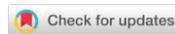


УДК 631.4

DOI: 10.19047/0136-1694-2023-115-54-86



Ссылки для цитирования:

Цомаева Е.В., Артемьева З.С., Засухина Е.С., Варламов Е.Б. Несиликатное железо минерально-ассоциированного органического вещества агрочерноземов разной локализации на склоне // Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева. 2023. Вып. 115. С. 54-86. DOI: 10.19047/0136-1694-2023-115-54-86

Cite this article as:

Tsomaeva E.V., Artemyeva Z.S., Zasukhina E.S., Varlamov E.B., Non-silicate iron in mineral-associated organic matter of agro-chnozems located on different positions on the slope, Dokuchaev Soil Bulletin, 2023, V. 115, pp. 54-86, DOI: 10.19047/0136-1694-2023-115-54-86

Благодарность:

Авторы выражают признательность проф. Фриду А.С. за конструктивные замечания. Исследования проведены с привлечением оборудования Центра коллективного пользования “Функции и свойства почв и почвенного покрова” Почвенного института им. В.В. Докучаева.

Acknowledgments:

The authors are grateful to Prof. Frid A.S. for his constructive comments. The research was carried out with the use of equipment of the Collaborative Use Centre “Functions and Properties of Soils and Soil Cover” of V.V. Dokuchaev Soil Science Institute.

Несиликатное железо минерально-ассоциированного органического вещества агрочерноземов разной локализации на склоне

© 2023 г. Е. В. Цомаева¹, З. С. Артемьева^{1*}, Е. С. Засухина²,
Е. Б. Варламов¹

¹ФИЦ “Почвенный институт им. В.В. Докучаева”, Россия,
119017, Москва, Пыжевский пер, 7, стр. 2,
*e-mail: artemyevazs@mail.ru.

²ФИЦ “Информатика и управление” РАН, Россия,
119333, Москва, Вавилова, 44, кор. 2.

Поступила в редакцию 20.03.2023, после доработки 02.05.2023,
принята к публикации 27.06.2023

Резюме: Представлены данные по содержанию валового несиликатного железа (Fe_d) в минерально-ассоциированном органическом веществе (МАОМ) агрочерноземов разной локализации на склоне. Распределение валового несиликатного железа в профиле следует таковому органического углерода: максимальные величины приурочены к поверхностным горизонтам и снижаются вниз по профилю. Выявлено, что изменение содержания несиликатного железа в МАОМ илстой фракции в пахотных горизонтах смытых агрочерноземов является следствием эрозионных процессов, включая их интенсивность, зависящей, в том числе, от крутизны склона. Меньшая крутизна склона (4°) способствует увеличению нагрузки органического углерода (ОС) на оксиды железа, результатом чего является увеличение десорбируемости железа, тогда как в условиях большей крутизны (6°) наблюдается снижение десорбируемости железа. Мольное отношение OC/Fe_d предлагается в качестве дополнительного индикационного параметра степени смывости почв. В илстых фракциях, вне зависимости от их локализации в профиле, а также вне зависимости от положения исследованных агрочерноземов на склоне, преобладающим механизмом стабилизации ОВ было образование органо-железосодержащих комплексов ($OC/Fe_d > 10$). В гумусовых горизонтах во фракции Остаток несиликатное железо, по-видимому, присутствует, преимущественно, в виде карбонатов железа ($FeCO_3$), а доля собственно устойчивых в ультразвуковом поле микроагрегатов, ОВ которых представлено, преимущественно, гумином, относительно невелика на фоне абсолютного доминирования в составе данной фракции первичных минералов (вес. %). Большая часть несиликатного железа минерально-ассоциированного ОВ, извлекаемого дитионит-цитрат-бикарбонатной вытяжкой локализуется в илстой фракции – 2/3 и более.

Ключевые слова: эрозия почв, органическое вещество, ассоциированное с минеральной матрицей, несиликатное железо, ил, остаток.

Non-silicate iron in mineral-associated organic matter of agro-chnozems located on different positions on the slope

© 2023 E. V. Tsomaeva¹, Z. S. Artemyeva^{1*}, E. S. Zasukhina²,
E. B. Varlamov¹

¹*Federal Research Centre “V.V. Dokuchaev Soil Science Institute”,
7 Bld. 2 Pyzhevskiy per., Moscow 119017, Russian Federation,
e-mail: artemyevazs@mail.ru.

²*Federal Research Centre “Informatics and Management”,
Russian Academy of Sciences,
44 Bld. 2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation.
Received 20.03.2023, Revised 02.05.2023, Accepted 27.06.2023*

Abstract: Data on total non-silicate iron (Fe_d) content in mineral-associated organic matter (MAOM) of agro-chnozems of different localization on the slope are presented. The distribution of total non-silicate iron in soil profile follows that of organic carbon (OC): the maximum values are confined to the surface horizons, and decrease down the profile. It has been revealed that the change in the content of non-silicate iron in the MAOM of the clay fraction in arable horizons of eroded agro-chnozems is a result of erosion processes, including their intensity, which also depends, among other things, on the slope steepness. A lower slope steepness (4°) contributes to an increase in the organic carbon loading on iron oxides, resulting in an increase in iron desorption capacity, while a higher slope steepness (6°) results in lower iron desorption capacity. The OC/ Fe_d molar ratio is suggested as an additional indicator of the degree of soil erosion. In clay fractions, of both their position in the soil profile and their position on the slope, the predominant mechanism of organic matter stabilization was the formation of organic-iron complexes (OC/ $\text{Fe}_d > 10$). In the Residue fraction of humus horizons, non-silicate iron seems to be presented mainly as iron carbonates (FeCO_3), while the proportion of microaggregates (stable under the sonication), where OM is mainly humin, is relatively low against the background of the absolute dominance of primary minerals in this fraction (weight %). Most of the non-silicate iron of mineral-associated OM extracted by dithionite-citrate-hydrocarbonate is localized in the clay fraction – 2/3 or more.

Keywords: soil erosion, organic matter, associated with mineral matrix, non-silicate iron, silt, residue.

ВВЕДЕНИЕ

Железо, и в первую очередь, так называемое “свободное” (несиликатное) железо, играет немаловажную роль в формировании почвенного профиля благодаря высокой дисперсности и способности к смене валентности, комплексообразованию.

Несиликатное железо в почве выполняет несколько важных

функций: 1) структурную, когда Fe (как Fe^{III}) образует цементы, которые связывают минералы и ОВ вместе в нано-, микро- и макроагрегаты ([Totsche et al., 2018](#); [Barral et al., 1998](#)); 2) сорбирующую, при которой питательные вещества и ОВ адсорбируются минералами Fe^{III} или поверхностными пленками Fe^{III} ([Kleber et al., 2015](#)); 3) передачу электронов, при которой Fe^{III} принимает электроны от микробов или электронных челноков, или Fe^{II} отдает электроны различным окислителям, таким как O₂ или H₂O₂ ([Melton et al., 2014](#)).

Сорбирующая и структурная функции железа являются определяющими для стабилизации и сохранения ОВ почвы за счет снижения его доступности для внеклеточных ферментов и гетеротрофных микробов ([Kleber et al., 2015](#); [Totsche et al., 2018](#)). Несиликатное железо связывает отдельные минеральные частицы, что приводит к образованию агрегатов пылеватого и илистого размера ([Muneer, Oades, 1989](#); [Lehmann et al., 2007](#); [Solomon et al., 2012](#)). Соответственно, несиликатное железо концентрируется преимущественно в илистой и пылеватой фракциях ([Водяницкий, 1989](#); [Eusterhues et al., 2005](#); [Chenu, Plante, 2006](#); [Pronk et al., 2011](#)).

Эрозия является наиболее распространенной формой деградации почв ([Lal, 2003](#)). Эрозия – это главный процесс, ведущий к истощению почвенного покрова на обрабатываемых землях. Ранее была показана перспективность исследования агроземов разного генезиса на склонах с применением фракционирования по размеру и плотности (грануло-денсиметрическое фракционирование) ([Артемяева, Травникова, 2006](#); [Артемяева, 2008, 2009](#); [Травникова и др., 2010](#); [Артемяева и др., 2021; 2023](#)). Установлено, что в пределах различных зон денудации и аккумуляции на склоне, приуроченных к определенным формам рельефа, формируются специфические элементарные почвенные структуры. Для них характерны совершенно определенные параметры глинисто-минералогического и гумусового состояния, в том числе химической структуры разных пулов ОВ.

Эрозия почвы представляет собой четырехэтапный процесс, включающий отрыв, разрушение, транспортировку / перераспределение и осаждение отложений, при этом ОВ почвы оказывает влияние на протекание всех четырех этапов. Учитывая предпола-

гаемую сильную корреляционную связь ОБ и несиликатного железа, исследование роли свободных несиликатных соединений железа, извлекаемых дитионит-цитрат-бикарбонатной вытяжкой ([Мера-Джексон, 1960](#)), в стабилизации и сохранении ОБ представляет интерес.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования послужили типичные черноземы ([Классификация и диагностика почв СССР, 1977](#)), согласно международной классификации – *Typlic Chernozems* ([WRB, 2014](#)), территории “Курского Федерального Аграрного Научного Центра” (ФГБНУ “Курский ФАНЦ”). Черноземы данного подтипа достаточно широко распространены в Центрально-Черноземном районе и, в частности, в Курской области. Климат умеренный. Среднегодовая температура воздуха – +5 °С, сумма активных температур (температур > 10 °С) – 2 425 °С. Годовая сумма осадков – 590 мм, включая сумму осадков за теплый период (при температуре > 10 °С) – 285 мм.

Выбранные объекты представляют собой два полных склона одной (северной) экспозиции, имеют принципиальное сходство по глубине и характеру подстилания почвообразующих пород; характеризуются близкой исходной мощностью почвенного профиля и набором основных горизонтов (табл. 1).

Зоны денудации-аккумуляции на исследованных склонах выделялись в соответствии с классификацией О.П. Ермолаева (1992). Были выделены зоны: 1) отсутствия эрозии; 2) эрозионная (эрозионно-активная); 3) равновесная (денудации-аккумуляции) и 4) преобладающей аккумуляции.

Для разделения почвы на фракции по размеру и плотности был использован модифицированный вариант грануло-денсиметрического фракционирования (рис. 1) ([Artemyeva et al., 2021](#)). Прежде всего с помощью бромформ-этанольной смеси выделяли свободное ОБ (ЛФ_{СВ} – легкие фракции (плотность < 1.8 г/см³)). Далее для разрушения агрегатов использовали ультразвуковой диспергатор зондового типа ЛУЗД-0.5К-02-00000 ПС (Криамид, Россия). Озвучивание (71 Дж/мл) образца почвы (10 г + 50 мл деионизированной воды) осуществляли в течение 1 мин с последу-

ющим центрифугированием. Процедуру повторяли 15 раз. После удаления илстых частиц с помощью бромформ-этанольной смеси выделяли агрегированное ОВ (ЛФ_{АГР} – легкие фракции (плотность < 1.8 г/см³)). Соответственно, были выделены 4 пула ОВ: неагрегированное, свободное (ЛФ_{СВ}); агрегированное (ЛФ_{АГР}); ОВ илистой фракции (Ил); и ОВ фракции Остаток. Для исследования были взяты лишь фракции, содержащие минерально-ассоциированное ОВ (Ил и Остаток).

Содержание органического углерода (ОС) и C_{н/орг} (карбонатов) определяли методом каталитического сжигания на анализаторе TOC Analyzer (Shimadzu, Япония). Все измерения выполняли в трехкратной повторности.

Валовое содержание несиликатного железа в образцах (Ил и Остаток) определяли модифицированным вариантом метода Мера–Джексона (1960) с СФ-окончанием (фотоколориметр “ЭКОТЕСТ 2020 - РС”, ЭКОНИКС, Россия).

Рентген-дифрактометрический анализ илстых фракций проводили на анализаторе HZG-4A X-ray (Carl Zeiss Jena, Германия). Сметкиты диагностировали по широким отражениям с пиками 1.45 нм на дифрактограммах воздушно-сухих образцов и 1.7–1.8 нм на дифрактограммах образцов, сольватированных этиленгликолем. Иллит (гидрофлюидный компонент) был диагностирован по наличию рефлексов в области 1.0 нм, 0.5 нм и 0.334 нм. Каолинит диагностировали по наличию рефлексов в области 0.715 нм и 0.357 нм, не изменяющих своих параметров при сольватации образцов этиленгликолем и исчезающих при прокаливании при 550 °С в течение двух часов. В образцах каолинит представлен совершенной формой. Хлорит диагностирован по наличию рефлексов в области 1.4 нм, 0.474 нм и 0.354 нм.

Статистическую обработку результатов выполняли с использованием статистического пакета Microsoft Excel 2010. Выбранный уровень значимости $p = 0.05$.

Таблица 1. Характеристика объектов ключевых участков

Таблица 1. Characteristics of research objects at key sites

Разрез	Угодье	Положение на склоне	Крутизна склона, °	Степень эродированности	Профиль	Глубина вскипания, см
1-ый ключевой участок						
4	пашня	приводораздельный участок	0-1	несмытый	Апах (0-30) – А1 (30-70) – АВ (70-130) – В (130-140)	90
12		средняя часть склона	6	среднесмытый	Апах (0-30) – А1 (30-40) – АВ (40-70) – В (70-120)	25
2		нижняя часть склона	3	смыто-намытый	Апах (0-30) – А1 (30-40) – АВ (40-100) – В (100-120)	74
3				намытый	Апах (0-30) – А1 (30-40) – А1' (40-100) – А1'' (100-170)	не вскип.
2-ой ключевой участок						
35	пашня	приводораздельный участок	0-1	несмытый	Апах (0-30) – А1 (30-90) – АВ (90-130) – В (130-170) – ВС (170-200)	60–70
102		средняя часть склона	4	среднесмытый	Апах (0-20) – А1 (20-30) – АВ (30-70) – В (70-100) – ВС (100-120) – С (120-130)	20–30
34				смыто-намытый	Апах (0-20) – А1 (20-50) – АВ (50-70) – В (70-130) – ВС (130-150)	30–40
101		нижняя часть склона	3	намытый	Апах (0-20) – А1 (20-80) – АВ (80-140) – В (140-210)	не вскип.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Глинисто-минералогический состав исследованных агрочерноземов разной локализации на склоне

Характер распределения глинистых минералов в составе илистой фракции исследованных почв позволяет сделать вывод об активном участии денудационных процессов в формировании профилей разрезов 12 и 102 (рис. 1). Следует отметить резкое увеличение доли смектитов в пахотном горизонте смытых почв по сравнению с таковой несмытых вариантов (44–50 против 31–33% соответственно) при практически одинаковом количестве илистой фракции (~25%).

Доля смектитов в составе глинистых минералов в пахотных горизонтах смытых почв очень близка к таковой подпахотного горизонта и даже ниже (например, р. 12). Следовательно, анализ глинисто-минералогического профиля смытых почв обоих ключевых участков четко демонстрирует обнажение в результате эрозионных процессов почвенного материала, обогащенного смектитами.

Распределение фракции Остаток носит, как правило, обратный таковому илистой фракции порядок (рис. 1).

Распределение углерода в минерально-ассоциированном органическом веществе

Илистая фракция. Распределение величины концентрации органического углерода (ОС) илистой фракции во всех исследованных почвенных профилях носит аккумулятивный характер: она максимальна в верхних горизонтах и снижается вниз по профилю. Исключения отмечены лишь в намытых агрочерноземах, где чередуются горизонты с повышенными и пониженными величинами концентрации ОС, что соответствует характеру распределения массы илистой фракции (рис. 2).

Минимальные наблюдаемые величины концентрации ОС в пахотных горизонтах обоих ключевых участков отмечены в смытых агрочерноземах.

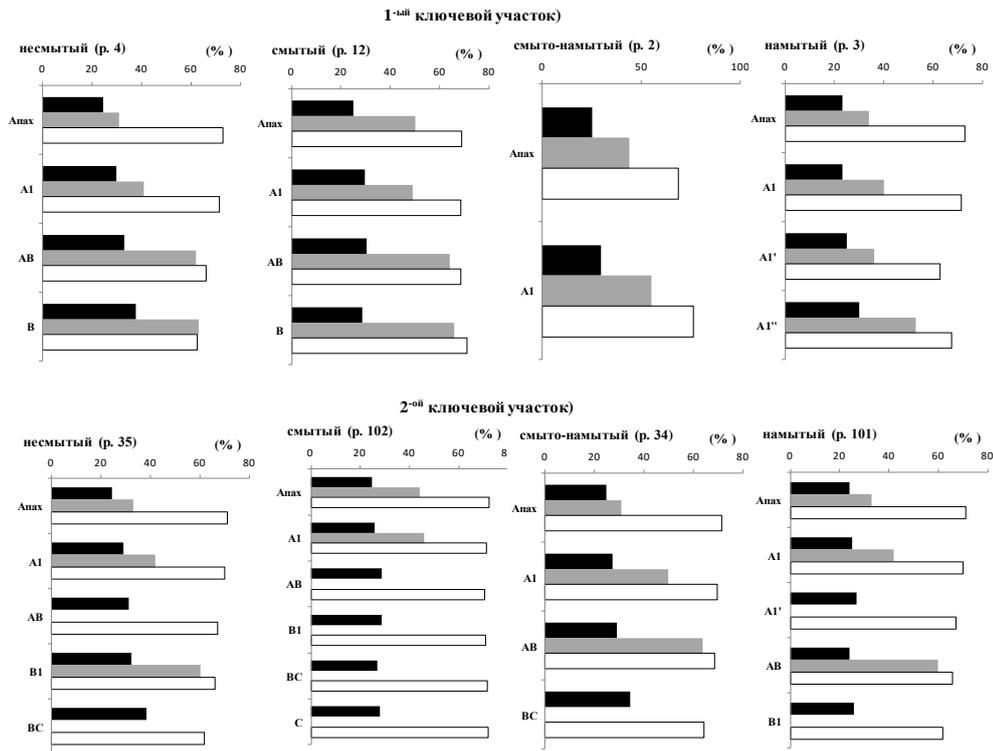
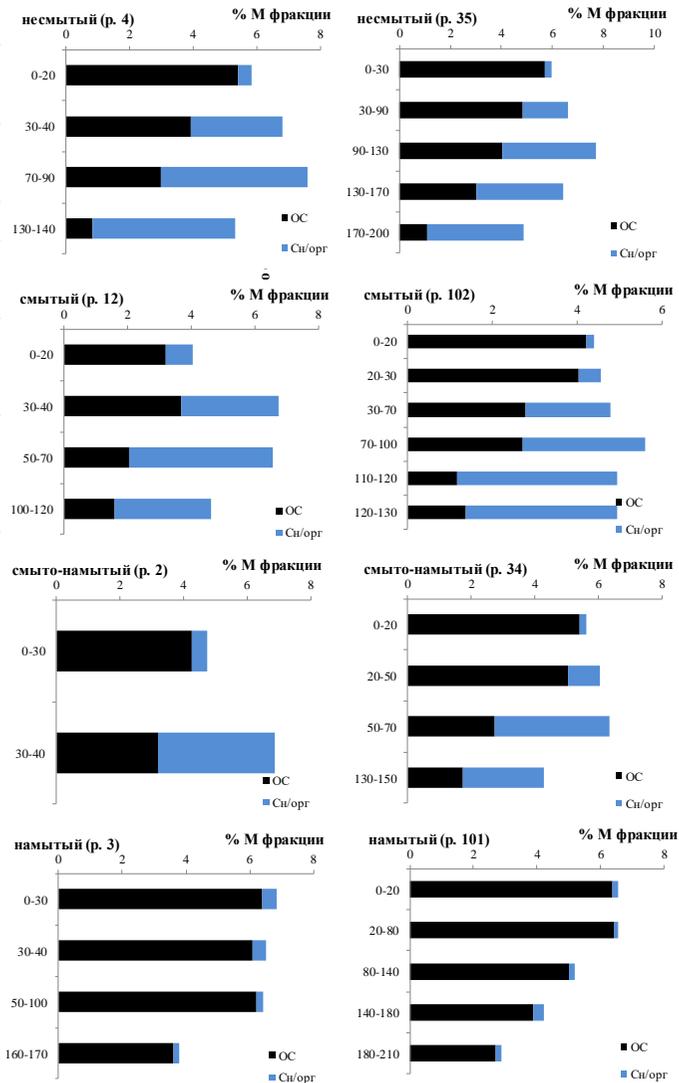


Рис. 1. Распределение фракций в исследованных агрочерноземах разной локализации на склоне (черный цвет – Ил (%); серый – селиты (%); белый – минералов ила; белый – Остаток (%)).

Fig. 1. Distribution of fractions in the studied agrochernozems of different position on the slope (black – clay (%); gray – siltclay (%); white – Residue (%)).

Ил



Остаток

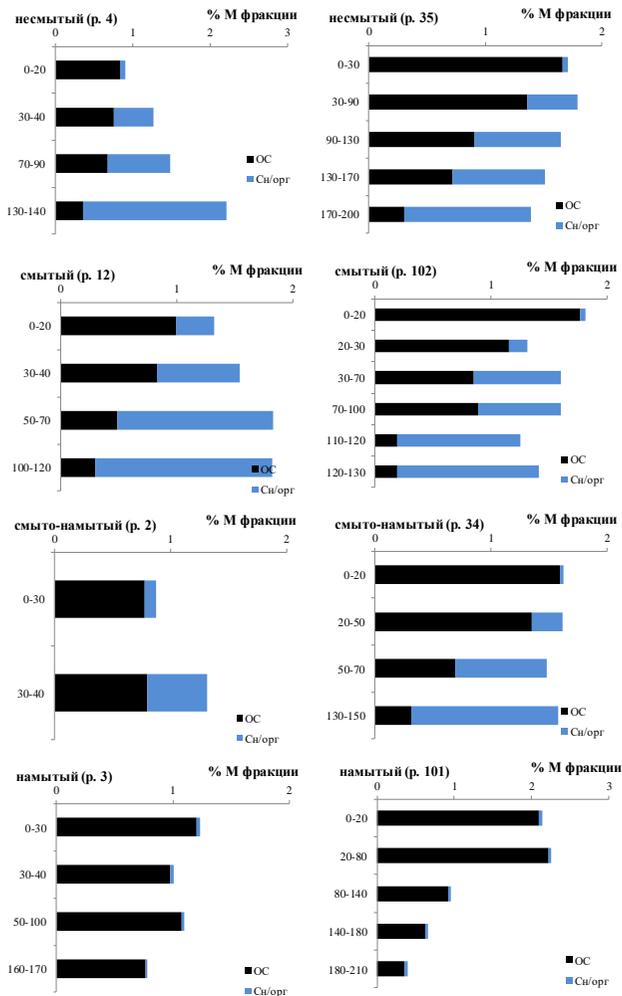


Рис. 2. Распределение величины концентрации С (органического (OC) и карбонатов (C_{n/opr})) во фракциях (Ил и Остаток) исследованных агрочерноземов разной локализации на склоне.

Fig. 2. Distribution of the C concentration (organic (OC) and carbonates (C_{non-org})) in the fractions (Clay and Residue) of the studied agrochernozeems of different positions on the slope.

При этом величины концентрации ОС в них очень близки таковым подповерхностных горизонтов полнопрофильных вариантов, что предполагает эрозионный вынос почвенной массы верхнего ~30-сантиметрового слоя смытых агрочерноземов (рис. 2). Обнажающиеся при эрозии (частично/полностью) подповерхностные слои почвы обычно содержат меньше С по сравнению с поверхностными, их глинистые минералы недонасыщены сорбированными соединениями С и, соответственно, имеют больше реакционноспособных участков по сравнению с несмытыми вариантами. Как отмечали Harden с соавторами, значительная часть смытого С замещается в местах разрушения за счет сорбции С на недавно обнаженных минеральных поверхностях, что приводит к значительному поглощению С ([Harden et al., 1999](#)). Выявлено, что в изменившихся экологических условиях, на фоне поступления свежего ОБ растительных остатков культурных растений, формируются новые органо-глинистые комплексы, тем самым способствуя стабилизации ОБ в смытых почвах (динамическое замещение ОБ) ([Harden et al., 1999](#)).

Это хорошо согласуется с нашими данными об активизации процессов динамического замещения ОБ илистой фракции эродирующих почв разного генезиса и достижении ими уровня насыщенности углеродом, обусловленным составом глинистых минералов и уровнем конкретной агроэкологической обстановки ([Артемьева, Травникова, 2006](#); [Артемьева, 2008](#); [2009](#); 2010; [Травникова и др., 2010](#); [Артемьева и др., 2023](#)).

Пахотные горизонты смыто-намытых вариантов демонстрируют промежуточные (между несмытыми и смытыми почвами) величины концентрации ОС (рис. 2).

Пахотные горизонты намытых агрочерноземов аккумулятивной зоны характеризуются максимальными величинами концентрации ОС (рис. 2).

Фракция Остаток. Распределение величины концентрации ОС во фракции Остаток, аналогично илистой фракции, во всех исследованных почвенных профилях носит аккумулятивный характер: она максимальна в верхних горизонтах и снижается вниз по профилю. Исключение отмечено лишь в намытых агрочерноземах, где чередуются горизонты с повышенными и пониженными

величинами концентрации ОС (рис. 2).

Следует отметить отсутствие единой тенденции в динамике величины концентрации ОС в пахотных горизонтах в результате эрозийных процессов на разных ключевых участках. Если на 2-ом участке (р. 102) наблюдается незначительное снижение таковой относительно несмытого варианта (1.7 против 1.8 соответственно), то на 1-ом участке (р. 12) отмечено увеличение величины концентрации ОС (в 1.5 раза) (рис. 2). Это, по-видимому, является следствием в том числе бóльшей интенсивности динамического замещения ОВ на эродирующей позиции 2-го склона, по сравнению с 1-ым склоном, в том числе за счет бóльшей крутизны (6° против 4° соответственно), что способствует более интенсивному обновлению устойчивых (в УЗ-поле) микроагрегатов за счет разрушенных неустойчивых (в УЗ-поле) микроагрегатов на 2-ом склоне, что согласуется с литературными данными ([Артемова и др., 2023](#)).

Распределение несиликатного железа в минерально-ассоциированном органическом веществе

Илистая фракция. Согласно классификации Розанова ([1975](#)) на 1-ом ключевом участке характер распределения Fe_d в почвенном профиле (% в почве) можно условно отнести к слабо аккумулятивному (полнопрофильный и несмытый агрочерноземы) и сильно аккумулятивному (намытый агрочернозем) (рис. 3а). На 2-ом ключевом участке отмечен сильно аккумулятивный характер распределения Fe_d (полнопрофильный, несмытый и намытый агрочерноземы) и слабо аккумулятивный (смыто-намытый агрочернозем) (рис. 3а).

Следует отметить, что наиболее глубокие горизонты часто бывают обогащены несиликатным Fe_d по сравнению с вышележащими (рис. 3б). Это может быть обусловлено: 1) снижением степени стабильности железоорганических комплексов с глубиной и, соответственно, увеличением десорбируемости железа ([Dai, Johnson, 1999](#); [Eusterhues et al., 2003](#)); 2) увеличением количества карбонатов внизу профиля ([Weng et al., 2005](#)).

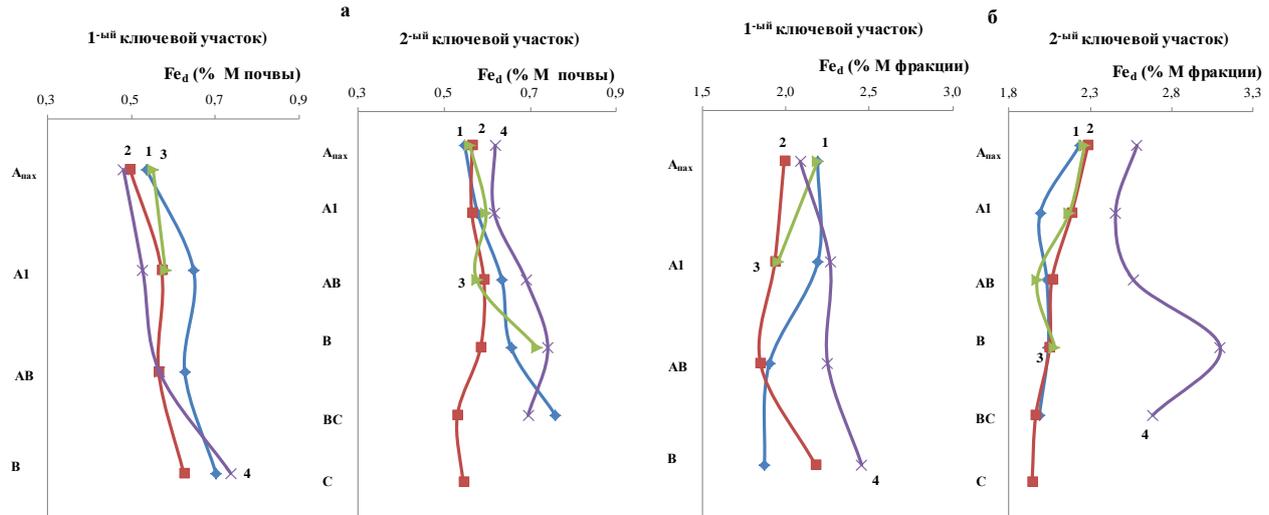
Пахотные горизонты смытых агрочерноземов не всегда обеднены несиликатным железом относительно таковых несмы-

тых вариантов. Если в смытом агрочерноземе 1-го ключевого участка (р. 12) наблюдается снижение величины концентрации Fe_d в пахотном горизонте по сравнению с таковой несмытого агрочернозема (2.0 против 2.2% во фракции соответственно), то на 2-ом ключевом участке (р. 102) пахотный горизонт характеризуется повышенной величиной концентрации Fe_d по сравнению с таковой несмытой почвы: 2.3 против 2.2% во фракции (рис. 3б). Изменения величины концентрации несиликатного железа в пахотных горизонтах смытых агрочерноземов по сравнению с таковыми несмытых вариантов могут быть следствием постоянного обнажения почвенной массы ранее нижележащего горизонта, провоцирующего разложение ОВ ранее нижележащего горизонта, что способствует высвобождению железа из железоорганических комплексов в результате их окислительной деструкции железобактериями ([Водяницкий, 1989](#); [Melton et al., 2014](#)).

Большее количество десорбируемого железа в смытом варианте 2-го ключевого участка, по сравнению с таковым 1-го участка, может быть связано с большей загрузкой ОС на оксиды Fe (мольное отношение ОС/Fe), что свидетельствует о менее прочном связывании ОВ на более загруженных поверхностях ([Kaiser, Guggenberger, 2000](#); [Eusterhues et al., 2005](#)).

Максимальные величины концентрации Fe_d , как правило, отмечаются в намытых агрочерноземах обоих ключевых участков (рис. 3б). Поскольку горизонты намытых агрочерноземов в наибольшей степени обогащены ОВ, загрузка ОС на оксиды Fe здесь весьма высока, что облегчает десорбируемость Fe_d .

Фракция Остаток. Для распределения величины концентрации несиликатного железа (Fe_d – валовое) во фракции Остаток отмечены аналогичные его содержанию в почве в целом тенденции: максимальные величины концентрации Fe_d , как правило, приурочены к поверхностным горизонтам, снижаются в середине профиля и увеличиваются в наиболее глубоких горизонтах, что, по-видимому, является следствием их обогащения карбонатами. Исключения отмечаются в намытых вариантах, где наблюдаются чередования горизонтов с повышенными и пониженными величинами концентрации Fe_d (рис. 3в).



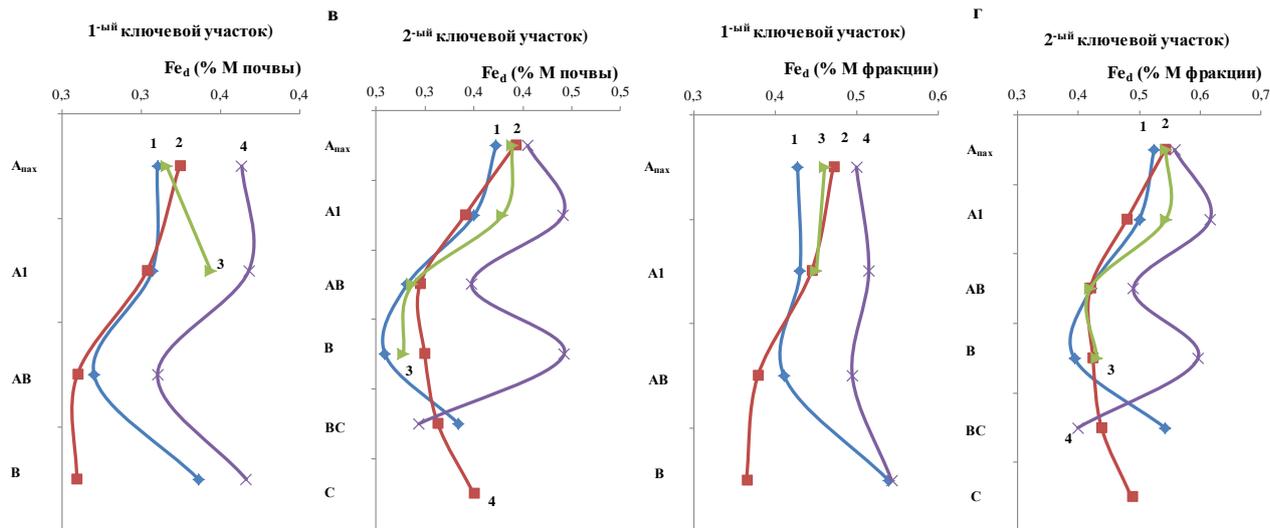


Рис. 3. Распределение Fe_d в илистой фракции (% в почве (а) и во фракции (б)) и фракции Остаток (% в почве (в) и во фракции (г)) в исследованных агрочерноземах разной локализации на склоне. Здесь и далее: 1 – несмытый, 2 – смытый, 3 – смыто-намытый, 4 – намытый.

Fig. 3. Distribution of Fe_d in Clay (% in soil (а) and fraction (б)), as well as in Residue (% in soil (в) and fraction (г)) in the studied agrochernozems of different position on the slope. Hereinafter: 1 – non-eroded, 2 – eroded, 3 – eroded-depositional, 4 – depositional.

Фракция Остаток пахотных горизонтов смытых агрочерноземов обогащена несиликатным железом относительно таковой несмытых вариантов.

Максимальные величины концентрации Fe_d во фракции Остаток, как правило, наблюдаются в намытых агрочерноземах обоих ключевых участков (рис. 3г).

Таким образом, большая часть несиликатного железа фракций, содержащих минерально-ассоциированное ОВ, извлекаемого дитионит-цитрат-бикарбонатной вытяжкой, локализуется в илистой фракции – 2/3 и более, что согласуется с литературными данными ([Водяницкий, 1989](#); [Соколова и др., 2005](#)).

Роль несиликатного железа в стабилизации минерально-ассоциированного органического вещества

Илистая фракция. Анализ экспериментальных данных по концентрации ОС и Fe_d показал тесную корреляционную связь между данными показателями в гумусовых горизонтах исследованных агрочерноземов разной локализации на склоне: величина концентрации ОС в илистой фракции довольно тесно связана с (во многом определяется) количеством Fe_d во фракции ($R^2 = 0.68$, $n = 25$, $P < 0.05$) (рис. 4). Это согласуется с литературными данными, согласно которым сильная корреляция между несиликатным железом и ОВ в почвах предполагает важность первого для стабилизации последнего ([Водяницкий, 1989](#); [Baldock, Skjemstad, 2000](#); [Eusterhues et al., 2003](#); [Kleber et al., 2015](#); [von Lützwow et al., 2006](#); [Wagai, Mayer, 2007](#); [Pronk et al., 2011](#); [Zhao et al., 2016](#); [Totsche et al., 2018](#); [Heckman et al., 2018](#); [Chen et al., 2020](#)).

Стабилизацию ОВ оксидами железа обычно объясняют комплексобразованием ОВ на поверхностях оксидов железа посредством реакции лигандного обмена и связыванием ОВ с отрицательно заряженными минеральными поверхностями через поливалентные катионы (т. е. ОВ–катион–минерал) ([Kögel-Knabner et al., 2008](#)), а также катион-опосредованным “сшиванием” ОВ (т. е. –ОВ–катион–ОВ–) и образованием металлоорганических комплексов (т. е. хелатов, ОВ–катион) ([Senesi, Loffredo, 2005](#); [Kunhi Mouvenchery et al., 2012](#)). Преимущественный механизм стабилизации ОВ оксидами железа зависит от многих факторов (напри-

мер, окислительно-восстановительных условий, pH, ионной силы и пр.).

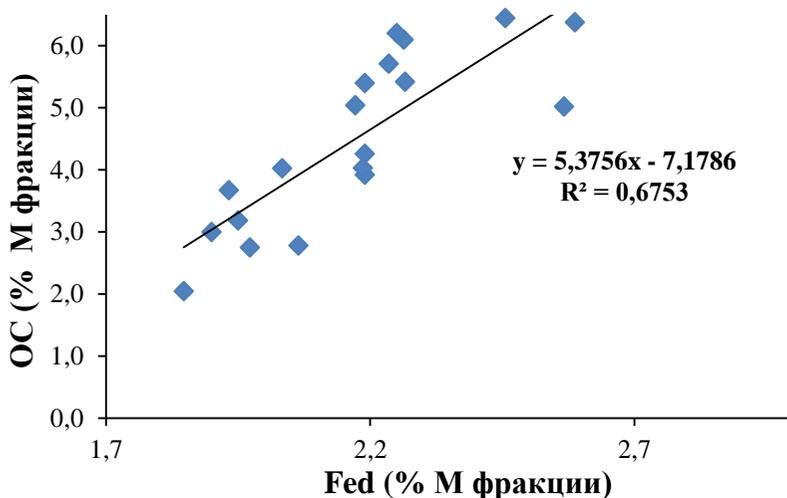


Рис. 4. Зависимость величины концентрации ОС от величины концентрации Fe_d в илистых фракциях гумусовых горизонтов исследованных агрочерноземов разной локализации на склоне.

Fig. 4. Dependence between the OC and Fed concentrations in the clay fractions of the humus horizons of the studied agrochernozems of different position on the slope.

Ранее было показано, что мольное соотношение ОС/Fe можно использовать в качестве индикатора типа ассоциации между оксидами Fe и ОС, при этом более низкие значения указывают на физическую сорбцию (например, за счет Ван-дер-Ваальсовых сил), а более высокие – на комплексообразование ([Kaiser et al., 1997](#); [Wagai et al., 2007](#); [Guggenberger, Kaiser, 2003](#)). Известно, что максимальная сорбционная емкость, измеренная для С на оксиде Fe, соответствует мольному соотношению ОС/Fe = 1.0 ([Kaiser, Guggenberger, 2007](#)), однако за счет комплексообразования мольное соотношение ОС/Fe может достигать существенно более вы-

соких значений (Титова, 1962; Guggenberger, Kaiser, 2003). Соответственно, повышенная (> 1.0) величина соотношения OC/Fe (4–18) (рис. 5) в гумусовых горизонтах исследованных нами агрочерноземов может указывать на: 1) многослойное покрытие оксидов железа органическим веществом; 2) разнообразие механизмов стабилизации С (Ван-дер-Ваальсовы, ионные и прочие) с преобладанием, по-видимому, процессов комплексообразования; 3) “сшивание” ОВ посредством ионов железа.

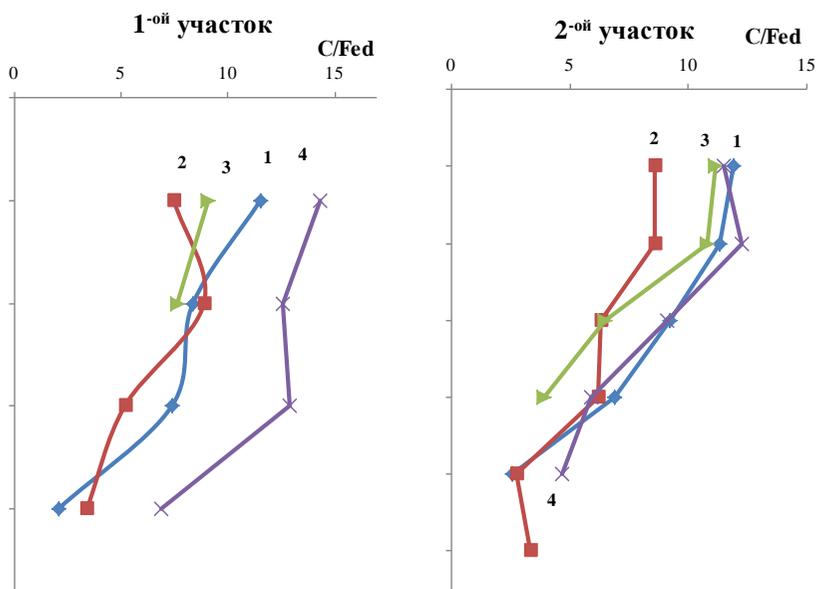


Рис. 5. Распределение величины мольного отношения C/Fe_d в илстых фракциях исследованных агрочерноземов разной локализации на склоне.
Fig. 5. Distribution of the C/Fe_d molar ratio in clay fractions of the studied agrochernozems of different position on the slope.

Очевидно, комплексообразование играет важную роль в накоплении С, связанного с железом (Wagai, Mayer, 2007; Lalonde, 2012; Zhao et al., 2016). Более того, значения величины мольного отношения OC/Fe выше 10 (11–14) (рис. 5) дает основание пред-

полагать, что в данном случае преобладало внутрисферное комплексообразование (“лигандный обмен”) ([Zhao et al., 2016](#)).

По мере продвижения вниз по профилю величина отношения OC/Fe_d понижается и достигает минимальных наблюдаемых величин внизу профиля. Это, вероятно, свидетельствует о снижении “загрузки” ОВ на оксиды железа, прежде всего, в силу уменьшения количества ОВ вниз по профилю. Единственное исключение наблюдается в намытом варианте 1-го ключевого участка (р. 3), где величина отношения OC/Fe_d наибольшая и слабее меняется по мере продвижения вниз по профилю, что обусловлено максимальной наблюдаемой глубиной гумусового профиля с чередованием горизонтов с пониженной и повышенной величиной отношения OC/Fe_d , следующей характеру распределения ОС.

Илистые фракции пахотных горизонтов несмытых агрочерноземов обоих ключевых участков характеризуются одинаковой величиной отношения OC/Fe_d (12), которая понижается в пахотных горизонтах смытых вариантов до 7 (1-ый ключевой участок) и 9 (2-ой ключевой участок). Это, по-видимому, является следствием постоянного выноса части пахотного горизонта агрочернозема на эрозионном участке склона. Величины мольного отношения OC/Fe ниже 10 (7–9) в пахотных горизонтах смытых агрочерноземов обоих ключевых участков дают основание предполагать, что в условиях регулярных эрозионных событий происходит постоянное обнажение почвенной массы нижележащего горизонта с недонасыщенными ОВ илистыми частицами, которые при выходе на поверхность почвы активно взаимодействуют с ОВ, но достаточно быстро выносятся вниз по склону. Поэтому меньшая величина отношения OC/Fe_d в пахотном горизонте смытого агрочернозема 1-го ключевого участка (р. 12), по сравнению с таковой 2-го ключевого участка (р. 102) (7 против 9 соответственно), может быть связана именно с интенсивностью эрозионных событий, поскольку крутизна 1-го склона выше таковой 2-го – 6° против 4° соответственно (табл. 1). Это согласуется с большей величиной потери ОС (концентрация в % на массу фракции) в пахотном горизонте 1-го ключевого участка по сравнению с таковой 2-го участка: 41% (в 1.7 раза) против 26% (в 1.4 раза) соответственно (рис. 2).

В пахотных горизонтах смыто-намытых вариантов обоих ключевых участков наблюдается единая тенденция – величина отношения OC/Fe_d увеличивается по сравнению с таковой смытого варианта за счет увеличения “загрузки” ОС на оксиды железа и, как правило, характеризуется промежуточными (между несмытым и смытым вариантами) значениями данного параметра (рис. 5).

Максимально наблюдающиеся величины отношения OC/Fe_d , как правило, наблюдаются в намытых агрочерноземах обоих ключевых участков в силу максимально наблюдаемого обогащения ОВ и, соответственно, максимальной “загрузкой” ОС на оксиды Fe (рис. 5).

Фракция Остаток. В силу присутствия во фракции Остаток, наряду с устойчивыми в УЗ-поле микроагрегатами, крупнозернистого компонента (первичные минералы) представляется целесообразным проанализировать полученные экспериментальные данные не только по концентрации Fe_d , ОС, но и $C_{н/орг}$ (карбонатов).

Анализ величины концентрации несиликатного железа во фракции Остаток для всего массива экспериментальных данных показал, что она слабо коррелирует с содержанием С, как органического, так и неорганического (OC и $C_{н/орг}$): $R^2 = 0.30$ и 0.23 соответственно, $n = 34$, $P < 0.05$. Мы предполагаем, что это связано с разной природой железа в гумусовых и нижних горизонтах профиля. В связи с этим мы разделили весь массив аналитических данных на два блока, в первый вошли только гумусовые горизонты ($A_{пах} + A_1 + AB$), во второй – нижние ($B + BC + C$). Такой подход оказался весьма информативным. Так для гумусовых горизонтов оказалось, что величина концентрации С, как органического, так и неорганического, в большей степени коррелирует с количеством несиликатного железа (Fe_d), при этом связь $C_{н/орг}$ с Fe_d была значимо выше по сравнению с таковой ОС (R^2): 0.75 против 0.44 соответственно ($n = 25$, $P < 0.05$) (рис. 6а).

Здесь следует остановиться на природе ОВ фракции Остаток. Недавние исследования показали весьма близкую химическую структуру ОВ фракции Остаток и гумина (негидролизующий остаток) ([Данченко и др., 2022](#)).

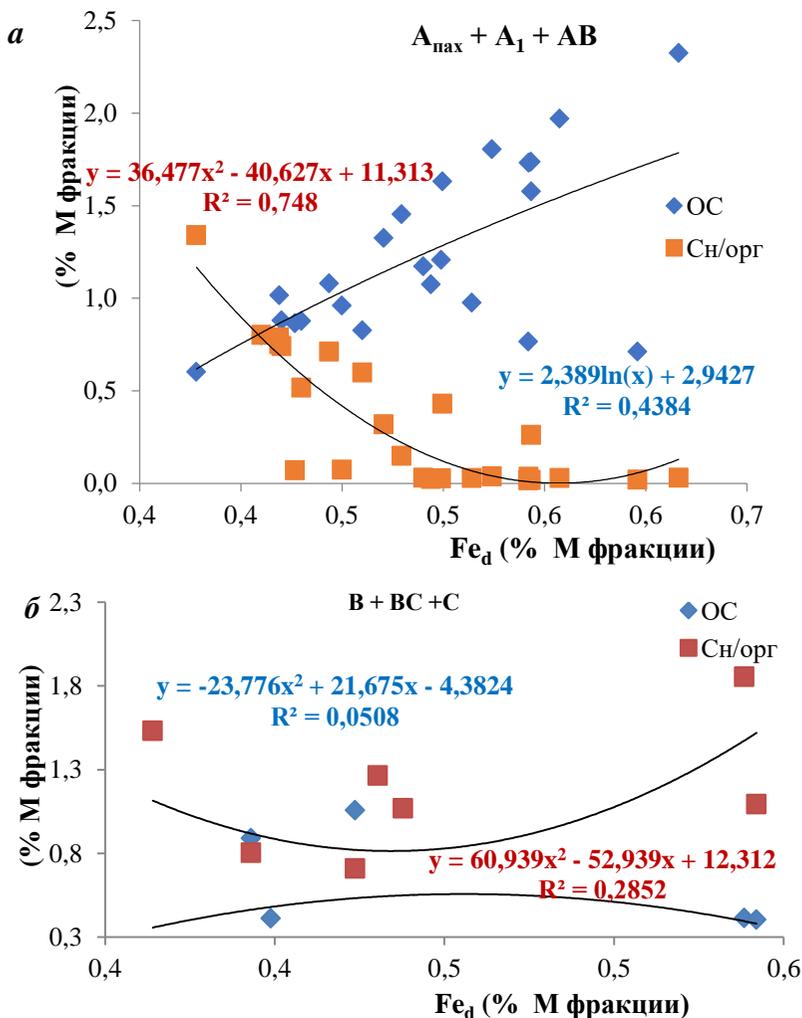


Рис. 6. Зависимость величины концентрации ОС от величины концентрации Fe_d во фракции Остаток в горизонтах (гумусовых ($A_{\text{пах}} + A_1 + AB$) (а) и нижних ($B + BC + C$) (б)) исследованных агрочерноземов разной локализации на склоне.

Fig. 6. Dependence of C concentrations on Fe_d concentrations in the Residue fraction of horizons: humic (а) and lower ($B + BC + C$) (б) of the studied agrochernozeems of different position on the slope.

Поэтому с большой долей вероятности можно утверждать, что ОВ фракции Остаток преимущественно представлено именно гумином. Многие исследователи предполагают активное участие железа в образовании гумина ([Jumbu et al., 1986](#); [Jeanroy et al., 1986](#)). Более того, ранее было показано, что гумин может быть представлен гуминовыми кислотами, прочно связанными с соединениями Fe (III) ([Саакян, 1985](#)). Учитывая высокую прочность связей железа в составе гумина, исключаящую его экстракцию химическим путем, так же как экстракцию железа из состава алюмосиликатов, отсутствие сильной корреляционной связи несиликатного железа с ОС в гумусовых горизонтах выглядит вполне логичным.

Наличие же сильной корреляционной связи несиликатного железа с $C_{н/орг}$ в гумусовых горизонтах, по-видимому, свидетельствует в пользу его присутствия в форме карбонатов железа ($FeCO_3$).

Для нижних горизонтов не выявлено корреляционной связи несиликатного железа ни с ОС ($R^2 = 0.05$), ни с $C_{н/орг}$ ($R^2 = 0.3$) ($n = 9$, $P < 0.05$) (рис. 66).

Таким образом, несиликатное железо во фракции Остаток гумусовых горизонтов, по-видимому, представлено преимущественно карбонатами железа ($FeCO_3$). Скорее всего, это обусловлено гетерогенностью состава фракции Остаток, в которой доля собственно устойчивых в УЗ-поле микроагрегатов (гумин) относительно невелика на фоне абсолютного доминирования первичных минералов (вес. %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных четко демонстрирует обнажение в результате эрозионных процессов почвенного материала нижележащих горизонтов. Это отражается, в первую очередь, в снижении величины концентрации ОС илистых фракций в пахотных горизонтах смытых агрочерноземов. При этом величины концентрации ОС в них очень близки таковым подповерхностных горизонтов полнопрофильных вариантов, что согласуется с выводом об эрозионном выносе почвенной массы верхнего ~30-сантиметрового слоя смытых агрочерноземов. Это сопровождается

ся изменениями содержания несиликатного железа в илистой фракции пахотного горизонта смытых агрочерноземов, что является следствием постоянного обнажения почвенной массы ранее нижележащего горизонта, провоцирующего разложение ОВ ранее нижележащего горизонта. Это способствует высвобождению железа из железоорганических комплексов в результате их окислительной деструкции железобактериями. Тем не менее пахотные горизонты смытых агрочерноземов не всегда характеризуются меньшим, по сравнению с таковым несмытых вариантов, содержанием Fe_d , что обусловлено интенсивностью эрозионных процессов, которая зависит, в том числе, от крутизны склона. В случае меньшей крутизны (2-ой ключевой участок – 4°) наблюдается незначительное увеличение содержания Fe_d в пахотном горизонте смытого агрочернозема, по сравнению с таковым несмытого варианта, за счет большей загрузки ОС на оксиды Fe (мольное отношение ОС/Fe = 9), что свидетельствует о менее прочном связывании ОВ на более загруженных поверхностях в отличие от 1-го ключевого участка (крутизна 6°), где наблюдается снижение содержания Fe_d (ОС/Fe = 7).

В зонах денудации-аккумуляции и преимущественной аккумуляции наблюдается многообразие процессов, участвующих в формировании смыто-намытых и намытых почв. Для пахотных горизонтов смыто-намытых вариантов обоих ключевых участков наблюдается единая тенденция – весьма близкие значения концентрации несиликатного железа с таковыми несмытых вариантов, которые могут даже превышать их. Максимальные величины содержания Fe_d , как правило, наблюдаются в намытых агрочерноземах, что обусловлено наибольшей загрузкой ОС на оксиды Fe, что облегчает десорбируемость Fe_d .

Распределение несиликатного железа (Fe_d – валовое) фракции Остаток в почвенном профиле, аналогично илистой фракции, имеет в целом аккумулятивный характер: максимальные величины концентрации Fe_d , как правило, приурочены к поверхностным горизонтам, снижаются в середине профиля и увеличиваются в наиболее глубоких горизонтах, что, по-видимому, является следствием их обогащения карбонатами.

Выявлена тесная корреляционная связь между величинами

концентрации ОС и Fe_d в гумусовых горизонтах исследованных агрочерноземов разной локализации на склоне ($R^2 = 0.68$, $n = 25$, $P < 0.05$), что подтверждает важность несиликатного железа для стабилизации ОС.

Использование величины мольного соотношения ОС/Fe в качестве индикатора типа ассоциации между оксидами Fe и ОС представляется весьма информативным. Аналитические данные позволяют предполагать, что в илистых фракциях вне зависимости от их локализации в профиле, как и вне зависимости от положения исследованных агрочерноземов на склоне преобладающим механизмом стабилизации ОБ было образование органо-железосодержащих комплексов ($OС/Fe > 10$). Более того, мольное отношение $OС/Fe_d$ может служить дополнительным индикационным параметром степени смытости даже в пределах одной категории (средне смытые разновидности).

В гумусовых горизонтах во фракции Остаток несиликатное железо, по-видимому, присутствует преимущественно в виде карбонатов железа ($FeCO_3$), а доля собственно устойчивых в УЗ-поле микроагрегатов, ОБ которых представлено в основном гумином, относительно невелика на фоне абсолютного доминирования в составе данной фракции первичных минералов (вес. %).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Артемяева З.С.* Органические и органо-глинистые комплексы агрогенно-деградированных почв: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Москва, 2008. 49 с.
2. *Артемяева З.С.* Органо-минеральные профили агрогенно-эрозионно-деградированных типичных черноземов Западной части Центрально-Черноземного района // *Агрехимия*. 2009. № 3. С. 1–8.
3. *Артемяева З.С., Травникова Л.С.* Изменение характеристик органического вещества и глинистых минералов серых почв в процессе агропедогенеза // *Почвоведение*. 2006. № 1. С. 96–107.
4. *Артемяева З.С., Данченко Н.Н., Кириллова Н.П., Масютенко Н.П., Дубовик Е.В., Кузнецов А.В., Козут Б.М.* Изменение компонентного состава органического вещества макро- и микроагрегатов типичного чернозема под воздействием эрозионных процессов // *Почвоведение*. 2021. № 11. С. 1322–1331.

5. *Артемяева З.С., Данченко Н.Н., Колягин Ю.Г., Варламова Е.Б., Засухина Е.С., Цомаева Е.В., Когут Б.М.* Химическая структура органического вещества агрочерноземов разных позиций на склоне // Почвоведение. 2023. № 6. С. 1–11.
6. *Водяницкий Ю.Н.* Оксиды железа и их роль в плодородии почв. М.: Наука, 1989. 160 с.
7. *Ермолаев О.П.* Пояса эрозии в природно-антропогенных ландшафтах речных бассейнов. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1992. 147 с.
8. *Данченко Н.Н., Артемяева З.С., Колягин Ю.Г., Когут Б.М.* Сравнительный анализ гумусовых веществ и органического вещества физических фракций чернозема типичного // Почвоведение. 2022. № 10. С. 1241–1254.
9. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 223 с.
10. *Розанов Б.Г.* Генетическая морфология почв. М.: Изд-во МГУ, 1975. 290 с.
11. *Саакян В.Г.* Окислительно-восстановительные режимы автоморфных и гидроморфных почв нечерноземной зоны и их влияние на органическое вещество: Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. М.: МГУ, 1985. 24 с.
12. *Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толмешта И.И.* Глинистые минералы в почвах. Тула: Гриф и К, 2005. 336 с.
13. *Титова Н.А.* Железогумусовые комплексы некоторых почв // Почвоведение. 1962. № 12. С. 38.
14. *Травникова Л.С., Артемяева З.С., Сорокина Н.П.* Распределение гранулоденсиметрических фракций в дерново-подзолистых почвах, подверженных плоскостной эрозии // Почвоведение. 2010. № 4. С. 495–504.
15. *Artemyeva Z., Danchenko N., Kolyagin Yu., Kirillova N., Kogut B.* Chemical structure of soil organic matter and its role in aggregate formation in Haplic Chernozem under the contrasting land use variants // Catena. 2021. Vol. 204. P. 105403.
16. *Baldock J.A., Skjemstad J.O.* Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack // Org. Geochem. 2000. Vol. 31. P. 697–710.
17. *Barral M.T., Arias M., Guérif J.* Effects of iron and organic matter on the porosity and structural stability of soil aggregates // Soil. Res. 1998. Vol. 46. P. 261–272.
18. *Chen C., Hall S. J., Coward E., Thompson A.* Iron-mediated organic matter decomposition in humid soils can counteract protection // Nature Communications. 2020. Vol. 11. P. 2255.

19. *Chenu C., Plante A.F.* Clay-sized organo-mineral complexes in a cultivation chronosequence: revisiting the concept of the “organo-mineral complex” // *European J. Soil Sci.* 2006. Vol. 57. P. 596–607.
20. *Dai K.H., Johnson C.E.* Applicability of solid state ¹³C/MAS NMR analysis in Spodosols: chemical removal of magnetic materials // *Geoderma.* 1999. Vol. 93. P. 289–310.
21. *Eusterhues K., Rumpel C., Kleber M., Kögel-Knabner I.* Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation // *Org. Geochem.* 2003. Vol. 34. P. 1591–1600.
22. *Eusterhues K., Rumpel C., Kögel-Knabner I.* Organo-mineral associations in sandy acid forest soils: importance of specific surface area, iron oxides and micropores // *Eur. J. Soil Sci.* 2005. Vol. 56. P. 753–763.
23. *Guggenberger G., Kaiser K.* Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation // *Geoderma.* 2003. Vol. 113. P. 293–310.
24. *Harden J.W., Sharpe J.M., Parton W.J., Ojima D.S., Fries T.L., Huntington T.G., Dabney S.M.* Dynamic replacement and loss of soil carbon on eroding cropland // *Glob. Biogeochem. Cycles.* 1999. Vol. 13. P. 885–901.
25. *Heckman K., Lawrence C.R., Harden J.W.* A sequential selective dissolution method to quantify storage and stability of organic carbon associated with Al and Fe hydroxide phases // *Geoderma.* 2018. Vol. 312. P. 24–35.
26. *Jeanroy E., Guillet B., Ortiz R.* Evaluation of iron forms by chemical extractants // *Sci. Sol.* 1986. No. 1. P. 137–138.
27. *Jumbu P., Moucawi J., Dupuis N., Dupuis J.* Studies on the degree of condensation of humic acids and humins of loamy soils, in Atlantic climate // *Sci. sol.* 1986. No. 1. P. 53–54.
28. *Kaiser K., Guggenberger G.* The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils // *Org. Geochem.* 2000. Vol. 31. P. 711–725.
29. *Kaiser K., Guggenberger G.* Sorptive stabilization of organic matter by microporous goethite: sorption into small pores vs. surface complexation // *Eur. J. Soil Sci.* 2007. Vol. 58. P. 45–59.
30. *Kaiser K., Guggenberger G., Haumaier L., Zech W.* Dissolved organic matter sorption on subsoil and minerals studied by ¹³C-NMR and DRIFT spectroscopy // *Eur. J. Soil Sci.* 1997. Vol. 48. P. 301–310.
31. *Kleber M., Eusterhues K., Keiluweit M., et al.* Mineral–organic associations: formation, properties, and relevance in soil environments // *Adv. Agron.* 2015. Vol. 130. P. 1–140.

32. *Kögel-Knabner I., Guggenberger G., Kleber M., et al.* Organo–mineral associations in temperate soils: Integrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2008. Vol. 171. P. 61–82.
33. *Kunhi Mouvenchery Y., Kučerík J., Diehl D., Schaumann G.E.* Cation-mediated cross-linking in natural organic matter: a review // *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 2012. Vol. 11. P. 41–54.
34. *Lal R.* Soil erosion and the global carbon budget // *Environ. Int.* 2003. Vol. 29 (4). P. 437–450.
35. *Lalonde K., Mucci A., Ouellet A., Gélinas Y.* Preservation of organic matter in sediments promoted by iron // *Nature.* 2012. Vol. 483. P. 198–200.
36. *Lehmann J., Kinyangi J., Solomon D.* Organic matter stabilization in soil microaggregates: implications from spatial heterogeneity of organic carbon contents and carbon forms // *Biogeochemistry.* 2007. Vol. 85. P. 45–57.
37. *von Lützw M., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Matzner E., Guggenberger G., Marschner B., Flessa H.* Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions - a review // *Eur. J. Soil Sci.* 2006. Vol. 57. P. 426–445.
38. *Mehra O.P., Jackson M.L.* Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite/citrate system buffered with sodium bicarbonate // *Clay Miner.* 1960. Vol. 7. P. 317–327.
39. *Melton E. D., Swanner E. D., Behrens S., Schmidt C., Kappler A.* The interplay of microbially mediated and abiotic reactions in the biogeochemical Fe cycle // *Nat. Rev. Microbiol.* 2014. Vol. 12. P. 797–808.
40. *Muneer M., Oades J.* The role of Ca-organic interactions in soil aggregate stability. III. Mechanisms and models // *Aust. J. Soil Res.* 1989. Vol. 27. P. 411.
41. *Pronk G.J., Heister K., Kögel-Knabner I.* Iron Oxides as Major Available Interface Component in Loamy Arable Topsoils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2011. Vol. 75. P. 2158–2168.
42. *Senesi N., Loffredo E.* Metal ion complexation by soil humic substances. // *Chemical Processes in Soil.* Soil Sci. Soc. of America, Sparks D.L., Tabatabai M.A. (Eds.), Inc., Madison, WI, 2005. P. 563–618.
43. *Solomon D., Lehmann J., Harden J., Wang J., Kinyangi J., Heymann K., Karunakaran C., Lu Y., Wirick S., Jacobsen C.* Micro- and nano-environments of carbon sequestration: multi-element STXM-NEXAFS spectromicroscopy assessment of microbial carbon and mineral associations // *Chem. Geol.* 2012. Vol. 329. P. 53–73.
44. *Totsche K., Amelung W., Gerzabek M., Guggenberger G., Klumpp E., Knief C., et al.* Microaggregates in soils // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2018. Vol. 181. P. 104–136.

45. *Wagai R., Mayer L.M.* Sorptive stabilization of organic matter in soils by hydrous iron oxides // *Geochim. Cosmochim. Acta* 2007. Vol. 71. P. 25–35.
46. *Weng L.P., Koopal L.K., Hiemstra T., Meeussen J.C.L., Van Riemsdijk W.H.* Interactions of calcium and fulvic acid at the goethite-water interface // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. Vol. 69. P. 325–339.
47. *World reference base for soil resources* 2014. A framework for international classification, correlation and communication, Word Soil Resource Report 106. FAO. Rome. 2014. 181 p.
48. *Zhao Q., Poulson S.R., Obrist D., Sumaila S., Dynes J.J., McBeth J.M., Yang Yu.* Iron-bound organic carbon in forest soils: quantification and characterization // *Biogeosciences*. 2016. Vol. 13. P. 4777–4788.

REFERENCES

1. Artem'eva Z.S., *Organicheskie i organo-glinistyje komplekсы agrogenno-degradirovannyh pochv: Avtoref. dis.... dokt. biol. nauk* (Organic and organo-clay complexes of agro-genetically degraded soils, Extended abstract of Dr. biol. sci. thesis), Moscow: MGU, 2008, 49 p.
2. Artem'eva Z.S., *Organo-mineral'nye profili agrogenno-jerozionno-degradirovannyh tipichnyh chernozemov Zapadnoj chasti Central'no-Chernozemnogo rajona* (Organ-mineral profiles of agro-erosion-degraded typical chernozems of the Western part of the Central Chernozem region), *Agrohimiya*, 2009, No. 3, pp. 1–8.
3. Artem'eva Z.S., Travnikova L.S., *Izmenenie harakteristik organicheskogo veshhestva i glinistyh mineralov seryh pochv v processe agropedogeneza* (Transformation of Organic Matter and Clay Minerals in Cultivated Gray Forest Soils), *Pochvovedenie*, 2006, No. 1, pp. 96–107.
4. Artem'eva Z.S., Danchenko N.N., Kirillova N.P., Masjutenko N.P., Dubovik E.V., Kuznecov A.V., Kogut B.M., *Izmenenie komponentnogo sostava organicheskogo veshhestva makro- i mikroagregatov tipichnogo chernozema pod vozdeystviem jerozionnyh processov* (Alteration of the Content and Composition of Organic Matter in Macro- and Microaggregates of Haplic Chernozem under the Influence of Erosion Processes), *Pochvovedenie*, 2021, No. 11, pp. 1322–1331.
5. Artem'eva Z.S., Danchenko N.N., Koljagin Ju.G., Varlamova E.B., Zasukhina E.S., Comaeva E.V., Kogut B.M., *Himicheskaja struktura organicheskogo veshhestva agrochernozemov raznyh pozicij na sklone* (Chemical Structure of Organic Matter of Agrochernozems of Different Alocalization on the Slope), *Pochvovedenie*, 2023b, No. 6, pp. 1–11.
6. *Vodjanickij Ju.N., Oksidy zheleza i ih rol' v plodorodii pochv* (Iron oxides and their role in soil fertility), Moscow: Nauka, 1989, 160 p.

7. Ermolaev O.P., *Pojasa jerozii v prirodno-antropogennyh landshaftah rechnyh bassejnov* (Erosion belts in natural-anthropogenic landscapes of river basins), Kazan: KGU, 1992, 147 p.
8. Danchenko N.N., Artem'eva Z.S., Koljagin Ju.G., Kogut B.M., Sravnitel'nyj analiz gumusovyh veshhestv i organicheskogo veshhestva fizicheskikh frakcij chernozema tipichnogo (A Comparative Study of the Humic Substances and Organic Matter in Physical Fractions of Haplic Chernozem under Contrasting Land Uses), *Pochvovedenie*, 2022, No. 10, pp. 1241–1254.
9. *Klassifikacija i diagnostika pochv SSSR* (Classification and diagnostics of soils of the USSR), Moscow: Kolos, 1977, 223 p.
10. Rozanov B.G., *Geneticheskaja morfologija pochv* (Soil genetic morphology), Moscow: MGU, 1975, 290 p.
11. Saakjan V.G., *Okislitel'no-voosstanovitel'nye rezhimy avtomorfnyh i gidromorfnyh pochv nechernozemnoj zony i ih vlijanie na organicheskoe veshhestvo: Avtoref. dis. ... kand. biol. nauk* (Oxidation-reduction regimes of automorphous and hydromorphous soils of non-black earth zone and their influence on organic matter, Extended abstract of cand. biol. sci. thesis), Moscow: MGU, 1985, 24 p.
12. Sokolova T.A., Dronova T.Ja., Tolpeshta I.I., *Glinistyje mineraly v pochvah* (Soil clay minerals), Tula: Grif i K, 2005, 336 p.
13. Titova N.A., *Zhelezogumusovye komplekсы nekotoryh pochv* (Iron humus complexes of some soils), *Pochvovedenie*, 1962, No. 12, p. 38.
14. Travnikova L.S., Artem'eva Z.S., Sorokina N.P., *Raspredelenie granulodensimetriceskikh frakcij v dervno-podzolistyh pochvah, podverzhennyh ploskostnoj jerozii* (Distribution of the Particle-Size Fractions in Soddy Podzolic Soils Subjected to Sheet Erosion), *Pochvovedenie*, 2010, No. 4, pp. 495–504.
15. Artemyeva Z., Danchenko N., Kolyagin Yu., Kirillova N., Kogut B., Chemical structure of soil organic matter and its role in aggregate formation in Haplic Chernozem under the contrasting land use variants, *Catena*, 2021, Vol. 204, pp. 105403.
16. Baldock J.A., Skjemstad J.O., Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack, *Org. Geochem.*, 2000, Vol. 31, pp. 697–710.
17. Barral M. T., Arias M., Guérif J., Effects of iron and organic matter on the porosity and structural stability of soil aggregates, *Soil. Res.*, 1998, Vol. 46, pp. 261–272.
18. Chen C., Hall S. J., Coward E., Thompson A., Iron-mediated organic matter decomposition in humid soils can counteract protection, *Nature Communications*, 2020, Vol. 11, p. 2255.

19. Chenu C., Plante A.F., Clay-sized organo-mineral complexes in a cultivation chronosequence: revisiting the concept of the “organo-mineral complex”, *European J. Soil Sci.*, 2006, Vol. 57, pp. 596–607.
20. Dai K.H., Johnson C.E., Applicability of solid state ¹³C/MAS NMR analysis in Spodosols: chemical removal of magnetic materials, *Geoderma*, 1999, Vol. 93, pp. 289–310.
21. Eusterhues K., Rumpel C., Kleber M., Kögel-Knabner I., Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation, *Org. Geochem.*, 2003, Vol. 34, pp. 1591–1600.
22. Eusterhues K., Rumpel C., Kögel-Knabner I., Organo-mineral associations in sandy acid forest soils: importance of specific surface area, iron oxides and micropores, *Eur. J. Soil Sci.*, 2005, Vol. 56, pp. 753–763.
23. Guggenberger G., Kaiser K., Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation, *Geoderma*, 2003, Vol. 113, pp. 293–310.
24. Harden J.W., Sharpe J.M., Parton W.J., Ojima D.S., Fries T.L., Huntington T.G., Dabney S.M., Dynamic replacement and loss of soil carbon on eroding cropland, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 1999, Vol. 13, pp. 885–901.
25. Heckman K., Lawrence C.R., Harden J.W., A sequential selective dissolution method to quantify storage and stability of organic carbon associated with Al and Fe hydroxide phases, *Geoderma*, 2018, Vol. 312, pp. 24–35.
26. Jeanroy E., Guillet B., Ortiz R., Evaluation of iron forms by chemical extractants, *Sci. Sol.*, 1986, No. 1, pp. 137–138.
27. Jumbu P., Moucawi J., Dupuis N., Dupuis J., Studies on the degree of condensation of humic acids and humins of loamy soils, in Atlantic climate, *Sci. sol.*, 1986, No. 1, pp. 53–54.
28. Kaiser K., Guggenberger G., The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils, *Org. Geochem.*, 2000, Vol. 31, pp. 711–725.
29. Kaiser K., Guggenberger G., Sorptive stabilization of organic matter by microporous goethite: sorption into small pores vs. surface complexation, *Eur. J. Soil Sci.*, 2007, Vol. 58, pp. 45–59.
30. Kaiser K., Guggenberger G., Haumaier L., Zech W., Dissolved organic matter sorption on subsoil and minerals studied by ¹³C-NMR and DRIFT spectroscopy, *Eur. J. Soil Sci.*, 1997, Vol. 48, pp. 301–310.
31. Kleber M., Eusterhues K., Keiluweit M., et al., Mineral–organic associations: formation, properties, and relevance in soil environments, *Adv. Agron.*, 2015, Vol. 130, pp. 1–140.

32. Kögel-Knabner I., Guggenberger G., Kleber M., et al., Organo–mineral associations in temperate soils: Integrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 2008, Vol. 171, pp. 61–82.
33. Kunhi Mouvenchery Y., Kučerík J., Diehl D., Schaumann G.E., Cation-mediated cross-linking in natural organic matter: a review, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 2012, Vol. 11, pp. 41–54.
34. Lal R., Soil erosion and the global carbon budget, *Environ. Int.*, 2003, No. 4, pp. 437–450.
35. Lalonde K., Mucci A., Ouellet A., Gélinas Y., Preservation of organic matter in sediments promoted by iron, *Nature*, 2012, Vol. 483, pp. 198–200.
36. Lehmann J., Kinyangi J., Solomon D., Organic matter stabilization in soil microaggregates: implications from spatial heterogeneity of organic carbon contents and carbon forms, *Biogeochemistry*, 2007, Vol. 85, pp. 45–57.
37. von Lützw M., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Matzner E., Guggenberger G., Marschner B., Flessa H., Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions – a review, *Eur. J. Soil Sci.*, 2006, Vol. 57, pp. 426–445.
38. Mehra O.P., Jackson M.L., Iron oxide removal from soils and clays by a dithionitecitrate system buffered with sodium bicarbonate, *Clay Miner.*, 1960, Vol. 7, pp. 317–327.
39. Melton E. D., Swanner E. D., Behrens S., Schmidt C., Kappler A., The interplay of microbially mediated and abiotic reactions in the biogeochemical Fe cycle, *Nat. Rev. Microbiol.*, 2014, Vol. 12, pp. 797–808.
40. Muner M., Oades J., The role of Ca-organic interactions in soil aggregate stability. III. Mechanisms and models, *Aust. J. Soil Res.*, 1989, Vol. 27, p. 411.
41. Pronk G.J., Heister K., Kogel-Knabner I., Iron Oxides as Major Available Interface Component in Loamy Arable Topsoils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2011, Vol. 75, pp. 2158–2168.
42. Senesi N., Loffredo E., Metal ion complexation by soil humic substances, In: Sparks, D.L., Tabatabai, M.A. (Eds.) *Chemical Processes in Soil. Soil Sci. Soc. of America, Inc.*, Madison, WI, 2005, pp. 563–618.
43. Solomon D., Lehmann J., Harden J., Wang J., Kinyangi J., Heymann K., Karunakaran C., Lu Y., Wirrick S., Jacobsen C., Micro- and nano-environments of carbon sequestration: multi-element STXM-NEXAFS spectroscopy assessment of microbial carbon and mineral associations, *Chem. Geol.*, 2012, Vol. 329, pp. 53–73.
44. Totsche K., Amelung W., Gerzabek M., Guggenberger G., Klumpp E., Knief C., et al., Microaggregates in soils, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 2018, Vol. 181, pp. 104–136.
45. Wagai R., Mayer L.M., Sorptive stabilization of organic matter in soils by hydrous iron oxides, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, Vol. 71, pp. 25–35.

46. Weng L.P., Koopal L.K., Hiemstra T., Meeussen J.C.L., Van Riemsdijk W.H., Interactions of calcium and fulvic acid at the goethite-water interface, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, Vol. 69, pp. 325–339.
47. World Reference Base for soil resources 2014. A framework for international classification, correlation and communication, World Soil Resource Report 106, FAO, Rome, 2014, 181 p.
48. Zhao Q., Poulson S.R., Obrist D., Sumaila S., Dynes J.J., McBeth J.M., Yang Yu., Iron-bound organic carbon in forest soils: quantification and characterization, *Biogeosciences*, 2016, Vol. 13, pp. 4777–4788.