

УДК 613.618

doi: 10.17223/19988591/39/2

Д.А. Соколов¹, С.П. Кулижский², А.Г. Лим², Е.А. Гуркова³,
Т.В. Нечаева¹, О.Э. Мерзляков²

¹ Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

² Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

³ Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН,
г. Кызыл, Россия

Сравнительная оценка методов определения педогенного органического углерода в углесодержащих почвах

Дана сравнительная оценка ряда методов по определению содержания углерода педогенного органического вещества в почвах отвалов месторождений каменного и бурого угля. Показано, что традиционные методы оценки, базирующиеся на определении содержания общего или органического углерода, не могут быть использованы из-за наличия в почвах органического углерода литогенных веществ (углистых частиц). Предлагается для дифференциации педогенного и литогенного органического углерода в углесодержащих почвах использовать показатели, отражающие функциональные особенности педогенного органического вещества. Выявлено, что для почв, сформированных на рыхлых почвообразующих породах отвалов бурогоугольных месторождений, наиболее пригоден показатель, рассчитанный из соотношения содержания углерода и азота (C/N) зональных почв. Установлено, что в почвах отвалов каменноугольных месторождений, сложных плотными породами, содержание педогенного углерода отражает величина литогенного потенциала гумусонакопления.

Ключевые слова: почвы техногенных ландшафтов; литогенный потенциал гумусонакопления; эмбриоземы; отвалы угольных месторождений; Сибирь; литогенный углерод.

Введение

Сегодня, когда темпы добычи угля в России увеличиваются с каждым годом, а скорость реализации рекультивационных мероприятий существенно им уступает, все больше актуализируются вопросы, связанные с прогнозом экологического состояния и оценкой перспектив самовосстановления территорий угольных месторождений. Решение этих задач невозможно без усовершенствования имеющихся и разработки новых методов исследования органического вещества углесодержащих почв.

Известно, что угли в почвах техногенных ландшафтов представляют собой органические соединения литогенной природы, которые способны со-

храняться в них длительное время. Тем не менее они не остаются неизменными по причине того, что подвергаются процессам химического окисления (деуглификации) [1]. В одних случаях окисление приводит к самовозгоранию отвалов, в других – к образованию органических соединений, сходных с гумусовыми по свойствам. Протекающие вместе с тем в почвах процессы гумификации обуславливают образование собственно гумусовых веществ, которые вместе с продуктами деуглификации формируют общий фонд педогенного органического вещества, т.е. совокупность соединений, способных выполнять функции гумуса [2]. Поскольку процессы гумификации и химической трансформации органических веществ в почвах идут синхронно, то для оценки почвенно-экологического состояния и решения ряда других проблем рекультивации и восстановления нарушенных угледобычей земель возникает необходимость в дифференциации педогенного и литогенного углерода.

Учитывая, что в настоящее время идет довольно активное освоение угольных месторождений, различных по характеристикам пород и углей, а следовательно, и по свойствам почв, формирующихся на отвалах, существует возможность определить целесообразность используемых методов и выявить достоверность полученных результатов.

В связи с этим целью данной работы является сравнительная оценка возможности использования традиционных и двух предлагаемых авторами подходов к определению содержания педогенного органического углерода в почвах отвалов угольных месторождений.

Материалы и методики исследования

Предлагаемые авторами подходы к исследованию углеродсодержащих почв отвалов (эмбриоземов) [3] базируются на оценке функциональных особенностей педогенного органического вещества. Первый подход, часто применяемый для естественных почв, основан на его способности депонировать биогенные элементы и, прежде всего, азот. Как известно, до 92–98% азота естественных почв входит в состав гумусовых соединений [4, 5]. Поскольку исходно в породах техногенных ландшафтов содержание азота крайне низкое и в процессе почвообразования происходит его аккумуляция, то количество азота в молодых почвах отражает запасы углерода педогенного органического вещества, т.е. для дальнейших расчетов может быть применен стандартный прием, основанный на оптимальном соотношении углерода и азота, установленном И.В. Тюриным [6]. Исходя из этого, условно принимается, что количество педогенного углерода в молодых почвах отвалов в 10 раз превышает количество азота и определяется как содержание общего азота ($N_{вал}$, %), умноженное на коэффициент 10. Расхождения данных расчетов с реальным содержанием органического углерода дают представления о количестве литогенного углерода углистых частиц.

Второй подход основан на представлении, что педогенное органическое вещество входит в состав органо-минеральных комплексов и в значительной

мере зависит от ресурсов тонкодисперсной фракции [7, 8]. Иными словами, от способности минеральной части аккумулировать и закреплять максимально возможное количество органического вещества. Для количественной оценки этой способности предложена величина *литогенный потенциал гумусонакопления* (ЛПГ) [9]. Ранее нами показано, что максимальной величиной ЛПГ для почв Сибири характеризуется чернозем выщелоченный, в котором содержание педогенного углерода составляет 7% (12% в пересчете на гумус). Стабилизация в почве такого количества углерода органического вещества обеспечивается запасом глинистых частиц, составляющим 55% от массы почвы [10]. Следовательно, 1 г тонкодисперсного почвенного материала отвечает за закрепление и устойчивое функционирование 0,13 г углерода. Отмеченное соотношение выбрано авторами в качестве эталона, с учетом которого расчет ЛПГ (в %) ведется по следующей формуле:

$$\text{ЛПГ} = R(\varepsilon) \cdot K(\text{т.ф.}),$$

где $R(\varepsilon)$ – максимальное количество педогенного углерода в эталонной почве (7%); $K(\text{т.ф.})$ – коэффициент специфичности почвы отвалов по содержанию тонкодисперсных фракций, который рассчитывается как отношение величины содержания физической глины в эмбриоземе к таковой в выщелоченном черноземе, т.е. к 55, и измеряется в долях от 1 [9]. Поскольку накопление основной части физической глины в эмбриоземах является результатом процессов органо-минерального взаимодействия [11, 12], то величина ЛПГ принимается за содержание педогенного органического вещества [9].

Оба подхода опробованы при определении содержания углерода педогенного органического вещества в эмбриоземах, формирующихся на отвалах месторождений каменных (Листвянский разрез) и бурых (Назаровский разрез) углей. Исследовались инициальные, органо-аккумулятивные, дерновые и гумусово-аккумулятивные эмбриоземы [3], которые сформированы в сходных природно-климатических условиях, но существенно разнятся по характеристикам почвообразующих пород. На Листвянском угольном разрезе отвалы сложены сильно метаморфизованными плотными осадочными породами. Исходно состав субстрата отвалов более чем на 70% состоит из каменистых отдельностей. Доля фракции мелкозема колеблется в пределах от 10 до 20%, доля фракции $< 0,01$ мм составляет менее 5%. Отвалы Назаровского бурогоугольного месторождения сложены рыхлыми осадочными породами и в основном состоят из суглинистого материала с незначительной примесью каменистых фракций. Содержание мелкозема в них составляет около 95%. Содержание фракции менее 0,01 мм варьирует от 30 до 60%.

Несмотря на эти различия, минералогический состав тонкодисперсной фракции пород отвалов каменно- и бурогоугольных месторождений имеет схожий гидрослюдисто-монтмориллонитовый состав, который в одинаковой мере сказывается на особенностях гумусообразовательного процесса [9, 13].

Реализация рассмотренных подходов подразумевает применение и традиционных методов. Метод сухого сжигания учитывает содержание общего

углерода почвы, в том числе углерода карбонатов. Современные анализаторы позволяют разделить органический и углерод карбонатов посредством разрушения растворами кислот, но при работе с почвами, обогащенными углистыми частицами, это не всегда удается из-за возможного присутствия в составе почвообразующих пород доломитов и кальцитов. Поэтому определение содержания органического углерода в исследуемых почвах выполняли методом мокрого сжигания И.В. Тюрина. Определение содержания общего азота и углерода проводилось с помощью анализатора Thermo Flash 2000 NC Soil (США), тонкодисперсных фракций – методом Н.А. Качинского. Образцы почв отбирались из верхнего 10-сантиметрового слоя. Пробоподготовку проводили согласно принятым в почвоведении методам. Она включала отбор мелких корней и просеивание образца через сито с диаметром ячейки 0,25 мм [14, 15]. При этом важно отметить, что в случае с почвами бурогоугольных месторождений на анализ шел весь образец, а при работе с почвами каменноугольных разрезов, в силу их каменистости, только часть образца, представленная мелкоземом, т.е. от 20 до 40% массы почвы. Результаты исследований обработаны методом дисперсионного анализа при помощи программы SNEDECOR V5.6.

Результаты исследования и обсуждение

Известно, что содержание педогенного органического углерода (гумуса) является одной из основных характеристик, определяющих экологическое состояние такого компонента экосистемы, как почва. Не случайно этот показатель используется для качественной оценки как ненарушенных почв, так и подверженных антропогенной нагрузке [16, 17]. В отечественной и зарубежной литературе используется множество подходов к дифференциации педогенного и литогенного органического углерода почв техногенных ландшафтов (табл. 1). В ряде стран, где в силу специфики природно-климатических условий углесодержащие породы часто подвергаются самовозгоранию, получили распространение методы определения содержания литогенного органического вещества, основанные на оценке их оптических, термических и ряда других свойств. Целью таких исследований, помимо прогноза и предупреждения негативных последствий пирогенной трансформации угля, является также оценка возможности секвестрирования углекислого газа атмосферы техногенными ландшафтами [18]. В странах, в которых природно-климатические условия способствуют аккумуляции органического вещества в почвах, чаще обращают внимание на его функциональные особенности. Поэтому в России, где содержание педогенного органического углерода служит основным показателем для оценки плодородия и экологического состояния почв [16, 17], помимо классических, получили распространение методы, основанные на определении среднего содержания углерода по профилю [19] и фракционировании [2, 20, 21].

Т а б л и ц а 1 [Table 1]

Систематизация работ по дифференциации педогенного и литогенного органического вещества углесодержащих почв
[Systematization of works on differentiation of pedogenic and lithogenic organic substance in coal-bearing soils]

Свойства органического вещества [Organic substance properties]	Методы [Methods]	Страны [Countries]	Авторы [Authors]
Термические [Thermal]	Сухого сжигания [Dry combustion]	США [USA]	Schmidt et al., 2001 [22]
	Термогравиметрические [Thermogravimetric]	Индия [India]	Maharaj et al., 2007 [23]
Спектроскопические [Spectroscopic]	ИК-спектроскопия [IR-spectrography]	Германия [Germany]	Rumpel et al., 2003 [24]
Морфологические [Morphologic]	Оптические [Optical]	США [USA], Австралия [Australia], Германия [Germany]	Griffin, Goldberg, 1981 [25]; Fernandes et al., 2003 [26]; Brodowski et al., 2005 [27]
	Микроскопические [Microscopic]	Германия [Germany]	Rumpel et al., 1998 [28]
«Изотопные» [Isotopic]	Радиоуглеродные [Radiocarbon]	Германия [Germany]	Morgenroth et al., 2004 [29]
	¹³ C [¹³ C spectroscopy]	США [USA]	Ussiri et al., 2014 [30]
Магнитные [Magnetic]	ЯМР [NMR spectroscopy]	Канада [Canada]	Simpson, Hatcher, 2004 [31]
Сорбционные [Sorption]	Денсиметрическое фракционирование [Densitometric fractionation]	Россия [Russia]	Куляпина [Kulyapina], 2002 [20]
	Гранулометрическое фракционирование [Granulometric fractionation]	Россия [Russia]	Соколов [Sokolov], 2012 [2]
	Фракционирование по характеру связи с минеральной частью почв [Fractionation by the nature of the relation with the mineral part of soils]	Россия [Russia]	Двуреченский, Середина [Dvurechenskiy and Seredina], 2015 [21]
Биодеградационные [Biodegradation]	Хроматографические [Chromatographic]	Чехия [Czech Republic]	Frouz et al., 2011 [31]
Химические [Chemical]	Ультрафиолетное окисление [Ultraviolet oxidation]	Австралия [Australia]	Skjemstad et al., 1993 [32]
	Мокрого сжигания [Wet combustion]	Все вышеуказанные [All above-mentioned]	Все вышеуказанные и многие другие [All above-mentioned and many others]

Проведенное разными способами определение содержания углерода в эмбриоземах показало, что традиционные методы сухого и мокрого сжигания дают завышенные результаты, особенно ярко это демонстрируют данные по инициальным и органо-аккумулятивным эмбриоземам (табл. 2).

Т а б л и ц а 2 [Table 2]

Сравнение методов определения содержания углерода педогенного органического вещества в исследуемых почвах
[Comparison of methods for determining the carbon content of pedogenic organic substance in the investigated soils]

Тип почвы [Soil type]	C _{сух.} (сухое сжигание) [Carbon; Dry combustion], %	C _{мок.} (мокрое сжигание) [Carbon; Wet combustion], %	C _{пед.}		N _{общ.} [Total nitrogen], %	C _{мок.} /N [Organic carbon/ total nitrogen]	Содержание фракции < 0,01 мм [Clay particles], %
			по C/N [Pedogenic carbon; on C/N]	по ЛПП** [Pedogenic carbon; on LPHA]			
Уголь [Coal]	<u>53,1</u> * 86,8	36,3 28,1	–	–	1,03 0,98	<u>51,6</u> 88,6	–
Инициальный эмбриозем [Initial embryozem]	<u>8,9</u> 4,4	<u>4,6</u> 2,9	<u>0,9</u> 3,7	<u>4,6</u> 0,9	<u>0,09</u> 0,37	51,1 7,8	<u>36,1</u> 8,3
Органо-аккумулятивный эмбриозем [Organic- accumulative embryozem]	<u>5,2</u> 4,0	<u>3,7</u> 3,0	<u>0,9</u> 3,3	<u>5,7</u> 1,1	<u>0,09</u> 0,33	41,1 9,1	<u>45,3</u> 10,1
Дерновый эмбриозем [Turf embryozem]	<u>3,7</u> 4,2	<u>2,8</u> 3,1	<u>1,0</u> 2,9	<u>5,6</u> 2,0	<u>0,10</u> 0,29	28,0 10,7	<u>44,1</u> 17,5
Гумусово-аккумулятивный эмбриозем [Humus-accumulative embryozem]	<u>3,9</u> 3,8	<u>3,3</u> 3,3	<u>3,9</u> 3,1	<u>5,3</u> 3,2	<u>0,39</u> 0,31	8,5 10,6	<u>41,7</u> 20,8
НСР 05***	<u>0,03</u> 0,20	<u>0,2</u> 0,2	–	–	<u>0,02</u> 0,02	–	<u>0,4</u> 0,3

Примечание. * В числителе – величина, характерная для почв отвалов бурогоугольных месторождений, в знаменателе – для каменноугольных; ** литогенный потенциал гумусоаккумуляции; *** Наименьшая существенная разница при уровне значимости 5%.

[Note. * In the numerator - Value characteristic for brown coal mine dump soils, in the denominator - For coal mine dump soil; ** Lithogenic potential of humus accumulation; *** Smallest significant difference at the significance level of 5%].

Установленное содержание углерода зачастую превышает таковое в естественных почвах прилегающих территорий [33] и не соответствует услови-

ям, при которых возможна аккумуляция педогенного органического вещества. При мокром сжигании погрешность значительна за счет окисления углистых частиц в навеске почвы, при сухом сжигании искажение результатов происходит также за счет углерода карбонатов.

Способ оценки содержания педогенного углерода через величину ЛППГ позволяет минимизировать недостатки методов сжигания. Однако его расчет ведется с учетом количества тонкодисперсных частиц в почвах. По этому показателю эмбриоземы на отвалах бурогоугольных (Назаровский разрез) и каменноугольных (Листвянский) месторождений существенно различаются (см. табл. 2). В первом случае почвы характеризуются средне- и тяжело-суглинистым гранулометрическим составом. Суглинистый субстрат отвалов Назаровского разреза имеет значительные запасы тонкодисперсной фракции, вследствие чего содержание углерода, рассчитанного по величине ЛППГ, довольно высокое и существенно выше значений, полученных методами мокрого и сухого сжигания. Необходимо учесть, что даже у гумусово-аккумулятивных эмбриозем субстрат педогенно слабо освоен. Следовательно, метод расчет ЛППГ для почв на таком субстрате дает завышенные результаты и не может быть применим.

Мелкозем почв, формирующихся на отвалах каменноугольных разрезов, характеризуется каменистым составом (см. табл. 2). Процессы почвообразования в таких сильнокаменистых почвах направлены на формирование материала, пригодного к освоению, а накопление тонкодисперсной фракции достигается посредством механизмов биофизического и биохимического выветривания обломков пород [11, 34, 35]. По причине того, что выветривание представляет собой систему органоминеральных взаимодействий, доля органического вещества, аккумулируемого в молодых почвах, пропорциональна содержанию в них глинистых фракций [12]. Поэтому в почвах отвалов, сформированных на плотных породах каменноугольных месторождений, значения ЛППГ наиболее достоверно отражают содержание педогенного органического вещества.

В пользу приемлемости использования величин ЛППГ для почв каменноугольных разрезов говорят также данные, полученные с применением подхода на основе расчета соотношения углерода и азота. Поскольку C/N определяется только для мелкозема, который в эмбриоземах каменноугольных разрезов приурочен исключительно к корнеобитаемой зоне, то полученные значения нельзя экстраполировать на всю почву. В данном случае соотношение C/N может характеризовать содержание педогенного углерода только в биохимически активной ее части. Как указывает И.Н. Госсен [36], полученные таким образом данные необходимо использовать с учетом величины надземной фитомассы. Следовательно, значения содержания педогенного органического вещества в почвах отвалов на плотных породах каменноугольных месторождений, рассчитанные на основе соотношения C/N , не могут приниматься как корректные.

В то же время реализация этого подхода дает приемлемые результаты для почв бурогольных месторождений. Считается, что на поверхности отвалов рыхлых осадочных пород почвообразование идет сравнительно быстро и ограничивается только скоростью освоения исходного субстрата биологическими, а точнее, сукцессионными процессами [37]. Учитывая сказанное, а также то, что минералогический состав тонкодисперсной части эмбриоземов близок к таковому черноземов, гумусообразование и гумусонакопление даже на самых ранних этапах имеют зональные признаки [38, 39]. При этом значения содержания углерода близки к таковым в однотипных почвах, но сформированных на «безугольном фоне». Кроме того, расчеты показали, что в эволюционном ряду эмбриоземов наблюдается увеличение содержания педогенного углерода (см. табл. 2), которое обратно коррелирует с отношением C/N ($r = -0,81$, при $n = 12$). Следовательно, несмотря на все недостатки метода оценки содержания педогенного углерода по соотношению C/N [40], для верхних горизонтов углесодержащих почв отвалов рыхлых пород он является более точным по сравнению с прямым определением углерода, выполняемым при помощи мокрого или сухого сжигания. Наиболее приемлем способ оценки содержания педогенного органического вещества по соотношению C/N зональных почв.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что возможности традиционных методов, базирующихся на непосредственном определении содержания углерода при мокром и сухом сжигании, при исследовании почв отвалов угольных месторождений не позволяют оценивать долю педогенного органического углерода. Для углесодержащих почв более точными являются методы дифференциации педогенного и литогенного органического углерода, основанные на использовании показателей, отражающих функциональные особенности педогенного органического вещества. Так, для оценки содержания педогенного органического углерода в почвах, сформированных на отвалах рыхлых пород бурогольных месторождений, наиболее пригоден показатель, рассчитанный из соотношения C/N зональных почв. Применительно к почвам, сформированным на плотных осадочных породах отвалов каменноугольных месторождений, наиболее репрезентативен метод оценки содержания педогенного углерода, основанный на определении величины литогенного потенциала гумусонакопления. Предлагаемые авторами подходы могут быть применимы для решения обозначенного в статье круга задач в целях оценки экологического состояния и ресурсного потенциала почв техногенных ландшафтов. Тем не менее они не претендуют на универсальность и за счет расширения базы аналитических данных, а также географии объектов исследования могут быть усовершенствованы.

Литература

1. Соколов Д.А. Специфика накопления и распределения фракций восстановленных продуктов в эмбриоземах Кузбасса // Вестник Томского государственного университета. 2008. № 315. С. 214–217.
2. Соколов Д.А. Специфика определения органических веществ педогенной природы в почвах техногенных ландшафтов Кузбасса // Вестник Томского государственного университета. Биология. 2012. № 2 (18). С. 17–25.
3. Курачев В.М., Андроханов В.А. Классификация почв техногенных ландшафтов // Сибирский экологический журнал. 2002. № 3. С. 255–261.
4. Кононова М.М. Органическое вещество почвы. М. : Изд-во АН СССР, 1963. 314 с.
5. Гамзиков Г.П. Азот в земледелии Западной Сибири. М. : Наука, 1981. 266 с.
6. Тюрин И.В. Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии. Учение о почвенном гумусе. М. : Сельхозгиз, 1937. 287 с.
7. Артемьева З.С. Органическое вещество и гранулометрическая система почвы. М. : ГЕОС, 2010. 240 с.
8. Семенов В.М., Когут Б.М. Почвенное органическое вещество. М. : ГЕОС, 2015. 233 с.
9. Соколов Д.А., Мерзляков О.Э., Доможакова Е.А. Оценка литогенного потенциала гумусонакопления в почвах отвалов каменноугольных месторождений Сибири // Вестник Томского государственного университета. 2015. № 399. С. 247–253.
10. Трофимов С.С. Экология почв и почвенные ресурсы Кемеровской области. Новосибирск : Наука, 1975. 300 с.
11. Кусов А.В. Гранулометрическая диагностика внутрипочвенного выветривания обломочного материала в техногенных ландшафтах // Сибирский экологический журнал. 2007. № 5. С. 837–842.
12. Shrestha Raj K., Lal R. Changes in physical and chemical properties of soil after surface mining and reclamation // Geoderma. 2011. № 161. PP. 168–176.
13. Рагим-Заде Ф.К. Почвообразующие породы техногенных ландшафтов // Экология и рекультивация техногенных ландшафтов. Новосибирск : Наука, 1981. С. 166–178.
14. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М. : Изд-во МГУ, 1970. 488 с.
15. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв и грунтов. М. : Высшая школа, 1973. 400 с.
16. Шишов Л.Л., Дурманов Д.Н., Карманов И.И., Ефремов В.В. Теоретические основы и пути регулирования плодородия почв. М. : Агропромиздат, 1991. 304 с.
17. Андроханов В.А., Курачев В.М. Принципы оценки почвенно-экологического состояния техногенных ландшафтов // Сибирский экологический журнал. 2009. Т. 16, № 2. С. 165–169.
18. Ussiri D.A.N., Jacinthe P.-A., Lal R. Methods for determination of coal carbon in reclaimed minesoils // Geoderma. 2014. № 214–215. PP. 155–167.
19. Семина И.С., Беланов И.П., Шипилова А.М., Андроханов В.А. Природно-техногенные комплексы Кузбасса : свойства и режимы функционирования. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2013. 396 с.
20. Куляпина Е.Д., Курачев В.М. Специфика накопления органических элементов в почвах техногенных ландшафтов // Сибирский экологический журнал. 2004. Т. 11, № 3. С. 345–353.
21. Двуреченский В.Г., Середина В.П. Сравнительная характеристика фракционного и группового состава гумуса в эмбриоземах техногенных ландшафтов горно-таежного пояса Кузбасса // Сибирский экологический журнал. 2015. Т. 22, № 6. С. 952–965.
22. Schmidt M.W.I., Skjemstad J.O., Czimczik C.I., Glaser B., Prentice K.M., Gelinas Y., Kuhlbusch T.A.J. Comparative analysis of black carbon in soils // Global Biogeochemical Cycles. 2001. № 15. PP. 163–167.

23. Maharaj S., Barton C.D., Karatkanasis T.A.D., Rowe H.D., Rimmer S.M. Distinguishing “new” from “old” organic carbon on reclaimed coal mine sites using thermogravimetry: I. Method development // *Soil Science*. 2007. № 172. PP. 292–301.
24. Rumpel C., Balesdent J., Grootes P., Weber E., Kogel-Knabner I. Quantification of lignite- and vegetation-derived soil carbon using ^{14}C activity measurements in a forested chronosequence // *Geoderma*. 2003. № 112. PP. 155–166.
25. Griffin J.J., Goldberg E.D. Sphericity as a characteristic of solids from fossil-fuel burning in lake Michigan sediment // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1981. № 45. PP. 763–769.
26. Fernandes M.B., Skjemstad J.O., Johnson B.B., Wells J.D., Brooks P. Characterization of carbonaceous combustion residues. I. Morphological, elemental and spectroscopic features // *Chemosphere*. 2003. № 51. PP. 785–795.
27. Brodowski S., Amelung W., Haumaier L., Abetz C., Zech W. Morphological and chemical properties of black carbon in physical soil fractions as revealed by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy // *Geoderma*. 2005. № 128. PP. 116–129.
28. Rumpel C., Knicker H., Kogel-Knabner I., Skjemstad J.O., Huttl R.F. Types and chemical composition of organic substance in reforested lignite-rich mine soils // *Geoderma*. 1998. № 86. PP. 123–142.
29. Morgenroth G., Kretschmer W., Scharf A., Uhl T., Fettweis U., Bens O., Huttl R.F. ^{14}C measurement of soil in post-mining landscapes // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2004. № 223. PP. 568–572.
30. Simpson M.J., Hatcher P.G. Determination of black carbon in natural organic substance by chemical oxidation and solid-state ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy // *Organic Geochemistry*. 2004. № 35. PP. 923–935.
31. Frouz J., Cajthaml T., Kribek B., Schaeffer P., Bartuska M., Galertova R., Rojik P., Kristufek V. Deep, subsurface microflora after excavation respiration and biomass and its potential role in degradation of fossil organic substance // *Folia Microbiologica*. 2011. № 56. PP. 389–396.
32. Skjemstad J.O., Janik L.J., Head M.J., McClure S.G. High-energy ultraviolet photooxidation – a novel technique for studying physically protected organic-substance in clay-sized and silt-sized aggregates // *Journal of Soil Science*. 1993. № 44. PP. 485–499.
33. Хмелев В.А., Танащенко А.А. Почвенные ресурсы Кемеровской области и основы их рационального использования. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2013. 477 с.
34. Соколов Д.А., Кулижский С.П., Доможакова Е.А., Госсен И.Н. Особенности формирования почв техногенных ландшафтов в различных природно-климатических зонах юга Сибири // *Вестник Томского государственного университета*. 2012. № 364. С. 225–229.
35. Соколов Д.А., Кулижский С.П. Сингенетичность формирования растительного покрова и окислительно-восстановительных систем в почвах отвалов каменноугольных разрезов // *Вестник Томского государственного университета. Биология*. 2013. № 1. С. 22–29.
36. Госсен И.Н., Соколов Д.А. Оценка содержания гумуса в почвах рекультивированных отвалов угольных разрезов Кузбасса // *Вестник Новосибирского государственного аграрного университета*. 2014. № 4. С. 33–40.
37. Андроханов В.А., Овсянникова С.В., Курачев В.М. Техноземы: свойства, режимы, функционирование. Новосибирск : Наука, 2000. 200 с.
38. Трофимов С.С., Таранов С.А. Особенности почвообразования в техногенных экосистемах // *Почвоведение*. 1987. № 11. С. 95–99.
39. Гродницкая И.Д., Трефилова О.В., Шишкин А.С. Агрохимические и микробиологические свойства техногенных почв отвалов (Канско-Рыбинская котловина) // *Почвоведение*. 2010. № 7. С. 867–878.

40. Тюрин И.В. Органическое вещество почв и его роль в плодородии. М. : Наука, 1965. 319 с.

Авторский коллектив:

Соколов Денис Александрович – канд. биол. наук, с.н.с. лаборатории рекультивации почв Института почвоведения и агрохимии СО РАН (Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 8/2).
E-mail: sokolovdenis@mail.ru

Кулижский Сергей Павлович – д-р биол. наук, профессор, зав. кафедрой почвоведения и экологии почв, Биологический институт, Национальный исследовательский Томский государственный университет (Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 36).
E-mail: soil@land.ru

Лим Артем Георгиевич – м.н.с. лаборатории биогеохимических и дистанционных методов мониторинга окружающей среды Национального исследовательского Томского государственного университета (Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 36).
E-mail: lim_artiom@mail.ru

Гуркова Евгения Александровна – канд. биол. наук, с.н.с. лаборатории биоразнообразия и геоэкологии Тувинского института комплексного освоения природных ресурсов СО РАН (Россия, 667007, Республика Тува, Кызыл, ул. Интернациональная, 117А).
E-mail: sollygeohennet@mail.ru

Нечаева Таисия Владимировна – канд. биол. наук, н.с. лаборатории агрохимии Института почвоведения и агрохимии СО РАН (Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 8/2).
E-mail: taya_@inbox.ru

Мерзляков Олег Эдуардович – канд. биол. наук, доцент кафедры почвоведения и экологии почв Национального исследовательского Томского государственного университета (Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 36).
E-mail: molege@mail.ru

*Поступила в редакцию 24.05.2017 г.; повторно 03.08.2017 г.;
Принята 11.08.2017 г.; опубликована 22.09.2017 г.*

For citation: Sokolov DA, Kulizhskiy SP, Lim AG, Gurkova EA, Nechaeva TV, Merzlyakov OE Comparative evaluation of methods for determination of pedogenic organic carbon in coal-bearing soils. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Biologiya = Tomsk State University Journal of Biology.* 2017;39:29-43. doi: 10.17223/19988591/39/2 In Russian, English Summary

**Denis A. Sokolov¹, Sergey P. Kulizhskiy², Artem G. Lim², Evgeniya A. Gurkova³,
Taisia V. Nechaeva¹, Oleg E. Merzlyakov²**

¹ *Institute of Soil Science and Agrochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation*

² *Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation*

³ *Tuvinian Institute for Exploration of Natural Resources, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Kyzyl, Russian Federation*

Comparative evaluation of methods for determination of pedogenic organic carbon in coal-bearing soils

The research considered determination of carbon reserves of soil organic substances in coal-bearing soils as an important problem of the study of technogenic landscape soils of coal deposits. Basing on the ability of soils of technogenic landscapes to perform the functions of natural undisturbed soils, the total fund of soil organic substance in such soils is said to be formed not only by humic compounds, but also by oxidized carbonaceous particles. Therefore, only developing the methods for differentiating soil organic substance performing the function of humus, and non-transformed lithogenic

organic substance can solve the problem of evaluating the state of coal-bearing soils. The aim of the work is a comparative evaluation of the possibility of using traditional approaches and two those which we propose to determine the content of pedogenic organic carbon in soils of coal deposit dumps.

Embryosems formed on the surface of coal and brown coal deposit dumps in Kemerovo oblast (N 53°39'; E 86°53') and Krasnoyarsk Krai (N 55°58'; E 90°23') were objects of the research. Methodically, along with traditional methods based on the content of total and organic carbon determination, we use approaches that rely on functional characteristics of soil organic substance. The first approach is based on the ability of soil organic substances to deposit nitrogen in soils. This approach involves calculation of carbon content of pedogenic organic substances using the parameters of soil nitrogen reserves and its ratio with carbon (C / N) in zonal undisturbed soils. The second approach is based on the ability of soil organic substance to form organic and mineral complexes with clay particles. At the same time, the content of pedogenic carbon is determined by the value of lithogenic potential of humus accumulation (LPHA), which depends on the number of clay particles in soils.

Our research has shown that for carbon-containing soils, methods based on determination of total and organic carbon give incorrect results and cannot be used in complex ecological studies of technogenic soils and landscapes. Approbation of the proposed approaches has shown that, the definition of LPHA makes it possible to obtain reliable results for embryozems formed on a dense, stony substrate of coal deposits (See Table 2), since the accumulation of clay particles in such soils is the result of biochemical weathering and their amount is proportional to the reserves of organic substance. For embryozems formed on a loose substrate of brown coal deposit dumps, the results obtained with the help of C / N ratio and nitrogen content in the investigated soils are the most representative (See Table 2). Thus, we can conclude that, even in this approximation, the proposed approaches allow carrying out large-scale studies on evaluating the ecological state and resource potential of coal-bearing soils of technogenic landscapes.

The article contains 2 Tables, 39 References.

Key words: soils of technogenic landscapes; lithogenic potential of humus accumulation; embryozems; dumps of coal deposits; Siberia; lithogenic carbon.

References

1. Sokolov DA. Specificity of accumulation and allocation effractions of the restored products in embryozems of Kuzbas. *Tomsk State University Journal*. 2008;315:214-217. In Russian
2. Sokolov DA. Specificity of determination of paedogenic organic substances in soils of man-caused landscapes of Kuzbass. *Tomsk State University Journal of Biology*. 2012;2(18):17-25. In Russian, English Summary
3. Kurachev VM, Androkhonov VA. Klassifikatsiya pochv tekhnogennykh landshaftov [Classification of soils of technogenic landscapes]. *Sibirskiy Ekologicheskii Zhurnal = Siberian Ecological Journal*. 2002;3:255-261. In Russian
4. Kononova MM. Organicheskoe veshchestvo pochvy [Soil organic substance]. Moscow: AN SSSR Publ.; 1963. 314 p. In Russian
5. Gamzikov GP. Azot v zemledelii Zapadnoy Sibiri [Nitrogen in the agriculture of Western Siberia]. Moscow: Nauka Publ.; 1981. 266 p. In Russian
6. Tyurin IV. Organicheskoe veshchestvo pochvy i ego rol' v pochvoobrazovanii i plodorodii. Uchenie o pochvennom gumuse [Organic substance of soils and its role in soil formation and fertility. Soil humus theory]. Moscow: Sel'khozgiz Publ.; 1937. 287 p. In Russian

7. Artemyeva ZS. Organicheskoe veshchestvo i granulometricheskaya sistema pochv [Organic substance and granulometric system of soils]. Moscow: GEOS Publ.; 2010. 240 p.
8. Semenov VM, Kogut BM. Pochvennoe organicheskoe veshchestvo [Soil organic matter]. Moscow: GEOS Publ.; 2015. 233 p.
9. Sokolov DA, Merzlyakov OE, Domozhakova EA. Estimation of lithogene potential of humus accumulating in soils of coal-mine dumps of Siberia. *Tomsk State University Journal*. 2015;399:247-253. doi: [10.17223/15617793/399/40](https://doi.org/10.17223/15617793/399/40) In Russian
10. Trofimov SS. Ekologiya pochv i pochvennye resursy Kemerovskoy oblasti [Soil ecology and soil resources of Kemerovo region]. Novosibirsk: Nauka, Siberian Branch Publ.; 1975. 300 p. In Russian
11. Kusov AV. Granulometricheskaya diagnostika vnutripochvennogo vyvetrivaniya oblomochnogo materiala v tekhnogennykh landshaftakh [Granulometric diagnostics of intersoil erosion of detritus in man-caused landscapes]. *Sibirskiy Ekologicheskiy Zhurnal = Siberian Ecological Journal*. 2007;5:837-842. In Russian
12. Shrestha Raj K, Lal R. Changes in physical and chemical properties of soil after surface mining and reclamation. *Geoderma*. 2011;161:168-176. doi: [10.1016/j.geoderma.2010.12.015](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.12.015)
13. Ragim-Zade FK. Pochvoobrazuyushchie porody tekhnogennykh landshaftov [Soil-forming rocks of technogenic landscapes]. In: *Ekologiya i rekul'tivatsiya tekhnogennykh landshaftov* [Ecology and reclamation of technogenic landscapes]. Novosibirsk: Nauka, Siberian Branch Publ.; 1981. pp. 166-178. In Russian
14. Arinushkina EV. Rukovodstvo po khimicheskomu analizu pochv [Manual on soil chemical analysis]. Moscow: Moscow University Publ.; 1970. 488 p. In Russian
15. Vadyunina AF, Korchagina ZA. Metody issledovaniya fizicheskikh svoystv pochv i gruntov [Methods for studying physical properties of soils and ground]. Moscow: Vysshaya shkola Publ.; 1973. 400 p. In Russian
16. Shishov LL, Durmanov DN, Karmanov II, Yefremov VV. Teoreticheskie osnovy i puti regulirovaniya plodorodiya pochv [Theoretical foundations and ways to regulate soil fertility]. Moscow: Agropromizdat Publ.; 1991. 304 p. In Russian
17. Androkhonov VA, Kurachev VM. Principles of the evaluation of soil-ecological state of technogenic landscapes. *Sibirskiy Ekologicheskiy Zhurnal = Siberian Ecological Journal*. 2009;(16)2:165-169. In Russian
18. Ussiri DAN, Jacinthe PA, Lal R. Methods for determination of coal carbon in reclaimed minesoils: A Review. *Geoderma*. 2014;214-215:155-167. doi: [10.1016/j.geoderma.2013.09.015](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.09.015)
19. Semina IS, Belanov IP, Shipilova AM, Androkhonov VA. Prirodno-tekhnogennye komplekсы Kuzbassa: svoystva i rezhimy funktsionirovaniya [Natural and technogenic complexes of Kuzbass: Properties and modes of functioning]. Novosibirsk: Nauka, Siberian Branch Publ.; 2013. 396 p. In Russian
20. Kulyapina ED, Kurachev VM. Specific features of the accumulation of organic components in the soils of technology-caused landscapes. *Sibirskiy Ekologicheskiy Zhurnal = Siberian Ecological Journal*. 2004;11(3):345-353. In Russian
21. Dvurechenskiy VG, Seredina VP. Comparative characterization of the fractional and group composition of humus in embryozems of technogenic landscapes in the mountain-forest zone of the Kuznetsk basin. *Contemporary Problems of Ecology*. 2015;8(6):789-797. doi: [10.1134/S1995425515060049](https://doi.org/10.1134/S1995425515060049)
22. Schmidt MWI, Skjemstad JO, Czimczik CI, Glaser B, Prentice KM, Gelinas Y, Kuhlbusch TAJ. Comparative analysis of black carbon in soils. *Global Biogeochemical Cycles*. 2001;15:163-167. doi: [10.1029/2000GB001284](https://doi.org/10.1029/2000GB001284)
23. Maharaj S, Barton CD, Karatkanasis TAD, Rowe HD, Rimmer SM. Distinguishing "new" from "old" organic carbon on reclaimed coal mine sites using thermogravimetry: I. Method development. *Soil Science*. 2007;172:292-301. doi: [10.1097/SS.0b013e31803146e8](https://doi.org/10.1097/SS.0b013e31803146e8)

24. Rumpela C, Balesdent J, Grootes P, Weber E, Kögel-Knabnebr I. Quantification of lignite- and vegetation-derived soil carbon using ^{14}C activity measurements in a forested chronosequence. *Geoderma*. 2003;112:155-166. doi: [10.1016/S0016-7061\(02\)00302-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00302-6)
25. Griffin JJ, Goldberg ED. Sphericity as a characteristic of solids from fossil-fuel burning in lake Michigan sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1981;45(5):763-769. doi: [10.1016/0016-7037\(81\)90047-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90047-8)
26. Fernandes MB, Skjemstad JO, Johnson BB, Wells JD, Brooks P. Characterization of carbonaceous combustion residues. I. Morphological, elemental and spectroscopic features. *Chemosphere*. 2003;51(8):785-795. doi: [10.1016/S0045-6535\(03\)00098-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00098-5)
27. Brodowski S, Amelung W, Haumaier L, Abetz C, Zech W. Morphological and chemical properties of black carbon in physical soil fractions as revealed by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. *Geoderma*. 2005;128:116-129. doi: [10.1016/j.geoderma.2004.12.019](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.12.019)
28. Rumpel C, Knickerb H, Kögel-Knabner I, Skjemstad JO, Hüttl RF. Types and chemical composition of organic substance in reforested lignite-rich mine soils. *Geoderma*. 1998;86(1-2):123-142. doi: [10.1016/S0016-7061\(98\)00036-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(98)00036-6)
29. Morgenroth G, Kretschmer W, Scharf A, Uhl T, Fettweis U, Bens O, Hüttl RF. ^{14}C measurement of soil in post-mining landscapes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2004;223-224:568-572. doi: [10.1016/j.nimb.2004.04.105](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.04.105)
30. Simpson MJ, Hatcher PG. Determination of black carbon in natural organic substance by chemical oxidation and solid-state ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. *Organic Geochemistry*. 2004;35:923-935. doi: [10.1016/j.orggeochem.2004.04.004](https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.04.004)
31. Frouz J, Cajthaml T, Kribek B, Schaeffer P, Bartuska M, Galertova R, Rojik P, Kristufek V. Deep, subsurface microflora after excavation respiration and biomass and its potential role in degradation of fossil organic substance. *Folia Microbiologica*. 2011;56:389-396. doi: [10.1007/s12223-011-0062-9](https://doi.org/10.1007/s12223-011-0062-9)
32. Skjemstad JO, Janik LJ, Head MJ, McClure SG. High-energy ultraviolet photooxidation: a novel technique for studying physically protected organic-substance in clay-sized and silt-sized aggregates. *Journal of Soil Science*. 1993;44:485-499. doi: [10.1111/j.1365-2389.1993.tb00471.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1993.tb00471.x)
33. Khmelev VA, Tanasienko AA. Pochvennye resursy Kemerovskoy oblasti i osnovy ikh ratsional'nogo ispol'zovaniya [Soil resources of Kemerovo region and the basics of their rational use]. Novosibirsk: Nauka, Siberian Branch Publ.; 2013. 477 p. In Russian
34. Sokolov DA, Kulizhskiy SP, Domozhakova EA, Gossen IN. Soil forming features under different environmental conditions in anthropogenic landscapes of south Siberia. *Tomsk State University Journal*. 2012;364:225-229. In Russian
34. Sokolov DA, Kulizhskiy SP. Singenesys of vegetation cover and redox systems forming in soils of burrows of coal-pits. *Tomsk State University Journal of Biology*. 2013;1(21):22-29. doi: [10.17223/19988591/21/2](https://doi.org/10.17223/19988591/21/2) In Russian, English Summary
35. Gossen IN, Sokolov DA. Estimation of humus content in the soils of coal section reclaimed heaps in Kuzbass. *Vestnik Novosibirskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2014;4(33):33-40.
36. Androkhonov VA, Ovsyannikova SV, Kurachev VM. Tekhnozemy: svoystva, rezhimy, funktsionirovanie [Tekhnozems: Properties, modes, functioning]. Novosibirsk: Nauka, Siberian Branch Publ.; 2000. 200 p. In Russian
37. Trofimov SS, Taranov SA. Osobennosti pochvoobrazovaniya v tekhnogennykh ekosistemakh [Features of soil formation in tecnogenic ecosystems]. *Pochvovedenie*. 1987;11:95-99. In Russian
38. Grodnitskaya ID, Trefilova OV, Shishikin AS. Agrochemical and microbiological properties of technogenic soils on dumps in the Kansk-Rybinsk Depression. *Eurasian Soil Science*.

2010;43(7):867-878. doi: [10.1134/S1064229310070124](https://doi.org/10.1134/S1064229310070124)

39. Tyurin IV. Organicheskoe veshchestvo pochv i ego rol' v plodorodii [Organic substance and its role in fertility]. Moscow: Nauka Publ.; 1965. 319 p. In Russian

*Received 24 May 2017; Revised 03 August 2017;
Accepted 11 August 2017; Published 22 September 2017*

Author info:

Sokolov Denis A, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, Laboratory of Soil Reclamation, Institute of Soil Science and Agrochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 8/2 Akademika Lavrent'eva Pr., Novosibirsk 630090, Russian Federation.

E-mail: sokolovdenis@mail.ru

Kulizhskiy Sergey P, Dr. Sci. (Biol.), Professor, Head of the Department of Soil Science and Soil Ecology, Biological Institute of Tomsk State University, 36 Lenina Ave., Tomsk 634050, Russian Federation.

E-mail: soil@land.ru

Lim Artem G, Junior Researcher, Laboratory of Biogeochemical and Distance Methods of Environmental Monitoring, Tomsk State University, 36 Lenina Ave., Tomsk 634050, Russian Federation.

E-mail: lim_artiom@mail.ru

Gurkova Evgeniya A, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, Laboratory of Biodiversity and Geoecology, Tuvanian Institute for Exploration of Natural Resources, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 117A International'naya Str., Kyzyl 667007, Republic of Tuva, Russian Federation.

E-mail: sollygeohennet@mail.ru

Nechaeva Taisiya V, Cand. Sci. (Biol.), Researcher, Laboratory of Agrochemistry, Institute of Soil Science and Agrochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 8/2 Akademika Lavrent'eva Pr., Novosibirsk 630090, Russian Federation.

E-mail: taya_inbox.ru

Merzlyakov Oleg E, Cand. Sci. (Biol.), Assoc. Prof., Department of Soil Science and Soil Ecology, Biological Institute of Tomsk State University, 36 Lenina Ave., Tomsk 634050, Russian Federation.

E-mail: molege@mail.ru