МАРГАНЦЕВО-ЖЕЛЕЗИСТЫЕ КОНКРЕЦИИ И ИХ РОЛЬ В СТАБИЛИЗАЦИИ ЛИГНИНА И БИОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ковалев И. В. [1,2]
[1]*Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова*
[2]*Институт экологического почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова*

На примере серых лесных почв показано влияние гидрологического и ОВП режимов на степень гидроморфизма почв, морфологические и химические особенности конкреций. Установлено, что железисто-марганцевые конкреции аккумулируют и такие биофильные элементы, как углерод, азот, фосфор, а также лигнин, изымая их из биологического круговорота. Независимо от степени гидроморфизма серых лесных почв количество лигниновых продуктов в ортштейнах в 10 раз меньше, чем в мелкоземе вмещающего горизонта. С увеличением размера ортштейнов количество продуктов окисления лигнина в них уменьшается за счет минерализации. В ортштейнах гидроморфных почв преобладают фенольные кислоты над альдегидами. В свою очередь, осушение полугидроморфных почв с переменным окислительно-восстановительным режимом способствует замыканию биогеохимических циклов, высвобождая элементы из новообразований по мере деградации последних. Осушение (12 лет) вызывает глубокую разрушительную трансформацию и таких, казалось бы, устойчивых соединений как лигнин в ортштейнах, особенно в крупных фракциях. По содержанию углерода в конкрециях можно проводить количественную диагностику степени гидроморфизма почв.

ВВЕДЕНИЕ

Аккумуляция и консервация почвами лигнина и биофильных элементов (углерода, азота, фосфора и серы), как звено биологического круговорота веществ, обеспечивает устойчивость биогеоценозов и биосферы в целом. Познание механизма элементарного почвообразовательного процесса конкрециообразования невозможно без выяснения свойств содержащегося в новообразованиях органического вещества. Высвобождение некоторых органических соединений и биофильных элементов из биогеохимического круговорота осуществляется различными путями, в том числе и путем конкрециеобразования. Как известно, индикатором интенсивности почвенных процессов, индуцируемых временным переувлажнением и сменой окислительно-восстановительных обстановок, служат почвенные новообразования, например, такие, как железисто-марганцевые конкреции. Генезису ортштейнов посвящена обширная литература и обсуждается два типа механизмов ортштейнообразования: 1) хемогенный и 2) прямой или опосредованный биогенный. Предпочтение отдается биогенному пути образования конкреций. Наиболее ярко биогенный механизм отражен в работе Г.В. Добровольского, Т.В. Терешиной [2]. Но исследований, содержащих данные о качественном и количественном составе органических компонентов, и, в частности, лигнина, а также биофильных элементов (C, N, P, S), в конкреционных новообразованиях при неизменном водном режиме, а также в условиях изменения естественного увлажнения, недостаточно или они отсутствуют вовсе.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования послужили почвы Коломенского ополья (Ступинский район, Московская обл.): 1) светло-серая лесная глубокооглеенная (Ap – E – EB – B1– B2 – B3 – BC – $C_{карб.,g}$'''), 2) светло-серая лесная глееватая (Ap$_{, fs,g}$' – $EB_{fs,g}$' – $B1_{g}$' – $B2_{g}$'' – $B3_{g}$''' – BC_{g}'''), 3) светло-серая лесная глееватая осушенная (Ap$_{, fs,}$ – $EB_{fs,g}$' – $B1_{g}$' – $B2_{g}$'' – $B3_{g}$'' – BC_{g}''). Все исследованные почвы сформированы на близких или тождественных по гранулометрическому составу породах – крупнопылевато-иловатом покровном суглинке, и расположены на современной пашне. В светло-серой лесной почве признаки гидроморфизма проявляются в виде редких железисто-марганцевых конкреций в Е горизонте, в кремнеземистой присыпке по всему профилю, в пятнах оглеения с глубины 100 см. Профиль светло-серой глееватой почвы обладает мраморовидной окраской иллювиальных горизонтов, большим количеством железисто-марганцевых конкреций (ортштейнов) в гор. Ap и EB, сизыми кутанами. Для определения содержания и химического состава ортштейнов в первой декаде августа отбирали смешанные образцы почвы весом около 2 кг из слоя 0-10 см. Для смешанного образца отбирали мелкозем из 30 точек пробоотбора в трех повторностях в 1989-1992 гг. и в шести повторностях – в 1994-2012 гг. На осушенных светло-серых лесных глееватых почвах отбор проб осуществлялся по линии междренного расстояния. Выделенные из почвы, отмытые дистиллированной водой и высушенные на воздухе конкреции отделяли от скелетных включений под лупой. Фракционирование ортштейнов осуществлялось через сита диаметром 1, 2 и 3 мм.

Основные методы. Поскольку результаты, получаемые общепринятыми методами выделения лигнина (класон-лигнин, «остаточный лигнин»), слишком грубы даже для растительных материалов и чрезвычайно завышены для образцов подстилки и почвы, мы пользовались методом мягкого щелочного гидролиза органического вещества почв оксидом меди в азотной среде с последующим использованием хроматографии тонкого слоя и газового хроматографического разделения [26] в модификации W. Amelung [21, 9, 10, 11]. Щелочное окисление исследуемых образцов оксидом меди дало 11 фенолов, которые сгруппированы по их химической природе в 4 структурных семейства: ванилиновые (V), сирингиловые или сиреневые (S), п-кумаровые (C) и феруловые фенолы (F). Сумма продуктов окисления (VSC) отражает общее содержание лигнина в образце. Данная методика основательно апробирована для анализа содержания и состава лигнина в объектах наземных экосистем: не только в тканях растений, но и в дневных и погребенных почвах, включая минеральные малогумусные горизонты, в конкреционных новообразованиях, агрегатах, гранулометрических фракциях почв, препаратах гуминовых кислот [6-13]. С помощью метода мягкого щелочного гидролиза органического вещества можно выяснить, какая доля органического вещества сохраняет неповрежденные кольцевые структуры лигнина, преимущественно альдегидные фенолы. Реакции деструкции возникают, прежде всего, в боковых цепочках лигнина, образуя фенилкарбоновые кислоты. Поэтому отношение кислот к альдегидам в единицах ванилина или сирингила могут быть использованы в качестве меры степени изменения молекулы лигнина в процессе разложения [17]. Определение углерода, азота, серы выполнено на элементном CNS-анализаторе (VARIO EL, Elementar GmbH, Hanau). Определение валового содержания железа, марганца, кальция в конкрециях и почве выполнялось по методикам, приведенным в руководстве по химическому анализу почв.

Изотопный состав углерода был измерен на масс-спектрометре Thermo-Finnigan Delta V Plus IRMS и элементном анализаторе Thermo Flash1112. При обработке результатов использована статистика малых выборок (программа Statistica).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общее содержание и формы железисто-марганцевых конкреций в гумусовых горизонтах данных почв отражают степень гидроморфизма последних: их количество минимально в автоморфной почве – 0,26 г на 100 г почвы и максимально в наиболее влажной глееватой почве – 2,16 г на 100 г почвы. При этом в почвах с естественным увлажнением, независимо от влажности года и характера использования, содержание конкреций остается близким или тождественным на протяжении 25 лет (табл. 1). При нарастании гидроморфизма меняется и фракционный состав ортштейнов - увеличивается содержание фракции 3-5 мм – с 2,25 до 15,70, %; 2-3 мм – с 18,95 до 35,90 %; уменьшается содержание фракции 1-2 мм – с 78,75 до 47,92 % [5, 13]. Цвет новообразований меняется от темно-серого до бурого, форма – от округлой до вытянутой овальной.

Аналогичные закономерности наблюдаются и в распределении биофильных элементов в ортштейнах во все годы наблюдений. Содержание углерода и азота во всех фракциях конкреций выше в гумусовых горизонтах гидроморфных почв по сравнению с автоморфными независимо от обеспеченности года осадками (табл. 2).

С увеличением размера фракций ортштейнов уменьшается содержание в них органического углерода и азота во всех исследованных разностях почв во все годы исследований. Поэтому сужается и величина отношения C:N. Накопление углерода и азота в мелких фракциях связано с участием микроорганизмов на начальных стадиях в процессе образования конкреций. Микроорганизмы способны окислять закисное железо и откладывать окисные формы на поверхности своих клеток [1]. По мере увеличения возраста и размеров фракций ортштейны уплотняются, соответственно уменьшаются и внутренние площади экспонированных для микроорганизмов поверхностей. Для мелких фракций, наоборот, характерны микрониши и поры, в которых создаются наиболее благоприятные условия для развития микроорганизмов. Поэтому в мелких фракциях в большей степени аккумулируются микроорганизмы и продукты их метаболизма. Величина отношения C:N, обнаруживающая среднюю степень обеспеченности гумуса азотом, расширяется при постепенно нарастающем гидроморфизме от 10 в автоморфной до 12 в глееватой почве (табл. 2, 3). Можно предположить, что, по мере усиления интенсивности гумификации, доля органического вещества растительного происхождения увеличивается, а вклад микробной биомассы, соответственно, уменьшается.

Содержание органического вещества в конкрециях в целом в 1,5 раза ниже, чем в мелкоземе гидроморфной и автоморфной почвы (табл. 3). Во всех исследованных разностях почв коэффициенты концентрирования углерода и азота меньше 1 (K_c – коэффициент концентрирования – *отношение абсолютного содержания элемента в конкреции к его содержанию в горизонте*) (табл. 3). Подобный факт уменьшения величин коэффициентов концентрирования для углерода в конкрециях почв можно считать его доказательством подчиненной роли биогенного фактора в формировании конкреций. Известно [2], что биогенный механизм ортштейнообразования можно

Табл. 1. Многолетняя динамика содержания ортштейнов в светло-серых лесных оглеенных почвах (г/100 г абсолютно-сухой почвы), n=5 (с использованием данных за предыдущие годы: Ковалев И.В., 1992, 1994, 1998, 2004, 2009)

Годы→	1989	1990-1991	1992-1994	1995	1996	2000	2007	2008	2009	2010	2012
Почва	Масса ортштейнов в г/100г абс. сухой почвы										
глееватая (гидроморфная)	2.30± 0.098	2.19± 0.12	2.20± 0.105	2.16± 0.140	не опр.	не опр.	2.22± 0.088	2.26± 0.097	2.27± 0.077	2.28± 0.078	2,29± 0.067
глубокоогленная (автоморфная)	0.26± 0.018	не опр.	0.27± 0.020	0.26± 0.015	0.26± 0.040	0.28± 0.023	0.29± 0.020	0.27± 0.040	0.28± 0.046	0.28± 0.067	0.27± 0.054

* Примечание. Смешанный образец (весом около 2 кг) производился из 30 точек опробования, n=5

Табл. 2. Многолетняя динамика содержания азота и углерода (%) в ортштейнах (слой 0-10 см) светло-серых оглеенных почв*

Светло - серая лесная почва	Элемент	**1989 – 1991гг.**			**1996 г.**			**2009 г.**			**2010 г.**		
		Фракции ортштейнов, мм											
		1-2	2-3	3-5	1-2	2-3	3-5	1-2	2-3	3-5	1-2	2-3	3-5
Глееватая (гидроморфная)	C, %	1.75	1.73	1.6	1.68	1.66	1.55	1.75	1.73	1.6	1.68	1.66	1.55
	N, %	0.15	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14	0.15	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14
	C/N	11.67	11.53	11.43	12.00	11.86	11.07	11.7	11.5	11.4	12.0	11.9	11.1
Глубокооглеенная (автоморфная)	C, %	1.08	0.91	-	0.91	0.91	-	0.87	0.72	-	0.81	0.70	-
	N, %	0.11	0.09	-	0.09	0.09	-	0.08	0.07	-	0.07	0.07	-
	C/N	9.82	10.11	-	10.11	10.11	-	11.7	11.1	-	11.9	10.0	-

* Примечание: с использованием данных за предыдущие годы: Ковалев И.В., 1994, 1998; Kovalev I., Kovaleva N., 2004.

Табл. 3. Валовый химический состав (%) ортштейнов пахотного горизонта (в расчете на прокаленную навеску) и коэффициент концентрирования элемента (%) в ортштейнах (по фракциям: 1-2, 2-3, 3-5 мм) светло-серых лесных оглеенных почв в естественном состоянии и под влиянием дренажа, n = 3

Почва (светло-серая лесная)	Масса конкреций, г/100 г почвы	Фракционирование конкреций по размерам (мм), в % от общей массы	Fe_2O_3, % / K_{Fe}*			MnO, % / K_{Mn}*			P_2O_5, % / K_P*			CaO, % / K_{Ca}*			C, % / K_c*			N, % / K_N*			VSC, мг/г С / K_{VSC}*		
		1-2 2-3 3-5	1-2	2-3	3-5	1-2	2-3	3-5	1-2	2-3	3-5	1-2	2-3	3-5	1-2	2-3	3-5	1-2	2-3	3-5	1-2	2-3	3-5
Глубоко-оглеенная («автоморфная»)	0,26	78,9 19,2 1,9	16,76 5,4	18,22 5,8	-**	не опред.									0,99 0,88	0,91 0,80	-**	0,10 0,75	0,09 0,66	-**	1,29 0,12	1,18 0,11	-**
Глееватая (контроль)	2,16	46,3 36,0 17,7	20,53 4,7	20,46 4,7	17,78 4,0	3,26 46,6	3,65 52,1	3,03 43,3	0,26 1,5	0,20 1,2	0,26 1,5	1,70 1,4	2,44 2,0	1,98 1,7	1,71 0,89	1,70 0,88	1,58 0,82	0,15 0,80	0,15 0,80	0,14 0,78	1,34 0,11	1,41 0,12	1,12 0,09
Глееватая, осушенная гончарным дренажом	1,02	64,5 28,8 6,7	22,80 5,2	20,10 4,6	21,20 4,6	3,70 52,7	3,80 54,8	3,65 62,85	0,28 1,6	0,27 1,5	0,20 1,4	4,08 2,4	2,95 2,5	2,65 2,2	1,45 0,75	1,23 0,64	1,16 0,60	0,13 0,68	0,12 0,63	0,11 0,60	1,74 0,18	1,53 0,16	0,95 0,10
Глееватая, осушенная пластмассовым дренажом	1,08	59,8 30,1 10,1	18,72 4,3	20,14 4,6	18,00 4,6	3,70 52,5	3,90 56,4	4,05 58,2	0,27 1,6	0,27 1,6	0,26 1,6	3,48 2,9	3,00 2,5	3,27 2,8	1,46 0,77	1,33 0,65	1,23 0,52	0,12 0,52	0,11 0.49	0,12 0,52	1,85 0,12	1,54 0,10	0,98 0,06

* ---------- коэффициент концентрирования элемента или соединения в конкрециях (отношение абсолютного содержания элемента в конкреции к его содержанию в горизонте)

** ---------- конкреции фракции >3 мм в почве единичны

считать превалирующим в кислой среде при низком содержании Fe в растворе, т.е. в условиях, когда конкуренция со стороны химического механизма синтеза сводится к минимуму.

Данные табл. 3 обнаруживают, что во всех исследуемых почвах преимущественная аккумуляция фосфора приходится на долю новообразований: в ортштейнах фосфорсодержащих соединений в 3-4 раза больше, чем в почве (145-205 мг/100 г по сравнению с 51-81 мг/100 г). При этом, в основном, это минеральный фосфор. Обращает на себя внимание факт накопления фосфора в почвах и, особенно, в новообразованиях при заболачивании: 5 мг/100 г в автоморфной почве и 25-33 мг/100 г – в гидроморфных разностях [7].

Природа и роль серы в органическом веществе несколько иная, нежели у углерода и азота, так как сера не встраивается в ароматические структуры гуминовых кислот, а ассоциирована с алифатическими краевыми компонентами этих фракций. Главная часть органической серы во всех почвах ассоциирована с лабильными фульвокислотами и потенциально лабильными гуминовыми кислотами.

Табл. 4. Процентное соотношение биофильных элементов в ортштейнах светло-серых огелеенных почв

Светло – серая почва	C:N:S		
	Фракции ортштейнов, мм		
	1-2	2-3	3-5
Глееватая (гидроморфная)	39:3:1	23:2:1	20:2:1
Глубокооглеенная («автоморфная»)	30:2:1	29:2:1	- *

* _____ *ортштейны отсутствуют или единичны*

Это сера органических сульфатов, содержащих COS- звенья, фенолятов, сульфатированных полисахаридов, цистеина, аминокислот. Таким образом, наиболее обогащены серой фульвокислоты. В этом случае большая часть компонентов, содержащихся в фульвокислоте, может быть предметом быстрой ассимиляции микробами или может быть быстро минерализована до доступных растениям элементов: отношение C:N:S - 85:4:1. В то же время фульвокислоты могут быть промежуточными звеньями или предшественниками гуминовых кислот и тогда фракция фульвокислот состоит из частей неклеточных энзимов, продуктов лизиса и растворимого цитоплазматического материала. Отношение C:N:S в этих фракциях составляет 48:3:1. Исходя из вышесказанного и учитывая процентное соотношение, можно заключить, что сера в ортштейнах преимущественно микробиологического происхождения (табл. 4). Это подтверждают и прямые наблюдения численности микроорганизмов. С увеличением степени гидроморфизма в конкрециях уменьшается количество бактерий, как следствие, уменьшается и содержание серы [10].

Обладающие большой удельной поверхностью соединения лигнина становятся центром дальнейшего ортштейнообразования. Можно согласиться, что защитную функцию по отношению к органическому веществу, в частности, к лигнину, выполняют полуторные оксиды [19]. Действительно, нами впервые показано, что в ортштейнах всех фракций (свыше 100 образцов) содержится лигнин высших растений (табл. 3, 5). В ортштейнах светло-серых почв периодического переувлажнения (глубокооглеенных и глееватых) содержание

Табл. 5. Показатели трансформации лигнина в светло-серых оглеенных почвах и в Fe-Mn ортштейнах, мг $г^{-1}$ $С_{орг.}$

Светло-серая оглеенная почва (в ландшафте)	Горизонт, глубина, см	Лигнин (VSC) мг $г^{-1}$ $С_{орг}$.	Ванилиновые кислоты / ванилин	Сиреневые кислоты / сиреневые альдегиды	S / V	C / V	C / F	V : S : C	T, %	L / N
В мелкоземе светло-серых почв										
На микроповышении (глубокооглеенная), n = 4	Ap 10-20	10,85 ±0,73	0,23 ± 0,036	0,44 ± 0,073	0,95	0,20	0,96	2:2:1	7,9	60,3
В микрозападине (глееватая неосушенная), n = 4	Ap fs, g' 10-20	11,97 ±1,17	0,19 ± 0,014	0,37 ± 0,030	1,02	0,44	0,88	2:2:1	5,8	52,0
В микрозападине (глееватая осушенная), n = 6	Ap fs, g 10-20	9,55 ± 0,46	0,18 ± 0,011	0,41 ± 0,012	0,93	0,38	0,90	3:2:1	5,5	50,2
В ортштейнах горизонта Ap (по фракциям ортштейнов: 1-2; 2-3; 3-5 и суммы 1-5 мм)										
На микроповышении (глубокооглеенная), n = 4	1-2	1,30 ± 0,28	0,23 ± 0,052	1,12 ± 0,050	0,55	0,32	1,93	3:2:1	8,2	11,6
В микрозападине (глееватая неосушенная) ∑n = 10	1-2	1,34 ± 0,50	0,73 ± 0,385	1,67 ± 0,384	0,93	0,62	1,66	1,6:1,5:1	19,2	8,9
	2-3	1,41 ± 0,30	0,58 ± 0,179	1,04 ± 0,165	1,16	0,61	1,95	1,6:2:1	22,2	9,5
	3-5 ∑1-5*	0,81 ± 0,02 1,18	0,64 ± 0,171 0,65	1,53 ± 0,454 1,42	1,51	0,56	3,45	1,8:3:1	20,1 20,8	5,6

Примечание. VSC – суммарное количество продуктов окисления лигнина; n – число повторностей;

*--------среднее значение для суммы фракций 1-5 мм

S/V – сирингиловые фенолы / ванилиновые фенолы; C/V – коричные фенолы / ванилиновые фенолы; C/F – кумаровые кислоты / феруловые кислоты

$$T = 74 - (100 - K)(1 + (Ac/Al)_v)^{-1},$$

где, T – % измененности боковых цепочек лигнина по отношению к исходным растительным тканям, $(Ac/Al)_v$ – отношение количества фенольных кислот к альдегидам в ванилиновых единицах, К – содержание кетонов в исходных растительных тканях ($\%_{ketone}$).

суммарного количества продуктов окисления лигнина (VSC) в 10 раз меньше, чем в мелкоземе почв, однако содержание кислот превышает количество альдегидов. Степень трансформации лигнина в железисто-марганцевых конкрециях увеличивается в 4 раза (табл. 5). “Лигниновые“ параметры ортштейнов по отношению отличаются от таковых во вмещающем почвенном горизонте (мелкоземе). Во-первых, в ортштейнах глубокооглеенной “автоморфной” почвы (фракция 1-2 мм), по сравнению с мелкоземом почвы, уменьшается содержание продуктов окисления лигнина (VSC) в 10 раз (1,30 и 11,85 мг $г^{-1}$ $С_{орг.}$) и значения отношения сиреневые кислоты/к сиреневым альдегидам падают в 2,5 раза (соответственно, с 1,42 до 0,44 мг $г^{-1}$ $С_{орг.}$).

В то же время, близкие значения отношения ванилиновые кислоты/ванилин (ac/al)v (0,23 и 0,23) и степень трансформации (степень окисленности) боковых цепочек лигнина по отношению к исходной растительной ткани (Т, %) (8,2 и 7,8) (табл. 5) в глубокооглеенной почве и ортштейнах предполагает, с одной стороны, одинаковую скорость минерализации лигнина как в почве, так и в ортштейнах. С другой стороны, ортштейны аккумулируют (адсорбируют) из почвы изначально имеющиеся продукты окисления лигнина, которые находятся в «квазиравновесном состоянии». Во-вторых, в ортштейнах глееватых почв содержание суммарного количества продуктов окисления лигнина (VSC) по сравнению с мелкоземом также уменьшается в 10 раз (с 1,3 до 11,9 мг $г^{-1}$ $С_{орг.}$ во фракции 1-2 мм), но происходит и увеличение содержания кислот по сравнению с альдегидами в ванилиновых и сиреневых единицах, степень трансформации боковых цепочек лигнина по отношению к исходным растительным тканям (Т, %) увеличивается с 20,8 до 5,8 % соответственно (табл. 5). В ортштейнах преобладает интенсивная минерализация органического вещества и более быстрый распад сложных структур до мономеров. В-третьих, в ортштейнах светло-серых глубокооглеенных и глееватых почв, сформированных в условиях естественного водного режима, имеются между собой различия по “лигниновым” параметрам. С усилением степени оглеения в ортштейнах (фракция 1-2 мм) этих почв при близких значениях VSC произошло увеличение содержания кислот по сравнению с альдегидами: ванилиновой – с 0,13 до 0,26; сиреневой – с 0,20 до 0,28; кумаровой – с 0,05 до 0,20; феруловой – с 0,08 до 0,12 мг $г^{-1}$ $С_{орг.}$ (табл. 6).

Табл. 6. Продукты окисления лигнина в ортштейнах серых почв, мг $г^{-1}$ $С_{орг.}$

Почва	Повторность, n	Фракции, мм	VSC, мг/г $С_{орг.}$	Ванилиновая кислота	Сиреневая кислота	Кумаровая кислота	Феруловая кислота
глубоко оглеенная	n = 4	1-2	1,30	0,13	0,20	0,05	0,08
глееватая	n = 5	1-2	1,34	0,26	0,28	0,20	0,12
	n = 4	2-3	1,08	0,18	0,29	0,21	0,11
	n = 4	3-5	0,81	0,19	0,30	0,21	0,06

Степень окисленности боковых цепочек лигнина по отношению к исходным растительным тканям (Т, %) увеличилась в 2,3 раза (с 8,2 до 19,2, например, для фракции 1-2 мм), что свидетельствует о большей деструкции лигнина в ортштейнах глееватых почв. В глееватых почвах на протяжении всего теплого вегетационного периода наблюдаются более контрастные условия по влажности

почв и ОВП [5]. Вероятно, при таких условиях (в почвах начальных стадий гидроморфизма) преобладают грибы над бактериями. Прямые исследования биомассы микроорганизмов подтверждают последнее предположение [10]. Можно предположить, что образование карбоксил- и гидроксильных групп, благодаря расщеплению фенольных колец и метоксильных групп, ярко выражено в ортштейнах глееватых почв. В то же время, на внешней удельной поверхности оксидов металлов (железа, марганца) образуются стабильные, трудно разрушаемые микробами, комплексы за счет комплексообразования с устойчивым органическим веществом, что выражается в близком содержании лигнина (VSC) в глубокооглеенных и глееватых почвах (1,30 и 1,34 мг $г^{-1}$ $С_{орг.}$).

Таким образом, наши данные свидетельствуют о присутствии растительных остатков (параметр VSC) тканей высших растений в небольших количествах (коэффициент концентрирования значительно ниже 1), но во всех фракциях конкреций “автоморфных” и гидроморфных светло-серых почв суглинистого типа. С увеличением размера конкреционных новообразований как количество лигнина (VSC), так и коэффициент концентрирования в них уменьшается. Полагаем, что, несмотря на малое количество продуктов окисления лигнина (VSC) в ортштейнах всех фракций относительно общего углерода, в мелкоземе вмещающего горизонта и в самих ортштейнах, лигниновые фенолы могут выступать предшественниками гуминовых кислот, наряду с существованием гуминовых кислот нелигнинового происхождения. Как следствие, молекулы гумусовых кислот Fe-Mn-конкреций имеют в два раза большую ароматичность по сравнению с гумусовыми кислотами почв (табл. 7). Однако, и количество карбоксильных структур в гуминовых кислотах ортштейнов в два раза выше, чем в гумусе почв. Возможно, именно эти фрагменты молекул и повышают долю фульвокислот в групповом составе гумуса ортштейнов, по данным группового и фракционного состава гумуса (табл. 7) (4 разреза).

Табл. 7. Распределение углерода в молекулах гуминовых кислот светло-серых глееватых почв и конкреций этих почв (по данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии), % от площади спектра

Препараты гуминовых кислот из:	Углерод алифатических структур, C_{Al}		Углерод ароматических структур, C_{Ar}	Углерод карбоксильных структур, C_{COOH}	Ароматичность, % Ar , Ar + Al	Сгк Сфк, (n=8)
	C_{Alk}	C_{Alk-O}				
	0-52 ppm	52-106 ppm	106-160 ppm	160-200 ppm		
мелкозема	21,1	42,8	17,7	18,4	21,7	1,02
конкреций (неосушенная почва)	18,1	16,2	35,5	30,2	50,9	0,35
конкреций (осушенная почва)	19,1	24,4	29,3	28,5	41,0	0,43

Важно подчеркнуть - композиционные соотношения лигниновых фенолов остаются близкими как в почвах, так и в ортштейнах. При этом отношение

сирингилов к ванилинам (гваяцилам) имеет значение, близкое к единице, что свойственно тканям березы (табл. 9; [9]).

Впервые показано, что возраст ортштейнов светло-серых лесных почв, сформированных на покровных бескарбонатных лёссовидных тяжелосуглинистых почвообразующих породах, превышает 1500 тыс. лет (табл. 10). Можно предположить, что гуминовые кислоты в своем молекулярном строении хранят память об иных типах гумификации (лесном – более 1600 лет назад), хотя вопрос о характере диагенетических изменений также требует отдельного изучения.

Табл. 9. Показатели трансформации лигнина в ортштейнах светло-серых лесных оглеенных почв, мг/г Сорг

Светло-серая почва		Лигнин, (VSC) мг $г^{-1}$ $С_{орг.}$	V	S	C	V:S:C	S/V
Глубоко-оглеенная	Мелкозем	10,90	42	40	18	2:2:1	0,95
	Ортштейны, ∑(1-5 мм)	1,30	48	34	17	2:2:1	0,71
Глееватая	Мелкозем	11,91	41	41	18	2:1:1	1,02
	Ортштейны, ∑(1-5 мм)	1,33	39	36	24	1,6:1,5:1	0,92

*---------- VSC – суммарное количество продуктов окисления лигнина

**--------- S/V = сирингиловые фенолы / ванилиновые фенолы

В то же время, изотопный состав углерода разных фракций обнаруживает в них остатки современных видов растений (26,3–27,4 $\delta^{13}C$, ‰) и подтверждает роль лигнина в формировании ортштейнов, с одной стороны, и характеризует приемлемые условия (влажно и тепло) произрастания растений, в том числе и берёзы, с другой (табл. 10) [9].

Осушение, вызывая эволюцию физических и химических свойств и режимов серых лесных глееватых почв [5], оказало воздействие на трансформацию водного режима (рис. 1) и ОВП-режима (окислительно-восстановительного) [5], что повлияло также на содержание и состав ортштейнов этих почв. Исследование изменений состава конкреционных новообразований осушенных светло-серых глееватых почв проводилось в годы разной обеспеченности осадками (в динамике) по отношению к первому году действия дренажной системы, т.е. в одних и тех же точках в течение 25 лет.

Рассмотрим эти изменения. Прежде всего, произошло изменение в массе ортштейнов, морфологических особенностях, фракционном составе и химическом составе ортштейнов.

Общая масса ортштейнов уменьшилось на 17-33 % под действием пластмассового и гончарного дренажа по отношению к первому году действия дренажа (рис. 2, 3) в период эффективной работы дренажа. Интересно отметить, что наибольшие изменения в содержании ортштейнов в динамике по годам начинаются на 5-й год последействия дренажа, затем идет стабилизация их количества. Можно предположить, что в это время условия конкрециообразования адекватны новому гидрологическому режиму осушенных серых лесных почв.

Табл. 8. Групповой и фракционный состав гумуса светло-серых оглеенных почв и **Fe-Mn конкреций (ортштейнов**) этих почв

Горизонт	Глубина, см	$C_{общ.}$, %	Содержание, % (над чертой - % к почве, под чертой - % от $C_{общ.}$)									Негидролизуемый остаток, %	Сгк : Сфк	$E^{0,001\%}_{1\ см}$	
			Фракция ГК				Фракция ФК								
			1	2	3	сумма	1а	1	2	3	сумма			ГК-2	ФК-2
Fe-Mn ортштейны из светло-серой глубокооглеенной почвы															
Ap	5-15	0,90	0,20 15,9	0,01 0,06	0,08 6,3	0,28 22,0	0,27 21,4	0,27 22,0	0,13 10,1	0,14 11,0	0,76 61,7,0	0,20 16,0	**0,37**	0,052	0,003
Fe-Mn ортштейны из светло-серой глееватой почвы															
Ap	5-15	1,35	0,07 9,0	0,01 1,6	0,07 4,9	0,15 15,5	0,20 24,2	0,27 29,0	0,08 9,1	0,14 13,0	0,69 75,3	0,16 9,2	**0,22**	0,049	0,003
Светло-серая глееватая почва (типичная), неосушенная почва															
Ap, fs,g´	10-20	1,72	0,16 9,1	0,18 10,4	0,10 5,8	0,44 25,3	0,08 4,8	0,20 11,5	0,07 4,1	0,12 6,7	0,47 27,1	0,82 47,6	0,93	0,148	0,011
Светло-серая глееватая почва, осушенная почва															
Ap, fs	10-15	1,85	0,06 3,0	0,46 25,1	0,31 17,0	0,83 45,1	0,07 3,8	0,09 4,7	0,24 12,9	0,12 6,3	0,51 27,7	0,50 27,2	1,63	0,081	0,018

Табл. 10. Показатели трансформации лигнина в ортштейнах светло-серых лесных глееватых почв, мг/г $C_{орг}$. (n = 5)

Ортштейны, фракция, мм	VSC, мг/г $C_{орг.}$	Ванилиновые кислоты /ванилин	Сиреневые кислоты / сиреневые альдегиды	Возраст ^{14}C
1-2	1,34 ± 0,51	0,73 ± 0,38	1,67 ± 0,384	1990 ± 90 (Ki-17759)
2-3	1,41 ± 0,30	0,58 ± 0,18	1,04 ± 0,165	1600 ± 80 (Ki-17411)
3-5	0,81 ± 0,02	0,64 ± 0,17	1,53 ± 0,454	1690 ± 110 (Ki-17412)

*---------- VSC – суммарное количество продуктов окисления лигнина

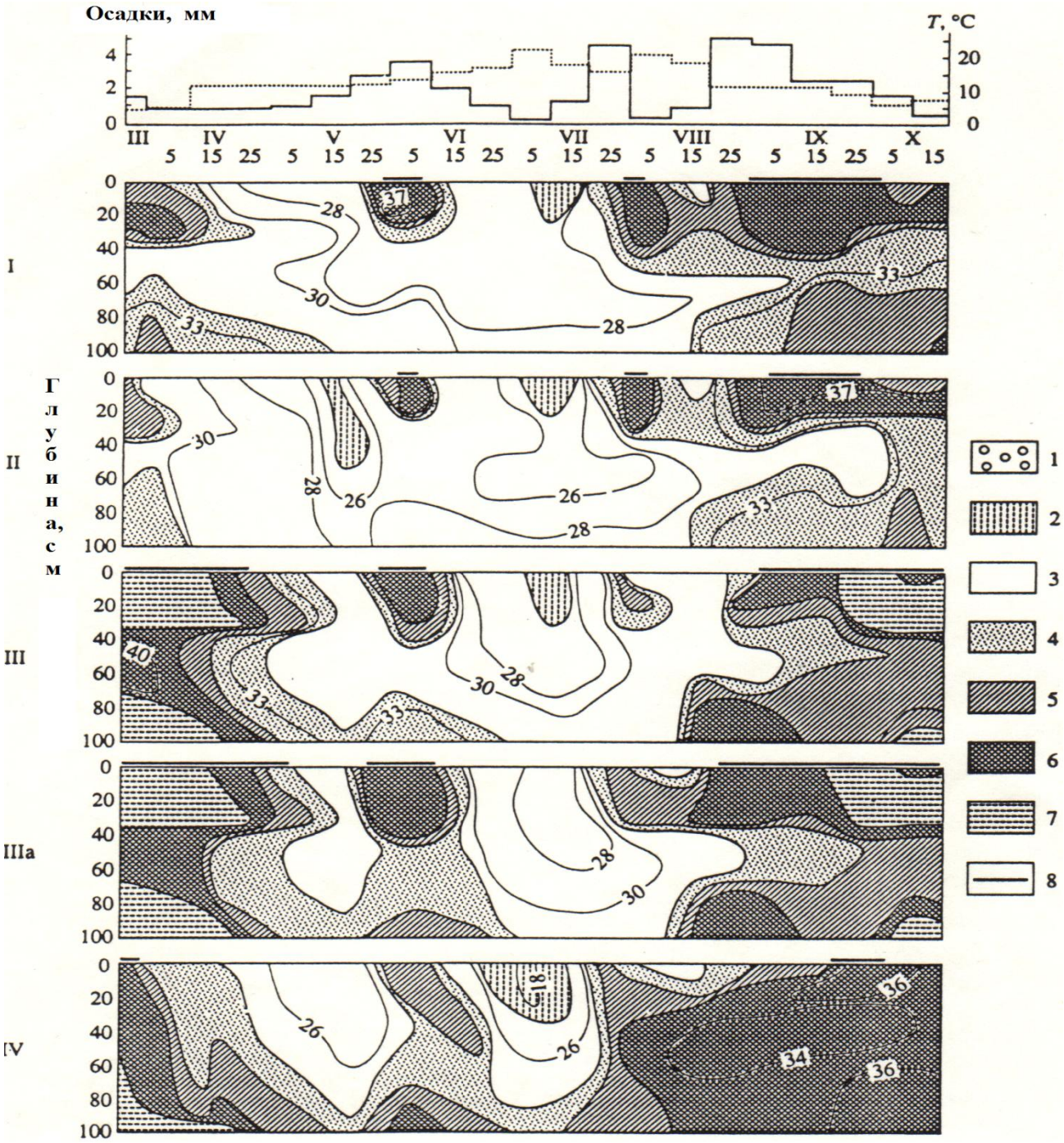


Рис. 1. Элементы водного режима светло-серых оглеенных (Класификация почв 1977 г.) неосушенных и осушенных почв (влажность в объемных процентах и категориях) во **влажном году** (обеспеченность осадками за год составила 25 %)

Почвы: I – светло-серая глееватая (типичная), осушенная гончарным дренажом; II – светло-серая глееватая (типичная), осушенная пластмассовым дренажом; III – светло-серая (типичная) недренированная (контроль); IIIa – светло-серая глееватая (экстремально выраженная); IV – светло-серая глубокооглеенная недренированная.

Категории влажности: 1 – менее влаги завядания (ВЗ); 2 – от ВЗ до влажности разрыва капиллярной связи (ВРК); 3 – от ВРК до 0,95 ППВ (предельной полевой влагоемкости или НВ, наименьшей влагоемкости); 4 – 0,95 ППВ – ППВ; 5 – ППВ – 1,05 ППВ; 6 – 1,05 ППВ – до ПВ (полной влагоемкости); 7 – ПВ – полная влагоемкость, верховодка; 8 - ≥ 0,75 ПВ гор. Ар.

Табл. 11. Динамика распределения углерода и азота (%) в ортштейнах по фракциям (слой 0-10 см) светло-серых лесных оглеенных осушенных почв (среднее по 6 повторностям)

Глееватая почва	Элемент	1989-1991гг.; 1992 г. –2 повтор. (n =6)			1995-2000 гг. (n = 6)			2001-2006 гг. (n = 6)		
		Ф Р А К Ц И Я, мм								
		1--2	**2--3**	**3--5**	**1--2**	**2--3**	**3--5**	**1--2**	**2—3**	**3—5**
неосушенная (контроль)	C, %	1,75	1,73	1,60	1,68	1,66	1,55			
	N, %	0,15	0,15	0,14	0,14	0,14	0,14			
	C/N	12,0	11,7	11,5	11,9	11,7	11,3			
осушенная гончарным дренажом	C, %	1,62*	1,50*	1,43*	1,44	1,18	1,11	1,28**	1,00**	0,94**
	N, %	0,15°	1,40°	1,40°	0,12	0,11	0,10	0,12**	0,11**	0,10**
	C/N	10,8	10,7	10,4	12,0	11,1	11,4	10,2	10,2	9,5
осушенная пластмассовым дренажом	C, %	1,65*	1,56*	1,51*	1,41	1,26	1,19	1,31**	1,17**	0,10**
	N, %	0,14°	0,14°	0,14°	0,11	0,11	0,10	0,12**	0,12**	0,11**
	C/N	11,5	11,2	10,7	12,4	11,6	11,6	10,5	10,0	9,4

n --- повторность;

* ------- статистически значимое уменьшение содержания углерода к контролю при p< 0,95;

° ---------- статистически значимое уменьшение содержания азота к контролю при p< 0,80;

** ----- статистически значимое уменьшение содержания углерода и азота по отношению к первым годам (1989-1992 гг.) последействия дренажа при p< 0,95

Начиная с 2008 г., наблюдается увеличение содержания конкреционных новообразований в связи с выходом дренажных систем из строя в результате заиливания. Отметим, что снижение эффективности работы дренажа (заиливание) адекватно фиксируется по скачкообразному переходу в содержании ортштейнов (рис. 2, 3) и по составу биофильных элементов в них (табл. 12).

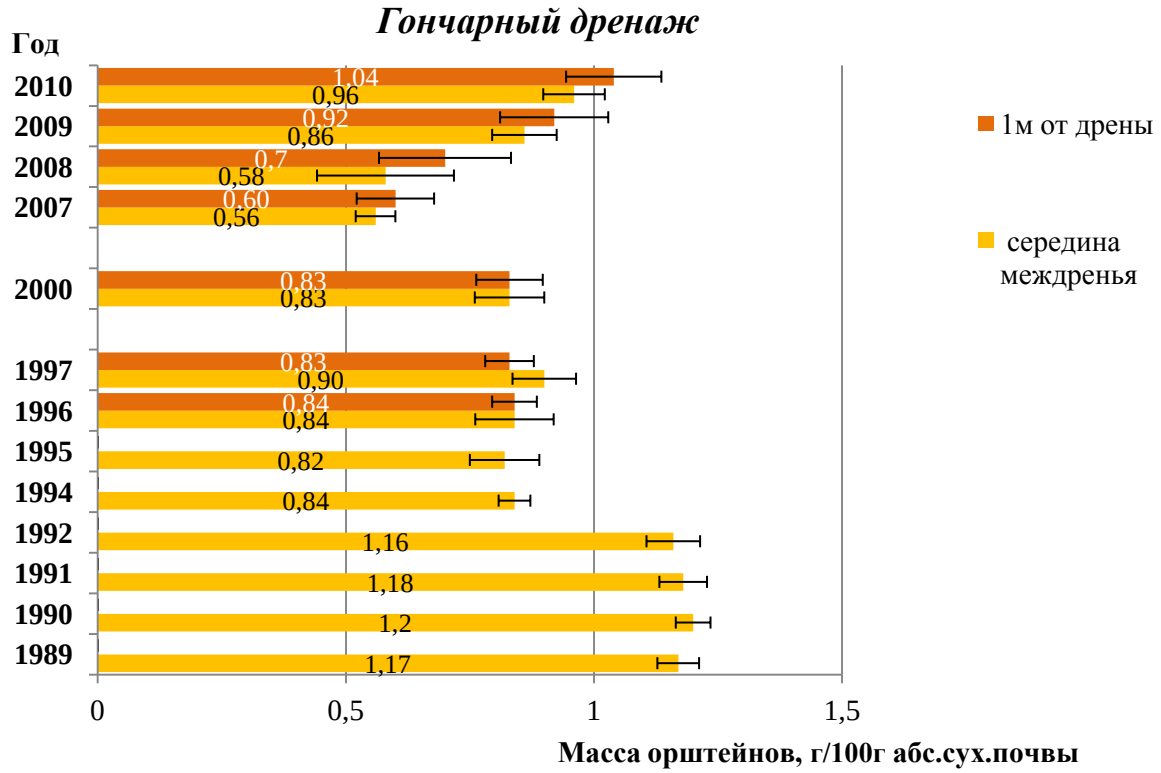


Рис. 2. График многолетний динамики массы ортштейнов в светло – серой лесной глееватой почве

Табл. 12. Динамика распределения С и N (%) в ортштейнах (слой 0-10) светло-серых осушенных почв, подверженных заиливанию дрен

Светло - серая лесная почва	Элемент	2007 г. (n=3)			2008 г. (n=3)			2009 г. (n=3)			2010 г. (восстановление работы дренажа) (n=3)		
		Фракции ортштейнов											
		1-2 мм	2-3 мм	3-5 мм	1-2 мм	2-3 мм	3-5 мм	1-2 мм	2-3 мм	3-5 мм	1-2 мм	2-3 мм	3-5 мм
Глееватая осушенная гончарным дренажом	С, %	**0.95** ± 0.11	0.52 ± 0.12	1.25 ± 0.11	**1.41** ± 0.14	1.17 ± 0.12	1.32 ± 0.13	**1.50** ± 0.15	1.20 ± 0.13	1.05 ± 0.12	**1.52** ± 0.11	1.48 ± 0.13	1.17 ± 0.12
	N, %	0.12 ± 0.02	0.09 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.09 ± 0.01
	C:N	7.9	5.8	15.6	14.1	13.0	13.2	12.5	12.0	10.5	12.6	11.2	13.0
Глееватая осушенная пластмассовым дренажом	С, %	0.33 ± 0.11	0.52 ± 0.10	1.22 ± 0.08	1.52 ± 0.11	1.25 ± 0.08	1.38 ± 0.09	1.61 ± 0.12	1.41 ± 0.08	1.68 ± 0.14	1.61 ± 0.21	1.42 ± 0.13	1.11 ± 0.15
	N, %	0.11 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.09 ± 0.02	0.12 ± 0.02	0.11 ± 0.01	0.08 ± 0.01
	C:N	3.0	6.5	24.0	15.2	15.63	13.8	16.1	14.1	18.7	13.4	12.9	13.9

*Примечание: n – повторность. M ± tpm

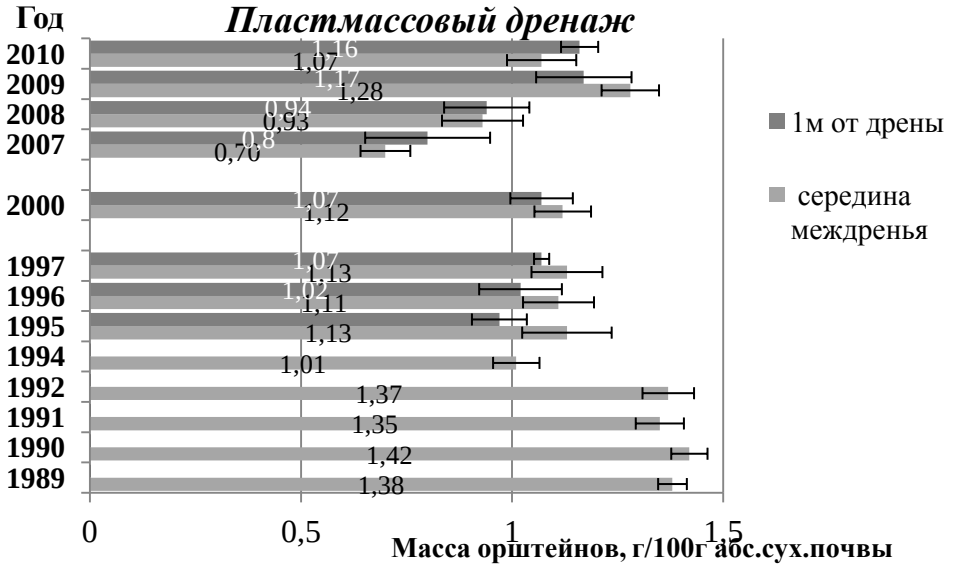


Рис. 3. График многолетний динамики массы ортштейнов в светло – серой лесной глееватой почве

Примечание: в последние годы в исследовании динамики ортштейнов принимали участие студенты: Беззубикова М.А., Толстова А.П.). (Смешанный образец (весом около 2 кг) производился из 30 точек опробования, n=5)

Осушение усиливает микробиологическую деятельность не только в почвах, но и ортштейнах, что подтверждается увеличением количества грибной и бактериальной биомассы в Fe-Mn конкрециях и содержания в них диэфиров микробного происхождения с 1 до 3 % и диэфиров микробного и растительного происхождения с 2 до 6 % (увеличение площади пиков диэфиров; табл. 13) [7].

Табл. 13. Формы соединений фосфора в ортштейнах светло-серых глееватых осушенных почв Коломенского ополья (% $P_{общ.}$ в 0,1 М NaOH-экстракте) по данным ^{31}P ЯМР-спектроскопии

Ортштейны из светло-серых глееватых осушенных почв	Горизонт, глубина, см	$P_{орг.}$, мг/кг	Минеральный ортофосфат (6,0 ppm)	Фосфорные моноэфиры (инозитфосфат) (5,8-4,3 ppm)	Фосфолипиды и полисахарофосфаты типа тейхоевых кислот (диэфиры) (1,7; 2,0 ppm)	ДНК: нуклеиновые кислоты (диэфиры) (-0,9 – 0,3 ppm)
3-й год последействия дренажа	Ap 0-20	427	19,08	74,02	2,13	0,98
12 лет последействия дренажа	Ap g´ fs, 0-20	443	12,46	71,06	6,14	3,30

а также увеличением содержания серы на фоне значимого уменьшения количества азота (N, %) и углерода (C,%), отношения C/N (табл. 11) не только

Табл. 14. Процентное соотношение биофильных элементов (C, N, S) в ортштейнах. Средние значения за 1997-2011 гг. по осушенным вариантам

Светло-серая глееватая осушенная почва	**C : N : S**		
Фракции ортштейнов, мм→	1 – 2 мм	2 – 3 мм	3 – 5 мм
гончарным дренажом	30:2:1	17:2:1	16:2:1
пластмассовым дренажом	31:4:1	19:2:1	11:2:1
контроль (неосушенная)	39:3:1	23:2:1	20:2:1

по отношению к контролю, но и, что важно, по отношению к первым годам последействия дренажа (отбор образцов осуществлялся в одних и тех же точках во все годы исследования) (табл. 11), а также снижением общей массы самих ортштейнов, как было показано выше (рис. 2, 3).

Как результат, мы наблюдаем трансформацию и такого, казалось бы, устойчивого соединения, как лигнин, в железисто-марганцевых конкрециях (ортштейнах). По отношению к первым годам последействия дренажа (1989-92 гг.) в ортштейнах произошло значимое уменьшение содержания продуктов окисления лигнина по всем фракциям.

Но, при этом отмечается нарастание степени окисленности биополимера в ортштейнах всех фракций (рис. 4). Происходит перераспределение кислот и альдегидов в ортштейнах и значимо увеличивается величина отношения ванилиновые кислоты/ к ванилину (1), сиреневые кислоты к сирингиловым альдегидам (2) (рис. 5). Так, в 1999-2000 гг. (по отношению к первым годам последействия дренажа, 1989-1992 гг.) отмечено значимое увеличение отношений кислоты/альдегиды как в ванилиновых единицах (ac/al)v для фракций 1-2 , 2-3 мм (при P = 0,80), для фракции 3-5 мм (при P = 0,95), так и в сиреневых единицах (ac/al)s для фракций 1-3 мм (при P = 0,95), для

фракции 3-5 мм (при P = 0,80) (рис. 5). В целом, содержание продуктов окисления лигнина по всем фракциям значимо уменьшилось (P = 0,99) (рис. 4).

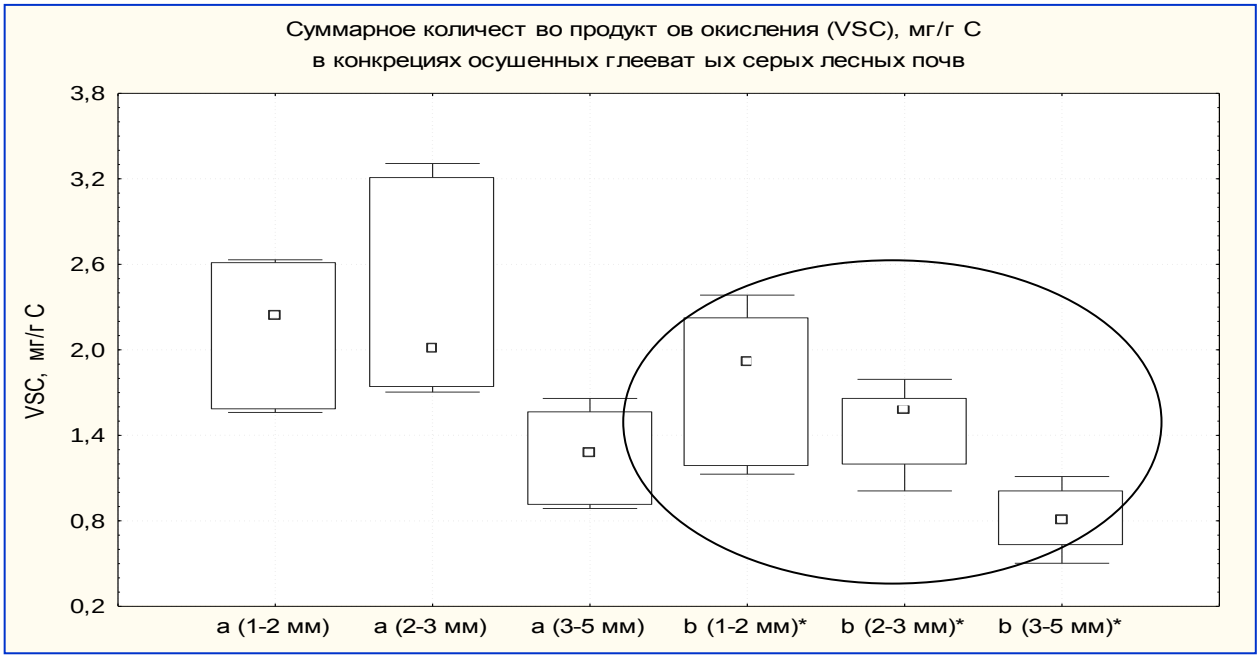


Рис. 4. Квантильное распределение продуктов окисления лигнина (VSC), мг/г Сорг. в Fe-Mn конкрециях светло-серых глееватых осушенных почв

Почвы: **a** – осушенные **в 1989-92 гг.**; **b** – осушенные в **1999-2000** гг.

Фракции ортштейнов: 1-2 мм; 2-3 мм; 3-5 мм

*-------- статистически значимое уменьшение продуктов окисления лигнина (VSC, мг/г Сорг.), ($p < 0,05$)

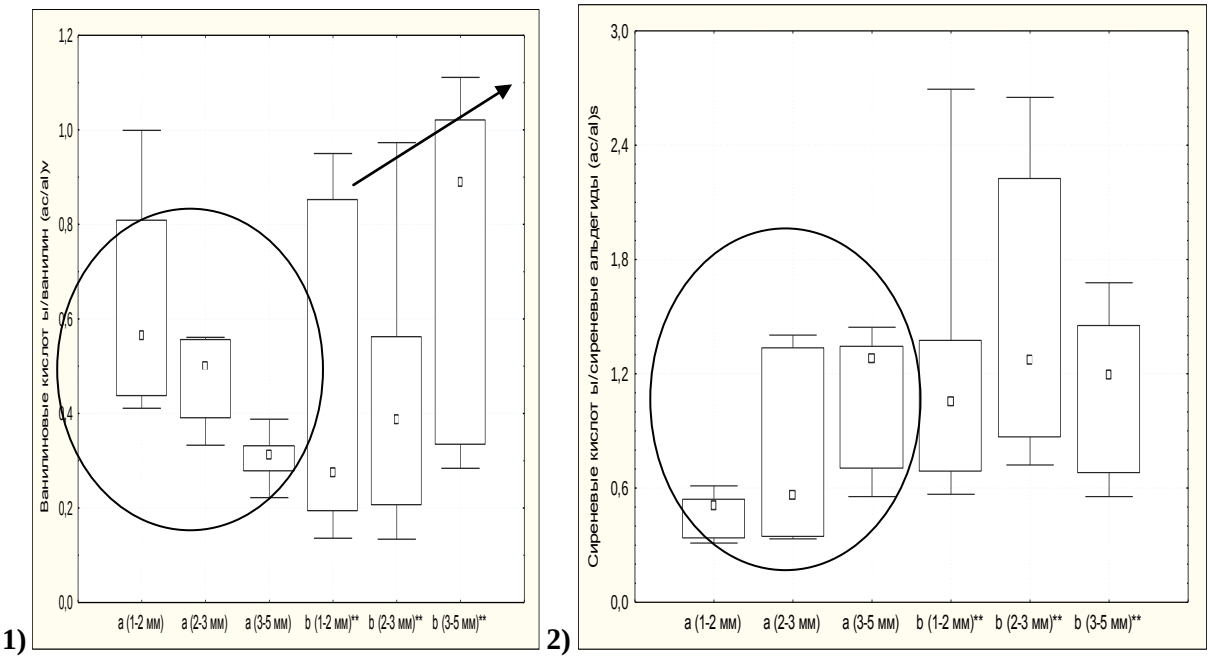


Рис. 5. Квантильное распределение **1**) отношения ванилиновые кислоты/ванилин (ac/al)v; **2**) отношения сиреневые кислоты/сиренвые альдегиды (ac/al)s в Fe-Mn конкрециях светло-серых глееватых осушенных почв. Почвы: **a** – осушенные **в 1989-92 гг.**; **b** – осушенные в **1999-2000** гг.

Фракции ортштейнов: 1-2 мм; 2-3 мм; 3-5 мм.

***– статистически значимое уменьшение продуктов окисления лигнина (VSC, мг/г Сорг.), ($p < 0,05$).*

Интересно заметить, что на 14–й год последействия дренажа наблюдается тенденция снижения величин отношения VSC/N в крупных фракциях как отражение процессов накопления метаболического углерода в лигнине.

Табл. 15. Показатели трансформации лигнина (VSC) в ортштейнах светло-серых глееватых почв

Ортштейны серых оглеенных почв	n (повторность)	Фракция, мм	VSC/N	Измененность боковых цепочек лигнина по отношению к исходным растительным тканям (Т, %)
Глееватая, осушенная пластмассовым и гончарным дренажом в 1989-1992 гг.	9	1-2	14	23
	8	2-3	12	20
	8	3-5	11	12
Глееватая, осушенная пластмассовым и гончарным дренажом в 1999-2000 гг.	10	1-2	13	24
	9	2-3	12	22
	9	3-5	8	25

Степень трансформации молекул лигнина в ортштейнах, по отношению к исходной растительной ткани (Т, %) в мелких фракциях, остается неизменной в разные годы наблюдений, так же, как и величина отношения лигнин/ к азоту. В то же время в крупных фракциях (3-5 мм) значение Т (%) увеличилось более, чем в 2 раза по отношению к первым годам последействия дренажа (табл. 15).

С помощью метода ^{13}C ЯМР-спектроскопии также показана разрушительная трансформация молекул гуминовых кислот органоминеральных комплексов ортштейнов при действием дренажа. Прежде всего, обращает на себя внимание уменьшение доли ароматичности гуминовых кислот в конкрециях осушенных почв на 10 % при одновременном нарастании объема периферической части молекул. При этом доля всех классов алифатических протонов увеличивается (табл. 7) [12].

Итак, в ортштейнах крупных фракций преобладает интенсивная минерализация лигнина, и наблюдается более быстрый распад сложных структур до мономеров.

Облегчение изотопного состава органического углерода (с -26,45 до -27,16 $\delta^{13}C$, ‰) крупных фракций конкреций в осушенных почвах подтверждает наибольшую трансформацию крупных конкреционных новообразований (табл. 16). Интересно отметить динамику изотопного состава органического углерода в ортштейнах (табл. 17).

В целом она подтверждает вышесказанное. Под влиянием осушения в период эффективной работы дренажа (1989-1996 гг.) не только утяжеляется изотопный состав в крупных фракциях, но и в мелких, что говорит о выраженном трансформационном процессе во всех фракциях конкреций. Это хорошо согласуется и с динамикой биофильных элементов в эти годы. В период неэффективной работы дренажа, то есть заиливания дрен (2009 г.), наблюдается, наоборот, облегчение изотопного состава в крупных фракциях, что подтверждается повышенным содержанием углерода в них (табл. 12).

Таким образом, железисто-марганцевые конкреции аккумулируют не только железо и марганец, но такие биофильные элементы, как углерод, азот, фосфор, сера, а также некоторые органические соединения, например, лигнин, изымая их из биологического круговорота. Осушение почв с переменным окислительно–

восстановительным режимом способствует замыканию биогеохимических циклов, высвобождая элементы из новообразований по мере деградации осушаемых почв.

Табл. 16. Изотопный состав органического углерода ($\delta^{13}C$, ‰) железисто-марганцевых ортштейнов гор. Ар светло-серых оглеенных почв

Светло - серая лесная оглеенная почва	Фракции ортштейнов	Содержание С, %	$\delta^{13}C$, ‰
глееватая, осушенная пластмассовым дренажом (1 м от дрены)	1-2 мм	1,7	-26,87
	2-3 мм	1,3	-27,41
	3-5 мм	1,2	-27,16
глееватая, осушенная пластмассовым дренажом (междренье)	1-2 мм	1,7	-26,86
	2-3 мм	1,5	-26,82
	3-5 мм	1,2	-26,96
глееватая, осушенная гончарным дренажом (1 м от дрены)	1-2 мм	1,5	-26,51
	2-3 мм	1,2	-26,45
	3-5 мм	1,2	-26,86
глееватая, осушенная гончарным дренажом (междренье)	1-2 мм	1,3	-26,79
	2-3 мм	1,1	-26,84
	3-5 мм	0,9	-27,14
глееватая недренированная (контроль)	1-2 мм	1,6	-26,70
	2-3 мм	1,4	-26,49
	3-5 мм	1,5	-26,32
глубокоогленная	1-2 мм	1,0	-26,70
	2-3 мм	0,9	-26,52

Табл. 17. Динамика изменения изотопного состава органического углерода

Fe-Mn ортштейны из:	Фракции ортштейнов	1989 г.	1996 г.	2009 г.
светло - серой глееватой почвы, осушенной гончарным дренажом (1 м от дрены)	1-2 мм	-26,80	-26,66	-26,51
	2-3 мм	-26,77	-26,50	-26,45
	3-5 мм	-26,71	-26,94	-27,14

Изотопный состав углерода выражается отношением $^{13}C/^{12}C$ или относительной плотностью $\delta^{13}C$, которая равна: $\delta^{13}C$, ‰ = 1000 [($R_{образца}/R_{стандарта}$ - 1)], где $R = {}^{13}C/{}^{12}C$
Для стандарта PDB $^{13}C/^{12}C = 0.01125$, а величина $\delta^{13}C$ (PDB) = 0.

Весьма удобная форма выражения для оценки вклада высвобождения биофильных элементов и некоторых органоминеральных соединений из биогеохимического круговорота, осуществляющимся путем конкрециообразования, – это запасы вещества. В самом общем случае запасы того или иного вещества (ЗВ) – это его количество в определенном объеме почвы с учетом ее естественной плотности. Значит, можно определить запасы вещества в любом объеме почвы, зная размеры этого объема, концентрацию вещества и плотность почвы в этом объеме. Действительно, во всех исследованных разностях почв коэффициенты концентрирования углерода и азота меньше 1. Однако, предварительные расчеты запасов биофильных элементов в ортштейнах почв начальных стадий гидроморфизма позволяют изменить мнение о малой роли конкрециеобразования в накоплении биофильных элементов и, соответственно, дают основание учитывать их при построении моделей по стоку,

например, углерода [14] (табл. 18, 19). Следовательно, при моделировании (расчете) балансов по углероду, азоту в биосфере необходимо учитывать эти элементы в минеральных почвах начальных стадий заболачивания, наиболее распространенных в гумидных областях, в конкреционных новообразованиях этих почв, и, что особенно важно, в осушенных гидроморфных почвах, площадь которых достигает несколько млн. га в РФ.

Табл. 18. Запасы железисто-марганцевых конкреций (ортштейнов) в слое почвы (0 - 20 см) и запасы веществ в ортштейнах этих почв, т/га (2009 г), запасы углерода в почве

Светло - серая оглеенная почва	Запасы, т/га								
	Ортштейнов	С ортштейнов	С почвы	Гумус	N	S	P	Fe	Mn
глубокоогленная	8,2	0,15	30,5	52,5	0,01	0,01	-	0,5	2,9
глееватая	62,6	1,09	53,0	91,4	0,09	0,06	1,21	2,8	29,6
глееватая, осушенная пластмассовым дренажом	33,5	0,47	51,7	89,1	0,03	0,03	0,56	1,5	18,6
глееватая, осушенная гончарным дренажом	24,2	0,33	52,8	91,0	0,03	0,02	0,41	1,2	13,7

**___ данные по плотности почв (ρ_b, г/см^3), Ковалев, 1994, 2010.*

Табл. 19. Содержание углерода (%) в ортштейнах и почве, коэффициент корреляции между содержанием углерода в мелкоземе почв и в ортштейнах неосушенных и осушенных светло-серых лесных оглеенных почв

Светло - серая почва	2009 г.			2010 г.		
	С, % в ортштейнах	С, % в почве	Коэффициент корреляции	С, % в ортштейнах	С, % в почве	Коэффициент корреляции
глееватая, осушенная пластмассовым дренажом (1 м от дрены)	1,36	1,83	0,93	1,27	2,08	0,97
глееватая, осушенная пластмассовым дренажом (междренье)	1,49	1,98		1,49	2,32	
глееватая, осушенная гончарным дренажом (1 м от дрены)	1,31	1,86		1,31	2,08	
глееватая, осушенная гончарным дренажом (междренье)	1,16	1,97		1,46	2,29	
глубокооглеенная	0,80	1,12		0,79	1,18	
глееватая (контроль)	1,75	2,45		1,74	2,48	

Содержание органического вещества в конкрециях в целом ниже, чем в мелкоземе почв. Характер взаимной изменчивости органического углерода в почве и ортштейнах представлен в табл. 19. Обнаружена тесная связь между содержанием углерода в мелкоземе почв и в ортштейнах неосушенных и осушенных светло-серых лесных

оглеенных почв. Коэффициент корреляции, показывающий степень тесноты и прямолинейность связей между признаками, составляет 0,93 и 0,97 за 2009 и 2010 гг. соответственно, а, следовательно, на 85-95 % варьирование содержания углерода в ортштейнах связано с его содержанием в почве, и лишь на 5-15 % варьирование этих признаков осуществляется взаимно независимо (рис. 6, 7).

Рис. 6. Корреляционый график (2009 г.)

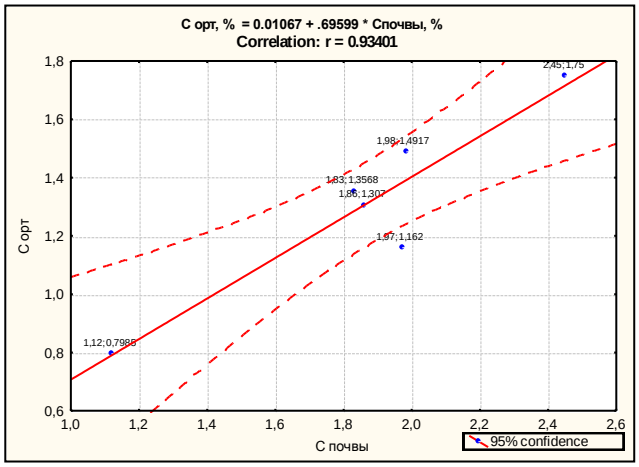
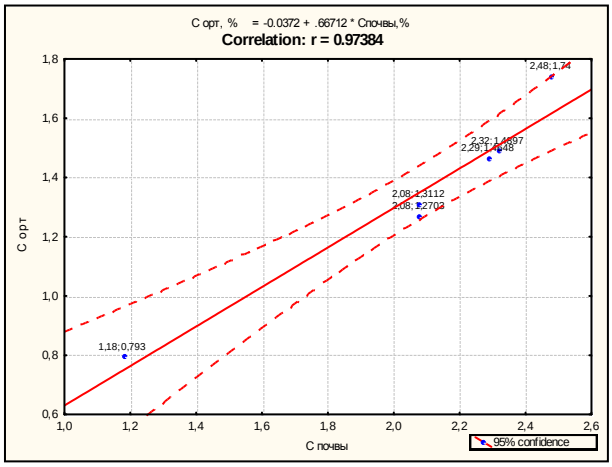


Рис. 7. Корреляционый график (2010 г.)



Ранее [5], в первые 8 лет последействия дренажа было установлено и снижение содержания железа и марганца, величины коэффициента заболоченности (Кз), хотя изменения последнего показателя еще не выходили за рамки интервала Кз (коэфф. заболоченности) серых лесных глееватых почв, присущего им в естественном состоянии (табл. 20).

Таким образом, необходим поиск такого признака или параметра для мониторинга осушенных почв, который мог бы адекватно оценивать эффективность действия дренажа независимо от степени обеспеченности осадками, характера и интенсивности сельскохозяйственного использования.

Табл. 20. Динамика коэффициента заболоченности (Кз, отношение Fe/Mn в 1 н. H_2SO_4 вытяжке) в неосушенных и осушенных светло-серых оглеенных почвах (Зайдельман Ф.Р., Ковалев И.В., 1998)

Светло - серая лесная почва	Значения Кз по годам					
	1989 г.	1990 г.	1991 г.	1992 г.	1994 г.	1995 г.
глубокооглеенная («автоморфная»)	-	5,4	5,3	5,6	5,2	5,6
глееватая неосушенная	13,7	14,9	17,0	16,9	-	16,0
глееватая, осушенная пластмассовым дренажом	11,1	12,3	13,7	14,4	12,2	13,5
глееватая, осушенная гончарным дренажом	9,2	10,5	13,3	-	12,8	13,5

Значения коэффициента заболоченности (Fe/Mn), предложенного впервые еще А.К. Оглезневым [15], адекватно отражают степень заболоченности почв в светло-серых почвах с естественным увлажнением. Для глубокооглеенных почв значения (Fe/Mn) составляют около 7, глееватых – до 16 [5]. Содержание ортштейнов в почвах с естественным водным режимом имеет близкие или тождественные значения в разные

годы исследования на протяжении более 20 лет независимо от влажности года и характера использования этих почв [13]. Осушение приводит к глубокой трансформации и таких устойчивых соединений, как конкреции на фоне непрекращающегося процесса ортштейнообразования. В то же время, как морфологические свойства осушенных почв, так и значения коэффициента заболоченности (Кз), не отражают четко этих изменений. Значения Fe/Mn остаются близкими и на 8-й год последействия дренажа. Нами [13] впервые показано, что высокая корреляция между содержанием органического углерода в ортштейнах светло-серых полугидроморфных почв и морфологическими свойствами, водным режимом и продуктивностью растений позволяет рекомендовать значения содержания углерода в ортштейнах в качестве диагностического критерия степени гидроморфизма почв с естественным увлажнением. Так, содержание углерода в ортштейнах глубокооглеенной почвы составляет около 1, глееватой – 1,6-2,0. Содержание углерода адекватно отражает гидрологический режим осушенных почв.

Итак, на основе детального изучения свойств и режимов светло-серых почв на протяжении более 25 лет, впервые предлагается использовать параметр «содержание углерода в Fe-Mn ортштейнах»: во-первых, для диагностики по степени гидроморфизма почв с естественным увлажнением; во-вторых, для адекватной оценки действия дренажных систем и целесообразности проведения их мелиоративной реконструкции. Несомненно, такие комплексные данные получены пока для серых лесных почв начальных стадий заболачивания. Дифференциации этих почв по степени заболоченности (глубокооглеенные $\rightarrow$ глееватые) предшествовали 5-летние, включающие также влажные и сухие годы, исследования гидрологического [4, 5] и окислительно-восстановительного режимов [5, 4], которые определяют рост и развитие сельскохозяйственных растений. Для внедрения нового показателя гидроморфизма почв, сформированных на разных почвообразующих породах и в разных биоклиматических зонах, нужна дальнейшая апробация на основе комплексных исследований.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что железисто-марганцевые конкреции аккумулируют такие биофильные элементы, как углерод, азот, фосфор, а также лигнин, изымая их из биологического круговорота, способствуя их стабилизации.

2. Содержание ортштейнов в почвах с естественным водным режимом имеет близкие или тождественные значения в разные годы исследования независимо от влажности года и характера использования этих почв.

3. Накопление биофильных элементов углерода, азота и серы на начальных стадиях конкрециеобразования и уменьшение их содержания в многолетнем и в размерном ряду свидетельствуют о биогенном генезисе железисто-марганцевых конкреций.

4. В Fe-Mn ортштейнах серых лесных почв обнаружен лигнин высших растений. Его фракционный состав соответствует типу господствующей растительности. С увеличением размера ортштейнов количество продуктов окисления лигнина в них уменьшается за счет минерализации.

5. Независимо от степени гидроморфизма серых лесных почв количество лигниновых продуктов в ортштейнах в 10 раз меньше, чем в мелкоземе вмещающего горизонта. В ортштейнах гидроморфных почв преобладают фенольные кислоты над альдегидами.

6. Осушение приводит к глубокой трансформации конкреций на фоне непрекращающегося процесса ортштейнообразования. Действие разных видов дренажа (12-25 лет) вызывает глубокую разрушительную трансформацию в ортштейнах и таких, казалось бы, устойчивых соединениях, как лигнин, особенно в крупных фракциях. Облегчение изотопного состава углерода в крупных фракциях ортштейнов свидетельствует о трансформации последних, что соответствует и уменьшению содержания биофильных элементов в них.

7. Предложен новый диагностический показатель, реально отражающий степень гидроморфизма неосушенных и осушенных почв. Это содержание биофильных элементов, в частности, содержание углерода в ортштейнах.

Исследования выполнены при финансовой поддержке грантов DAAD (Байройтский университет ФРГ) и РФФИ №№ 08-04-00809-а, 09-04-00747-а, 11-04-00453-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аристовская Т.В. Роль микроорганизмов в мобилизации и закреплении железа в почвах. // Почвоведение, 1975, № 4. С. 87-91.
2. Добровольский Г.В., Терешина Т.В. О биологическом генезисе марганцовисто-железистых новообразований в почвах южной тайги// Вестн. МГУ, 1976, №3. С. 78-87.
3. Дмитриев Е.А. Математическая статистика в почвоведении. М.: Изд-во МГУ, 1995, 320 с.
4. Зайдельман Ф.Р., Ковалев И.В. Влияние дренажа на состояние и строение конкреций в серых оглееных почвах// Почвоведение 1998, №9. С. 1103-1111.
5. Ковалев И.В. Эколого-гидрологическая оценка светло-серых оглеенных почв и их изменение под влиянием дренажа //Автореф. на соиск. уч. ст. канд. биол. наук, 1994, 25с.
6. Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Биохимия лигнина в почвах периодического переувлажнения (на примере агросерых почв ополий Русской равнины). // Почвоведение, 2008, № 10. С. 1205-1216.
7. Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Органофосфаты в почвах периодического переувлажнения (по данным ^{31}P ЯМР-спектроскопии) // Почвоведение, 2011, № 1. С. 24-30.
8. Ковалев И.В., Ковалева. Лигнин в почвах как молекулярный индикатор палеорастительности //Электронный журнал «Доклады по экологическому почвоведению», 2013, выпуск 18, № 1. С. 235-262. http://soilinst.msu.ru.
9. Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Новое в исследовании лигнина (по данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии в гуминовых кислотах почв разных природных зон //Электронный журнал «Доклады по экологическому почвоведению», 2013, выпуск 19, № 2. С. 142-172. http://soilinst.msu.ru
10. Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Пул аминосахаров в почвах периодического переувлажнения // Электронный журнал «Доклады по экологическому почвоведению», 2014, выпуск 20, № 1. С. 136-147. http://soilinst.msu.ru
11. Ковалев И.В., Сарычева И.В. Соединения железа в серых лесных гидроморфных почвах // Вестн. Моск. ун-та. Сер.17, почвоведение. 2007. № 2. С. 30–36.
12. Ковалева Н.О., Ковалев И.В. Особенности органического вещества железисто-марганцевых конкреций серых лесных почв (по данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.17. Почвоведение. 2003, № 2. С. 27-33.
13. Ковалева Н.О., Ковалев И.В. Биотрансформация лигнина в дневных и погребенных почвах разных экосистем // Почвоведение, 2009. № 11. С. 84-96.
14. Рыжова И.М. Математическое моделирование почвенных процессов. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987.- 82 с.
15. Оглезнев А.К. Новообразования тяжелых гидроморфных дерново-подзолистых почв и их значение для диагностики // Почвоведение. 1968. № 3.
16. Amelung W. Zum Klimaeinfluß auf die organische Substanz nordamerikanischer Prärieböden. Bayreuth, 1997. 131 s.

17. Ertel J.R., Hedges J.I. The lignin component of humic substances: Distributuion among the soil and sedimentary humic, fulvic and base-insoluble fractions // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48.
18. Kovalev I, Kovaleva N. Effect of Drainage on the Status and Composition of Fe-Mn-Concretions. // Eurosoil 2004, Freiburg, Germany, pp.174-175.
19. Zech W., Guggenberger G., Zalba P. and Peinemann N. Soil organic matter transformation in Argentian Hapludolls // Z. Pflanzenern. Bodenk., 1997, 160, 563–571.