывать на различные условия формирования данных почв в период их функционирования.

Значения порогов агрегативной неустойчивости для погребенных горизонтов коррелируют со значениями средневесовых молекулярных масс. Так, чем больше органических соединений с высокими молекулярными массами содержится в исследуемом образце, тем раньше наступает порог агрегативной неустойчивости, что мы и наблюдали для исследованных объектов.

ПАН для органического вещества серой метаморфической почвы постепенно увеличивается вниз по профилю, имея максимум в горизонте $BE_{L[hh]}$ (0,18 мг С/мл)

(рис. 13). Погребенный темно-гумусовый горизонт, принадлежащий почве, погребенной под скифским валом, характеризуется низким значением порога агрегативной неустойчивости, что указывает на то, что система ГВ в нем менее устойчива, и имеет более высокие значения средних молекулярных масс.

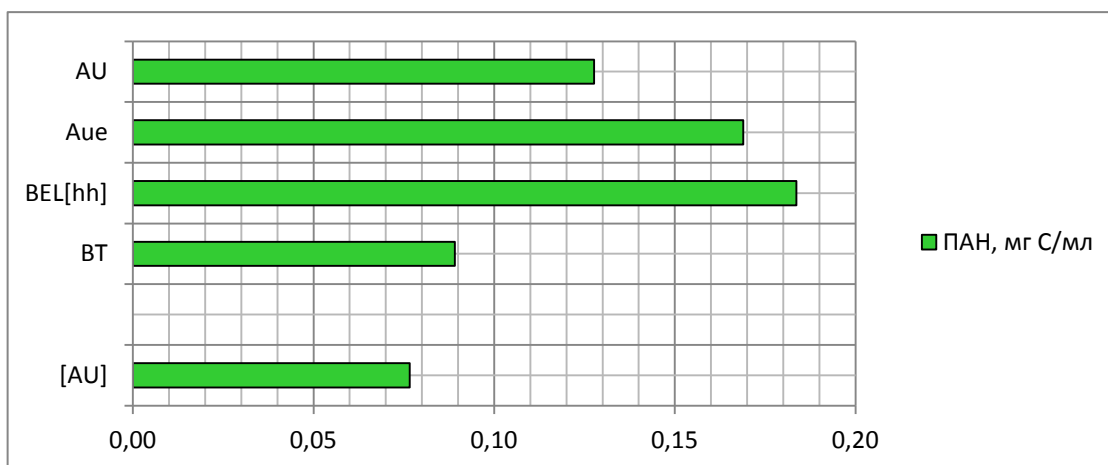


Рисунок 13. Распределение значений порога агрегативной неустойчивости по профилю темно-серой почвы, а так же значение ПАН для горизонта, погребенного под скифским валом.

Вниз по профилю серой метаморфической почвы значения порога постепенно снижаются, незначительно колеблясь (рис. 14). ГВ погребенного горизонта почвы, вскрытой под бутаной, характеризуются достаточно высоким ПАН относительно другой исследованной погребенной почвы, что соответствует снижению в их составе доли относительно высокомолекулярной фракции.

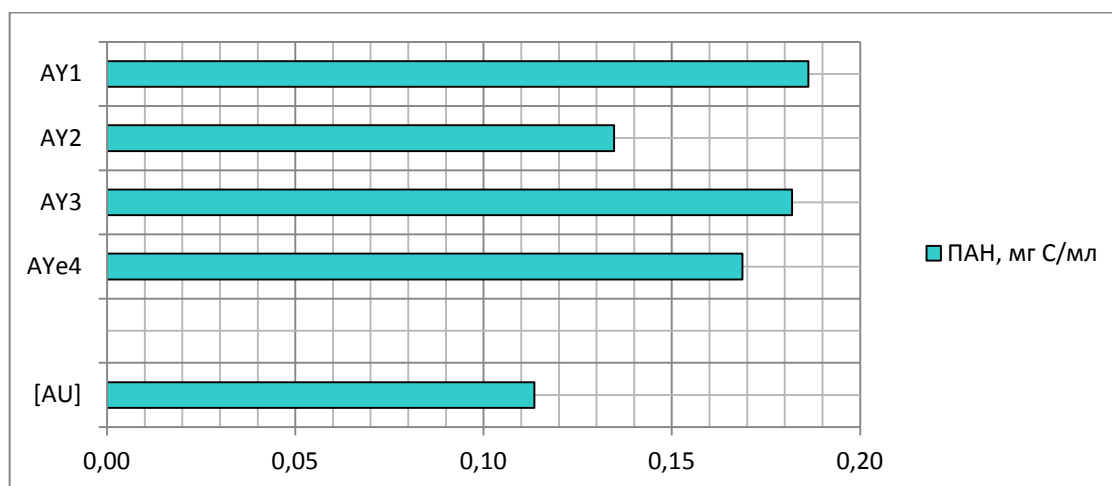


Рисунок 14. Распределение значений порога агрегативной неустойчивости по профилю серой метаморфической почвы, а так же значение ПАН для горизонта, погребенного под бутаной.

Таким образом, с помощью проведенных лабораторных анализов получилось охарактеризовать такие важнейшие свойства органического вещества исследованных объектов, как содержание углерода органического вещества, групповой и фракционный состав гумуса, оптическую плотность, среднюю молекулярную массу, порог агрегативной неустойчивости, внутримолекулярную окисленность и элементный состав. Данные, полученные в результате проведенных анализов, отражают особенности погребенных горизонтов, их отличия или сходства между собой и относительно соответствующих фоновых почв. Это дает нам основания делать выводы об условиях формирования вмещающих эти горизонты почв, а так же о процессах преобразования органического вещества этих горизонтов после погребения.

Глава 5. Обсуждение результатов исследования

Среди общих закономерностей можно назвать, в первую очередь, снижение содержания углерода органических соединений в погребенных горизонтах, что может быть связано с протеканием процессов минерализации гумуса, в условиях, где отсутствует приток «свежего» органического материала, и активностью почвенной биоты, которая продолжает оказывать влияние на органическое вещество, в частности в условиях погребения.

На фоне сокращения содержания углерода органических соединений наблюдалось снижение значения $C_{ГК}/C_{ФК}$ и, соответственно, смещение типа гумуса в сторону увеличения фульватности в погребенных горизонтах относительно гумусовых горизонтов дневных почв. Однако, нужно иметь в виду, что за прошедшие приблизительно 2500 лет произошли изменения в климатических показателях: возросла влажность и снизилась температура, то есть климат стал более гумидным — что отразилось на смене растительного покрова и вылилось в смену почв даже на уровне отделов. Этим можно объяснить тот факт, что гуминовые вещества погребенного темно-гумусового горизонта чернозема претерпели значительно большие изменения, чем в темно-серой почве.

Так же можно отметить рост оптической плотности гуминовых кислот в горизонте, погребенном под скифским валом в отличие от почвы, формирующейся в современных условиях. Однако, высокая оптическая плотность в данном случае была связана не столько с ароматичностью ГВ, сколько с наличием хромофорных групп. Исходя из полученных атомных соотношений (Н/С), следовало, что гуминовые вещества этого горизонта были представлены алифатическими соединениями. Известной группой неароматических темно-окрашенных органических веществ, в значительной мере представленных в почвенном гумусе, является липидная фракция. Именно она, по нашему мнению, представляет большую часть ГВ погребенного горизонта, так как является частью негидролизуемого остатка и дольше всего способна сохраняться в погребенных почвах. Коэффициент экстинкции для погребенного под бутаной гумусового горизонта характеризуется низким значением, то есть кроме указанной выше причины можно предположить, что на состав ГВ этого горизонта так же оказывали влияние условия формирования данной почвы, которые были недостаточно благоприятны для формирования высококонденсированных зрелых молекул ГВ.

Порог агрегативной неустойчивости (ПАН) характеризует гуминовые вещества как коллоидные системы. Чем ниже порог, тем быстрее начинается коагуляция ГВ, тем

меньшей устойчивостью к агрегации характеризуется их система. Низкое значение ПАН наблюдалось для горизонта, погребенного под скифским валом. Для темно-гумусового горизонта, обнаруженного под бутаной, коагуляция ГК началась наоборот при достаточно высокой концентрации пирофосфатной вытяжки. Эти данные говорят о большом различии между органическим веществом двух полепочв и о неоднородности условий почвообразования для этих двух почв в прошлом. Кроме того разные ПАН указывают на различные значения молекулярных масс ГВ погребенных горизонтов, ведь быстрее всего коагулируют высокомолекулярные соединения.

Действительно, значения средних молекулярных масс для погребенного чернозема превышают значения для погребенной темно-серой почвы. Не смотря на это, в погребенных горизонтах наблюдается значительное преобладание более низкомолекулярных соединений, нежели в гумусовых горизонтах фоновых для них почв. Данное явление связано с активными процессами деструкции органического вещества, протекающими в погребенных гумусовых горизонтах.

Значения внутримолекулярной окисленности гуминовых веществ погребенных горизонтов демонстрируют, что эти горизонты существуют в условиях хорошей аэрации, так как большинство органических соединений в их составе окислены.

Все эти данные достаточно полно и разносторонне характеризуют органическое вещество погребенных горизонтов. Они позволяют выявить основные закономерности в изменении свойств почв в условиях погребения. Те показатели, которые сильно различались для погребенных горизонтов и фоновых для них почв, скорее всего указывают на свойства, менее всего подвергшиеся изменению, а следовательно, могут характеризовать свойства погребенных почв, присущие им в период их функционирования. Отсюда уже можно делать выводы и об условиях внешней для почвы среды, ведь, как известно, почва — зеркало ландшафта.

Выводы

1. В погребенных гумусовых горизонтах содержание углерода органических соединений, как и следовало ожидать, было низким, что связано с его деструкцией и с активностью почвенной биоты.

2. Тип гумуса погребенных горизонтов изменялся в сторону увеличения фульватности, что может быть связано с тем, что ФК образуются при деструкции ГК, а отсутствие поступления «свежего» органического материала (в нашем случае погребение), тормозило образование «новых» ГК и стимулировало образование ФК, что усугублялось ростом гумидности климата.

3. В погребенных горизонтах преобладала доля низкомолекулярных соединений, в отличие от почв современного дневного экспонирования. Данный факт может объясняться активными процессами деструкции органического вещества.

4. Порог агрегативной неустойчивости гуминовых веществ был различным в разных погребенных горизонтах исследованных объектов. Это было связано с неоднородностью в условиях их формирования. Следовательно, данное свойство ГВ может служить диагностическим признаком генезиса погребенных почв. Значения порога агрегативной неустойчивости гуминовых веществ было тем ниже, чем больше была молекулярная масса.

5. Величина коэффициента экстинкции гуминовых веществ погребенных горизонтов в большей мере зависела от наличия хромофорных групп, чем от ароматичности.

6. Атомных отношений Н/С для органического вещества обоих погребенных горизонтов принимали значения в широких пределах, что свидетельствовало о преобладании алифатических соединений.

7. Степень внутримолекулярной окисленности органического вещества погребенных гумусовых горизонтов была выше, чем таковая для гумусовых горизонтов почв современного дневного экспонирования, что было обусловлено преобладанием процессов минерализации над гумификацией.

Список литературы

1. Александрова Л. Н. Процессы гумусообразования в почве // Гумусовые вещества почвы (их образование, состав, свойства и значение в почвообразовании и плодородии). Пушкин, 1970.
2. Александрова Л. Н. Назарова А. В. Гетерогенность гуминовых кислот и ее происхождение // Проблемы почвоведения. М., 1978.
3. Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации// Л., 1980.
4. Андреева. И. М. Процессы превращения гумусовых веществ в почве // Автореф. дис. канд. с.-х. наук. Л.; Пушкин, 1966.
5. Антипов-Карашаев И. Н., Келлерман В. В., Горбунов И. И. О коллоидно-химической природе почвенного агрегата// Труды Третьей Всесоюз. конф. по коллоидной химии. М., 1956.
6. Бирюкова О.Н. Органическое вещество погребенных почв лессовых отложений, его значение для общей теории гумификации и палеопочвенных реконструкций // Автореф. дис. канд. биол. наук. - М, 1978.
7. Гедройц К. К. Коллоидная химия в вопросах почвоведения. I. Коллоидные вещества в почвенном растворе. Образование соды в почве. Щелочные солонцы и солончаки // Журн. опыт, агрономии. 1912. Т. 13. Кн. 3.
8. Геммерлиг В. В. Опыт характеристики гумусовых веществ почвы на основании их коллоидно-химических свойств // Уч. записки Моск. Ун-та. 1952. Вып. 141.
9. Глушанкова Н.И., Аммосова Я. М. К методике изучения органического вещества погребенных почв // Сборник трудов молодых ученых географического факультета МГУ. М.: Изд-во МГУ. 1973. С. 17-21.
10. Глушанкова Н.И., Аммосова Я. М. К познанию свойств органического вещества погребенных почв // Органическое вещество современных ископаемых осадков и методы его изучения. М.: Наука, 1974. с. 190-208.
11. Гришина Л. А. Гумусообразование и гумусное состояние почв. М., 1986.
12. Дергачева М. И. Органическое вещество почв: статика и динамика // Новосибирск: Наука. Сиб. Отд-ние. 1984. 155 с.
13. Дергачева М. И. Экологические функции гумуса // Гуминовые вещества в биосфере/ Тез. докл. 2-й Между нар. конф. М.; СПб., 2003.
14. Дергачева М. И., Зыкина В. С., Волков И. А. Проблемы и методы изучения ископаемых почв // Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1984. 80 с.

15. Дергачева М.И., Зыкина В.С. Органическое вещество ископаемых почв // Новосибирск. Наука. Сиб. Отд-ние, 1988.
16. Детерман Г. Гель-хроматография // Г. Детерман. – М.: Мир, 1970. – 253 с.
17. Кащенко А. С. К вопросу о генетическом единстве гуминовых и фульвокислот в дерново-подзолистой почве // Записки Ленингр. с.-х. ин-та, 1962. Т. 84.
18. Комиссаров И. Д., Логинов Л. Ф. К вопросу о молекулярной массе гуминовых кислот // Гуминовые препараты. Науч. труды Тюмен. с.-х. ин-та. Тюмень, 1971. Т. 14.
19. Кононова М. М. Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения. М., 1951.
20. Кононова М. М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. М., 1963.
21. Кононова М. М., Александрова И. В., Ларина К. К Включение органического азота в гуминовые кислоты в процессе их формирования // Проблемы почвоведения. М., 1978.
22. Крупский Н. К., Лактионов И. И. К вопросу о коллоидно-химических исследованиях гумуса чернозема как дисперсной системы // Труды Укр. иауч.-исслед. ии-та почвоведения. 1959. Т. 4.
23. Лактионов Н. И. Гумус как природное коллоидное поверхностно-активное вещество. Харьков, 1978.
24. Лактионов Н. И. Органическая часть почвы: Лекция. Харьков. 1988.
25. Маттсон С. Э. Почвенные коллоиды // Сб. главнейших работ С. Маттсона. Пер. с англ. М, 1938.
26. Морозова Т. Д., Чичагова О. А. Исследования гумуса ископаемых почв и их значение для палеогеографии // Почвоведение. 1968. № 6. с. 34-44.
27. Морозова Т. Д., Чичагова О. А. Особенности органического вещества ископаемых почв в связи с их генезисом и диагенезом // Тезисы докладов VI Всесоюзного семинара «Органическое вещество в современных и ископаемых осадках». М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 68-69.
28. Некрасова О.А., Учаев А.П. Гумус погребенных гумусовых горизонтов почв разных условий формирования // Вестник Томского государственного университета. Биология. 2012. № 4 (20). С. 36–46
29. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М., 1974.
30. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990.

31. Орлов Д. С. Свойства и функции гуминовых веществ // Гуминовые вещества в биосфере. М., 1993.
32. Орлов Д. С., Бирюкова О. Н., Садовникова Л. К., Фридланд Е. В. Использование группового состава гумуса и некоторых биохимических показателей для диагностики почв // Почвоведение. 1979. No 4. С. 10-22.
33. Орлов Д. С., Бирюкова О. И., Суханова И. И. Органическое вещество почв Российской Федерации. М, 1996.
34. Пономарева В. В., Плотникова Т. А. Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения). Л., 1980.
35. Попов А. И., Чертов О. Г. О трофической функции органического вещества почв // Вестн. С.-Петерб. ун-та. 1993. Сер. биол. Вып. 3. No 17.
36. Попов А. И., Чертов О. Г. Биогеоэцотическая роль органического вещества почв // Вестн. С.-Петерб. ун-та. 1996. Сер. 3. Биол. Вып. 2.
37. Попов А. И., Бурак А. Ю. Коллоидно-химические свойства гуминовых веществ // Там же. СПб., 1998.
38. Попов А. И. Гуминовые вещества : свойства, строение, образование. Изд-во С.- Петерб. Ун-та, 2004.
39. Тюрин И. В. Органическое вещество почв и его роль в плодородии. М, 1965.
40. Тюрин И. В., Тюрина Е.В. О составе гумуса в ископаемых почвах // Почвоведение. 1940. No 2. С. 10-22.
41. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л., 1984.
42. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М., 1988.
43. Чендев Ю.Г., Александровский А.Л., Гольева А.А., Хохлова О.С., Пономаренко Е.В., Русаков А.В., Шаповалов А.С., Борбукова Д.А. Почвы скифских городищ на юге лесостепи Среднерусской возвышенности // Материалы Всероссийской научной конференции по археологическому почвоведению, посвященной памяти проф. В.А. Демкина (Пушино, 14–16 апреля 2014 г.). Пушино, 2014. Ин-т физ.-хим. и биол. проблем почвоведения РАН. С. 247–250.
44. Чичагова О. А., Тарасова Т. И. Свойства разновозрастных гуминовых веществ // Почвоведение. 1992. No 1.
45. Е. Ю. Шахматова, В. М. Корсунов. Погребенные гумусовые горизонты пойменных почв дельты реки Селенги // География и природные ресурсы. 2008. N 4. С. 52–57.
46. Beyer L. The chemical composition of soil organic matter in classical humic compound fractions and in bulk samples a review // Z. Pflanzenern&hr. Bodenk. 1996. Bd 159.

47. Brady N. C, Weil R. R. *The Nature and Properties of Soils*. New Jersey, 2002.
48. Kumada K *Chemistry of Soil Organic Matter // Developments in Soil Science*, 17. Amsterdam, 1987.
49. Perminova I.V., Grechishcheva N. Y., Petrosyan V. S. Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: relevance of molecular descriptors // *Environmental science & technology*. 1999. Vol. 33, No. 21.
50. Piccolo A. *New Insights on the Conformational Structure of Humic Substances as Revealed by Size Exclusion Chromatography// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS*. Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.
51. Piccolo A., Conte P., Cozzolino A. *Chromatographic and Spectrophotometry Properties of Dissolved Humic Substances Compared with Macromolecular Polymers // Soil Science*. 2001. Vol. 166. N 3.
52. Popov A. I. *On settlement of humic acids in strong acid solutions // Humic Substances Downunder: Understanding and managing organic matter in soils, sediments and water/ Abs. and Program 9th Int. Meeting of the IHSS*. Adelaide. 1998.
53. Swift R. S. *Organic Matter Characterization // Methods of Soil Analysis/ Part 3. Chemical Methods/ SSSA Book Series no. 5*. Madison, 1996.
54. Tombacz E, Rice J. A. *Changes of Colloidal State in Aqueous Systems of Humic Acids // Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications*. Eds E. A. Ghabbour, G. Davies. Cambridge. 1999.
55. Ziechmann W. *Evolution of Structural Models from Consideration of Physical and Chemical Properties // Humic Substances and Their Role in the Environment*. S. Bernhard. Dahlem Konferenzen. Eds F. H. Frimmel, R. F. Christman. Dahlem, 1988.

Приложение

Таблица 5. Результаты статистической обработки данных анализов, проведенных в ходе работы.

Название почвы	Горизонт	Сорг., %	рН		мэкв/100 г почвы				V, %	ГВ, %	ППП, %	N, %	С, %	Н, %
			H ₂ O	KCl	S	Нг	Н+	ЕКО						
Тёмно-серая средне суглинистая маломощная глубоко карбонатная почва на карбонатном лессовидном суглинке	AU	3,37	7,50	-	31,0	-	0,1	31,0	100,0	3,80	3,3	0,35	3,67	0,38
	Au _e	2,04	5,54	4,79	20,3	1,4	0,1	21,7	93,4	2,63	5,2	0,22	2,06	0,32
	BEL _[hh]	1,40	5,33	4,55	19,6	1,6	0,0	21,2	92,5	3,49	3,2	0,09	1,01	0,26
	BT	0,29	5,13	4,10	18,0	2,9	0,1	20,9	86,1	3,79	2,2	0,07	0,51	0,23
Почва, погребенная под скифским валом	[AU]	0,72	5,84	5,45	24,3	1,2	0,1	25,4	95,3	2,73	8,0	0,10	1,09	0,36
Серая метаморфическая типичная среднемощная тяжелосуглинистая на красно-бурых глинах	AУ1	4,80	6,69	6,20	28,4	1,4	0,1	29,8	95,4	6,96	8,2	0,43	5,51	0,47
	AУ2	3,50	6,40	6,00	27,2	1,3	0,1	28,5	95,4	6,41	8,0	0,36	4,24	0,42
	AУ3	2,60	6,63	6,00	27,0	1,3	0,2	28,4	95,3	6,78	7,9	0,23	3,09	0,26
	AУe4	1,80	6,74	6,10	27,5	1,4	0,3	28,9	95,3	5,61	6,5	0,16	2,32	0,33
	BM	0,30	6,50	5,90	13,3	1,3	0,2	14,6	91,0	6,36	5,1	0,05	0,49	0,21
	BCt	0,30	6,03	5,60	12,3	1,2	0,2	13,6	91,0	4,36	3,5	0,06	0,49	0,40
Почва, погребенная под бутаной	[AU]	0,30	4,77	3,76	15,0	0,1	0,2	15,1	99,1	4,69	3,9	0,06	0,52	0,25
F₀₅		2,22	2,22	2,30	2,2	2,3	2,2	2,2	4,1	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22
F_{факт.}		421,64	317,77	7,82	23,7	52,515	106,0	20,7	152,1	344,66	353,58	404,30	413,93	337,62
НСР₀₅		0,04	0,12	0,91	3,8	0,255	0,0	4,0	6,8	0,09	0,11	0,00	0,05	0,01

Таблица 6. Результаты статистической обработки данных анализа гранулометрического состава.

Название почвы	Горизонт	Содержание фракций гранулометрического состава, %						
		>0.25 мм	0.25-0.05 мм	0.05-0.01 мм	0.01-0.005 мм	0.005-0.001 мм	<0.001 мм	Физическая глина (<0.01 мм)
Тёмно-серая средне суглинистая маломощная глубоко карбонатная почва на карбонатном лессовидном суглинке	AU	1,01	32,05	48,64	10,05	21,06	0,97	32,07
	Au _e	3,08	43,34	39,90	7,35	5,53	0,80	13,68
	BEL _[hh]	0,75	37,92	37,32	10,23	11,41	2,36	24,00
	BT	0,76	42,01	34,84	8,77	11,22	2,39	22,38
Почва, погребенная под скифским валом	[AU]	3,09	52,19	36,14	4,63	3,37	0,58	8,58
Серая метаморфическая типичная среднеспособная тяжелосуглинистая на красно-бурых глинах	AY1	4,95	7,95	38,07	12,74	21,32	18,97	51,03
	AY2	2,28	5,88	40,62	13,75	22,67	18,79	53,22
	AY3	2,21	2,30	36,68	12,70	20,09	28,01	60,80
	AYe4	1,36	2,06	34,75	10,57	21,70	32,56	63,83
	BM	1,57	3,02	33,34	7,90	17,46	39,71	63,07
	BCt	1,57	6,32	32,86	8,90	13,90	40,45	61,25
Почва, погребенная под бутаной	[AU]	2,10	23,11	31,87	18,19	16,98	7,75	42,92
F₀₅		2,22	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22
F_{факт.}		405,46	370,70	233,68	321,65	346,35	532,54	254,99
HCP₀₅		0,04	0,78	1,15	0,21	0,34	0,28	1,38

Таблица 7. Данные анализа гранулометрического состава для темно-серой почвы игоризонта, погребенного под скифским валом.

Почва	Горизонт	Глубина залегания горизонта (см)	Содержание фракций, %							Физическая глина (<0.01 мм)	Гранулометрический состав
			>0.25 мм	0.25-0.05 мм	0.05-0.01 мм	0.01-0.005 мм	0.005-0.001 мм	<0.001 мм			
Тёмно-серая средне суглинистая маломощная глубоко карбонатная почва на карбонатном лессовидном суглинке	AU	0-12(13)	1,01±0,46	32,05±1,49	48,64±1,21	10,05±1,07	21,06±0,48	0,97±0,39	32,07±1,15	средний суглинок	
	Au _e	12(13)-26(28)	3,08±0,12	43,34±3,45	39,90±1,67	7,35±1,17	5,53±0,90	0,80±0,09	13,68±2,04	супесь	
	BEL _[hh]	26(28)-48(50)	0,75±0,03	37,92±3,12	37,32±1,83	10,23±0,63	11,41±0,54	2,36±0,36	24,00±1,44	легкий суглинок	
	BT	48(50)-88(90)	0,76±0,05	42,01±0,54	34,84±0,39	8,77±0,23	11,22±0,18	2,39±0,58	22,38±0,74	легкий суглинок	
Почва, погребенная под скифским валом	[AU]	0-22 (135-157)	3,09±0,99	52,19±1,88	36,14±0,85	4,63±0,23	3,37±0,34	0,58±1,23	8,58±1,13	песок связный	

Таблица 8. Данные анализа гранулометрического состава для серой метаморфической почвы и горизонта, погребенного под бутаной.

Почва	Горизонт	Глубина залегания горизонта (см)	Содержание фракций, %							Гранулометрический состав
			>0.25 мм	0.25-0.05 мм	0.05-0.01 мм	0.01-0.005 мм	0.005-0.001 мм	<0.001 мм	Физическая глина (<0.01 мм)	
Серая метаморфическая типичная среднетощая тяжелосуглинистая на красно-бурых глинах	AУ1	0-15	4,95±1,20	7,95±1,45	38,07±1,66	12,74±0,54	21,32±0,61	18,97±0,36	51,03±0,96	тяжелый суглинок
	AУ2	15-23	2,28±1,16	5,88±2,11	40,62±1,37	13,75±0,81	22,67±0,98	18,79±0,14	53,22±1,90	тяжелый суглинок
	AУ3	23-40 (45)	2,21±1,97	2,30±1,58	36,68±2,71	12,70±0,53	20,09±0,39	28,01±0,18	60,80±1,09	легкая глина
	AУе4	40 (45)-55 (60)	1,36±0,33	2,06±1,11	34,75±1,71	10,57±1,09	21,70±1,05	38,56±0,26	63,83±2,36	легкая глина
	ВМ	55 (60)-107	1,57±0,00	3,02±1,10	33,34±1,28	7,90±0,79	17,46±1,43	39,71±0,81	63,07±2,89	легкая глина
	ВСt	107-150	1,57±0,00	6,32±0,90	32,86±0,77	8,90±0,45	13,90±0,31	40,45±0,86	61,25±0,97	легкая глина
Почва, погребенная под бутаной	[AU]	0-13 (120-133)	2,10±0,01	23,11±2,71	31,87±1,09	18,19±0,38	16,98±0,57	7,75±1,07	42,92±1,66	средний суглинок