

УДК 631.41

## ХАРАКТЕРИСТИКА МЕЛКОЗЕМА И ОРТШТЕЙНОВ АГРОГЕННЫХ ПОЧВ ЮЖНОЙ ЧАСТИ ПРИМОРСКОГО КРАЯ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, КАТАЛАЗНАЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

© 2021 г. Л. Н. Пуртова<sup>а</sup>, Я. О. Тимофеева<sup>а, \*</sup><sup>а</sup>Федеральный научный центр биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, пр-т 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690022 Россия

\*e-mail: timofeeva@biosoil.ru

Поступила в редакцию 26.03.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 31.05.2021 г.

На основе комплексного изучения двух типов почв, широко используемых в системе земледелия региона, с активным проявлением процесса ортштейнообразования установлены различия физико-химических, оптических свойств и параметров биологической активности. Уровень обогащенности каталазой исследованных почв был низким. Почвы с большим содержанием  $S_{\text{общ}}$  характеризовались низкими значениями параметров интегрального отражения. Выявлены различия в оптических показателях исследуемых почв и ортштейнов в системе  $CIE-L^*a^*b^*$ . В ортштейнах отмечено усиление взаимосвязи между оптическими параметрами, а также уменьшение значения  $L^*$  и увеличение  $b^*$  по сравнению с почвенной массой. Ортштейны двух типов почв характеризовались высоким уровнем проявления каталитической активности. Между значениями каталитической активности и интегрального отражения установлена тесная отрицательная корреляционная связь. На основе полученных результатов показана потенциальная роль ортштейнов в накоплении углерода в почвах. Спецификой ортштейнов агротемногумусовых глеевых почв являлась активизация каталазной и каталитической активности и формирование многочисленных зон аккумуляции углерода внутри ортштейнов. Обогащенные углеродом зоны представляли собой активные центры окисления элементов с переменной валентностью, что способствовало формированию ортштейнов более крупных размеров.

*Ключевые слова:* агротемногумусовые подбелы глееватые, Albic Stagnosols (Aric), агротемногумусовые глеевые почвы, Eutric Gleysol (Aric), железо-марганцевые конкреции, гумус

DOI: 10.31857/S0032180X21120091

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря ферментам почва играет важную общепланетарную роль каталитической матрицы биосферы [38]. Каталаза – фермент, относящийся к классу оксидоредуктаз, который широко используется в качестве диагностического показателя экологического состояния почв [9, 13, 26]. Этот класс ферментов катализирует окислительно-восстановительные реакции и выполняет ведущую роль в биохимических процессах. Окислительно-восстановительные реакции являются основным звеном в процессе синтеза гумусовых веществ в почве и важным показателем их биологической активности [18].

Вопросам изучения каталазной активности почв посвящен обширный ряд публикаций [1, 4, 5, 7–10, 17, 25, 31]. Отличительной особенностью каталазы является высокая активность в широ-

ком диапазоне кислотности почвенной среды (рН<sub>Н<sub>2</sub>О</sub> 4–10) [39].

Исследования каталазной активности почв юга Приморья выявили средний и низкий уровень обогащения поверхностных горизонтов почв каталазой. С продвижением к нижней части профиля активность каталазы уменьшается [3, 26, 28].

Почва на 80–99% состоит из минеральных веществ и наряду с каталазной активностью после длительной термической обработки неоднократно отмечалась высокая каталитическая активность почв. В верхних горизонтах почв основную роль в каталитической активности выполняют ферменты, тогда как в нижних горизонтах преобладает неферментативная каталитическая активность [6, 7]. В каталитической активности почв в реакции разложения перекиси важная роль принадлежит Fe–Mn соединениям. Почвенные мик-

робарьеры с локальным увеличением содержания Fe и Mn представлены Fe–Mn конкрециями. Распространенной разновидностью Fe–Mn конкреций являются почвенные ортштейны. Сочетание условий, необходимых для формирования ортштейнов (контрастная смена окислительно-восстановительных периодов, Fe-содержащий минеральный субстрат, низкая водопроницаемость почв и пород), определяет их обилие в почвах юга Приморского края, где содержание ортштейнов достигает 180 г/кг почвы [41]. Ортштейны состоят преимущественно из (гидро)оксидов Fe и Mn и других минеральных компонентов почвенной массы [35, 40]. Между тем сведения о каталазной и каталитической активности ортштейнов весьма ограничены и требуют экспериментальной и теоретической аргументации. Не уделялось должного внимания и выбору индикационных методов изменения каталитической активности почв и ортштейнов.

К одному из таких методов относится оптический способ исследования. Основа метода состоит в том, что оптические показатели почв и их компонентов, связаны с вещественным составом органико-минеральной части почв и являются индикационными параметрами как в оценке изменения протекания гумусообразовательного процесса, так и устойчивости экосистем в целом. Обусловлено это наличием светопоглощающих комплексов в почве. Ведущими среди них являются гидратированные органико-минеральные поверхностные сорбционные образования частиц твердой фазы почвы. Высокая насыщенность химическими соединениями, в том числе и хромофорными элементами, обеспечивает сорбционным образованиям роль рабочей среды при процессе взаимодействия световых лучей с почвой [19, 20]. Обратная зависимость для пары светоотражение ( $R$ ) – содержание органического углерода позволяет применять спектрофотометрический анализ при исследовании гумуса и гумусовых кислот, а также при изучении минеральной части почв [19].

Использование системы  $CIE-L^*a^*b^*$  для характеристики оптических показателей почв, выраженных в декартовых координатах, позволяет оценить влияние разных пигментов на цвет почвы. Водяницким и Шишовым [2] предложено расчет содержания в почве условного красного пигмента (*Нет усл*), оценивающего вклад (гидро)оксидов Fe в процессах, протекающих в почве, а также дающего возможность вычленить отдельно вклад черного пигмента – гумуса ( $L^*$ ).

Проведение комплексного исследования ферментативных, оптических свойств и физико-химических параметров наиболее актуально для почв, широко используемых в земледелии региона, в которых отмечается тенденция к сокраще-

нию содержания гумуса и усилению процессов минерализации. Кроме того, использование почв в сельскохозяйственном производстве сопровождается активизацией формирования почвенных ортштейнов [30, 40].

Детального изучения взаимосвязи между оптическими параметрами, каталазной и каталитической активностью почв и формирующихся в них ортштейнов до настоящего времени не проводилось. В рамках регионального почвоведения результатов исследований, охватывающих рассматриваемые вопросы практически нет.

Цель работы – выявление особенностей физико-химических, оптических параметров, каталазной и каталитической активности агрогенных почв и формирующихся в них ортштейнов.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследований служили агротемногумусовые подбелы глееватые и агротемногумусовые глеевые почвы, сформированные в долине р. Раздольная (пос. Тимирязевский, Уссурийского района Приморского края). Почвы в течение длительного (более 30 лет) периода использовались в системе земледелия. В работе использованы названия почв согласно классификаций 2004, 2014 гг. [12, 37].

Исследуемые почвы характеризовались следующим строением профиля: агротемногумусовый подбел глееватый (Luvisc Albic Stagnosol (Loamic, Agric, Bathyclayic)) – горизонт PU мощностью 25 см, серого цвета, среднесуглинистый, комковатой структуры с ясным переходом в горизонт E<sub>Lnn,g</sub> (25–47 см) – сизо-бурого цвета, плотный, слоистой структуры, среднесуглинистый, содержит ортштейны, переход в нижележащий горизонт постепенный, BTg (47–102 см) – серо-бурого с сизоватым оттенком цвета, плотный, влажный, тяжелосуглинистый, призматическо-слоистой структуры с обилием мелких ортштейнов, переход в нижележащий горизонт заметный, Cg (102 см и ниже) – охристо-сизая, плотная, сырая глина с обилием мелких ортштейнов. Профиль агротемногумусовой глеевой почвы (Eutric Gleysol (Epiloamic, Endoclayic, Agric)) дифференцировался на горизонты: PU (0–36 см) – темно-серого цвета, влажный, плотный, тяжелосуглинистый, крупнокомковатой структуры с постепенным переходом в горизонт AU (36–84) – черно-серого цвета, сырой, плотный, тяжелосуглинистый, икрянистой структуры, встречаются ортштейны, переход в нижележащий горизонт заметный, G (84–123) – сизый с охристыми пятнами неоднородной окраски, глинистый, комковато-зернистой структуры, имеются мелкие ортштейны, с заметным переходом в горизонт CG (133 см и ни-

же) — охристо-сизой окраски, плотная, сырая глина с обилием мелких ортштейнов.

На агротемногумусовых глеевых почвах в последние 10 лет осуществляли посев многолетних бобовых трав.

Кислотность почвенного раствора ( $pH_{H_2O}$ ,  $pH_{KCl}$ ) определяли потенциометрически на рН-метре ОР-264, содержание общего углерода ( $C_{общ}$ ) по методу Тюрина, фракционно-групповой состав гумуса по Пономаревой—Плотниковой [24]. Некоторые показатели оценки гумусного состояния почв проведены в соответствии с рекомендациями Орлова с соавт. [23]. Каталазную и каталитическую активность почв и ортштейнов оценивали газометрически [18]. При определении каталитической активности образцы почв и ортштейнов стерилизовали жаром при температуре  $200^\circ C$  в течение 3 ч.

Отбор ортштейнов проводили по почвенным генетическим горизонтам методом мокрого просеивания через мелкоячеистые капроновые сита с диаметром ячеек 0.25 мм после предварительного отмачивания в воде. Дальнейшую очистку ортштейнов вели в лабораторных условиях: промывали в дистиллированной воде, просушивали при комнатной температуре и отделяли от посторонних примесей с помощью электромагнитного сепаратора марки 138Т. Для проведения различных анализов в работе использовали около 2000 образцов ортштейнов.

Перед проведением всех видов аналитических работ почвенный мелкозем тщательно отделяли от ортштейнов при помощи захватного прецизионного пинцета и настольной оптической лупы с 10-кратным увеличением. Такие образцы при изложении материала именуются “почва”.

Изучение оптических свойств почв определяли на спектрофотометре СФ-18. Спектральное отражение ( $\rho$ ) фиксировали в диапазоне видимого спектра от 420 до 740 нм, с шагом 20 нм. На основе полученных данных рассчитывали параметры интегрального отражения почв ( $R$ ).

Характеристику оптических параметров почв в системе  $CIE-L^*a^*b^*$  и расчет условного красного пигмента (*Нет усл*) проводили по методике, разработанной Водяницким и Шишовым [2].

Содержание элементов в исследуемых образцах определяли методом энергодисперсионной рентгенфлуоресцентной спектроскопии (EDX) на анализаторе EDX 800HS-P (Shimadzu, Япония), оснащенный родиевым катодом, в формате количественного анализа в вакуумной среде с использованием государственных стандартных образцов сравнения (ГСО 901-76, ГСО 902-76, ГСО 903-76, ГСО 2498-83, ГСО 2499-83, ГСО 2507-83). Измерение содержания элементов проводили в

соответствии с методикой М-02-0604-2007 в трехкратной повторности.

Карты распределения элементов внутри ортштейнов получали с помощью электронно-зондового микроанализа с использованием анализатора Electron Probe Microanalyzer JXA-8100, Jeol.

В работе использовали современное научное оборудование Центров коллективного пользования “Биотехнология и генетическая инженерия” на базе ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН и “Приморский центр локального элементного и изотопного анализа” на базе ДВГИ ДВО РАН.

На основе элементного состава почв и ортштейнов рассчитывали коэффициент накопления ( $EF$ ), показывающий, во сколько раз интенсивность накопления элементов в ортштейнах опережает их накопление во вмещающей почвенной массе (без ортштейнов):  $EF = C_{орт}/C_{почв}$ , где  $C_{орт}$  и  $C_{почв}$  — содержание элемента в ортштейнах и почве [34].

Математическую обработку данных проводили по общепринятым методикам с применением программ Statistica и Microsoft Excel 2007. Уровень значимости полученных результатов ( $P$ ) не превышал 0.05.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые почвы сформированы на территории, для которой характерны высокие значения среднегодовой нормы выпадения осадков (до 800 мм) и показателей радиационного баланса ( $52.2 \text{ ккал/см}^2$ ) [27]. Почвы содержат плотные, округлые гладкие ортштейны от 1 до 9 мм в диаметре. Наибольшее количество крупных ортштейнов содержится в агротемногумусовых глеевых почвах. Основной объем ортштейнов (80%) представлен фракцией 2–5 мм. Количественное распределение ортштейнов по почвенному профилю обнаруживает тенденцию к наибольшему содержанию в средней части профиля и резкому снижению в нижней (рис. 1). Сокращение количества ортштейнов в нижележащих горизонтах обусловлено повышением роли гидроморфизма и преобладанием восстановительной обстановки на фоне редкого проявления окислительной. Содержание ортштейнов в верхних горизонтах исследованных типов почв не обнаруживает резких различий. Тогда как средняя часть профиля агротемногумусовых подбелов глееватых характеризуется более активным формированием ортштейнов. Вероятно, это является следствием проявления более контрастной смены окислительно-восстановительных периодов. Визуально ортштейны, выделенные из двух типов почв, заметно отличались по цвету. Более темная окраска свойственна ортштейнам агротемногумусовых глеевых почв.

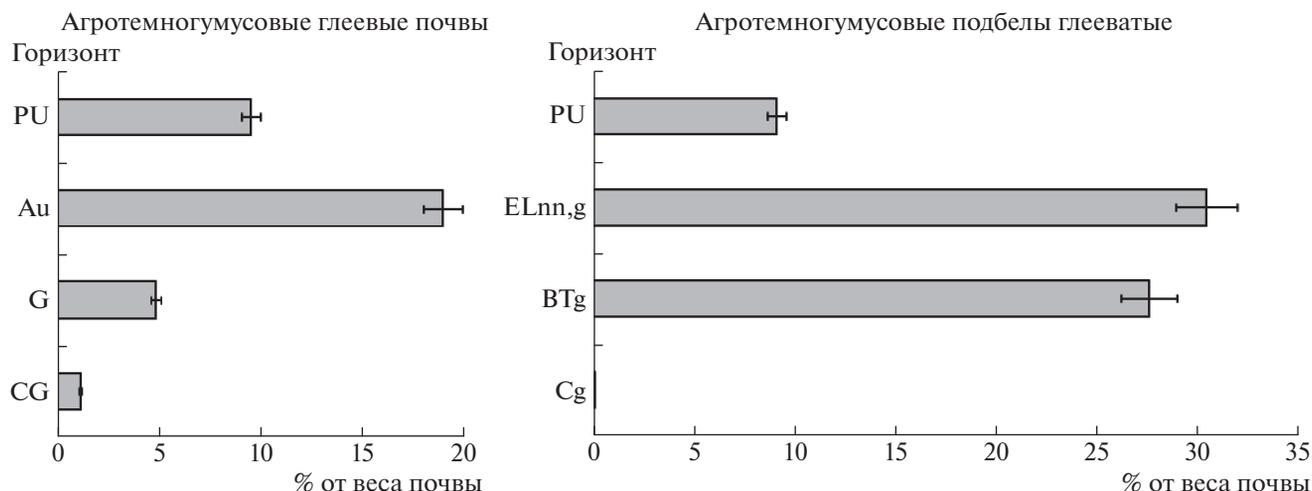


Рис. 1. Содержание и профильное распределение ортштейнов в почвах.

Гумусообразование в агротемногумусовых глеевых почвах протекает в условиях среднекислой, в агротемногумусовых подбелах глееватых кислой реакции среды (табл. 1). Пахотный горизонт агротемногумусовых глеевых почв мощный (36 см), со средними показателями содержания гумуса (4.55%). В агротемногумусовых подбелах глееватых гумусообразование происходило в более кислых условиях. Содержание гумуса в верхнем горизонте низкое (3.40%). Внутрипрофильное распределение гумуса в исследуемых почвах резко убывающее.

Значения pH ортштейнов меньше pH почвы. Согласно шкале оценки почв по степени кислотности, разработанной Ознобихиным и Синельниковым [22] для почв Приморского края, показатель  $pH_{H_2O}$  ортштейнов находится в интервале слабокислой реакции среды,  $pH_{KCl}$  изменяется в диапазоне от очень сильнокислой, сильнокислой до кислой. Изменение реакции среды водной суспензии ортштейнов по профилю почв не обнаруживает прямой связи с величиной  $pH_{H_2O}$  почв. Значение  $pH_{KCl}$  ортштейнов резко отличается от почвенного в сторону увеличения кислотности.

Содержание  $C_{общ}$  в большинстве исследованных ортштейнов превышает значение этого показателя во вмещающих почвенных горизонтах. Результаты работ группы авторов установлено, что углерод (C) в ортштейнах характеризуется как "инертный органический C" который состоит из стабильных ароматических групп и имеет возраст больший, чем C вмещающих почв [33]. Поступление C в состав ортштейнов может происходить в результате захвата органических соединений из вмещающей почвенной массы при цементации Fe–Mn соединений из почвенного пространства и в результате жизнедеятельности особой группы микроорганизмов, участвующих в формировании

ортштейнов. В конкрециях почв с выраженным дерновым процессом значительная часть бактерий представлена наноформами с высокой долей жизнеспособных клеток (*Alphaproteobacteria*, *Betaproteobacteria*, *Gammaproteobacteria*, *Deltaproteobacteria*, *Acidobacteria*, *Planctomycetes*) [16]. В конкрециях и ортштейнах почв, сформированных в схожих с исследуемым регионом климатических условиях, идентифицированы преимущественно *Burkholderiales*, *Rhodocyclales*, *Acidobacteriales*, *Desulfuromonales*, *Clostridiales* [36].

Для изученных ортштейнов характерно различное распределение C внутри конкреций (рис. 2). В ортштейнах с меньшим содержанием и уровнем накопления  $C_{общ}$  (ортштейны агротемногумусовых подбелов глееватых) установлено преимущественное нахождение C во внутренней зоне конкреций (рис. 2, Б). Углерод во внутренней зоне характеризуется дисперсным распределением со слабым проявлением локализации элемента. Вблизи мест аккумуляции этого элемента отмечено слабое накопление Mn, концентрация последнего увеличивалась по направлению к внешней зоне ортштейнов. В ортштейнах агротемногумусовых глеевых почв, наоборот, выявлено наличие многочисленных, ярко выраженных зон обогащения C по всей поверхности среза ортштейнов. Зоны накопления C находятся в "рубашке" из Fe-содержащих соединений (рис. 2, А). Наличие единичных зон локализации C внутри ортштейнов идентифицировано ранее в образцах, выделенных из почв заповедных территорий [40].

Исходя из содержания  $C_{общ}$  и количества ортштейнов в отдельных горизонтах исследуемых почв, установлено, что в ортштейнах сосредоточено от 1.9 до 20.9% от величины содержания  $C_{общ}$  в почвах в целом. Коэффициент накопления (EF) C в ортштейнах варьировал от 0.3 до 3.5. Уровни

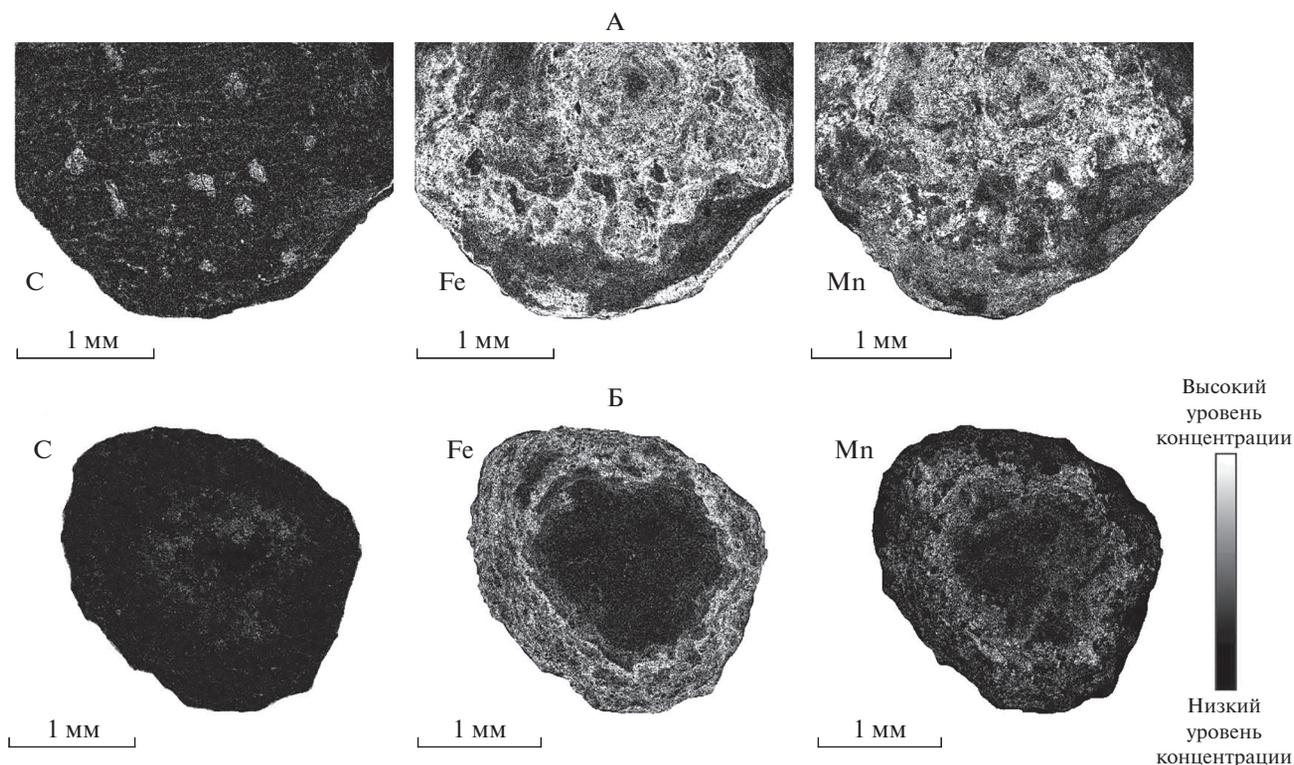


Рис. 2. Карты распределения элементов в ортштейнах агротомгумусовых глеевых почв (а) и агротомгумусовых подбелов глееватых (б).

*EFC* в ортштейнах двух верхних горизонтов профиля оказались выше в ортштейнах агротомгумусовых глеевых почв (PU 1.5, AU 2.9) по сравнению с ортштейнами агротомгумусовых подбелов глееватых (PU 0.3, ELnn,g 1.2). С учетом массы формирующих ортштейнов и тенденции накопления С в их составе можно утверждать, что ортштейны исследованных почв сдерживают вы-

нос С за пределы почвенного профиля и увеличивают запас этого элемента в почвах.

Различие в содержании  $C_{\text{общ}}$  в почвах и ортштейнах явилось одной из основных причин отличий параметров их оптических свойств. Результаты ранее проведенных исследований спектральной отражательной способности почв ( $\rho$ ) показали плавный рост  $\rho$  с увеличением длины волны спек-

Таблица 1. Кислотность и содержание углерода в почвах и ортштейнах (среднее арифметическое значение  $\pm$  значение среднего квадратического отклонения)

Горизонт	$pH_{H_2O}$		$pH_{KCl}$		$C_{\text{общ}}, \%$	
	почва	ортштейны	почва	ортштейны	почва	ортштейны
Агротомгумусовые глеевые почвы						
PU	$5.92 \pm 0.17^*$	$5.79 \pm 0.15$	$5.00 \pm 0.13$	$3.42 \pm 0.12$	$2.64 \pm 0.07$	$3.96 \pm 0.12$
AU	$6.13 \pm 0.21$	$5.73 \pm 0.16$	$4.79 \pm 0.12$	$3.38 \pm 0.11$	$1.36 \pm 0.04$	$3.97 \pm 0.14$
G	$6.77 \pm 0.24$	$5.61 \pm 0.19$	$5.93 \pm 0.18$	$3.40 \pm 0.07$	$0.47 \pm 0.01$	$1.09 \pm 0.03$
CG	$6.65 \pm 0.22$	$5.66 \pm 0.14$	$5.86 \pm 0.18$	$3.26 \pm 0.10$	Следы	Следы
Агротомгумусовые подбелы глееватые						
PU	$5.64 \pm 0.12$	$5.72 \pm 0.16$	$4.50 \pm 0.15$	$3.12 \pm 0.10$	$1.97 \pm 0.08$	$0.61 \pm 0.02$
ELnn,g	$5.95 \pm 0.17$	$5.61 \pm 0.15$	$3.60 \pm 0.09$	$3.05 \pm 0.08$	$1.30 \pm 0.05$	$1.61 \pm 0.06$
BTg	$4.88 \pm 0.13$	$5.39 \pm 0.15$	$4.10 \pm 0.12$	$3.22 \pm 0.09$	$0.44 \pm 0.01$	$1.52 \pm 0.06$
Cg	$5.44 \pm 0.15$	$5.32 \pm 0.17$	$4.54 \pm 0.13$	$3.19 \pm 0.09$	Следы	Следы

**Таблица 2.** Оптические показатели почв и ортштейнов в системе CIE- $L^*a^*b^*$  (над чертой – почва, под чертой – ортштейны)

Горизонт	$L^*$	$a^*$	$b^*$	<i>Нет усл</i>
Агротемногумусовые глеевые почвы				
PU	<u>54.5</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>0.15</u>
	53.2	5	8	0.89
AU	<u>49.5</u>	<u>5</u>	<u>2</u>	<u>0.20</u>
	51.5	5	5	0.20
G	<u>63.4</u>	<u>5</u>	<u>25</u>	<u>0.20</u>
	51.5	5	6	0.20
CG	<u>70.8</u>	<u>5</u>	<u>12</u>	<u>0.50</u>
	–	–	–	–
Агротемногумусовые подбелы глееватые				
PU	<u>62.9</u>	<u>5</u>	<u>4</u>	<u>0.67</u>
	59.5	5	14	0.11
ELnn,g	<u>73.1</u>	<u>5</u>	<u>10</u>	<u>0.12</u>
	56.7	5	14	0.11
BTg	<u>62.1</u>	<u>5</u>	<u>8</u>	<u>0.13</u>
	56.5	10	10	0.76
Cg	<u>66.1</u>	<u>15</u>	<u>12</u>	<u>0.12</u>
	–	–	–	–

Примечание. Цветовые характеристики (координаты):  $L^*$  – светлоты,  $a^*$  – красного компонента,  $b^*$  – желтого компонента, *Нет усл* – условного красного пигмента. Прочерк – не определяли.

тра от сине-фиолетовой к красной области [20]. На поверхности структурных отдельностей агротемногумусовых глеевых почв была хорошо выражена органо-минеральная с глянцевым блеском пленка, придающая более насыщенный темный цвет. Это во многом способствовало уменьшению координат светлоты ( $L^*$ ) этих почв по сравнению с агротемногумусовыми подбелами глееватыми (табл. 2). Существенные различия прослеживались в параметре *Нет усл*, что связано с преобладанием разных форм Fe (окисных (Fe(III)) в агротемногумусовых подбелах глееватых и закисных (Fe(II)) в агротемногумусовых глеевых почвах) и обусловлено различиями окислительно-восстановительных режимов почв. В агротемногумусовых подбелах глееватых создается контрастный окислительно-восстановительный режим в верхних и переменный в нижних горизонтах [15]. Тогда как в агротемногумусовых глеевых почвах в верхних горизонтах складывается резко контрастный окислительно-восстановительный режим и преимущественно восстановительный в нижних горизонтах, чему способствует их формирование в условиях переувлажнения, вызванного как близким уровнем залегания грунтовых

вод, так и более низкой пропускной способностью подстилающих пород.

Результаты исследований Росликовой [29] доказали преобладание фульвокислот в составе гумуса конкреций и ортштейнов дальневосточного региона, что может оказать влияние на оптические характеристики. Фульвокислоты отражают в 3–4 раза больше света, чем гуминовые кислоты и селективно отражают свет (оранжево-красная область) [11]. Возможно, фульвокислоты способны увеличивать красноту почвы ( $a^*$ ) [2]. Более темная окраска гуминовых кислот связана с увеличением количества сопряженных связей в молекулах и более интенсивным поглощением света. Показатель красного компонента ( $a^*$ ) оставался стабильным во всех горизонтах исследованных почв за исключением горизонта Cg в агротемногумусовых подбелах глееватых, где было отмечено его увеличение в 3 раза. Большие показатели  $a^*$  характерны для ортштейнов нижней части профиля агротемногумусовых подбелов глееватых и верхней части профиля агротемногумусовых глеевых почв. По интенсивности проявления желтого компонента ( $b^*$ ) общих закономерностей в изменении не установлено. В ортштейнах выявлено увеличение параметра  $b^*$  по сравнению с вмещающей почвой, за исключением горизонта G агротемногумусовых глеевых почв. Максимальные значения  $L^*$  установлены для горизонта ELnn,g агротемногумусовых подбелов глееватых, что обусловлено активным выносом красящих соединений из этого горизонта. Увеличение значения  $L^*$  в горизонте CG агротемногумусовых глеевых почв, вероятно, вызвано как резким уменьшением содержания  $C_{\text{общ}}$ , так и увеличением содержания закисных форм Fe. Для ортштейнов установлено снижение значения  $L^*$  по сравнению с почвенной массой. Это на наш взгляд, связано с большим содержанием  $C_{\text{общ}}$  и окисных форм Fe в составе ортштейнов. По величине *Нет усл* между ортштейнами и вмещающими почвами установлена ярко выраженная обратная зависимость, что объясняется различным вкладом соединений Fe связанных с глинистыми минералами (определяется *Нет усл*) в окраску почв и ортштейнов. Результаты ранее проведенных исследований установлено наличие незначительного количества глинистых минералов (каолинита, иллита) в ортштейнах исследуемого региона [41].

Исследованием взаимосвязи между цветовыми характеристиками и содержанием Fe, как элемента, во многом определяющего окраску почв, установлена более тесная связь Fe с параметрами  $b^*$  и *Нет усл* в агротемногумусовых подбелах глееватых. В почве коэффициент корреляции ( $r$ ) для пары  $b^* - \text{Fe}_2\text{O}_3$  составил 0.80, в ортштейнах –0.61, для пары *Нет усл*– $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в почве  $r$  –0.86, в ортштейнах  $r$  0.62.

Таблица 3. Содержание и накопление Fe и Mn в почвах и ортштейнах (%)

Горизонт	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		EF <sub>Fe</sub> **	MnO		EF <sub>Mn</sub>
	почва	ортштейны		почва	ортштейны	
Агротемногумусовые глеевые почвы						
PU	5.47 ± 0.21*	18.44 ± 0.84	3.37	0.24 ± 0.01	3.12 ± 0.11	13.00
AU	7.44 ± 0.29	19.57 ± 0.92	2.63	0.11 ± 0.01	4.90 ± 0.16	44.54
G	6.67 ± 0.27	15.11 ± 0.66	2.26	0.10 ± 0.01	5.37 ± 0.23	53.70
CG	6.43 ± 0.33	11.90 ± 0.50	1.85	0.13 ± 0.01	1.38 ± 0.05	10.61
Агротемногумусовые подбелы глееватые						
PU	6.29 ± 0.29	18.06 ± 0.73	2.87	0.18 ± 0.01	4.78 ± 0.23	26.56
ELnn,g	6.70 ± 0.21	19.29 ± 0.82	2.88	0.18 ± 0.01	4.99 ± 0.21	27.72
BTg	7.07 ± 0.31	19.51 ± 0.91	2.76	0.09 ± 0.01	5.83 ± 0.24	64.78
Cg	7.14 ± 0.26	17.38 ± 0.70	2.43	0.09 ± 0.01	1.66 ± 0.04	18.44

\* Среднее арифметическое значение ± значение среднего квадратического отклонения. \*\* EF – коэффициент накопления элементов в ортштейнах.

Содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MnO в ортштейнах существенно превышает уровень содержания в почвенном мелкоземе (табл. 3). Несмотря на большую величину содержания Fe, EF<sub>Mn</sub> в ортштейнах на порядок больше, чем у Fe. Преобладание накопления в ортштейнах Mn отмечается при большем уровне окислительно-восстановительного потенциала почв [2, 43]. Однако ярко выраженное проявление процесса оглеения нижних горизонтов исследуемых почв и уровень накопления Mn в ортштейнах этих горизонтов указывают на нахождение соединений Mn в форме, наиболее подходящей для накопления в составе ортштейнов. Это подтверждается способностью Mn соединений сохранять подвижность в более широком диапазоне Eh и выступать в роли окислителя Fe(II) внутри ортштейнов [35, 42].

Величина интегрального отражения (*R*) по профилю исследуемых почв изменялась неравномерно (табл. 4). Низкие значения *R* установлены для горизонта AU агротемногумусовых глеевых почв. Для которого свойственно большее содержание гумуса фульватно-гуматного типа (C<sub>ГК</sub>/C<sub>ФК</sub> 1.07). Преобладание в составе гумуса гуминовых кислот во многом способствовало уменьшению параметра *R*. Большее содержание гумуса с преобладанием гуминовых кислот в этих почвах, на наш взгляд, связано с многолетним высевом бобовых трав. По мере уменьшения содержания гумуса и увеличения в его составе фульвокислот (C<sub>ГК</sub>/C<sub>ФК</sub> от 0.80 до 0.29) в агротемногумусовых подбелах глееватых значение показателя *R* увеличивалось. Резкий рост *R* зафиксирован в горизонте ELnn,g, что обусловлено направленно-

стью основного почвообразовательного процесса, который сопровождается обеднением этого горизонта соединениями, определяющими окраску почв. Уменьшение *R* в нижележащем горизонте (BTg) связано с аккумуляцией соединений Fe и активизацией формирования ортштейнов [8, 30]. В ортштейнах величина *R* была меньше, чем во вмещающих почвах, в связи с активным накоплением C<sub>общ</sub>.

Результаты исследований каталазной активности (*K<sub>a</sub>*) не выявили резких отличий между двумя типами исследованных почв. Верхние горизонты почв характеризовались низким обогащением каталазой, с глубиной уровень *K<sub>a</sub>* уменьшался. Подобная закономерность установлена ранее для большинства типов почв региона [26]. Расчет *K<sub>a</sub>* в ортштейнах агротемногумусовых подбелов глееватых был невозможен, так как величины *K<sub>a</sub>* в контрольном варианте (обработка жаром) превышали значения в образцах без обработки. Это свидетельствовало о преобладании в ортштейнах катализаторов неферментативной природы. Величина *K<sub>a</sub>* в ортштейнах агротемногумусовых глеевых почв превышала почвенный уровень от 9 до 150 раз. С одной стороны, высокий уровень *K<sub>a</sub>* ортштейнов указывает на активное участие микроорганизмов в процессе трансформации C внутри ортштейнов. С другой, в совокупности с данными по содержанию C<sub>общ</sub>, углерод в ортштейнах этих почв способствует активизации *K<sub>a</sub>* в окислительно-восстановительных процессах, что может объяснить формирование в агротемногумусовых глеевых почвах ортштейнов более крупного размера (до 9 мм).

**Таблица 4.** Интегральное отражение, каталазная и каталитическая активность почв и оршштейнов

Горизонт	Интегральное отражение, $R$ , %		Каталазная активность, $K_a$ , см <sup>3</sup> O <sub>2</sub> /(г мин)		Каталитическая активность, $K_{AA}$ , см <sup>3</sup> O <sub>2</sub> /(г мин)
	почва	оршштейны	почва	оршштейны	оршштейны
Агротемногумусовые глеевые почвы					
PU	24.0	23.7	2.32 ± 0.11*	20.19 ± 1.45	92 ± 4
AU	18.8	19.2	1.24 ± 0.04	24.51 ± 1.70	172 ± 8
G	33.4	19.3	0.31 ± 0.01	46.00 ± 2.87	230 ± 14
CG	43.5	—	0.10 ± 0.01	—	—
Агротемногумусовые подбелы глееватые					
PU	33.8	30.9	2.45 ± 0.14	—	40 ± 1
ELnn,g	47.9	28.3	0.71 ± 0.04	—	65 ± 3
BTg	37.8	27.6	0.42 ± 0.02	—	106 ± 4
Cg	32.3	—	0.70 ± 0.03	—	—

\* Среднее арифметическое значение ± значение среднего квадратического отклонения.

Накопление в оршштейнах Mn-содержащих соединений, являющихся своеобразными катализаторами процесса разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, способствует усилению проявления каталитической активности ( $K_{AA}$ ), уровень которой в оршштейнах был высоким и достигал максимальных значений в оршштейнах, формирующихся нижней части профиля. В оршштейнах агротемногумусовых глеевых почв уровень  $K_{AA}$  в среднем в 2 раза выше по сравнению с оршштейнами агротемногумусовых подбелов глееватых. Связано это с более активным накоплением  $C_{общ}$  в оршштейнах агротемногумусовых глеевых почв, для которых наряду с  $K_{AA}$  (неферментативной) свойственно проявление и ферментативной активности ( $K_a$ ). В целом, полученные результаты подтверждают данные исследований Зубковой с соавт. [7] о большей каталитической активности морфонов темноокрашенных образцов по сравнению со светлоокрашенными.

Установлены тесные корреляционные связи между содержанием гумуса и величиной  $K_a$  ( $r$  от 0.80 до 0.99), что подтверждает значительное влияние микроорганизмов на процессы трансформации органического вещества в исследованных почвах.

В агротемногумусовых глеевых почвах между содержанием гумуса и оптическими показателями корреляционная связь проявлялась неоднозначно и общих тенденций не установлено. В этих почвах  $R$  более тесно связано с параметрами  $L^*$  ( $r$  0.99) и  $Нет\ усл$  ( $r$  0.84). Уменьшение содер-

жания гумуса в агротемногумусовых подбелах глееватых способствовало снижению коэффициента корреляции между  $R$  и  $L^*$  ( $r$  0.79) и изменению направленности связи между  $R$  и  $Нет\ усл$  ( $r$  -0.39). Между величиной  $K_a$  и  $R$  больший уровень корреляционной связи, имеющий отрицательные значения, установлен в более гумусированных почвах ( $r$  -0.75).

В оршштейнах по сравнению с вмещающей почвенной массой прослеживалось усиление взаимосвязи между оптическими параметрами, что связано с накоплением в оршштейнах соединений, усиливающих темную окраску ( $r_{R-L^*}$  от 0.98 до 0.99;  $r_{R-b^*}$  от 0.67 до 0.99;  $r_{R-Нет\ усл}$  от -0.99 до -0.66). Оршштейны характеризовались более тесной связью между величинами  $R$  и  $K_{AA}$  ( $r$  -0.90). Вероятно, это обусловлено влиянием большого содержания ионов Mn, накапливающихся в оршштейнах, уменьшающих интегральное отражение и усиливающих каталитическую активность. Полученные результаты указывают на возможность применения параметра  $R$  для оценки ферментативной активности оршштейнов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Различия физико-химических параметров и показателей проявления биологической активности исследованных почв определили направленность гумусообразования, дифференциацию оптических параметров и отразились в специфике формирования оршштейнов.

Активное поступление легкоразлагаемого органического вещества и его трансформация в условиях среднекислой реакции среды способствовали накоплению  $C_{\text{общ}}$  в верхнем горизонте агротемногумусовых глеевых почв до средних показателей содержания гумуса. Преобладание гуминовых кислот в составе гумуса верхней части профиля отразилось в уменьшении значений  $R$ . Величина  $R$  характеризовалась тесной взаимосвязью с показателями  $L^*$  и  $\text{Нет усл}$ . В агротемногумусовых подбелах глееватых гумусообразование протекало в условиях кислой реакции. Почвы характеризовались меньшим содержанием  $C_{\text{общ}}$  и преобладанием фульвокислот в составе гумуса. Направленность основного почвообразовательного процесса отразилась в увеличении значения  $R$  (особенно в горизонте  $E_{\text{Lnp,g}}$ ) и способствовала некоторому уменьшению коэффициента корреляции между  $R$  и  $L^*$ , а также изменению направленности связи между  $R$  и  $\text{Нет усл}$ . Взаимосвязь между параметрами  $R$  и  $\text{Нет усл}$  была во многом обусловлена спецификой окислительно-восстановительных режимов почв и, соответственно, преобладанием различных форм соединений Fe. Отличительных особенностей по интенсивности проявления желтого ( $b^*$ ) и красного ( $a^*$ ) компонентов в исследованных типах почв не установлено. Для исследованных почв свойственен низкий уровень обогащения каталазой.

Ортштейны являлись своеобразными аккумуляторами C с высоким уровнем проявления каталазной и каталитической активности. Накопление C в ортштейнах способствовало сокращению его выноса за пределы почвенного профиля. Это отразилось на оптических параметрах ортштейнов. По сравнению с вмещающей почвенной массой в ортштейнах установлено уменьшение значений  $R$  и  $L^*$  и увеличение параметра  $b^*$ . Различный вклад соединений Fe в окраску почв и ортштейнов отражался обратной зависимостью в величине  $\text{Нет усл}$  ортштейнов и почв. Накопление в ортштейнах соединений, определяющих темную окраску, сопровождалось усилением взаимосвязи между оптическими параметрами.

Увеличение содержания  $C_{\text{общ}}$  в ортштейнах агротемногумусовых глеевых почв, вероятно, связано с дополнительным поступлением гумусовых соединений способных к комплексообразованию с Fe и Mn. Распределение элементов внутри ортштейнов этих почв и высокий уровень обогащения каталазой подтверждал активное участие микроорганизмов в процессе трансформации C внутри ортштейнов и ведущую роль зон аккумуляции C в окислении элементов с переменной валентностью, преимущественно Fe. Тогда как в ортштейнах агротемногумусовых подбелов глееватых основная часть C входила в состав минеральных комплексов и была сосредоточена во внутренней зоне.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вальков В.Ф., Казеев К.Ш., Колесников С.И. Методология исследования биологической активности почв на примере Северного Кавказа. Научная мысль Кавказа. Изд-во СКНЦВШ, 1999. № 1. С. 32–37.
2. Водяницкий Ю.Н., Шишов Л.Л. Изучение некоторых почвенных процессов по цвету почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2004. 85 с.
3. Голодяев Г.П. Биологическая активность горнолесных почв южного Приморья // Вопросы численности, биомассы и продуктивности почвенных микроорганизмов. Л.: Наука, 1972. С. 240–246.
4. Девятова Т.А., Щербакова А.П. Биологическая активность черноземов центра Русской равнины // Почвоведение. 2006. № 4. С. 502–508.
5. Звягинцев Д.Г. Биологическая активность почв и шкалы для оценки некоторых ее показателей // Почвоведение. 1978. № 6. С. 48–54.
6. Зубкова Т.А., Карпачевский Н.О. Каталитическая активность почв // Почвоведение. 1979. № 6. С. 115–121.
7. Зубкова Т.А., Карпачевский Л.О., Гончарова И.Ф. Каталитическая активность в морфонах и кутанах дерново-подзолистой почвы // Вестник МГУ. Сер. Почвоведение. 1981. № 4. С.25–31.
8. Иванов Г.И. Почвообразование на юге Дальнего Востока. М.: Наука, 1976. 201 с.
9. Казеев К.Ш., Колесников С.И., Вальков В.Ф. Биологическая диагностика и индикация почв: методология и методы исследований. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 2003. 204 с.
10. Казеев К.Ш., Колесников С.И., Акименко Ю.В., Даденко Е.В. Методы биодиагностики наземных экосистем. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2016. 356 с.
11. Караванова Е.И. Оптические свойства почв и их природа. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2003. 151 с.
12. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
13. Колесников С.И., Дульцев А.Н., Вернигорова Н.А., Казеев К.Ш., Акименко Ю.В., Тер-Мисакянц Т.А. Биодиагностика устойчивости рисовых почв Кубани к химическому загрязнению // Известия ВУЗов Северо-Кавказский регион. 2017. № 2. С. 57–62.
14. Колесников С.И., Тлехас З.Р., Казеев К.Ш., Вальков В.Ф. Изменение биологических свойств почв Адыгеи при химическом загрязнении // Почвоведение. 2009. № 12. С. 1499–1505.
15. Костенков Н.М. Окислительно-восстановительные режимы в почвах периодического увлажнения. М.: Наука, 1987. 192 с.
16. Лысак Л.В., Кадулин М.С., Конова И.А., Латыгина Е.В., Иванов А.В., Звягинцев Д.Г. Численность, жизне-

- способность и таксономический состав наночастиц бактерий в железо-марганцевых конкрециях // Почвоведение. 2013. № 6. С. 707–714.
17. *Мартиросян И.А., Геворкян М.Г.* Оценочные определения каталазной активности почв // Почвоведение. 2005. № 1. С. 98–103.
  18. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Под ред. Д.Г. Звягинцева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1991. 304 с.
  19. *Михайлова Н.А., Орлов Д.С.* Оптические свойства почв и почвенных компонентов. М.: Наука, 1986. 118 с.
  20. *Михайлова Н.А., Пуртова Л.Н.* Оптико-энергетические методы в экологии почв. Владивосток: Дальнаука, 2005. 166 с.
  21. М-02-0604-2007 “Методика выполнения измерений массовой доли кремния, кальция, титана, ванадия, хрома, бария, марганца, железа, никеля, меди, цинка, мышьяка, стронция, свинца, циркония, молибдена, в порошковых пробах почв и донных отложений рентгеноспектральным методом с применением энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров типа EDX фирмы Shimadzu”. СПб., 2007. 17 с.
  22. *Оздобихин В.И., Синельников Э.П.* Характеристика основных свойств почв Приморья и пути их рационального использования. Уссурийск: Изд-во Приморского с.-х. ин-та, 1985. 72 с.
  23. *Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Розанова М.С.* Дополнительные показатели гумусного состояния почв и их генетических горизонтов // Почвоведение. 2004. № 8. С. 918–926.
  24. *Орлов Д.С., Гришина Л.А.* Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 287 с.
  25. *Павлова Н.Н., Мельникова Т.В., Кулиш Ю.В.* Оценка изменений биологической активности городских почв в районе расположения радиационно-опасных объектов (на примере г. Обнинска) // Проблемы региональной экологии. 2010. № 6. С. 34–38.
  26. *Пуртова Л.Н., Бурдуковский М.Л.* К оценке экологического состояния лугово-бурых почв Приморья // Вестник Крас ГАУ. 2016. № 7. С. 12–18.
  27. *Пуртова Л.Н., Костенков Н.М.* Энергетическое состояние почв Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 136 с.
  28. *Пуртова Л.Н., Шапова Л.Н., Иншакова С.Н., Емельянов А.Н.* Влияние фитомелиорации на плодородие агрообразцов Приморья // Аграрный вестник Урала. 2012. № 10. С. 10–12.
  29. *Росликова В.И.* Марганцево-железистые новообразования в почвах равнинных ландшафтов гумидной зоны. Владивосток: Дальнаука, 1996. 291 с.
  30. *Тимофеева Я.О., Голов В.И.* Железо-марганцевые конкреции как накопители тяжелых металлов в некоторых почвах Приморья // Почвоведение. 2007. № 12. С. 1463–1471.
  31. *Хазиев Ф.Х.* Концептуальная модель формирования ферментативной активности почвы // Почвоведение. 1979. № 12. С. 129–130.
  32. *Шапова Л.Н.* Микрофлора почв юга Дальнего Востока России. Владивосток: Изд-во ДВО РАН, 1994. 172 с.
  33. *Elberling B., Breuning-Madsen H., Knicker H.* Carbon sequestration in iron-nodules in moist semi-deciduous tropical forest soil // Geoderma. 2013. V. 200–201. P. 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.03.001>
  34. *Gasparatos D.* Sequestration of heavy metals from soil with Fe-Mn concretions and nodules // Environmental Chemistry Letters. 2013. V. 11. P. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s10311-012-0386-y>
  35. *Gasparatos D., Massas I., Godelitsas A.* Fe-Mn concretions and nodules formation in redoximorphic soils and their role on soil phosphorus dynamics: Current knowledge and gaps // Catena. 2019. V. 182. P. 104106. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104106>
  36. *Hu M., Li F., Lei J., Fang Y., Tong H., Wu W., Liu C.* Pyrosequencing revealed highly microbial phylogenetic diversity in ferromanganese nodules from farmland // Environ. Sci.: Processes and Impacts. 2015. V. 17(1). P. 213–224.
  37. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports. № 106. FAO, Rome. 2014.
  38. *Mc Laren A.D.* Soil as a system of bound enzymes // Chem. Industry. 1974. № 7. P. 28–30.
  39. *Schonbaum G.R., Chance B.* Catalase. The Enzymes. N.Y.: Academic Press, 1976. 276 p.
  40. *Timofeeva Y.O., Karabtsov A.A., Semal' V.A., Burdukovskii M.L., Bondarchuk N.V.* Iron-manganese nodules in Udepts: the dependence of the accumulation of the trace elements on nodule size // Soil Sci. Soc. Am. J. 2014. V. 78(3). P. 767–778. <https://doi.org/10.2136/sssaj2013.10.0444>
  41. *Timofeeva Y., Karabtsov A., Ushkova M., Burdukovskii M., Semal V.* Variation of trace elements accumulation by iron-manganese nodules from Dystric Cambisols with and without contamination // J. Soil Sedim. 2021. V. 21(2). P. 1064–1078. <https://doi.org/10.1007/s11368-020-02814-w>
  42. *Yu X., Fu Y., Brookes P.C., Lu S.* Insights into the formation process and environmental fingerprints of iron-manganese nodules in subtropical China // Soil Sci. Soc. Am. J. 2015. V. 79. P. 1101–1114.
  43. *Yu X., Wang Y., Zhou G., Peng G., Brookes P.C., Lu S.* Paleoclimatic fingerprints of ferromanganese nodules in subtropical Chinese soils identified by synchrotron radiation-based microprobes // Chem. Geol. 2020. V. 531. P. 119357. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119357>

## Characteristics of Agrogenic Soils and Nodules from the South of Primorskii Region: Physico-Chemical, Optical Properties, Catalase and Catalytic Activity

L. N. Purtova<sup>1</sup> and Ya. O. Timofeeva<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup> Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia

\*e-mail: timofeeva@biosoil.ru

The differences of physical, chemical, optical properties and biological activity parameters have been established on the basis of a comprehensive study of two soils types, which are widely used in agricultural system of region, with an active occurrence of nodules formation process. The level of catalase enrichment was low in the studied soils. Soils with higher content of SOC were characterized by low values of the integral reflection parameters. Differences in the optical parameters of the studied soils and nodules in the  $CIE-L^*a^*b^*$  system have been identified. The increase of relationship between optical parameters, as well as decrease of  $L^*$  value and increase of  $b^*$  value were determined in nodules in comparison with soil mass. Nodules from two types of soils were characterized by the high catalytic activity level. The close negative correlation between the values of catalytic activity and integral reflection was established. Based on the current results, the potential role of nodules in the carbon accumulation in soils has been shown. The activation of catalase and catalytic activity and formation the numerous zones of carbon accumulation within the nodules were the specific features of nodules from Eutric Gleysoils (Aric). The carbon-rich zones were active centers of elements with variable valence oxidation that promoted to the formation of larger nodules in these soils.

*Keywords:* Albic Stagnosols (Aric), Eutric Gleysoils (Aric), iron-manganese nodules, humus