

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ЖЕЛЕЗОМ КАК МЕХАНИЗМ СТАБИЛИЗАЦИИ ЛИГНИНОВЫХ ФЕНОЛОВ В ПОЧВАХ

Ковалев И.В.^{1,2}

¹*Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова,*

²*Институт экологического почвоведения МГУ*

имени М.В.Ломоносова

kovalevmsu@mail.ru

Изучено распределение состава лигниновых фенолов, групп и соединений железа в геохимически сопряженной катене. Осушение светло-серых полугидроморфных почв усиливает и микробиологическую деятельность в них, что оказывает влияние на трансформацию лигнина, распределение соединений железа, образование органо-железистых комплексов. В частности, возникающие гидроксильные и карбоксильные группы неполно разрушенного лигнина вступают в реакции хелатообразования с железом.

ВВЕДЕНИЕ

Механизм образования комплексных соединений характерен и для лигниновых фенолов. Не полностью разложенный лигнин может образовывать хелатные комплексы с железом, марганцем или другими металлами в почве или воде. Орлов (1990), проводя анализ использования термина «комплекс, комплексный», полагает, что полностью отказаться от термина «комплекс» в широком смысле этого слова практически невозможно, ссылаясь на обзор Мортенсона (Орлов, 1990), где указано: «Органическое вещество почвы образует комплексы с металлами путем ионного обмена, поверхностной адсорбции, хелатирования и сочетания реакций коагуляции и пептизации». Орлов (1990) указывает, что выполнено много специальных работ, в том числе есть указания и на образование хелатных комплексов, но этим работам характерен большой разброс найденных параметров и очень слабая привязка к условиям гумусообразования.

Наиболее важными функциональными группами в лигнине, с точки зрения реакционной способности, являются свободные фенольные гидроксилы и в большинство химических реакций чаще всего вступают фенольные фенилпропановые единицы (ФПЕ). Для лигнина возможны реакции образования хелатов за счет многочис-

ленных гидроксильных и простых эфирных групп с возникновением внутренних водородных связей, придающих жесткость молекулам лигнина (Сарканен, Людвиг, Хергер, 1975; Freidenberg, 2003). Поскольку микроорганизмы, разлагающие лигнин, имеющие в своем распоряжении ферменты типа пероксидаз, совместно с перекисью водорода (H_2O_2) катализируют расщепление связей в лигнине, то эти «лигниназы» приводят к радикальным реакциям, прежде всего, к расщеплению боковых цепочек в α - и β -соединениях, а также метоксильных и кольцевых связей. При этом возникают новые нестабильные радикалы, которые, благодаря осаждению с кислородом и водой, могут стабилизироваться. Дальнейшие карбоксильные и гидроксильные группы возникают уже благодаря расщеплению фенольных колец и метоксильных групп. Таким образом, они образуют гидрофильные группы из ранее гидрофобного лигнина. Вследствие этого увеличивается водорастворимость лигнина. С помощью реакций расщепления первоначально компактные структуры лигнина сильно разрыхляются (Haider, 1999). Благодаря этим карбоксильным и гидроксильным группам не полностью разложенный лигнин образует хелатные комплексы с железом, марганцем или другими металлами в почве или воде (Schnitzer, 1991). Zech W. et al. (1997) также отмечает, что защитную функцию по отношению к органическому веществу, в частности, к лигнину, выполняют полуторные оксиды.

Считается, что частичное окисление лигнина осуществляется и активными формами кислорода или гидроксильными радикалами, образующимися при реакции Фентона ($Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + H_2O$) (Goodell, 2003). $\bullet OH$ -радикалы не могут катализировать разрыв β -1 и β -O-4 связей в лигнине и его трансформация сводится к деметилированию и деметоксилированию ароматических колец с образованием гидроксифенолов, а также окислению боковых алифатических цепочек с образованием $COOH$ -групп.

Ароматические структуры лигнина могут выступать и в качестве электронного челнока, поскольку гумус в схеме Лавли (Lovley, 2001) выступает поставщиком электронов при микробном восстановлении $Fe(III)$. Известно, что некоторые бактерии, такие, как *Shewanella spp.*, *Geothrix spp.*, продуцируют комплексообразующие соединения и так называемые «эндогенные электронные челноки». Молекула электронного челнока восстанавливается микроорганизмом, выступая в качестве акцептора электронов, затем переносит

электроны к (гидр)оксиду железа, восстанавливая его, и снова становится окисленной (Водяницкий, 2006).

Таким образом, сведения о распределении групп и форм соединений железа в почвах для понимания процесса хелатообразования гуминовых веществ и, в частности, лигниновых фенолов, приобретает немаловажное значение. Рассмотрим их подробнее для почв Коломенского ополья.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследования послужили светло-серые лесные (агросерые по классификации 2004 г.) почвы, образующие типичные геохимические катены в Подольско-Коломенском ополье Московской области. Почвы характеризуются одинаковыми причинами переувлажнения (поверхностные воды), сформированы на близких или тождественных по гранулометрическому составу породах – крупнопылевато-иловатом легком суглинке. При этом в исследование включены также и осушенные с 1987 г. светло-серые (агросерые) глееватые почвы экспериментально-мелиоративного полигона. Впервые в практике мелиоративного осушения мы имели возможность изучать изменение свойств и режимов почв по отношению к первому году действия дренажа на протяжении более 25 лет. Исследования приурочены к фиксированным точкам наблюдений и проведены одними и теми же методами в разные годы обеспеченности осадками, начиная с 1988 года. Подробное описание объекта исследований, характерные различия гидрологического и окислительно-восстановительного режимов исследуемых почв представлено ранее (Ковалев, 1994; Ковалев, Сарычева, 2007).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Апробированная методика мягкого щелочного окисления органического вещества оксидом меди в азотной среде с последующим использованием хроматографии тонкого слоя (Ertel, Hedges, 1984; Amelung, 1997) является наиболее перспективной 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 (Ковалева, Ковалев, 2002, 2006, 2009; Ковалев, Ковалева, 2008, 2013, 2014). Составляющие лигнин фенолы разделялись на газо-жидкостном хроматографе после предварительной дериватизации и превращения их в триметилсилиловые эфиры. На газовом хроматографе с масс-спектрометром Hewlett-Packard Palo Alto CA USA они разделялись на пламенно-ионизационном детекторе, оборудованном капиллярной колонкой. Щелочное окисление 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.

Содержание несиликатного железа (Fe_d) определено экстракцией дитионит-цитрат-бикарбонатной вытяжкой по методу Мера–Джексона, аморфного (Fe_o) – по методу Тамма оксалатной вытяжкой, железа, связанного с органическим веществом, – Fe_{oa} – пирофосфатным методом (по Баскомбу) (Зонн, 1982). Количественное определение всех форм железа выполнено на атомно-абсорбционном спектрофотометре модели 180-80 фирмы «Hitachi» в пламени ацетилен-воздух (предел обнаружения – 0,01 мг/л). В определении “аморфного” и “окристаллизованного” железа имеется некоторое допущение: оксалатная и дитионитовая вытяжки могут не полностью извлекать несиликатное железо и, вместе с тем, вытесняют железо, входящее в кристаллическую решетку силикатов (Водяницкий, 1992).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Светло-серые неоглеенные почвы микроповышений Коломенского ополья обладают периодически промывным типом водного режима, а их влажность на протяжении всего теплого периода не превышает наименьшую влагоемкость (НВ), преобладают окислительные условия. В светло-серых глееватых почвах, независимо от влажности года, непосредственно после снеготаяния и осенью в период выпадения обильных осадков формируется двухъярусная верховодка – характерная особенность этих почв (Ковалев, 1994). В профиле устанавливаются восстановительные условия (270-280 мВ). Летом влажность почвы опускается ниже НВ или ниже 0,7 НВ, а в отдельные годы она может понизиться в верхних горизонтах и

до влажности завядания растений (ВЗ). Окислительно-восстановительный потенциал возрастает до 420-470 мВ, обеспечивая господство окислительной обстановки на протяжении сухого периода. Эти характерные различия гидрологического и окислительно-восстановительного режимов светло-серых почв разной степени оглеения определяют содержание и состав всех органических соединений, в том числе и лигнина в этих почвах.

Продукты щелочного гидролиза представлены серией извлеченных из лигнина фенолов (табл. 1). Эти вещества представляют собой простые фенольные кислоты: ванилиновую, сиреневую, кумаровую и феруловую и альдегиды: ванилиновый и сиреневый. В пределах изучаемых катен во всех районах исследования максимум накопления фенольных соединений приходится на почвы мезопонижений (табл. 1) с длительным господством восстановительных условий во всем профиле и почвы микрозападин, обладающих в весенний период двухъярусной верховодкой (Ковалев, 1994).

Табл. 1. Содержание продуктов окисления лигнина (VSC, мг/г C_{орг.}) в светло-серых лесных почвах (Коломенское ополье)

Почва	Горизонт	VSC, мг/г C _{орг.}	Ванилин	Ванилиновая кислота	Сиреневый альдегид	Сиреневая кислота	Кумаровая кислота	Феруловая кислота	V:S:C
Светло-серая глубоко оглеенная	Ap (10-20 см)	10,85	3,72	0,87	3,04	1,32	0,93	0,97	2:2:1
	E (30-35 см)	10,04	3,06	0,58	3,08	1,12	1,11	1,17	2:2:1
Светло-серая глееватая (микро западина)	Ap fs,g' (10-20 см)	11,97	4,12	0,76	3,61	1,35	0,99	1,13	2:2:1
	Ap fs,g' (15-20 см)	12,90	2,44	0,45	2,06	0,82	0,72	0,71	2:2:1
	Ap fs,g' (10-15 см)	16,02	3,94	0,96	4,81	1,97	2,4	1,96	1:1,5:1
	Ap fs,g (10-20) см	9,55	4,74	0,64	2,75	1,09	0,74	0,82	3:2:1
	EB fs,g' (30-35) см	14,04	2,44	0,92	0,50	1,10	1,02	2,93	2:1:4

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

V:S:C – соотношения структурных семейств: ванилиновые (V), сирингиловые или сиреневые (S), п-кумаровые и феруловые фенолы (C).

Наиболее дренированные разности почв, приуроченные к водораздельным микроповышениям и склонам (автоморфные и глубокооглеенные), обладают наименьшими количествами фенолов. Эти факты хорошо согласуются с представлениями о том, что деструкция лигнина происходит только в аэробной среде и ускоряется благодаря высокому содержанию кислорода. Аэробные микроорга-

низмы продуцируют окислительные ферменты типа пероксидаз, которые совместно с перекисью водорода катализируют расщепление связей в боковых цепочках лигнина (Haider K., 1999). Возникающие промежуточные нестабильные радикалы присоединяют доступный кислород или воду и первоначально компактные гидрофобные структуры лигнина сильно разрыхляются. В восстановительных условиях лигнин не разрушается и происходит его относительное накопление.

Среди продуктов окисления лигнина в рассматриваемом ряду почв с усилением степени гидроморфизма увеличивается количество фенольных кислот, достигая максимальных значений в глеевых (до 79 % суммы фенолов) и элювиальных горизонтах (до 89 % суммы фенолов), соответственно уменьшается количество альдегидов.

Окислительная трансформация лигниновых фенолов возможна в почве не только ферментативным путем, но и в результате обычных окислительно-восстановительных реакций с участием оксидов железа и марганца. Абиотическое окисление было установлено, в частности, для ванилиновой, *n*-гидроксibenзойной, сиреневой, *n*-кумаровой, феруловой кислот, что сопровождалось переходом части соединений железа и марганца в восстановленную форму (Lehmann et al., 1987) (цит. по Орлову, 1990).

Вследствие этого также возникающие гидроксильные и карбоксильные группы неполно разрушенного лигнина могут вступать в реакции хелатообразования с Fe, Mn.

Таким образом, сведения о распределении групп и форм соединений железа в почвах для понимания процесса хелатообразования гуминовых веществ и, в частности, лигниновых фенолов, приобретают немаловажное значение.

Рассмотрим их подробнее для почв Коломенского ополья. Так, в почвах Коломенского ополья в ряду глубокооуглеенные («автоморфные») -----> глееватые светло-серые лесные почвы ослабляется выраженность элювиально-иллювиальной дифференциации профиля по содержанию железа. В верхних горизонтах глубокооуглеенной «автоморфной» почвы, по сравнению с глееватой, уменьшается содержание как валовых, так силикатных и несиликатных форм железа; в глубокооуглеенной почве содержание общего валового Fe_t в слое 0-30 см составляет 3,12 %, в глееватой – 3,80 %; силикатного 2,50 и 3,17 %, соответственно (табл. 2).

Табл. 2. Формы соединений железа (%) в светло-серых лесных оглеенных неосушенных и осушенных почвах

Почва	Горизонт	Глубина, см	Fe ₂ O ₃ , % на прокаленную навеску, (Fe _l)	Вытяжка Тамма, % от почвы			Вытяжка Мера-Джексона, среднее за 1990 г. и 2001 г., n = 6		Силикатное (Fe _t -Fe _d)		Окристиаллизованное (Fe _d -Fe _o)	Fe _{ba} , % от почвы (по Баскомбу), n = 5
				1990 г.	2000 г.	среднее за 1990 и 2001 гг.	% от почвы	% от валового, (Fe _t)	% от почвы	% от валового, (Fe _t)		
Глубоко-оглеенная (микроповышение)	Ap	0-10	3,12	0,17	0,19	0,19 ±0,025	0,620 ±0,042	19,9	2,50	80,1	0,45	0,19
	EB1	30-35	3,78	0,15	0,16	0,15 ±0,037	0,626 ±0,077	16,6	3,15	83,3	0,48	0,21
	B1	60-65	4,93	0,18	0,11	0,14 ±0,038	0,650 ±0,035	13,2	4,28	86,8	0,47	0,14
	B3g''	110-115	5,07	0,10	0,06	0,08 ±0,009	0,640 ±0,042	12,6	4,43	87,4	0,54	0,11
Глееватая неосушенная (контроль) (микропонижение)	Apfs,g'	0-10	3,80	0,33	0,36	0,35 ±0,030	0,630 ±0,076	16,6	3,17	83,4	0,30	0,13
	EBfs,g'	30-35	4,68	0,29	0,24	0,26 ±0,027	0,650 ±0,056	14,5	4,00	85,5	0,39	0,10
	B2g''	60-65	4,72	0,24	0,25	0,25 ±0,032	0,630 ±0,023	13,8	4,07	86,2	0,41	0,10
	B3g''	110-115	4,29	0,17	0,23	0,20 ±0,012	0,625 ±0,102	14,9	3,65	85,1	0,47	0,09
Глееватая, с пластмассовым (n = 5) и гончарным (n = 5) дренажом	Apfs	0-10	4,35	0,32	0,43	0,36 ±0,041	0,602 ±0,024	13,8	3,75	86,2	0,28	0,23
	EBfs,g	30-35	4,68	0,28	0,25	0,26 ±0,033	0,635 ±0,031	13,6	4,04	86,3	0,36	0,10
	B2g'	60-65	4,69	0,23	0,20	0,22 ±0,026	0,622 ±0,019	13,3	4,07	86,8	0,39	0,09
	B3g'	110-115	4,21	0,16	0,16	0,16 ±0,018	0,665 ±0,033	15,8	3,55	84,3	0,51	0,10

M ± tp · m (при P=0.95; n=6-10)

Все исследуемые почвы характеризуются значительным (в 5 раз) преобладанием силикатного Fe над свободным (несиликатным). Тип распределения абсолютного содержания (% от почвы) силикатного и несиликатного железа (дитионитовая вытяжка Мера-Джексона) - элювиально-иллювиальный, относительного (% от валового Fe) - равномерно-убывающий. При этом последний тип наиболее характерен для глубокооуглеенной («автоморфной») почвы.

Содержание аморфного железа (оксалатная вытяжка по Тамму) может служить ярким диагностическим признаком сезонного переувлажнения почв поверхностными водами. Глубокооуглеенные и глееватые почвы по содержанию аморфного железа значительно различаются с вероятностью $P = 0,99\%$ как в слое 0-30 см, так и в слое 30-85 см (табл. 3). В гумусовой части глубокооуглеенной почвы доля аморфного железа от общего несиликатного железа достигает 32 %, глееватой почвы – 60 %. Максимальное обеднение аморфным железом характерно для подзолистого E (25–30 см) горизонта глубокооуглеенной почвы – 0,12 % (табл. 2). Наибольший вынос Fe из гор. E в результате периодического промывного водного режима сопровождается аккумуляцией аморфного железа в B-горизонтах (до 0,18 %) с последующим уменьшением содержания в нижних горизонтах профиля. В глееватой почве происходит плавное убывание содержания Fe_o с глубиной (табл. 2).

Содержание железа, связанного с органическим веществом (по Баскомбу), в глубокооуглеенной почве уменьшается вниз по профилю: с 0,19 % в слое 10-15 см до 0,11 % в слое 110-115 см. Аналогично выглядит ситуация и в глееватой почве. Здесь содержание данных форм железа уменьшается с 0,13 % в слое 10-15 см до 0,09 % в слое 110-115 см. С увеличением степени гидроморфизма происходит уменьшение содержания железа, связанного с органическим веществом, а также заметное ослабление элювиально-иллювиального характера распределения данных форм железа (табл. 2).

Отношение аморфного железа к несиликатному (отношение Швертманна) отражает степень заболоченности почв. Тип распределения величин показателя (Fe_o : Fe_d) – регрессионно-убывающий (табл. 2). Данный показатель характеризует степень окристаллизованности свободных оксидов Fe или неупорядоченности оксидов. Важно отметить, что отношение Швертманна (Fe_o : Fe_d) позволяет

диагностировать степень заболоченности почв даже на уровне видовых различий. В глубокооглеенных почвах, по сравнению с глееватыми, оно меньше в 2 раза во всех горизонтах профиля (Ковалев, Сарычева, 2007). Степень оглеения может быть диагностирована и содержанием “окристаллизованных” форм соединений железа. Так, по количеству суммарного “окристаллизованного” железа ($Fe_d - Fe_o$) можно отметить следующее: а) значительное преобладание (в 2-4 раза) количества “окристаллизованных” ($Fe_d - Fe_o$) форм железа над аморфными во всех почвенных разностях; б) снижение степени “окристаллизованности” железа, в ряду глубокооглеенная -----> глееватая почвы (во всех горизонтах профиля). Причина снижения содержания “окристаллизованных” форм железа ($Fe_d - Fe_o$) в глееватых почвах по сравнению с глубокооглеенными, вероятно, обусловлена также и обеднением мелкозема железом в связи с возможной его сегрегацией в орштейны, т.е. в результате процессов горизонтального перераспределения Fe. В глубокооглеенной почве масса орштейнов на 100 г почвы составляет 0,26 г, в глееватой – 2,20 г., что обусловлено различиями гидрологического режима этих почв (Ковалев, Ковалева, 2008).

Таким образом, накопление содержания аморфного Fe в верхних горизонтах, высокие величины отношения Швертманна ($Fe_o : Fe_d$), характер распределения количества “окристаллизованного” железа по профилю являются яркими диагностическими признаками сезонного переувлажнения почв поверхностными водами. Отсутствие двухъярусной верховодки, а также лучшая водопроницаемость и порозность в глубокооглеенной почве, по сравнению с глееватой, (Ковалев, 2010) создают более благоприятные условия для кристаллизации Fe. В этих более аэробных условиях лигиновые фенолы с окисленными формами железа могут создавать устойчивые комплексы.

Осушение вызывает глубокую трансформацию не только свойств водного режима, резкую смену окислительно-восстановительных условий агросерых гидроморфных почв (Ковалев, 1994, 2010), но и усиливает микробиологическую деятельность в них, что подтверждается увеличением количества, например, длины и биомассы грибного мицелия (табл. 3).

Табл. 3. Длина и биомасса грибного мицелия в гор. Ар светло-серых глееватых неосушенных и осушенных почв*

Показатели	Глееватая не-осушенная (контроль)	Глееватая осушенная	
		гончарным дренажом	пластмассовым дренажом
Длина грибного мицелия, м/г	84,44	115,44	125,67
Биомасса грибного мицелия, мг/г	0,033	0,045	0,049

-----* Для численности длины грибного мицелия доля среднего квадратического отклонения (δ_{n-1}) не превышала 5-10 %

Увеличение площади пиков диэфиров микробного происхождения регистрируется также по данным ^{31}P ЯМР-спектроскопии: с 0,82 % от $P_{\text{общ}}$ – в неосушенных до 3,02 % от $P_{\text{общ}}$ – в осушенных почвах (Ковалев, Ковалева, 2011). Под влиянием осушения в пахотных горизонтах почв увеличивается общее содержание аминокислот и мурамина – с 92 до 97 мг/г N, а в элювиальных – с 50 до 80 мг/г N (Ковалев, Ковалева, 2014). Повышенное содержание аминокислот в осушенных почвах, вероятно, влияет и на качественный состав гумуса: произошло увеличение соотношения Сгк:Сфк в гумусовых горизонтах от 0,93-1,18 до 1,53-1,98 (Ковалев, 1994). Данный факт подтверждается и увеличением на 30 % площади пика углерода карбогидратов в области 60-106 ppm, по результатам ^{13}C ЯМР-спектроскопии, в молекулах ГК светло-серых глееватых осушенных почв (Ковалева, Ковалев, 2003; Ковалев, Ковалева, 2013).

Усиленная микробиологическая деятельность вызывает и деструкцию лигнина в агроэкосистемах (табл. 4). Сумма продуктов окисления лигнина падает с 12,9 мг г⁻¹ C_{орг.} до 9,6 мг г⁻¹ C_{орг.}. Возрастает (в среднем) степень окисленности (отношение сиреневые кислоты/к сиреневым альдегидам) и степень измененности боковых цепочек лигнина (VSC) по отношению к исходным растительным тканям: с 4,6 до 6,5. Для разделения тяжело- и легко-разрушаемых растительных остатков используют отношение лигнина к азоту (VSC : N). Широкое отношение VSC:N характерно для ароматического структурного углерода, а узкое – для метаболического. Действительно, в неосушенных глееватых почвах оно составляет 66,5, в осушенных почвах – 50,3, что также косвенно подтверждает микробиологическую активность почв (Ковалев, Ковалева, 2015). В результате количество продуктов окисления лигнина снижается в светло-серых глееватых осушенных почвах при одновременном

увеличении степени окисленности биополимера и степени измененности боковых цепочек лигнина (Т, %).

Табл. 4. Показатели трансформации лигнина (мг г^{-1} Сорг.) в светло-серых глееватых неосушенных и осушенных почвах

Светло-серая глееватая почва	Горизонт	VSC, мг/г Сорг.	Ванилиновые кислоты/ванилин, $(\text{Ac/Al})_v$	Сиреневые кислоты/сиреневые альдегиды, $(\text{Ac/Al})_s$	Т, %	VSC/N
неосушенная, n=5	Ap fs, г/г (10-20 см)	12,9±1,2	0,12±0,02	0,29±0,04	4,6	66,5
(4-й год действия дренажа, n=5)	Ap, г/г (10-20 см)	9,6±1,4	0,18±0,04	0,41±0,03	6,5	50,3
10-й год действия дренажа, n=6	Ap fs (10-20 см)	11,9±1,2	0,19±0,03	0,44±0,01	6,9	53,8

где, VSC – суммарное количество продуктов окисления лигнина, $(\text{Ac/Al})_v$ – отношение количества фенольных кислот к альдегидам в ванилиновых единицах; $(\text{Ac/Al})_s$ – отношение количества фенольных кислот к альдегидам в сирингиловых единицах; Т, % – степень измененности боковых цепочек лигнина по отношению к исходным растительным тканям

Изменение перечисленных показателей в осушенных почвах в конечном итоге свидетельствует об аэрации почв, интенсификации окислительных процессов (Ковалев, 1994) и мобилизации органического вещества в них, улучшении агроэкологических условий для роста и развития растений, как это следует из данных табл. 6, увеличении содержания лигнина в почвах до 11,9 мг/г Сорг. (табл. 4).

Табл. 5. Биомасса корней (ц/га) в профиле недренированной и дренированной светло-серой глееватой тяжелосуглинистой почвы. Отбор образцов – в период восковой спелости (2-х кратная повторность)

Годовая обеспеченность осадками, %	Культура	Слой, см	Светло-серая глееватая почва		
			неосушенная (контроль)	осушенная дренажом	
				пластмассовы м	гончарным
Сухой год, 86/73	вико-злаковая смесь на зерно	0-24	57,4	147,0	167,0
		24-72	8,6	27,4	43,2
Влажный год, 49/25	озимая пшеница	0-20	23,3	78,8	74,7
		20-72	5,5	22,2	24,6
Умеренно влажный год, 33/46	многолетние травы	0-20	123,3	184,2	172,5
		20-72	14,8	40,1	38,6

*----- 86/73 - в числителе обеспеченность осадками за вегетационный период (IV – X); в знаменателе – годовыми осадками.

Табл. 6. Урожайность сельскохозяйственных культур (ц/га) на светло-серых оглеенных неосушенных и осушенных почвах (урожайность учитывали прямым комбайнированием (комбайн «Дон-1500») по полосам перпендикулярно дренажным линиям с 2-3-х-кратным расстоянием, в экстремально-сухом году – методом учетных площадок при n=5 (P = 0,95))

Полигоны	Сухой год, 86/73* (вико- злаковая смесь на зерно	Умеренно- влажный год, 33/46* (озимая пшеница)	Влажный год, 49/25* (озимая пшеница)	Умеренно- влажный год, 9/30* (ячмень)	Экстремально сухой год, 94/92* (овёс на си- лос), M±tp·m
Почвы с ес- тественным увлажнением	Глубокооглеенная почва, недренированная				
	26,4	56,6	49,4	-	21,1 ± 9,7
	Глееватая почва, недренированная (контроль)				
	-	39,8	6,2	29,0 **	-
Глееватая почва, дренированная. Пластмассовый дренаж					
5-1	21,2	45,8	29,4	40,4	81,2 ± 20,2
5-2	26,0	51,4	40,0	39,4	75,2 ± 20,7
5-3	25,8	43,2	65,7	25,4	60,6 ± 10,6
Среднее	24,3	46,7	45,0	35,1	72,3
Глееватая почва, дренированная. Гончарный дренаж					
4-1	20,6	51,0	34,7	43,2	85,5 ± 17,8
4-2	25,0	56,0	48,1	37,7	74,2 ± 21,0
4-3	24,8	46,1	51,0	25,6	58,5 ± 10,7
Среднее	23,5	51,0	44,6	35,5	72,7

*----- 86/73 – в числителе обеспеченность осадками за вегетационный период (IV – X); в знаменателе – годовыми осадками;

** ----летний срок сева (20.07); M – среднее арифметическое; t – критерий Стьюдента; m – ошибка среднего.

Следовательно, нарастающая концентрация фенольных продуктов лигнина в почве под влиянием осушения (табл. 4) приводит к дефициту свободного кислорода и, тем самым, ингибирует окисление железа. Возникающие гидроксильные и карбоксильные группы неполно разрушенного лигнина вступают в реакции хелатообразования с железом. Именно поэтому в осушенных почвах при снижении несиликатного железа мы наблюдаем нарастание содержания железа, связанного с органическим веществом, с 0,13 до 0,23 % (рис. 2). При этом в одном метре от дрены доля железа, связанного с органическим веществом, в верхних горизонтах увеличивается как относительно контроля, так и междренья.

Известно, что в зоне траншейной засыпки и рядом с ней наблюдаются наилучшие условия для роста и развития растений (Ковалев, 1994, 2010) и, следовательно, для накопления в почвах органо-железистых комплексов. Их образование идёт быстрее разруше-

ния, поскольку они образуются как биохимическим, так и химическим путём. Корреляция между содержанием Fe по Баскомбу и содержанием лигнина (VSC) в осушенных почвах $r = 0,96$. В то же время в почвах естественного увлажнения водораздельных пространств южной тайги и лесостепи с изначальной окислительной обстановкой почвенного профиля и «квазиравновесным» состоянием свойств и режимов такая корреляция отсутствует. Так, в светлосерой глубокооглеенной («автоморфной») почве Коломенского ополья на микроповышении – $r = -0,47$ ($P = 0,95$); в агросерой почве Брянского ополья на микроповышении – $r = -0,26$.

Динамика содержания аморфного железа в разные годы последствий дренажа обнаруживает нелинейный характер, что подтверждает вышесказанное. В первые годы действия дренажа произошло значимое уменьшение содержания оксалаторастворимого Fe. На 14-й год вновь произошло увеличение количества аморфного железа в гумусовых горизонтах (табл. 2). Это явление наблюдалось и в неосушенных вариантах почв. В нижних иллювиальных горизонтах глееватой осушенной и глубокооглеенной неосушенной почв произошло уменьшение содержания оксалаторастворимого Fe. Такой характер распределения аморфного Fe можно объяснить биологической аккумуляцией в верхних горизонтах профилей. Известно, что биохимическая аккумуляция Fe осуществляется в результате частичной гидратации сильноокристаллизованных его форм и перехода их в слабоокристаллизованные и аморфные формы за счет поступления из опада или ризосферы растительности (Ковалев, Сарычева, 2007). Органическое вещество ингибирует кристаллизацию полуторных оксидов Schwertmann, Fitzpatrick (1992), так как образуются комплексные соединения Fe с гумусовыми кислотами и кислотами корневых выделений при участии микроорганизмов (Зонн, 1982) и Fe-гумусовые комплексы препятствуют кристаллизации оксидов Fe (Moore, 1973). В нашем случае (табл. 5), например, продуктивность ризосферы озимой пшеницы в слое 0-72 см глееватой неосушенной почвы во влажном году составила 28,8 ц/га, глееватой, осушенной пластмассовым дренажом, – 93,0 ц/га (среднее с 4-х полигонов). В умеренно-влажном году (2001 г.) продуктивность ризосферы многолетних трав с подсевом

ячменя составила 138 ц/га и 224 ц/га, соответственно, для неосушенных и осушенных вариантов. Соответственно, подобная закономерность характерна и для продуктивности надземной биомассы растений в разные годы обеспеченности осадками (табл. 6).

Но, на наш взгляд, варьирование в содержании аморфного Fe в разные годы обусловлено не только влиянием биологической аккумуляции, но и осушающим действием дренажа, а именно, трансформацией конкреционных новообразований. Ранее нами было показано, что дренаж воздействует на массу, морфологию, фракционный и химический состав конкреций почв (Ковалев, 2014; Kovalev, Kovaleva, 2004). Следствием этого (помимо биологической аккумуляции Fe) и явилось увеличение содержания оксалатного железа в верхних горизонтах при общем обеднении несиликатным (табл. 2) на фоне выноса железа вниз по профилю и за пределы осушаемого поля с дренажным стоком (Ковалев, 2001).

При этом также показано (Ковалев, Ковалева, 2011), что стабилизация диэфира фосфора возможна благодаря сорбции на поверхности минеральной фазы, в частности, оксидами железа, марганца. Высокая доля содержания минерального ортофосфата в почве и ортштейнах позволяет предположить наличие хемосорбированного ортофосфата иона в составе органо-минеральных фосфат-металл-гумусовых комплексных соединений, в составе которых немаловажное значение играют лигниновые фенолы, как в форме мономеров, так и олигомеров.

Таким образом, групповой состав соединений железа, как и их количественные критерии, свидетельствует о преобладании органо-железистых комплексов над железисто-минеральными в восстановительных условиях и в обстановке повышенного содержания продуктов окисления лигнина и повышенной степени окисленности лигниновых фенолов. Усиленная микробиологическая активность в аэробных условиях приводит к расщеплению связей метоксильных групп путем введения дополнительных гидроксильных и других полярных групп в молекулу лигнина. Дальнейшее присоединение карбоксильных и гидроксильных групп лигнина делает возможным участие лигниновых фенолов в реакциях хелатообразования и гумусообразования. Это согласуется с представлениями о гумусовых веществах, представляющих собой коагуляты комплексно-гетерополярных солей (Орлов, 1990; Schulten, Schnitzer, 1997).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водяницкий Ю.Н. Образование оксидов железа в почве. М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 1992. 275 с.
2. Водяницкий Ю.Н. Химия, минералогия и цвет оглеенных почв. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2006. 170 с.
3. Зонн С.В. Железо в почвах (генетические и географические аспекты). М.: Наука, 1982. 207 с.
4. Ковалев И.В. Эколого-гидрологическая оценка светло-серых оглеенных почв и их изменение под влиянием дренажа // Автореф. дис. ... канд. биол. н., М: МГУ, 1994, 25 с.
5. Ковалев И.В. Сезонная динамика и состав дренажного стока в серых лесных оглеенных почвах. // Мелиорация и водное хозяйство, 2001, № 1, с. 32-33.
6. Ковалев И.В. 20-летняя динамика свойств и режимов серых лесных гидроморфных осушенных почв. // Закономерности изменения почв при антропогенных воздействиях и регулирование состояния и функционирования почвенного покрова: Материалы Всероссийской научной конференции. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2010. 700 с. (286-293).
7. Ковалев И.В. Роль лигнина и биофильных элементов в конкрециообразовании // Электронный журнал «Доклады по экологическому почвоведению», 2014, выпуск 20, № 1. с. 13-60. <http://soilinst.msu.ru>.
8. Ковалева Н.О., Ковалев И.В. Биотрансформация лигнина в лесных почвах. // Лесоведение, 2006, № 3, с. 57-63.
9. Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Биохимия лигнина в почвах периодического переувлажнения (на примере агросерых почв ополей Русской равнины) // Почвоведение. 2008. № 10. с. 1205-1216.
10. Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Органофосфаты в агросерых почвах периодического переувлажнения (по данным ^{31}P ЯМР-спектроскопии) // Почвоведение. 2011. № 1. с. 24-30.
11. 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.
12. Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Роль лигниновых фенолов в органоминеральных взаимодействиях // Электронный журнал «Доклады по экологическому почвоведению», 2014, выпуск 20, № 1. с. 45-60. <http://soilinst.msu.ru>
13. Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Пул аминсахаров в почвах периодического переувлажнения // Электронный журнал «Доклады по экологическому почвоведению», 2015, вып. 20, № 1. с. 136-147. <http://soilinst.msu.ru>

14. 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.
15. Ковалева Н.О., Ковалев И.В. Ароматические структуры лигнина в органическом веществе серых лесных почв. // Вест. Моск. ун-та. Сер.17. Почвоведение, 2002, № 2, с. 23-27.
16. Ковалева Н.О., Ковалев И.В. Особенности органического вещества железисто-марганцевых конкреций серых лесных почв (по данным ¹³C ЯМР-спектроскопии. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.17. Почвоведение. 2003, № 2, с. 27-33.
17. Ковалева Н.О., Ковалев И.В. Биотрансформация лигнина в лесных почвах. //Лесоведение, 2006, № 3, с. 57-63.
18. Ковалева Н.О., Ковалев И.В. Биотрансформация лигнина в дневных и погребенных почвах разных экосистем // Почвоведение, 2009. № 11. с. 84-96.
19. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
20. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины. М.: Лесная промышленность, 1975. 629 с.
21. Amelung W. Zum Klimaeinfluß auf die organische Substanz nordamerikanischer Prärieböden. Bayreuth, 1997. 131 s.
22. 14. Ertel J.R., Hedges J.I. The lignin component of humic substances: Distribution among the soil and sedimentary humic, fulvic and base-insoluble fractions // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. p. 2065-2074.
23. Freidenberg K. Principles of lignin growth //J. Polymer Science. 2003. Vol. 48. p. 371-377.
24. Goodell. Brown-rot fungal degradation of wood: our evolving view // ACS Symp. Ser. 2003. V. 845. p. 97-118.
25. Haider K. Problems related to the humification processes in soils of temperate climates. S. 55-94 In G. Stotzky und J. M. Bollag (Hrsg.) Soil Biochemistry, 1992. Vol. 7.
26. Haider K. Von der toten organischen Substanz zum Humus // Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 1999. 162. S. 363-371.
27. Kovalev I.V., Huwe B. Auswirkung von Draenagemassnahmen auf Wasser- und Stofftransport von hellgrauen gleyartigen Waldboeden im Stupinsker Bezirk bei Moskau. // Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft. Band 91. Heft 1, 1999. S. 207–210.
28. Kovalev I, Kovaleva N. Effect of Drainage on the Status and Composition of Fe-Mn-Concretions // Eurosoil 2004, Freiburg, Germany, pp.174-175.
29. Lovley D.R. Reduction of iron and humics in subsurface environments // Subsurface Microbiology and Biogeochemistry. / Eds.J.K. Fredrickson, M. Eletcher. 2001. p. 193-217.
30. Moore T.R. The distribution of iron, manganese and aluminium in some soils from north-east Scotland. // J.Soil Sci. 1973. V. 24. № 2. p. 162-171.

31. Schulten H.-R., Schnitzer M. A state of the art structural concept for humic substances // *Naturwissenschaften*. 1993. V. 80. p. 29-30.
32. Schulten H.-R., Schnitzer M. Chemical model structures for soil organic matter and soils // *Soil Sci*. 1997. V. 162. p. 115-130.
33. Schwertmann U., Fitzpatrick R.W. Iron Minerals in Surface Environments // *Biom mineralization processes of iron and manganese: modern and ancient environments* / Eds.: Skinner H.C.W. & Fitzpatrick W. Gremlingen-Destedt: Catena-Verlag, 1992. 432 p.
34. Zech W., Guggenberger G., Zalba P. and Peinemann N. Soil organic matter transformation in Argentinian Hapludolls // *Z. Pflanzenernä hr. Bodenk.*, 1997, 160, p. 563-571.