ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2015, № 11, с. 1335–1345

ХИМИЯ ПОЧВ

УДК 631.4

СОСТАВ И ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДЕНСИМЕТРИЧЕСКИХ ФРАКЦИЙ ПОЧВ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА*

© 2015 г. А. А. Дымов[1], Е. Ю. Милановский[2], В. А. Холодов[2, 3]

[1]Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28

[2]Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы

[3]Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 119017, Москва, Пыжевский пер., 7

e-mail: aadymov@gmail.com

Поступила в редакцию: 15.05.2014 г.

Изучены особенности органического вещества верхних минеральных горизонтов четырех почв Приполярного Урала: подбура иллювиально-гумусового (Entic Podzol), подбура глееватого иллювиально-гумусового (Stagnic Entic Podzol), подзола иллювиально-железистого (Albic Podzol), бурозема элювиированного (Leptic Cambisol). Методом денсиметрического фракционирования выделены пулы органического вещества. Концентрации углерода и азота, относительный вклад отдельных денсиметрических фракций в общее содержание элементов в верхних горизонтах почв отражают генетические особенности формирования исследуемых почв. Насыщенность органического вещества азотом растет с увеличением плотности фракций. В верхних горизонтах подбуров (Entic Podzol, Stagnic Entic Podzol) и бурозема (Leptic Cambisol) возрастает доля тяжелой фракции HF_1, характеризуемой высоким содержанием мелкопылеватой фракции. Для денсиметрических фракций и горизонтов подбура глееватого иллювиально-гумусового (Stagnic Entic Podzol) и подзола иллювиально-железистого (Albic Podzol) определены величины контактных углов смачивания, характеризующие их гидрофобные свойства. Для почвенных горизонтов эти величины изменялись от 60° до 88°, для денсиметрических фракций от 22° до 137°. Выявлено, что гидрофобные свойства исследуемых почвенных горизонтов в значительной степени определяются содержанием фракций свободного и окклюдированного органического вещества.

Ключевые слова: горные почвы, Югыд ва, органический углерод, контактный угол смачивания.

DOI: 10.7868/S0032180X15110052

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время обширное число публикаций посвящено особенностям формирования почв в горных ландшафтах [2, 6, 7, 11, 12, 19]. В ряде работ указывается на важную роль органического вещества в генезисе горных почв [4, 9], однако детальные исследования почвенного органического вещества (**ПОВ**) в горных ландшафтах носят единичный характер [3, 4]. В настоящее время представления о компонентном составе ПОВ претерпевают существенные изменения. Расширение инструментальных методов исследования привело к формулированию новых представлений о составе и пространственной организации ПОВ [14, 18, 42, 47]. При изучении ПОВ широкое распространение получил метод денсиметрического фракционирования почв [1, 20, 33], позволяющий без химического воздействия разделить почву на фракции, органическое вещество (**ОВ**) которых обладает специфичностью по функциональности и генезису. Рядом исследователей показаны преимущества использования поливольфрамата натрия в качестве тяжелой жидкости для изучения ПОВ [16, 34, 38, 48].

В основе денсиметрического фракционирования лежит разделение компонентов почв в тяжелых жидкостях с заданным значением плотности. Обычно для флотации используют диапазон плотности от 1.0 до 2.2 г/см^3. Вначале отделяют легкую фракцию меньше заданной плотности (наиболее часто используют значение в интервале 1.4–1.8 г/см^3). Считается, что эта фракция в основном представлена слаборазложившимися растительными остатками, не связанными с минеральной частью почвы или агрегатами [34]. На основе этой фракции выделяется отдельный пул ПОВ – близкая по строению, возрасту, функциональности и происхождению часть ПОВ. Этот пул называют “свободное органическое вещество” и обозначают как **FPOM** (от англ. “free particle or-

* Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (13-04-00570а, 12-04-90700моб_ст, 13-04-01753а), гранта Президента РФ МК-2905.2015.4 и программы Президиума РАН № 12-П-4-1018.

ganic matter"). Это наиболее "короткоживущая" фракция ПОВ, ее средний возраст в пахотных агроценозах оценивают равным около двадцати лет. Затем при проведении денсиметрического фракционирования в той же навеске разрушают агрегаты, обычно ультразвуковой (**УЗ**) обработкой, и выделяют вторую легкую фракцию – внутриагрегатное или, как его еще называют, окклюдированное органическое вещество. Обозначают этот пул **OPOM** (от англ. "occluded particle organic matter"). Плотность этой фракции задается аналогичной FPOM. Органическое вещество, входящее в состав этой фракции, более устойчиво, по сравнению с фракцией свободного органического вещества. Помимо этого, обычно еще выделяют пул окклюдированного вещества, имеющего большую плотность, в сравнении с OPOM, чаще всего 1.6(1.8)–2.0(2.2) г/см^3. В этой фракции преобладают органо-минеральные комплексы, ее часто называют первой тяжелой фракцией $\mathbf{HF_1}$ (от англ. "heavy fraction 1"). Органическое вещество во фракции HF_1 преимущественно связано с положительно заряженными минералами и отличается большей стабильностью и меньшим изменением под действием микроорганизмов, по сравнению с более легкими фракциями. Наиболее тяжелая денсиметрическая фракция (вторая тяжелая фракция – $\mathbf{HF_2}$, осаждается при плотности раствора, равняющейся 2.0(2.2) ± 0.03 г/см^3) обычно характеризуется низкими концентрациями углерода, который преимущественно представлен производными отрицательно заряженных продуктов микробиологической деструкции лигнинов. Таким образом, органические соединения можно разделить по устойчивости и возрасту на активный молодой углерод, входящий в состав фракций свободного и окклюдированного вещества и устойчивый прочно связанный с минеральной матрицей в составе фракций HF_1 и HF_2 [33, 36]. Денсиметрическое фракционирование позволяет разделить органическое вещество по активности его участия в биологическом круговороте и времени пребывания углерода в почве [15, 37], выявить факторы, обеспечивающие закрепление и стабилизацию углерода [10, 13, 31]. Важнейшим свойством почв являются свойства поверхности почвенных агрегатов, а именно ее гидрофильные/гидрофобные свойства. Известно, что легкоразлагаемое органическое вещество, так же как и его прекурсор – растительные остатки, в силу своего происхождения имеют большую гидрофобность и соответственно меньшую смачиваемость по сравнению с почвенной минеральной массой [29]. Однако в процессе трансформации и преобразования в почве, связываясь с минеральной массой, растительные дериваты должны терять это свойство, приближаясь по своим поверхностным свойствам к минеральной составляющей. При этом не ясно, насколько этот процесс выражен. Например, будет ли поверхность органо-минеральных ассоциатов наследовать поверхностные свойства растительных остатков или смачиваться аналогично минеральным частицам. В связи с этим для всесторонней характеристики денсиметрических фракций ПОВ наряду с общепринятыми методами весьма интересно оценить смачиваемость (или гидрофильность/гидрофобность) поверхностей этих фракций.

Одним из подходов для оценки смачиваемости является измерение краевого угла (контактного угла) смачивания на границе раздела сред. Существуют методические работы по характеристике искусственных почвенных коллоидов с помощью контактных углов [44, 45]. Отмечено изменение углов смачивания почвенных отдельностей в результате внесения сурфактантов или гидрофобных веществ [30, 40], а также под воздействием пожаров [23]. С помощью углов смачивания оценивали водопроницаемость почв и моделировали ее гидравлические свойства [27, 28]. Относительно простым и экспрессным является прямое измерение контактного угла смачивания на поверхности раздела фаз – метод статической посаженной капли (Static Sessile Drope, SSD). До недавнего времени он был неприменим для пористых веществ и порошков из-за влияния капиллярного впитывания на форму капли. Однако современные методы, используя микровидеосъемку, позволяют оценивать форму нанесенной на изучаемый объект капли в любой момент времени, даже в так называемый "нулевой момент" – когда капля уже находится на поверхности, но влияние на ее форму впитывания незначительно [44]. В последнее время этот метод стал использоваться для определения контактного угла смачивания почв.

Цель данной работы – изучение особенностей органического вещества, физических и химических свойств, в том числе смачиваемости, денсиметрических фракций, выделенных из почв Приполярного Урала.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования были почвы, расположенные на территории национального парка Югыд ва (Приполярный Урал). Диагностику и классификационное положение почв осуществляли согласно [17, 50]. Два разреза заложены в горно-тундровом поясе: подбур иллювиально-гумусовый (Entic Podzol, разр. 69-11) и подбур глееватый иллювиально-гумусовый (Stagnic Entic Podzol, разр. 1-10). Два разреза заложены под лесной растительностью – разр. 9-09 расположен в поясе лиственничных редколесий (подзол иллювиально-железистый, Albic Podzol), профиль бурозема элювиированного (Leptic

Cambisol, разр. 54-10) вскрыт под ельником разнотравным. Приуроченность почв к различным ландшафтам отражают аналитические характеристики (табл. 1). Почвы сильнокислые, с минимальными значениями pH, приуроченными к верхним минеральным горизонтам. Распределение общего углерода – плавно убывающее с максимальным содержанием органического вещества в грубогумусированных подстилках. Почвы горной тундры существенно отличаются по условиям формирования, приводящим к различиям в содержании углерода и азота в иллювиальных горизонтах. Так, для подбура иллювиально-гумусового (разр. 69-11) содержание углерода в иллювиальном горизонте равняется 2.5%, в то время как для подбура глееватого иллювиально-гумусового, формирующегося в близких к полугидроморфным условиям, содержание углерода существенно больше и составляет 13.2%. Высокие концентрации углерода в верхних минеральных горизонтах часто встречаются в почвах северных ландшафтов [5]. Почвы, развивающиеся под лесными сообществами, отличаются по качественному составу растительного опада, вовлекаемого в биогеохимический цикл. Содержание углерода в верхних минеральных горизонтах почв лесных фитоценозов ниже, по сравнению с почвами горно-тундрового пояса. Почвы формируются на различных почвообразующих породах: подзол иллювиально-железистый (разр. 9-09) на высокощебнистых продуктах разрушения кварц-серицитовых сланцев, бурозем элювиированный на менее щебнистых и более тяжелых по гранулометрическому составу продуктах выветривания кварцито-песчанников. Детальная характеристика ландшафтного положения изучаемых почв и физико-химические свойства приведены ранее [7].

Денсиметрическое фракционирование проводили с использованием раствора поливольфрамата натрия согласно методическим разработкам [26, 34]. Фракция свободного органического вещества (FPOM) отделена раствором с плотностью 1.60 ± 0.03 г/см^3. Фракцию свободного органического вещества дополнительно разделяли на сите по размеру частиц на фракцию более 50 мкм (FPOM > 50 мкм) и менее 50 мкм (FPOM < 50 мкм). Согласно исследованиям [1, 32], во фракцию > 50 мкм попадают слаборазложившиеся растительные остатки, а <50 мкм – более преобразованные соединения. Окклюдированное органическое вещество (OPOM) отделяли раствором с этой же плотностью, после обработки УЗ, при мощности 150 Дж/см^3 [43]. Фракции, в которых ОВ преимущественно связанно с минеральной составляющей, разделяли на первую тяжелую фракцию HF_1 (плотность от 1.6–2.2 г/см^3) и вторую HF_2 (плотность более 2.2 ± ± 0.03 г/см^3). После добавления раствора поливольфрамата, заданной плотности, суспензии встряхивали в течение 10 мин на шейкере Heidolph и центрифугировали при 10000 об./мин в течение 20 мин. После центрифугирования разделяли надосадочную жидкость и осадок. Полученные фракции отделяли от раствора поливольфрамата фильтрованием через кварцевые фильтры (Macherey-Nagel GF) с размером пор 0.4 мкм. Фракцию на фильтре промывали дистиллированной водой, переносили в фарфоровые чашки и выпаривали при температуре около 60°С. Регенерацию поливольфрамата осуществляли согласно [46] последовательным пропусканием через активированный уголь и катионнобменную смолу в H^+-форме.

Подготовку образцов для определения контактного угла осуществляли согласно рекомендациям, приводимым в литературе [21, 23, 44, 51]. Для измерения почвенного образца на предметные стекла для микроскопирования наклеивали двустороннюю липкую ленту, размером 1.5 на 1.0 см. На верхний клеевой слой ленты наносили перетертый и пропущенный через сито 0.25 мм почвенный образец. Другим предметным стеклом почвенную массу придавливали с усилием около 100 г в течение нескольких секунд, затем аккуратно стряхивали не приклеившиеся частички и вновь прижимали почву предметным стеклом. Процедуру повторяли 1–2 раза, добиваясь полного равномерного заполнения поверхности. В случае денсиметрических фракций получали 2%-ную суспензию фракции в дистиллированной воде. Суспензию обрабатывали ультразвуком 25 мин в ультразвуковой ванне Сапфир-2.8 при мощности 2.8 Вт. 40 мкл суспензии наносили на обезжиренное предметное стекло для микроскопирования и высушивали при комнатной температуре. Непосредственно перед измерением, стекло с образцом прокаливали при 105°С в течение двух часов, остужали на воздухе и измеряли краевой угол, как это рекомендуется при определении краевых углов смачивания глинистых минералов [44, 45].

Определение краевого угла смачивания проводили методом статической посаженой капли (Static sessile drop) на гониометре Kruss DSA 100, оснащенным микровидеокамерой и программным обеспечением для анализа формы капли. Суть метода заключается в том, что из подающей иглы, расположенной над образцом, выдавливается капля определенного объема, затем игла движется вниз, приводя каплю в соприкосновение с измеряемой поверхностью. Практически сразу игла убирается, а капля остается на образце, принимая форму, характерную для угла смачивания данного материала. Весь процесс снимается в микрорежиме видеокамерой. Программным обеспечением в полученной видеозаписи анализируют форму кап-

Таблица 1. Физико-химические свойства исследуемых почв

Горизонт	Цвет по Манселлу	Глубина, см	pH		Гидролитическая кислотность	Обменные основания		V**	C	N	C : N	Доля фракций	
			водный	солевой		Ca^{2+}	Mg^{2+}					<0.01 мм	<0.001 мм
					смоль(экв)/кг			%					
Подбур иллювиально-гумусовый, разр. 69-11													
BH	10YR3/3	5–20	4.9	4.0	9.8	0.22	0.17	4	2.5	0.19	15	30	12
BC	5Y5/3	20–40	5.0	4.2	6.5	0.29	0.16	6	1.0	0.10	12	41	16
C	5Y7/3	40–65	5.1	4.2	6.3	0.20	0.14	5	0.7	0.08	10	43	19
Подбур глееватый иллювиально-гумусовый, разр.1-10													
BH	5YR4/2	10–20	4.0	3.3	17.3	0.68	0.50	6	13.2	0.79	19	33	14
BCg	10YR5/1	20–40	4.8	3.9	6.8	0.22	0.12	5	1.0	0.09	13	35	14
Cg	10YR6/3	40–60	4.9	4.0	7.1	0.31	0.17	6	0.9	0.09	12	42	13
Подзол иллювиально-железистый, разр. 9-09													
E	10YR6/4*	10–22	4.4	3.5	7.9	0.76	0.16	10	1.3	0.10	15	25	11
BF	10YR6/8	22–40	4.6	3.8	6.5	0.48	0.17	9	0.8	0.06	16	18	11
BCg	10YR7/4	40–60	4.8	3.9	4.6	0.67	0.16	15	0.5	0.05	12	19	10
Бурозем элювиированный, разр. 54-10													
AYhi, el	5YR6/2	5–10	4.6	3.5	17.3	0.28	0.17	3	2.1	0.18	14	46	26
BMel	10YR4/6	10–20	5.0	3.8	16.6	0.26	0.11	2	1.9	0.18	12	46	28
BMel		20–30	5.1	3.9	14.9	0.27	0.11	2	1.4	0.15	11	42	25
BM1i	7.5YR4/6	30–40	5.2	3.9	12.2	0.28	0.12	3	0.9	0.09	12	41	24
BM2i	7.5YR4/6	40–60	5.2	3.9	12.0	0.55	0.30	7	0.4	0.05	9	44	26
BC	7.5YR4/6	60–80	5.4	3.9	11.0	0.85	0.48	11	0.3	0.04	9	32	24

* Определено в сухом образце.
** Степень насыщенности основаниями.

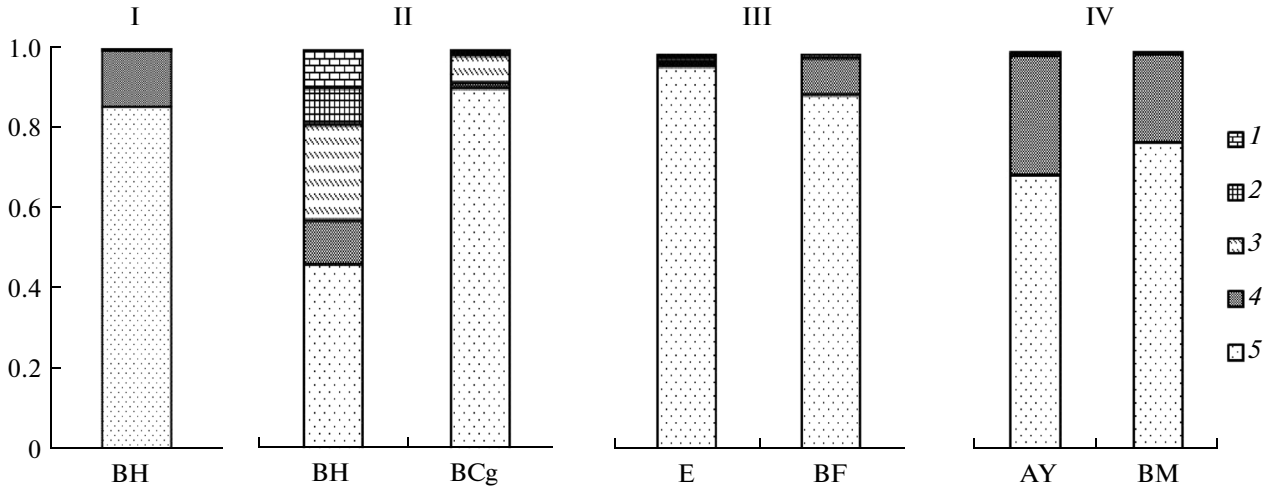

Рис. 1. Доля денсиметрических фракций в верхних генетических горизонтах исследуемых почв. Обозначения почв: I – подбур иллювиально-гумусовый; II – подбур глееватый иллювиально-гумусовый; III – подзол иллювиально-железистый; IV – бурозем элювиированный. Обозначения фракций: *1* – FPOM > 50 мкм, *2* – FPOM < 50 мкм, *3* – OPOM, *4* – HF_1, *5* – HF_2.

ли и определяют контактный угол между каплей и поверхностью, на которую она посажена.

В случае почвенных образцов краевой угол определяли в момент "посадки" капли на поверхность, который определяли как первый четкий кадр видеоряда после отрыва капли от подающей иглы. Аппроксимацию формы капли проводили методом Лапласа–Юнга. Если это было невозможно, то проекцию капли в кадре аппроксимировали как окружность. Объем капли был 1.5 мкл, использовали дистиллированную дегазированную воду, расстояние, которое проходила игла для посадки капли на поверхность образца, составляло 0.8 мм.

Определение общего углерода и азота в почвенных образцах и денсиметрических фракциях осуществляли на элементном анализаторе CHNS Vario EL III (Германия). Гранулометрический состав почвенных образцов и денсиметрических фракций (<0.25 мм) определяли на лазерном анализаторе частиц Analizette 22 (Fritch) после УЗ-диспергации при мощности 300 Дж/см^3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты показали, что содержание и свойства денсиметрических фракций верхних генетических горизонтов почв в существенной степени определяются условиями формирования и качественным составом растительного опада, вовлекаемого в биогеохимический цикл.

Для исследуемых почв (за исключением разр. 1-10) выявлено низкое содержание фракций свободного органического вещества. Во всех исследуемых почвах доминирует наиболее тяжелая фракция с плотностью более 2.2 г/см^3 (рис. 1). Ее доля изменяется от 96% в гор. E (разр. 9-09) до 53% в гор. BH подбура глееватого иллювиально-гумусового (разр. 1-10). Фракция с плотностью 1.6–2.2 г/см^3 (HF_1) являлась одной из доминирующих для всех горизонтов, за исключением гор. E (разр. 9-09) и BCg (разр. 1-10). Максимальное количество фракции с плотностью 1.6–2.2 г/см^3 выявлено для верхних горизонтов бурозема (разр. 54-10), высокое содержание характерно и для иллювиальных горизонтов подбуров. Важной диагностической особенностью подбура глееватого иллювиально-гумусового, наиболее гидроморфной среди рассматриваемых почв, является рост вклада свободных и окклюдированной фракций в составе верхнего минерального горизонта по сравнению с другими рассматриваемыми почвами. Вероятно, увеличение содержания органического вещества, находящегося в свободной форме, связано с "консервацией" растительных остатков, обусловленной микроклиматическими параметрами формирования рассматриваемых почв (коротким ПБА и близкими к полугидроморфным условиям формирования).

Содержание органического углерода в рассматриваемых фракциях существенно варьирует (табл. 2). Максимальные концентрации углерода характерны для свободного органического вещества и в некоторых случаях для фракции с окклюдированным материалом. Минимальные содержания наблюдаются для фракции HF_2 – в них доля углерода не превышает 0.6%. Но при этом, несмотря на невысокие концентрации углерода в тяжелых фракциях (HF_1 и HF_2), в большинстве исследуемых почв именно в них заключается наибольшее количество углерода в пересчете на весь

Таблица 2. Содержание углерода в денсиметрических фракциях и насыщенность органического вещества азотом

Разрез	Горизонт	Глубина, см	Фракция				
			FPOM, мкм		OPOM	HF_1	HF_2
			>50	<50			
			Содержание углерода				
69-10	BH	5–20	19.0*/1.9	14.2/2.8	3.4/1.0	3.7/51.7	0.5/42.6
1-10	BH	10–20	28.4/19.4	27.5/17.8	26.7/45.7	19.5/15.1	0.6/2.0
	BCg	20–40	21.7/10.3	21.2/20.1	5.0/32.7	3.1/2.6	0.4/34.3
9-09	E	10–22	36.2/11.5	24.6/33.8	29.2/15.5	19.6/18.7	0.2/20.5
	BF	22–40	Не опр.	28.0/28.8	4.9/0.7	1.3/17.4	0.4/53.0
54-10	AY	5–10	»	18.2/8.9	28.3/8.3	1.9/55.5	0.4/27.3
	BM	10–30	23.4/4.1	9.2/1.6	15.2/2.7	1.3/50.2	0.3/41.4
			Отношение C/N				
69-10	BH	5–20	21	17	18	13	7
1-10	BH	10–20	20	17	21	15	5
	BCg	20–40	32	33	23	14	5
9-09	E	10–22	34	42	50	20	3
	BF	22–40	Не опр.	29	14	10	6
54-10	AY	5–10	«	33	59	10	7
	BM	10–30	32	15	54	8	5

* Над чертой – процент от массы фракции; под чертой – относительное содержание с учетом массы фракции, % от C общ.

почвенный образец. Исключение составляют горизонты подбура глееватого иллювиально-гумусового, в котором существенно возрастает вклад углерода фракций свободных и окклюдированных соединений (табл. 2). Денсиметрические фракции рассматриваемых почв существенно отличаются и по отношению C/N. В целом можно отметить, что в легких фракциях, как свободной (FPOM), так и окклюдированной (OPOM), этот показатель больше в сравнении с тяжелыми фракциями, что отражает степень их разложения и ассоциации с минеральной частью. Считается, что слаборазложенное органическое вещество характеризуется средними значениями C/N 15–25, которые уменьшаются по мере разложения, гумификации ПОВ и связывания его с минеральной частью, достигая значений 8–11 [41]. В целом полученные результаты близки к указанным величинам. Например, для окклюдированного вещества почвенных горизонтов подбуров отношение C/N составляет 18–23 (разр. 69-10 и 1-10).

При анализе отношения углерода к азоту выделяются фракции OPOM гор. E иллювиально-железистого подзола (разр. 9-09) и гор. AY и BM бурозема элювиированного (разр. 54-10). Для них выявлено широкое C/N отношение: от 50 до 59. Вероятно, наблюдаемые значения можно объяснить качественным составом органического вещества. Обе почвы с высоким показателем C/N во фракции окклюдированного органического вещества формируются под древесной растительностью, где в опаде много растительных остатков, обогащенных лигнином. Отношение C/N для фракций окклюдированного органического вещества с экстремально высокими значениями превышает таковое для фракций свободного органического вещества для тех же горизонтов. При этом регистрируемые величины 50–59 соответствуют значениям C/N для свежих древесных остатков

Таблица 3. Гранулометрический состав фракций и почв (среднее из трех измерений)

Разрез	Горизонт	Фракция	Содержание (%) частиц разного размера (мм)				
			0.25–0.05	0.05–0.01	0.01–0.005	0.005–0.001	<0.001
69-10	BH	HF_1	14	7	9	44	26
		HF_2	0	41	26	28	4
		Почва	0	40	25	30	5
1-10	BH	HF_1	0	25	22	43	9
		HF_2	0	30	28	37	6
		Почва	1	36	23	35	5
	BCg	HF_1	5	30	15	36	13
		HF_2	–	–	–	–	–
		Почва	3	54	19	21	4
9-09	E	HF_1	1	34	20	37	8
		HF_2	0	58	22	17	3
		Почва	1	56	20	20	3
	BF	HF_1	1	36	19	36	7
		HF_2	1	56	21	19	4
		Почва	1	52	19	23	4
54-10	AYel	HF_1	12	28	14	28	17
		HF_2	5	50	15	22	8
		Почва	0	34	17	38	11
	BM	HF_1	16	21	10	26	27
		HF_2	0	48	18	26	8
		Почва	0	33	17	39	11

Примечание. Расчет без учета фракции более 0.25 мм, прочерк – не определяли.

[24]. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что ОВ, диагностируемое во фракциях окклюдированного материала, практически не разлагается, обогащено лигнином. Микробная деградации ОВ затруднена в связи с образованием каркаса из минеральных частиц на поверхности растительных остатков. По всей видимости, этот фактор может играть определяющую роль в консервации растительных остатков: внутри агрегатов преобладают анаэробные и восстановительные процессы, что защищает ОВ. Интересно отметить, что эта особенность – меньшая разложенность пула окклюдированного органического вещества в сравнении со свободным – вероятно является характерной чертой почв северных регионов. Обычно считается, что наименее разложенная часть растительного опада сосредоточена во фракции FPOM. Так, например, на основании использования твердотельного ^{13}C ЯМР, показано, что фракция свободного органического вещества близка по составу функциональных групп к растительным остаткам, поступающим на поверхность почв [39]. Для лювисолей на лёссах южной Германии (Бавария) было показано, что химический состав окклюдированного органического вещества характеризуется большей степенью разложения ОВ по сравнению с FPOM, вычисляемой по соотношению групп алкил/О-алкил [36]. Однако работ с северными горными почвами в подобном ключе не проводилось. Возможно, меньшая преобразованность растительного опада в пуле окклюдированного ОВ, в сравнении со свободным ОВ, – характерная особенность горных северных почв.

Гранулометрический состав денсиметрических фракций был определен только для фракций HF_1 и HF_2 (табл. 3). Выбор фракций для изучения гранулометрического состава был обусловлен двумя основными факторами. С одной стороны, рассматриваемые фракции преобладали в почвах и были получены в необходимом для анализа количестве во всех почвенных образцах. А с другой стороны, именно в этих фракциях доминируют минеральные почвенные частицы. Кроме того, из-за низкой плотности частиц приложение методов анализа гранулометрического состава к фракциям FPOM и OPOM затруднительно, а информативность сомнительна и не оправдывает трудозатрат.

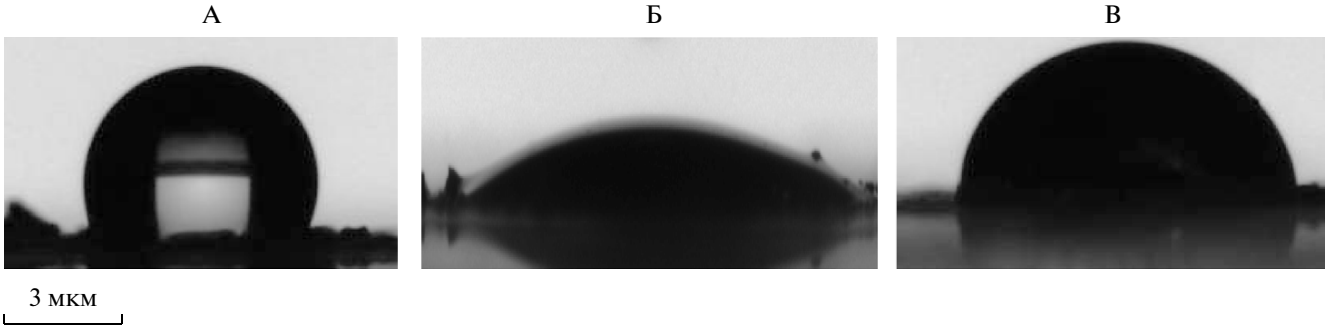

Рис. 2. Пример гидрофобной (А – фракция окклюдированного органического вещества, обработка ультразвуком 150 Дж/см^3, плотность <1.6 г/см^3) и гидрофильной поверхности (Б – фракция HF_2, плотность >2.2 г/см^3), выделенных из гор. BH и почвы (В) подбура глееватого иллювиально-гумусового (разр. 1-10).

Гранулометрический состав денсиметрических фракций показал, что для всех исследуемых образцов наблюдается увеличение доли илистых и мелкопылеватых частиц во фракции HF_1 по сравнению как с почвой, так и с фракциями HF_2. Полученный результат, вероятно, отражает относительное преобладание во фракции HF_2 песчаных частиц, которые обладают высокой плотностью и практически не образуют ассоциатов с органическим веществом и при денсиметрическом фракционировании попадают в самую тяжелую фракцию.

Для оценки влияния пулов органического вещества в формирование смачиваемости поверхности почв были изучены образцы подбура глееватого иллювиально-гумусового (разр. 1-10), подзола иллювиально-железистого (разр. 9-09) и их денсиметрических фракций. Было выявлено, что почвы и денсиметрические фракции существенно отличаются по значениям контактного угла смачивания (рис. 2). При сравнении контактных углов смачивания образцов почв (рис. 3) было выявлено, что среди проанализированных проб максимальным углом смачивания (88°) обладал гор. BH (разр. 1-10 – подбур глееватый иллювиально-гумусовый). Этот же образец отличался максимальным содержанием общего углерода. Остальные проанализированные почвенные образцы также имели достаточно высокие значения углов смачивания, которые были близки друг к другу (отличия не значимые *t*-тест при $\alpha = 0.05$, $n = 10$) и изменялись от 60° до 67°.

Схожие данные были получены при изучении контактных углов гор. LH после пожаров в гумоферрик подзоле (Humo-Ferric Podzol) – согласно Канадской почвенной классификации [23]. Приводимые данные варьируют от 62° до 129°. Также для верхнего горизонта средиземноморской почвы (Испания) классифицированной как Типик ксерофлювент (Typic Xerofluvent), согласно таксономии почв США, приводится величина угла смачивания, равная 84° [30]. В работе [21] изучали контактные углы разных размерных фракций почвы Глеик подзол под лесом (классификация ФАО). Анализируя приводимые данные, можно отметить, что для верхней части профиля (0–40 см), обогащенной органическим веществом (содержание углерода 7.1–9.7%) характерны значения контактных углов от 69° до 120°. В средней, вероятно элювиальной части (в работе не приводится морфологического описания разреза), значения уменьшаются до 27°–62°. Затем, вероятно в иллювиальной части профиля, вновь возрастают до 66°–90°, а в нижних горизонтах при содержании углерода 0.8%, уменьшаются до 6°–24°. Таким образом, определенные в работе величины контактных углов почвенных образцов близки к данным, приводимым в литературе.

Анализ контактного угла смачивания отдельных денсиметрических фракций (рис. 3) показал, что фракции существенно различаются по рассматриваемому показателю. В целом можно сказать, что в легких фракциях (<1.6 г/см^3), как свободных, так и внутриагрегатных, величины углов смачивания существенно больше по сравнению с тяжелыми фракциями.

Контактный угол смачивания почв зависит от гранулометрического состава, величины pH, а также содержания органического вещества и его химического состава [22, 35, 49]. Фракции свободного и окклюдированного органического вещества отличаются наиболее высокими концентрациями органического углерода и в целом аккумулируют существенную долю всего активного пула сосредоточенного в почвах ОВ. Вероятно, с этим связаны большие значения углов смачивания, определенных для этих легких фракций. Учитывая, что свежие растительные остатки просто в силу своего происхождения имеют большую гидрофобность [29] по сравнению с почвенной массой и соответственно большие величины углов смачивания, резонно предположить, что по мере разложения этот показатель будет уменьшаться из-за конвергенции свойств опада к почвенным. Таким образом, менее измененные рас-

тительные остатки будут характеризоваться большим углом смачивания. Однако поверхностные свойства далеко не всегда определяются исключительно химическим строением образца.

Выше, на основании анализа отношений C/N, для почвенных горизонтов было высказано предположение, что во фракциях OPOM и FPOM гор. E иллювиально-гумусово-железистого подзола (разр. 9-09) преобладают слаборазложенные растительные остатки. Как видно, эти же фракции характеризуются и наибольшей величиной контактного угла смачивания.

Однако другие проанализированные легкие фракции (как свободные, так и окклюдированные) демонстрируют высокие значения углов смачивания; при этом отношение C/N (от 17 до 29) указывает на достаточную разложенность растительного материала по сравнению с легкими фракциями гор. E иллювиально-железистого подзола. Наблюдаемые отличия демонстрируют, что при разложении растительные остатки, изменяясь химически, могут довольно долго сохранять свои поверхностные свойства. Возможно, это объясняется избирательной сорбцией на минеральной поверхности гидрофобных компонентов растительных остатков, либо предпочтительного разложения на ранних стадиях составляющих опада, не оказывающих влияние на смачиваемость. Вероятнее всего, имеют место оба из предложенных механизмов. Можно предположить, что наиболее доступными в составе опада для микроорганизмов являются легкорастворимые органические соединения [25], которые в силу своей растворимости характеризуются относительно меньшей гидрофобностью. Таким образом, в результате микробиологической деятельности, растительный опад вначале обедняется именно этими соединениями, что отражается на отношении C/N, при этом смачиваемость растительных остатков изменяется незначительно. Более того, гидрофобная часть опада, в силу своей низкой растворимости, должна связываться на минеральной поверхности почвы, в свою очередь гидрофобизируя ее. Вероятно, на ранних стадиях образования (либо в условиях постоянного притока свежего органического вещества) органо-минеральные почвенные ассоциаты могут наследовать поверхностные свойства их органических составляющих. Кроме того, ассоциация с минеральной частью почвы и низкая растворимость, вероятно, затрудняют доступность этой части растительных остатков для микроорганизмов. Как видно, приводимые данные с большой долей вероятности дают право предположить, что сопоставление показателя C/N с величиной угла смачивания позволяет выявить механизм обратной связи в процессе разложения растительного опада в почве.

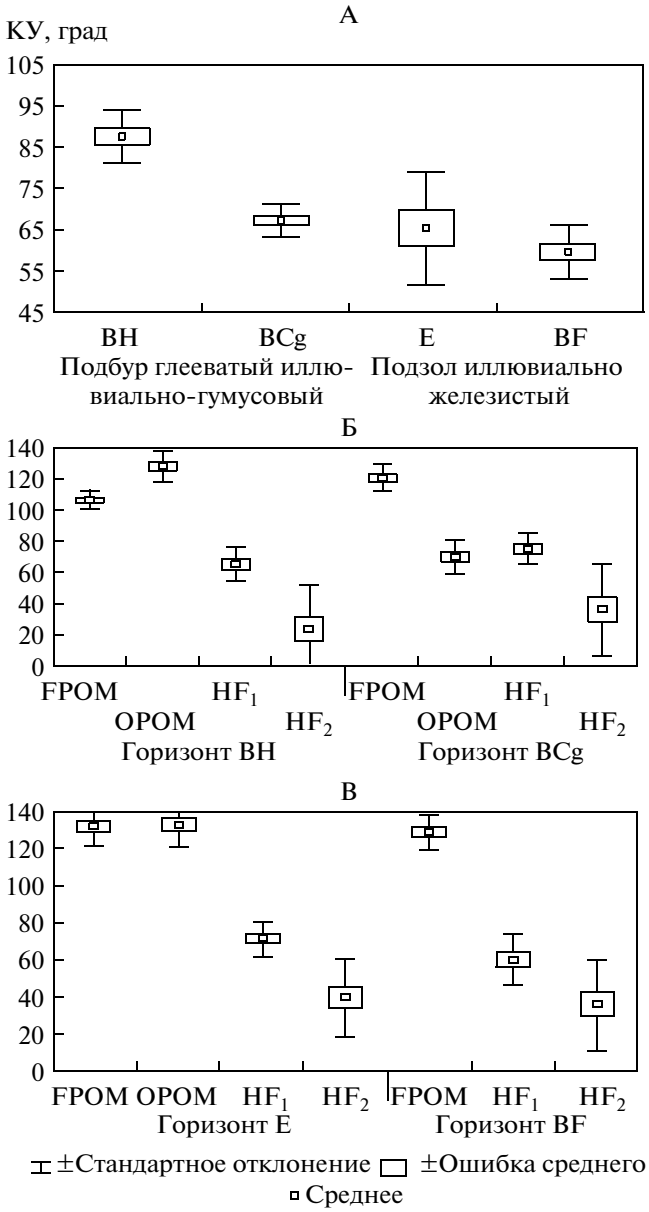

Рис. 3. Величины контактных углов (КУ) смачивания горизонтов исследованных почв (А), денсиметрических фракций верхних горизонтов подбура глееватого иллювиально-гумусового (Б) и подзола иллювиально-железистого (В) ($n = 10$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Денсиметрическое фракционирование образцов горных почв Приполярного Урала показало, что в их верхних минеральных горизонтах преобладают тяжелые фракции с плотностью >1.6 г/см^3. Максимальные концентрации углерода характерны для фракций свободного и окклюдированного ОВ. Органическое вещество исследованных почв отличается по распределению в различных денсиметрических фракциях, и, следовательно, характеризуется различной устойчивостью. Максималь-

ные пулы свободного и окклюдированного органического углерода выявлены для подбура глееватого иллювиально-гумусового, развивающегося в близких к полугидроморфным условиям, в то время как для подбура иллювиально-гумусового, формирующегося в автоморфных условиях, органическое вещество прочно связано с минеральной матрицей и сосредоточено в органо-минеральных фракциях (HF_1 и HF_2). Можно предположить, что высокие концентрации углерода в минеральных горизонтах полугидроморфных почв таежных и тундровых ландшафтов обусловлены увеличением доли свободного, не связанного с минеральной матрицей органического вещества. При изменении климатических условий в сторону потепления органические соединения, сосредоточенные именно в этих фракциях, в первую очередь будут подвергаться микробиологическому преобразованию и способствовать росту эмиссии углекислого газа. Важной диагностической характеристикой является содержание HF_1 фракции с плотностью 1.6–2.2 г/см^3. Доля этой фракции возрастает в иллювиально-гумусовых горизонтах исследуемых почв. Именно в ней выявлена наибольшая доля илистых и мелкопылеватых фракций по сравнению как с почвой, так и с более тяжелыми денсиметрическими фракциями.

Установлены контактные углы смачивания для верхних горизонтов горных почв Приполярного Урала, их величины изменялись от 60° до 88°. Анализ величин углов смачивания денсиметрических фракций показал, что в легких фракциях (<1.6 г/см^3) как свободных, так и внутриагрегатных, величины углов смачивания существенно больше по сравнению с более тяжелыми фракциями. На основе сопоставления отношения C/N и контактных углов в денсиметрических фракциях показано, что совместное их использование позволяет получить больше информации о ПОВ. В частности показано, что в горных почвах пулы органического вещества могут быть представлены как практически неразложившимися, так и достаточно хорошо преобразованными растительными остатками. При этом смачиваемости поверхностей этих пулов, определяемые величиной контактного угла, весьма близки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Артемьева З.С.* Органическое вещество и гранулометрическая система почвы. М.: ГЕОС, 2010. 240 с.
2. *Владыченский А.С.* Особенности горного почвообразования. М.: Наука, 1998. 191 с.
3. *Владыченский А.С., Богомолова Е.Г., Абысова О.Н.* Строение почвенного покрова высокогорий в горных системах суббореального и бореального поясов // Почвоведение. 2004. № 12. С. 1519–1526.
4. *Владыченский А.С., Ковалева Н.О., Косарева Ю.М.* Органическое вещество голоценовых почв Хибинского горного массива // Докл. по экологическому почвоведению. 2006. Т. 2. № 2. С. 213–228.
5. *Горячкин С.В.* Почвенный покров Севера. М.: ГЕОС, 2010. 414 с.
6. *Дымов А.А., Жангуров Е.В.* Морфолого-генетические особенности почв кряжа Енганэпэ (Полярный Урал) // Почвоведение. 2011. № 5. С. 515–524.
7. *Дымов А.А., Жангуров Е.В., Старцев В.В.* Почвы северной части Приполярного Урала: морфология, физико-химические свойства, запасы углерода и азота // Почвоведение. 2013. № 5. С. 507–516.
8. *Дымов А.А., Загирова С.В., Марченко-Вагапова Т.И.* Формирование еловых биогеоценозов на Полярном Урале // Лесоведение. 2011. № 5. С. 12–22.
9. *Карпачевский Л.О.* Почвообразование в горах Сихотэ-Алиня. М.: ГЕОС, 2012. 138 с.
10. *Когут Б.М., Щульц Э., Титова Н.А., Холодов В.А.* Органическое вещество гранулоденсиметрических фракций целинного и пахотного типичного чернозема // Агрохимия. 2010. № 8. С. 3–9.
11. *Краснощеков Ю.Н.* Почвенный покров и почвы горных лесов северной Монголии. Новосибирск: Наука, 2013. 196 с.
12. *Лесовая С.Н., Горячкин С.В., Полеховский Ю.С.* Почвообразование и выветривание на ультраосновных породах горных тундр массива Рай-Из, Полярный Урал // Почвоведение. 2012. № 1. С. 44–56.
13. *Мальцева А.Н., Золотарева Б.Н., Пинский Д.Л.* Трансформация растительных остатков кукурузы в суглинистом и песчаном субстратах // Почвоведение. 2013. № 10. С. 1239–1252.
14. *Милановский Е.Ю.* Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: ГЕОС, 2009. 186 с.
15. *Моргун Е.Г., Боуттон Т.В., Джессип К.* Оценка мобильности и времени обновления углерода денсиметрических фракций органического вещества в каштановых почвах по соотношению стабильных изотопов углерода // Почвоведение. 2010. № 5. С. 573–581.
16. *Моргун Е.Г., Макаров М.И.* Использование поливольфрамата натрия при грануло-денсиметрическом фракционировании почвенного материала // Почвоведение. 2011. № 4. С. 433–438.
17. Полевой определитель почв России. М., 2008. 182 с.
18. *Семенов В.М., Тулина А.С., Семенова Н.А., Иванникова Л.А.* Гумификационные и негумификационные пути стабилизации органического вещества в почве (обзор) // Почвоведение. 2013. № 4. С. 393–407.
19. *Семиколенных А.А., Бовкунов А.Д., Алейников А.А.* Почвы и почвенный покров таежного пояса северного Урала (верховья реки Печора) // Почвоведение. 2013. № 8. С. 911–923.
20. *Шаймухамметов М.Ш., Титова Н.А., Травникова Л.С., Лабнец Е.М.* Применение физических методов фракционирования для характеристики органического вещества почв // Почвоведение. 1984. № 8. С. 131–141.
21. *Bachtmann J., Horton R., Van Der Ploeg R.R., Woche S.* Modified sessile drop method for assessing initial soil-water contact angle of sandy soil // Soil Sci. Soc. America J. 2000. V. 64. P. 564–567.

22. *Bachmann J., McHale G.* Superhydrophobic surface: a model approach to predict contact angle and surface energy of soil particles // European J. of Soil Science. 2009. V. 60. P. 420–430.
23. *Beatty S.M., Smith J.E.* Fractional wettability and contact angle dynamics in burned water repellent soils // J. of Hydrology. 2010. V. 391. P. 97–108.
24. *Brown S., DeVolder P., Compton H., Henry C.* Effect of amendment C : N ratio on plant richness, cover and metal content for acidic Pb and Zn mine tailings in Leadville, Colorado // Environmental Pollution. 2007. V. 149(2). P. 165–172.
25. *Burns R.G., DeForest J.L., Marxsen J., Sinsabaugh R.L., Stromberger M.E., Wallenstein M.D., Weintraub M.N., Zoppini A.* Soil enzymes in a changing environment: Current knowledge and future directions // Soil Biology and Biochemistry. 2013. V. 58. P. 216–234.
26. *Cerli C., Celi L., Kalbitz K., Guggenberger G., Kaiser K.* Separation of light and heavy organic matter fractions in soil – Testing for proper density cut-off and dispersion level // Geoderma. 2012. V. 170. P. 403–416.
27. *Czachor H.* Modelling the effect of pore structure and wetting angles on capillary rise in soils having different wettabilities // J. of Hydrology. 2006. V. 328. P. 604–613.
28. *Diamantopoulos E., Durner W.* Physically-based model of soil hydraulic properties accounting for variable contact angle and its effect on hysteresis // Advances in Water Resources. 2013. V. 59. P. 169–180.
29. *Fernandes P.E., Sao Jose J.F.B., Zerdas E.R.M.A., Andrade N.J., Fernandes C.M., Silva L.D.* Influence of the hydrophobicity and surface roughness of mangoes and tomatoes on the adhesion of Salmonella enterica serovar Typhimurium and evaluation of cleaning procedures using surfactin // Food Control. 2014. V. 41. P. 21–26.
30. *Fernandez-Galvez J., Mingorance M.D.* Vapour and liquid hydrophobic characteristics induced by presence of surfactants in an agricultural soil // Geoderma. 2010. V. 154. P. 321–327.
31. *Glaser B., Balashov E., Haumaier L., Gugenberger G, Zech W.* Black carbon in density fraction of antropogenic soils of the Brazilian Amazon region // Organic Geochemistry. 2000. V. 31. 669–678.
32. *Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O., Clarke P.* Structural and dynamic properties of soil organic matter as reflected by ^{13}C natural abudance, pyrolysis mass spectrometry and solid-state ^{13}C NMR spectroscopy in density fractions of an Oxisol under forest and pasture // Australian J. of Soil Research. 1995. V. 33. P. 59–76.
33. *Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O., Clarke P.* Study of free and occluded organic matter in soils by ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy // Australian J. of Soil Research. 1994. V. 32. P. 285–309.
34. *Grunewald G., Kaiser K., Jahn R., Guggenberger G.* Organic matter stabilization in young calcareous soils as revealed by density fractionation and analysis of lignin-derived constituents // Organic Geochemistry. 2006. V. 37. P. 1573–1589.
35. *Hamlett C.A., Anherton S., Shirtcliffe N.J., McHale G., Ahn S., Doerr S.H., Bryant R., Newton M.I.* Transitions of water-drop impact behavior on hydrophobic and hydrophilic particles // European J. of Soil Science. 2013. V. 64. P. 324–333.
36. *Helfrich M., Ludwig B., Buurman P., Flessa H.* Effect of land use on the composition of soil organic matter in density and aggregate fractions as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy // Geoderma. 2006. V. 136. P. 331–341.
37. *John B., Yamashita T., Ludwig B., Flessa H.* Storage of organic carbon in aggregate and density fractions of silty soils under different types of land use // Geoderma. 2005. V. 128. P. 63–79.
38. *Kalinina O., Chertov O., Nadporozhskay M., Giani L.* Properties of soil organic matter of Plaggic Anthrosols from Nortwest Germany, Nortwest and North Russia // Archive of Agronomy and Soil Science. 2009. V. 55. № 5. P. 477–492.
39. *Koble A., Kogel-Knabner I.* Content and composition of free and occluded particular organic matter in differently textured arable Cambisol as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy// J. of Plant Nutrition &Soil Science. 2004. V. 167. P. 45–53.
40. *Muller K., Deurer M.* Review of the remediation strategies for soil water repellency // Agriculture, Ecosystems and Environment. 2011. V. 144. P. 208–221.
41. *Pansu M. Gautheyrou J.* Handbook of soil analysis. mineralogical, organic and inorganic methods. Berlin and Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. 993 p.
42. *Piccolo A.* The supramolecular structure of Humic Substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science // Advances in Agronomy. 2002. V. 75. P. 57–134.
43. *Schmidt M.W.I., Rumpel C., Kugel-Knabner I.* Evaluation of an ultrasonic dispersion procedure to isolate primary organomineral complexes from soils // European J. of Soil Science. 1999. V. 50. P. 87–94.
44. *Shang J., Flury M., Harsh J.B., Zollars R.L.* Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids // J. of Colloid and Interface Science. 2008. V. 256. № 1. P. 299–307.
45. *Shang J.Y., Flury M., Harsh J.B., Zollars R.L.* Contact angles of aluminosilicate clays as affected by relative humidity and exchangeable cations // Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects. 2010. V. 353. P. 1–9.
46. *Six J., Schultz P.A., Jastrow J.D., Merck R.* Recycling of sodium polytungstate used in soil organic matter studies // Soil Biology and Biochemistry 1999. V. 31. P. 1193–1196.
47. *Sutton R., Sposito G.* Molecular structure in soil Humic Substances: The new view // Environmental science and technology. 2005. № 23. V. 39. P. 9009–9015.
48. *Wiesmeier M., Steffensa M., Muellera C.W., Kolbla A., Reszkowska A., Peth S., Horn R., Kogel-Knabner I.* Aggregate stability and physical protection of soil organic carbon in semi-arid steppe soils // European J. of Soil Science. 2012. № 2(63). P. 22–31.
49. *Woche S.K., Goebel M.O., Kirkham M.B., Horton R., van der Ploeg R.R., Bachmann J.* Contact angle of soils as affected by depth, texture, and management // European J. of Soil Science. 2005. V. 56. P. 239–251.
50. World reference base for soil resources. 2nd edition. World Soil Resources Reports. №. 103. IUSS Working Group WRB. FAO, Rome, 2006. 145 p.
51. *Wu W.* Baseline studies of the clay minerals society source clays: colloid and surface phenomena. Clays and Clays Minerals. 2001. V. 49. № 5. P. 446–452.