

УДК 631.481

ГУМУСНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЧВ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАМЯТНИКОВ ЭПОХИ
РАННЕГО ЖЕЛЕЗНОГО ВЕКА (РЕСПУБЛИКА БАШКОРТОСТАН)¹

© 2021 г. А.Я. Кунгурцев***, Р.Р. Сулейманов***, В.В. Овсянников****,
Н.С. Савельев****, Е.В. Абакумов****, И.Г. Асылбаев*****

*Башкирский государственный университет
Россия, 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

**Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19. E-mail: A.I.Kungurtcev@urfu.ru

***Уфимский институт биологии УФИЦ РАН
Россия, 450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 69

****Ордена Знак Почета Институт истории, языка и литературы УФИЦ РАН
Россия, 450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 71

*****Санкт-Петербургский государственный университет
Россия, 199178, г. Санкт-Петербург, 16-я линия ВО, д. 29

*****Башкирский Государственный Аграрный Университет
Россия, 450001, г. Уфа, ул. 50-летия Октября, д. 34

Поступила в редакцию 15.02.2021. После доработки 29.04.2021. Принята к публикации 01.07.2021

Исследовано органическое вещество современных и погребенных гумусовых горизонтов почв на примере археологических памятников Акбердинское-II, Шиповское и Охлебининское-II городище (кара-абызская культура эпохи раннего железного века IV в. до н.э. – рубеж II-I вв. до н.э.). Археологические памятники расположены на территории Иглинского района Республики Башкортостан в пределах лесостепной зоны. Определены морфологические и физико-химические свойства почв. Дополнительно использованы методы спектрофотометрии и ¹³C ЯМР-спектроскопии. На территории археологических памятников распространены темно-серые лесные почвы суглинистого гранулометрического состава. Мощность дневных и погребенных гумусовых горизонтов почв составляет 11-30 см. Органическое вещество представлено фульватно-гуматным, гуматным и гуматно-фульватным типом гумуса. В групповом составе преобладают гуминовые кислоты, а среди фракций гуминовых кислот – фракция ГК-2. Результаты спектрофотометрии показали более зрелое состояние ароматической части молекул гуминовых кислот для погребенных гумусовых горизонтов по сравнению с современными гумусовыми горизонтами. Молекулы гуминовых кислот органического вещества современных гумусовых горизонтов, по результатам ¹³C ЯМР-спектроскопии, соответствуют условиям черноземного типа почвообразования. В целом, современное усиление аридизации климата в лесостепной зоне Республики Башкортостан берет начало, по мнению археологов, с середины IV в. до н.э. и рубежа II-I вв. до н.э. В почвенном покрове археологических памятников на момент наблюдения смены типа почвообразования не обнаружено.

Ключевые слова: органическое вещество, археологический памятник, погребенные почвы, кара-абызская культура, лесостепь.

DOI: 10.24412/1993-3916-2021-4-59-69

¹ Исследование выполнено по теме Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Уфимский Институт биологии УФИЦ РАН) № 075-00326-19-00 по теме «Исследование рисков опустынивания почв в степной зоне Южно-Уральского региона: факторы, тенденции развития и разработка путей снижения отрицательных последствий» № АААА-А18-118022190102-3 и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-11-02001-ОГН «Культурно-исторические процессы и изменения природно-климатических условий в эпоху раннего железа в лесостепном Предуралье» (Институт истории, языка и литературы УФИЦ РАН). Исследование гуминовых кислот выполнено в Научном парке СПбГУ (ресурсные центры «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества»).

Проблема изменения климата всё больше привлекает внимание в современном мире. Изменение температурной составляющей на дне воздушного океана наиболее заметный, но не единственный показатель. Дополнительно выделяют рост континентальности климата, изменение газового состава атмосферы, изменение количества осадков и неравномерности их выпадения. Гляциальные системы отзываются на изменение климата сокращением или увеличением размеров занимаемой территории и, как следствие, наблюдаем изменение уровня мирового океана (Макаров, 2013; Сафонов, 2008). Почвенный компонент экологической системы и наиболее важная его составляющая органическое вещество почвы или гумус так же отзывается на изменение климатических условий окружающей обстановки (Память почв ..., 2008). Начиная с конца XIX в., когда появились первые теоретические представления по вопросу о формировании почвенного покрова на границе гумидных и аридных территорий (Ахтырцев, 1979), и до настоящего времени (Makeev et al., 2020; Rusakov et al., 2019; Khokhlova et al., 2020) интерес к нему не ослабевает. Однако встречаются мнения о периодичности климатических характеристик (Переведенцев, Шанталинский, 2008) и о погрешностях, связанных с выбором методик и инструментальной организацией измерения показателя температуры (Limburg, 2014). Тем не менее, на планетарном уровне в настоящее время регистрируется тенденция в сторону глобального потепления климата (Груза и др., 2015).

Ближайшие и отдаленные прогнозы формирования глобальной климатической обстановки могут быть основаны только на изучении климатической обстановки былых исторических эпох. Для установления особенностей климатической обстановки в древние «доинструментальные» периоды времени используют самые разнообразные методы и объекты исследования (Кузьмин, 2017; Эволюция почв ..., 2015) и в том числе на помощь приходят археологические памятники. Почвенный покров археологических памятников, интегральный компонент, для полной расшифровки которого, и это отмечается в современных работах (Овчинников и др., 2020), необходим комплексный подход, что для археологических памятников выполняется редко.

Исследование почв археологических памятников в большей степени охватывает европейскую часть России (Геннадиев, 1990; Каширская и др., 2018; Makeev et al., 2020) и единично работы выполнены на территории Республики Башкортостан (Golyeva et al., 2016, 2018; Приходько и др., 2016; Плеханова, 2009; Сулейманов и др., 2020; Сулейманов, Обыденнова, 2006).

Продолжительные инструментальные наблюдения основных климатических параметров показывают усиление аридизации климата на территории Республики Башкортостан (Галимова и др., 2019; Галимова, 2020). Близость Уральских гор создает не только барьер на пути переноса воздушных масс, но и приводит к меридиональному расположению основных природно-климатических зон Республики Башкортостан (Почвы Башкортостана, 1995), в том числе переходных зон, что вызывает особый интерес.

В основу выбора археологических памятников положена близость условий окружающей обстановки. Территория археологических памятников расположена вдоль одного водного бассейна р. Белой и в пределах одного физико-географического района.

Целью работы было изучение органического вещества дневных и погребенных гумусовых горизонтов почвенного покрова археологических памятников в связи с современными условиями почвообразования.

Объекты и методы исследований

Объектами исследования послужили дневные и погребённые почвы в пределах территории городищ Акбердинское-II, Шиповское и Охлебининское-II. Согласно данным археологов, памятники относятся к кара-абызской культуре, городища Акбердинское-II и Шиповское датируются IV в. до н.э. – рубежом II-I вв. до н.э. (Савельев и др., 2017, 2018), городище Охлебининское-II датируется IV в. до н.э. – II в. до н.э. (Пшеничнюк, 1968). Археологические памятники находятся в окрестностях населенных пунктов Акбердино, Шипово и Охлебино Иглинского района Республики Башкортостан. Памятники занимают возвышенные надпойменные террасы правого берега р. Белой.

Согласно физико-географическому районированию Республики Башкортостан территория археологических памятников городищ Акбердинское-II, Шиповское и Охлебининское-II располагается в Уфимско-Симском районе Правобережно Прибельского округа лесостепной зоны, который занимает междуречье рр. Белой, Уфы и Сима, отличается пологоувалистым рельефом,

сильным развитием карста, почти сплошным развитием широколиственных лесов на темно-серых и серых лесных почвах. Климат отличается умеренной континентальностью и средней увлажненностью. Средняя годовая температура воздуха составляет около 2.8°C. Средняя температура января – 14.3°C. Зима характеризуется морозной погодой, снегопадами и редкими оттепелями. Средняя мощность снежного покрова – 45-55 см. Средняя глубина промерзания почвы к концу зимы достигает 50-100 см. Средняя продолжительность безморозного периода составляет около 146 дней. Средняя температура июля – 19.3°C. Лето теплое и ясное, с редкими ливнями. Среднее годовое количество осадков – 450-500 мм. Относительная влажность воздуха в теплую половину года – 45-75%. Преобладают южные и юго-западные ветры (Физико-географическое ..., 1964).

Поскольку археологические памятники расположены в близких природно-климатических условиях (рис. 1) фоновой почвой был выбран разрез Р.2-2018 (фон), расположенный возле территории археологического памятника городище Охлебининское-II.

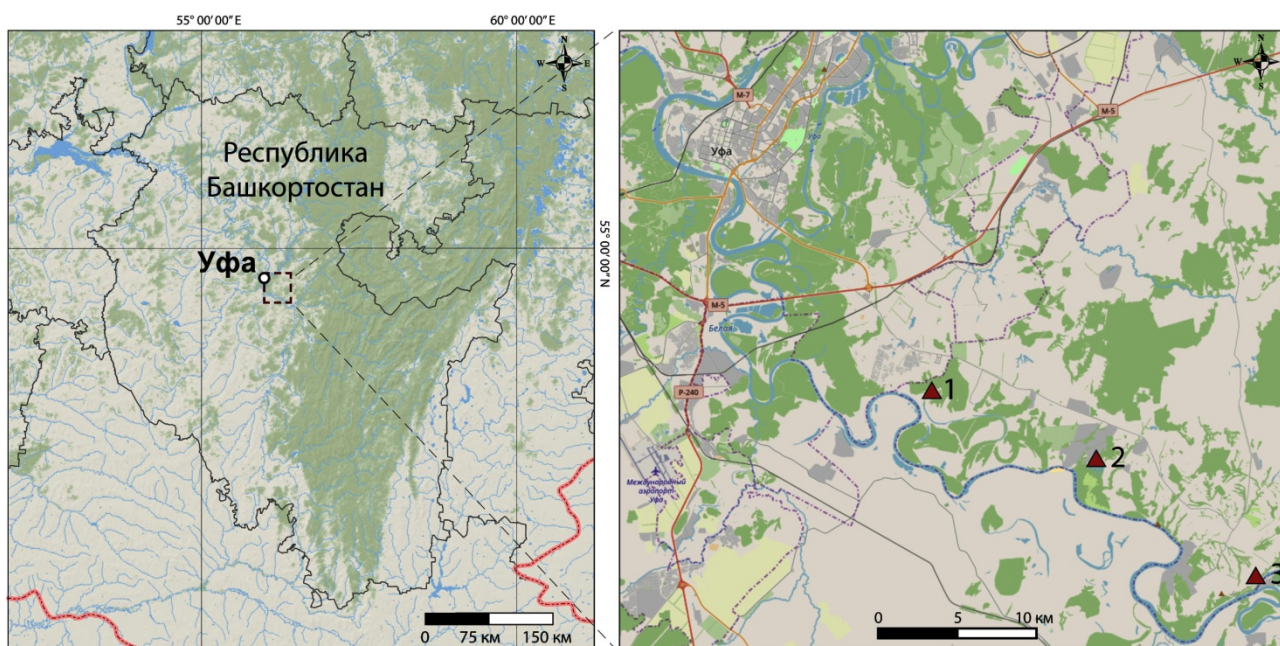


Рис. 1. Карта-схема расположения исследуемых объектов на территории Республики Башкортостан. Условные обозначения. Городища: 1 – Акбердинское-II, 2 – Шиповское, 3 – Охлебининское-II.

В почвенных образцах, отобранных по генетическим горизонтам, аналитические исследования проводили общепринятыми в почвоведении методами: содержание органического углерода – по Тюрину с окончанием по Орлову и Гриндель; групповой и фракционный состав органического вещества – по схеме Тюрина в модификации Пономаревой и Плотниковой (Агрохимические ..., 1976); щелочногидролизующий азот – по Корнфилду; валовый фосфор – по Гинзбургу; подвижный фосфор – по Мачигину, обменный калий – по Чирикову; поглощенные кальций и магний – трилонометрическим методом; реакцию среды – потенциометрическим методом (Агрохимические ..., 1976). Определение гранулометрического состава выполнено по методу Н.А. Качинского (1958). Определение величины оптической плотности выполнено в щелочных растворах слабой ионной силы с рН=12-13 гуминовых кислот второй фракции на спектрофотометре Shimadzu VU-1650ps в интервале длин волн от 400 до 750 нм, с пересчетом на концентрацию углерода в растворе 1 мг/мл с учетом граммового значения углерода. Коэффициент цветности рассчитан для спектрофотометрической пары E4:E6 по E. Welte (1955). Регистрация ЯМР спектра на ядрах ^{13}C выполнена на спектрофотометре Bruker Avance III WB 400 с использованием методики CP MAS (Костенко, Абакумов, 2018). Препараты гуминовых кислот для исследования методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии выделены последовательной двукратной обработкой воздушно-сухих образцов почв 0.1N раствором NaOH после предварительного декальцинирования 0.1N раствором HCl. Далее коагуляцию коллоидных частиц в щелочном экстракте проводили насыщенным раствором

Na₂SO₄. Полноту осаждения коллоидных частиц достигали центрифугированием при 13000 об./мин. в течение 1 часа. В очищенном экстракте гуминовые кислоты выпадали в осадок после достижения раствором величины рН=2. Для более тонкой очистки препаратов гуминовых кислот использовали диализ. Затем препараты переносили в фарфоровые чашки и сушили в сушильном шкафу при температуре 40°C (Чуков, 2001). Расчет степени ароматичности выполнен по С.Н. Чукову (2001).

Результаты и обсуждение

Профиль почв исследуемых объектов имеет следующее строение (Полевой определитель почв, 2008): Акбердинское-II городище, почва темно-серая лесная, Р. 1-2017, AU(0-30)+BEL(30-48)+Bt(48-60); Акбердинское-II городище, почва темно-серая лесная, Р. 2-2018, AO(0-12)+AU(12-32)+BEL(32-42)+Bt(42-); Шиповское городище, почва темно-серая лесная, Р. 2-2017, AU(0-25)+AUhh(25-45)+Btk(45-80); Шиповское городище, почва темно-серая лесная, Р. 3-2017, AU(0-26)+AUhh(26-47); Охлебининское-II городище, почва урбанозем по темно-серой почве, Р. 1-2018, AO(0-10)+AUur(10-21)+BEL(21-76)+Bt(76-84)+AUhh(84-102)+C(102-120); Охлебининское-II городище, почва темно-серая, Р. 2-2018 (фон), AO(0-7)+AU(7-40)+BEL(40-52)+C(52-80).

Морфологическое исследование показывает, что в почвах археологических памятников на современной дневной поверхности мощность гумусовых горизонтов AU, AUur находится в пределах от 11 до 30 см. Цвет гумусовых горизонтов AU, AUur – темно-серый или почти черный, структура рассыпчатая, порошисто-комковатая, имеются включения обломков керамики и мелких костей. Мощность погребенных гумусовых горизонтов AUhh варьирует от 18 см до 21 см, цвет меняется от серого до темно-серого, структура зернисто-комковатая, ореховатая, встречаются включения гипса, гальки и обломки керамики. Погребенные гумусовые горизонты AUhh залегают от уровня современной дневной поверхности на глубине 25-84 см (табл. 1).

Таблица 1. Некоторые показатели агрохимической характеристики почв археологических памятников городищ: Акбердинское-II, Шиповское и Охлебининское-II.

| Горизонт, глубина, см | рН H ₂ O | H _{общ.} * ммоль(+)/ 100г почвы | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | P ₂ O ₅ | | Азот щел- гидр. | K ₂ O обм. |
|--|------------------------|--|--------------------------|------------------|-------------------------------|---------|-----------------------|--------------------------|
| | | | смоль(экв.)/ кг почвы | | подв. | вал. | | |
| мг/кг почвы | | | | | | | | |
| городище Акбердинское-II, почва темно-серая лесная, Р. 1-2017 | | | | | | | | |
| AU, 0-30 | 7.13 | - | 32.4 | 4.8 | 5.3 | 8647.5 | 238 | 1700 |
| городище Акбердинское-II, почва темно-серая лесная, Р. 2-2018 | | | | | | | | |
| AU, 12-32 | 5.73 | 5.82 | - | - | - | - | - | - |
| городище Шиповское, почва темно-серая лесная, Р. 2-2017 | | | | | | | | |
| AU, 0-25 | 6.70 | 1.79 | 59.4 | 8.3 | 166.1 | 9241.8 | 350 | 1300 |
| AUhh, 25-45 | 7.25 | 0.70 | 39.3 | 7.9 | 157.6 | 11434.4 | 126 | 1100 |
| городище Шиповское, почва темно-серая лесная, Р. 3-2017 | | | | | | | | |
| AU, 0-26 | 6.23 | 6.65 | 48.4 | 7.4 | 172.4 | 3319.7 | 364 | 1200 |
| AUhh, 26-47 | 6.60 | 2.10 | 44.6 | 8.6 | 88.1 | 9036.9 | 238 | 1100 |
| городище Охлебининское-II, урбанозем по темно-серой почве, Р 1-2018 | | | | | | | | |
| AUur, 10-21 | 7.46 | 0.52 | - | - | - | - | - | - |
| AUhh, 84-102 | 7.50 | 0.39 | - | - | - | - | - | - |
| городище Охлебининское-II, почва темно-серая, Р. 2-2018 (фон) | | | | | | | | |
| AU, 7-40 | 6.76 | 1.79 | - | - | - | - | - | - |

Примечание к таблице 1. H_{общ.}* – гидролитическая кислотность или общая потенциальная кислотность (Теория и практика ..., 2006).

Гумусовый горизонт AU фоновой почвы, разрез Р. 2-2018 (фон), имеет мощность 33 см, темно-серый цвет, мелко-среднезернистую структуру. Горизонт BEL коричневого цвета с оттенками от рыжевато-коричневого до серовато-коричневого, суглинистый, содержит включения щебня, карбонатных пород, может встречаться белесая присыпка и песчаные линзы. В переходных к почвообразующей породе горизонтам Bt, Btk и в горизонтах почвообразующей породы С для фоновой почвы и почв археологических памятников наблюдаются включения щебня и галек гипса.

Результаты агрохимической характеристики почв, территории исследуемых археологических объектов показывают, что обстановка процесса почвообразования для гумусовых горизонтов на современной дневной поверхности AU, AUur и для погребенных гумусовых горизонтов AUhh находится в интервале нейтральных и близких к нейтральным значениям (табл. 1). В поглощающем комплексе исследуемых почв преобладают катионы кальция (табл. 1). Содержание подвижных фосфатов в современных гумусовых горизонтах AU, AUur превышает значения для погребенных гумусовых горизонтов AUhh (табл. 1). Валовые формы фосфора, напротив, в погребенных гумусовых горизонтах AUhh превышают значения для гумусовых горизонтов современных дневных почв AU, AUur (табл. 1), что характерно для почв археологических памятников и отмечается многими исследователями (Харинский и др., 2009; Невидомская, Ильина, 2009; Гольева, Турова, 2015; Демкин и др., 2014). Содержание щелочногидролизуемого азота и обменных форм калия убывает от гумусовых горизонтов на современной дневной поверхности к погребенным гумусовым горизонтам, разрез Р. 2-2017 и Р. 3-2017 (табл. 1).

По распределению гранулометрических фракций исследуемые почвы археологических памятников Акбердинское-II, Шиповское и Охлебининское-II городище классифицируются как суглинки легкие, средние и тяжелые. Почва из разреза Р. 1-2017 на территории городища Акбердинское-II соответствует глине легкой (табл. 2). Среди гранулометрических фракций преобладают фракции ила <0.001 мм, крупной пыли 0.05-0.01 мм и мелкой пыли 0.005-0.001 мм.

Таблица 2. Распределение гранулометрических фракций и классификация почв археологических памятников городищ: Акбердинское-II, Шиповское и Охлебининское-II по гранулометрическому составу.

| Горизонт, глубина, см | Содержание фракций, в % от массы сухой почвы | | | | | | физ. глина | физ. песок | Классификация по грануло- метрическому составу |
|--|---|---------------|---------------|----------------|-----------------|--------|---------------|---------------|---|
| | >0.25 | 0.25- 0.05 | 0.05- 0.01 | 0.01- 0.005 | 0.005- 0.001 | <0.001 | <0.01 | >0.01 | |
| городище Акбердинское-II, почва темно-серая лесная, Р. 1-2017 | | | | | | | | | |
| AU, 0-30 | 2.52 | 14.87 | 21.72 | 9.84 | 21.72 | 29.33 | 60.89 | 39.11 | Гл. легк. |
| городище Акбердинское-II, почва темно-серая лесная, Р. 2-2018 | | | | | | | | | |
| AU, 12-32 | 23.56 | 32.81 | 18.87 | 6.21 | 10.04 | 5.06 | 21.31 | 78.69 | Сугл. легк. |
| городище Шиповское, почва темно-серая лесная, Р. 2-2017 | | | | | | | | | |
| AU, 0-25 | 8.36 | 14.68 | 21.10 | 8.66 | 13.69 | 19.62 | 41.97 | 58.03 | Сугл. ср. |
| AUhh, 25-45 | 7.85 | 12.33 | 11.45 | 6.30 | 8.20 | 21.54 | 36.04 | 63.96 | Сугл. ср. |
| городище Шиповское, почва темно-серая лесная, Р. 3-2017 | | | | | | | | | |
| AU, 0-26 | 7.10 | 17.21 | 23.54 | 10.54 | 14.90 | 20.65 | 46.09 | 53.91 | Сугл. тяж. |
| AUhh, 26-47 | 6.15 | 13.75 | 16.71 | 8.15 | 10.88 | 36.05 | 55.08 | 44.92 | Сугл. тяж. |
| городище Охлебининское-II, урбанозем по темно-серой почве, Р 1-2018 | | | | | | | | | |
| AUur, 10-21 | 11.08 | 13.36 | 26.76 | 7.90 | 12.81 | 4.90 | 25.61 | 74.39 | Сугл. легк. |
| AUhh, 84-102 | 9.56 | 7.40 | 10.04 | 5.52 | 17.08 | 31.91 | 54.51 | 45.49 | Сугл. тяж. |
| городище Охлебининское-II, почва темно-серая, Р. 2-2018 (фон) | | | | | | | | | |
| AU, 7-40 | 9.32 | 16.48 | 32.34 | 9.20 | 16.97 | 6.97 | 33.14 | 66.86 | Сугл. ср. |

Внутри профиля исследуемых почв илистая фракция <0.001 мм накапливается с увеличением глубины. Интересно отметить, что для горизонта AU, 0-30 см (Р. 1-2017) Акбердинского-II городища на фоне утяжеления гранулометрического состава (табл. 2) наблюдается повышенное содержание обменных форм калия (табл. 1) по сравнению с дневными и погребенными гумусовыми горизонтами почв из разрезов Р. 2-2017 и Р. 3-2017 Шиповского городища. Предположительно, данную взаимосвязь можно объяснить присутствием калиевых полевых шпатов, представляющих основу глинистых минералов (Горбунов, 1974).

Содержание органического вещества почвы убывает от гумусовых горизонтов на современной дневной поверхности к погребенным гумусовым горизонтам. Среди исследуемых групп органического вещества почвы преобладает группа гуминовых кислот. В погребенных гумусовых горизонтах AUhh содержание групп гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот (ФК) принимает близкие значения (табл. 3). Возможно, что такое соотношение сумм фракций ГК и ФК для гумусовых горизонтов погребенных почв может быть связано с более гумидными условиями климата в прежние исторические эпохи. Внутри группы гуминовых кислот преобладает фракция связанная с кальцием ГК-2 (табл. 3).

Таблица 3. Групповой и фракционный состав органического вещества почв археологических памятников городищ: Акбердинское-II, Шиповское и Охлебининское-II.

| Горизонт, глубина, см | Гумус % | Сумма фракций | | C _{гк} /C _{фк} | % от суммы ГК | | | Тип гумуса |
|---|------------|------------------|-------|----------------------------------|---------------|--------------|---------------|--------------------|
| | | ГК* | ФК** | | ГК-1 *** | ГК-2 **** | ГК-3 ***** | |
| городище Акбердинское-II, почва темно-серая лесная, Р. 1-2017 | | | | | | | | |
| AU, 0-30 | 7.06 | - | - | - | - | - | - | - |
| городище Акбердинское-II, почва темно-серая лесная, Р. 2-2018 | | | | | | | | |
| AU, 12-32 | 7.75 | 45.8 | 17.1 | 2.68 | 28.60 | 57.90 | 13.50 | Гуматный |
| городище Шиповское, почва темно-серая лесная, Р. 2-2017 | | | | | | | | |
| AU, 0-25 | 7.10 | 61.65 | 36.41 | 1.69 | 17.71 | 59.45 | 22.84 | Фульватно-гуматный |
| AUhh, 25-45 | 5.74 | 14.57 | 17.12 | 0.85 | 7.21 | 55.66 | 37.13 | Гуматно-фульватный |
| городище Шиповское, почва темно-серая лесная, Р. 3-2017 | | | | | | | | |
| AU, 0-26 | 7.06 | 68.04 | 34.15 | 2.01 | 31.19 | 47.31 | 21.64 | Фульватно-гуматный |
| AUhh, 26-47 | 6.03 | 20.28 | 14.00 | 1.45 | 7.05 | 67.60 | 25.35 | Фульватно-гуматный |
| городище Охлебининское-II, урбанозем по темно-серой почве, Р. 1-2018 | | | | | | | | |
| AUur, 10-21 | 10.36 | 33.9 | 18.5 | 1.83 | 8.30 | 76.10 | 15.60 | Фульватно-гуматный |
| AUhh, 84-102 | 3.84 | 38.1 | 19.6 | 1.94 | 3.40 | 74.30 | 22.30 | Фульватно-гуматный |
| городище Охлебининское-II, почва темно-серая, Р. 2-2018 (фон) | | | | | | | | |
| AU, 7-40 | 13.15 | 39.1 | 10.1 | 3.87 | 8.7.0 | 77.20 | 14.10 | Гуматный |

Примечания к таблице 3: ГК* – сумма фракций гуминовых кислот, ФК** – сумма фракций фульвокислот, ГК-1*** – гуминовые кислоты первой фракции, ГК-2**** – гуминовые кислоты второй фракции, ГК-3***** – гуминовые кислоты третьей фракции.

Растворы гуминовых кислот фракции ГК-2 оптически более плотные по сравнению с растворами гуминовых кислот первой и третьей фракции (табл. 4). Коэффициент цветности, представляющий отношение величины оптической плотности растворов гуминовых кислот при концентрации 1 мг/мл и выбранной паре длин волн 465 нм и 665 нм, показывает, что спектрофотометрические кривые растворов гуминовых кислот фракции ГК-2 для погребенных гумусовых горизонтов AUhh имеют более крутой характер расположения по отношению к фоновой почве, тогда как для современных дневных гумусовых горизонтов AU спектрофотометрические кривые по отношению к фоновой почве расположены более полого (табл. 4). Наибольшая величина оптической плотности растворов ГК-2 для горизонта AUur 10-21 (Р. 1-2018; табл. 4) и близкие к фоновым значения содержания ГК-2

(табл. 3), возможно, связаны с дополнительным антропогенным воздействием.

Сравнение спектрофотометрических кривых показывает, что для погребенных гумусовых горизонтов AUhh растворы фракции ГК-2 оптически более плотные и спектрофотометрические кривые располагаются над спектрофотометрической кривой фоновой почвы, а для современных гумусовых горизонтов дневной поверхности AU растворы фракции ГК-2 оказались оптически менее плотными и спектрофотометрические кривые расположились под спектрофотометрической кривой фоновой почвы (рис. 2).

Таблица 4. Оптическая плотность и коэффициент цветности гуминовых кислот 1-й, 2-й и 3-й фракции органического вещества почв археологических памятников Акбердинское-II, Шиповское и Охлебининское-II городище.

| Горизонт, глубина, см | Оптическая плотность E 1 мг/мл ГК, 430 нм | | | Коэффициент цветности E465 нм : E665 нм | | |
|---|--|-------|-------|--|------|------|
| | 1-я | 2-я | 3-я | 1-я | 2-я | 3-я |
| городище Акбердинское-II, почва темно-серая лесная, Р. 1-2017 | | | | | | |
| AУ, 0-30 | - | - | - | - | - | - |
| городище Акбердинское-II, почва темно-серая лесная, Р. 2-2018 | | | | | | |
| AU, 12-32 | 16.30 | 26.84 | 43.48 | 5.20 | 3.84 | 5.20 |
| городище Шиповское, почва темно-серая лесная, Р. 2-2017 | | | | | | |
| AU, 0-25 | 12.68 | 18.18 | 14.29 | 6.76 | 2.91 | 4.87 |
| AUhh, 25-45 | 10.77 | 32.07 | 17.56 | 7.96 | 4.23 | 4.27 |
| городище Шиповское, почва темно-серая лесная, Р. 3-2017 | | | | | | |
| AU, 0-26 | 17.56 | 18.18 | 13.98 | 5.79 | 2.86 | 4.21 |
| AUhh, 26-47 | 6.47 | 32.16 | 18.01 | 10.32 | 3.82 | 3.76 |
| городище Охлебининское-II, урбанозем по темно-серой почве, Р. 1-2018 | | | | | | |
| AUur, 10-21 | 10.14 | 32.28 | 14.20 | 7.21 | 3.55 | 7.21 |
| AUhh, 84-102 | 2.06 | 27.36 | 0.69 | 6.45 | 4.07 | 6.48 |
| городище Охлебининское-II, почва темно-серая, Р. 2-2018 (фон) | | | | | | |
| AU, 7-40 | 11.03 | 30.46 | 21.06 | 6.53 | 3.50 | 6.54 |

Можем предположить, что гуминовые кислоты в погребенных гумусовых горизонтах содержат более зрелое ароматическое ядро молекул ГК по сравнению с гуминовыми кислотами современных дневных гумусовых горизонтов. В целом, по величине оптической плотности при разных длинах волн растворы гуминовых кислот, на примере фракции ГК-2 для современных гумусовых горизонтов AU и погребенных гумусовых горизонтов AUhh, близки значениям фоновой почвы (рис. 2).

Дополнительно для препарата гуминовой кислоты, выделенного из гумусового горизонта AU, 0-30 см (Р. 1-2017), расположенного на современной дневной поверхности на территории Акбердинского-II городища, был записан спектр ¹³C-ЯМР (рис. 3).

В спектральной области 0-47 ppm препарата ГК из горизонта AU, 0-30 см (Р. 1-2017) обнаружено несколько пиков, из которых наиболее острый 30 ppm соответствует незамещенным алифатическим фрагментам метиленовых атомов углерода, представляющим результат аккумуляции воско-смоло, липидов и субериновых структур клеток растений (Чуков и др., 2018). В интервале 47-60 ppm выделяется сигнал 55 ppm, обусловленный наличием лигниновых фрагментов. В спектральной области алифатических фрагментов, дважды замещенных гетероатомами 60-105 ppm, выделяется интенсивный пик 71 ppm, характерный для кольцевых атомов углерода, различных целлюлозных групп и других углеводных фрагментов (Чуков и др., 2018), что подтверждает пик 103 ppm. В спектральной области 105-144 ppm крупный пик 128 ppm обусловлен присутствием незамещенных и алкил-замещенных ароматических атомов углерода. В интервале кислород замещенных атомов углерода ароматических колец 144-164 ppm пик 146 ppm приближается к спектру 147-149 ppm

структурных блоков лигнина (Чуков и др., 2018). В спектральной области 164-183 ppm с углеродом карбоксильных групп связан пик 172 ppm. В спектральных областях хинонных групп и групп альдегидов и кетонов сигналы очень слабые (рис. 3).

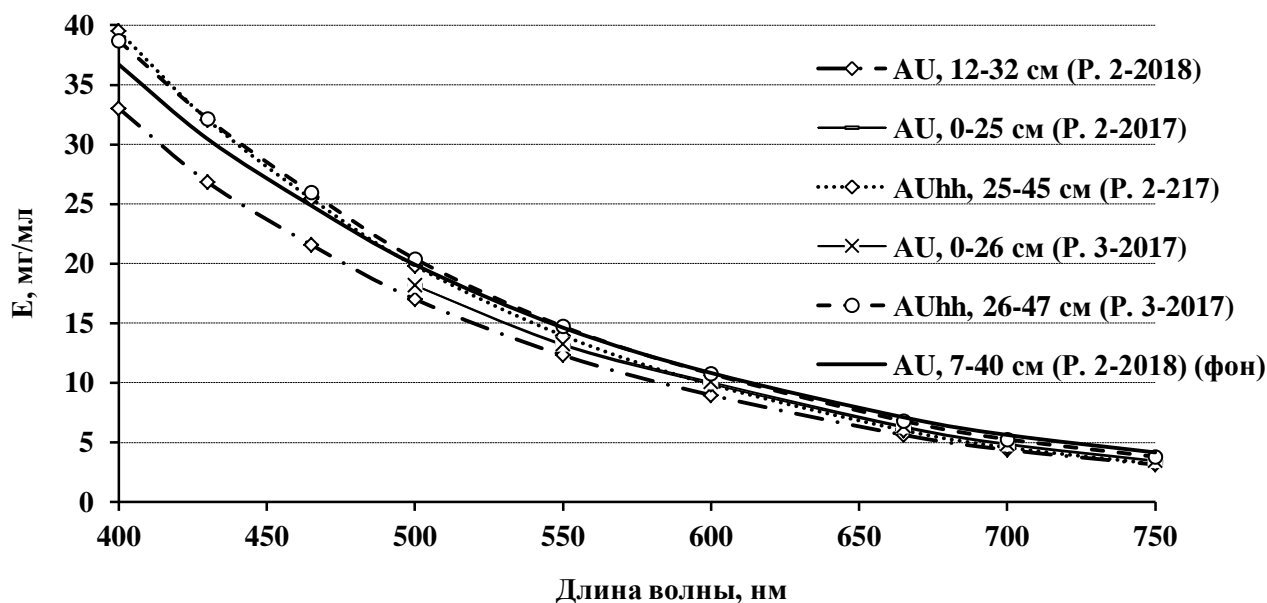


Рис. 2. Спектрофотометрические кривые растворов гуминовых кислот фракции ГК-2 для гумусовых горизонтов современных дневных почв: AU, 12-32 см (P. 2-2018); AU, 0-25 см (P. 2-2017); AU, 0-26 см (P. 3-2017) для гумусовых горизонтов погребенных почв: AUhh, 25-45 см (P. 2-2017); AUhh, 26-47 см (P. 3-2017) и для фоновой почвы AU, 7-40 см (P. 2-2018).

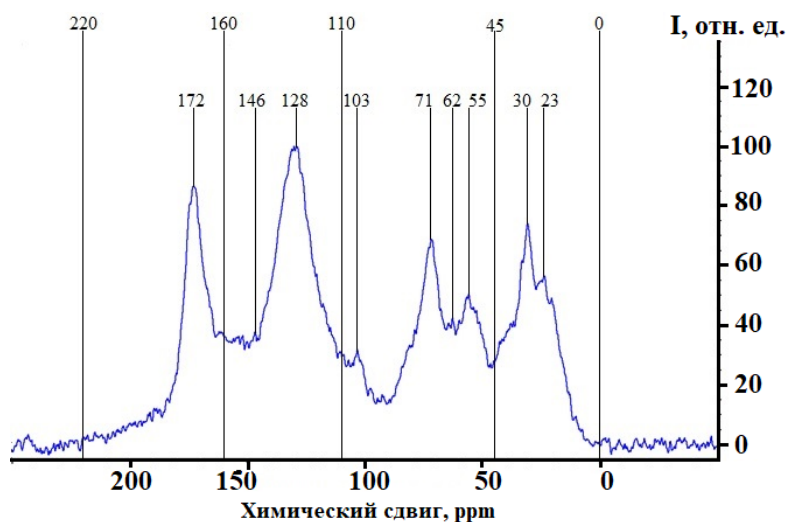


Рис. 3. ¹³C ЯМР-спектр препарата гуминовых кислот для горизонта AU, 0-30 см (P. 1-2017) современной дневной поверхности археологического памятника Акбердинское-II городище.

Несмотря на то что по морфологическим и физико-химическим признакам (цвет темно-серый, структура рассыпчатая, порошисто-комковатая, реакция среды близкая к нейтральной) гумусовый горизонт AU, 0-30 см (P. 1-2017) археологического памятника Акбердинское-II городище диагностируется по типу серых лесных почв, современные инструментальные методы показывают, что по содержанию ароматических фрагментов в составе молекул гуминовых кислот органического вещества обстановка формирования органического вещества гумусового горизонта AU, 0-30 см (P. 1-

2017) археологического памятника Акбердинское-II городище близка условиям черноземного типа почвообразования (табл. 5; Холодов и др., 2011; Чуков и др., 2018).

Таблица 5. Содержание углерода (в %) для структурных фрагментов молекул гуминовых кислот, горизонта AU, 0-30 см (Р. 1-2017), темно-серой лесной почвы городища Акбердинское-II, по данным ^{13}C -ЯМР спектроскопии.

| Горизонт, глубина, см | Величина химического сдвига (ppm) | | | | Ароматичность % |
|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--|--|--------------------|
| | 0-45 | 45-110 | 110-160 | 160-220 | |
| | C_{Alk} | C_{Alko} | $\text{C}_{\text{Ar}}+\text{C}_{\text{ArO}}$ | $\text{C}_{\text{COOH}}+\text{C}_{\text{C=O}}$ | |
| AU, 0-30 | 18.73 | 20.3 | 44.14 | 16.84 | 0.53 |

Примечание к таблице 5: C_{Alk} – углерод алкильных групп, C_{Alko} – алифатический углерод, связанный с кислородом, $\text{C}_{\text{Ar}}+\text{C}_{\text{ArO}}$ – незамещенный или C-замещенный ароматический углерод, $\text{C}_{\text{COOH}}+\text{C}_{\text{C=O}}$ – карбонильный и карбоксильный углерод.

По литературным данным (Холодов и др., 2011; Ларионова и др., 2015), сравнение почв зонального ряда европейской части России по результатам ^{13}C -ЯМР-спектроскопии показывает близость серых лесных почв черноземам обыкновенным и черноземам южным по содержанию в составе органического вещества фрагментов карбонильных групп, карбоксильных групп и алкильных групп. Серые лесные почвы отличаются от обыкновенных и южных черноземов увеличением доли О-арильных фрагментов и О-алкильных фрагментов и уменьшением доли арильных фрагментов в составе органического вещества почв (Холодов и др., 2011; Ларионова и др., 2015).

Заключение

Таким образом, изучено органическое вещество дневных и погребенных гумусовых горизонтов, почвенного покрова археологических памятников эпохи раннего железного века. Полученные результаты показывают, что мощность слоя современного гумусового горизонта AU, AU_{ur} до 30 см и погребенного гумусового горизонта AU_{hh} до 21 см уступает значениям фоновой почвы AU, 33 см. Обстановка почвообразования по величине pH соответствует нейтральным и близким к нейтральным значениям. Содержание подвижных фосфатов, обменного калия и щелочногидролизующего азота для современных гумусовых горизонтов AU, AU_{ur} на поверхности археологических памятников оказалось больше, чем в погребенных гумусовых горизонтах AU_{hh}. Для валового фосфора содержание в погребенных гумусовых горизонтах, напротив, имеет большие значения, чем в современных дневных гумусовых горизонтах археологических памятников. Исследуемые почвы формируются на суглинистых и глинистых почвообразующих породах. Поглощающий комплекс насыщен катионами кальция. Тип гумуса в исследуемых почвах фульватно-гуматный, гуматный и гуматно-фульватный. В современных гумусовых горизонтах AU, AU_{ur} на дневной поверхности археологических памятников группа гуминовых кислот преобладает над фульвокислотами, тогда как для погребенных гумусовых горизонтов AU_{hh} содержание группы гуминовых кислот приближается к значениям содержания фульвокислот. Гуминовые кислоты фракции ГК-2 преобладают как по содержанию, так и по величине оптической плотности растворов среди исследуемых фракций гуминовых кислот. Меньшие значения оптической плотности растворов гуминовых кислот фракции ГК-2 и более пологое расположение спектрофотометрических кривых для современных гумусовых горизонтов AU на дневной поверхности по сравнению с погребенными гумусовыми горизонтами AU_{hh} могут говорить об аридизации современных климатических условий на территории исследуемых археологических памятников. Начало аридизации, по данным археологов, может быть датировано серединой IV в. до н.э. – рубежом II-I вв. до н.э. (Савельев и др., 2017). По результатам ^{13}C ЯМР-спектроскопии, органическое вещество исследуемых дневных почв, расположенных в пределах современной лесостепной зоны, соответствует условиям черноземного типа.

В целом, результаты комплексных исследований показывают усиление аридизации климата за последние 2100-2400 лет на исследуемой территории археологических памятников, расположенной в лесостепной зоне Республики Башкортостан, однако смены типа почвообразования не наблюдается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Агрохимические методы исследования почв. 1976. М.: Наука. 656 с.
- Ахтырцев Б.П. 1979. Серые лесные почвы Центральной России. Воронеж: изд-во ВГУ. 232 с.
- Геннадиев А.Н. 1990. Почвы и время: модели развития. М.: МГУ. 230 с.
- Галимова Р.Г. 2020. Оценка влияния современных климатических изменений в природных зонах Республики Башкортостан // Региональные геосистемы. № 44 (2). С. 125-137.
- Галимова Р.Г., Переведенцев Ю.П., Яманаев Г.А. 2019. Агроклиматические ресурсы Республики Башкортостан // Вестник ВГУ, сер. География. Геоэкология. № 6. С. 29-39.
- Гольева А.А., Турова И.В. 2015. Фосфор в археологических объектах: формы, количество, устойчивость // Археология Подмосквья. № 11. С. 155-163.
- Горбунов Н.И. 1974. Минералогия и коллоидная химия почв. М.: Наука. 314 с.
- Груза Г.В., Ранькова Э.Я., Рочева Э.В., Смирнов В.Д. 2015. Географические и сезонные особенности современного глобального потепления // Фундаментальная и прикладная климатология. Т. 2. С. 41-62.
- Демкин В.А., Демкина Т.С., Удальцов С.Н. 2014. Реконструкция погребальной пищи в глиняных сосудах из курганных захоронений с использованием фосфатного и микробиологических методов // Вестник археологии, антропологии и этнографии. № 2 (25). С. 148-159.
- Качинский Н.А. 1958. Механический и микроагрегатный состав почв, методы его изучения. М.: изд-во АН СССР. 193 с.
- Каширская Н.Н., Хомутова Т.Э., Кузнецова Т.В., Шишлина Н.И., Борисов А.В. 2018. Динамика химических и микробиологических свойств почв пустынно степной зоны Юго-Востока Русской равнины во второй половине голоцена (IV тыс. до н.э.-XIII в. н.э.) // Аридные экосистемы. Т. 24. № 1 (74). С. 52-61. [Kashirskaya N.N., Khomutova T.E., Kuznetsova T.V., Shishlina N.I., Borisov A.V. 2018. Dynamics of Chemical and Microbiological Soil Properties in the Desert–Steppe Zone of the Southeast Russian Plain during the Second Part of the Holocene (4000 BC–XIII century AC) // Arid Ecosystems. Vol. 8. No. 1. P. 38-46.]
- Костенко И.В., Абакумов Е.В. 2018. Характеристика гуминовых кислот горно-луговых и буроземных почв Крыма методом ¹³C-ЯМР // Почвоведение. № 12. С. 1446-1454.
- Кузьмин Я.В. 2017. Геоархеология: естественнонаучные методы в археологических исследованиях. Томск: изд. дом Томского гос. ун-та. 396 с.
- Ларионова А.А., Золотарева Б.Н., Колягин Ю.Г., Квиткина А.К., Каганов В.В., Кудеяров В.Н. 2015. Состав структурных фрагментов и интенсивность минерализации органического вещества в почвах зонального ряда // Почвоведение. № 5. С. 1232-1241.
- Макаров И.А. 2013. Глобальное изменение климата как вызов мировой экономике и экономической науке // Экономический журнал ВШЭ. № 3. С. 479-496.
- Невидомская Д.Г., Ильина Л.П. 2009. Почвенные исследования археологических памятников бронзового века в различных типоморфных ландшафтах Нижнего Дона // Вестник Южного Научного Центра РАН. Т. 5. № 2. С. 73-83.
- Овчинников А.Ю., Выборнов А.А., Кулькова М.А., Занина О.Г., Лопатина Д.А., Дога Н.С., Юдин А.И., Алифанов В.М. 2020. Почвенно-экологические условия на нео-энеолитическом поселении «Орошаемое» в Нижнем Поволжье // Почвоведение. № 2. С. 165-177.
- Память почв: Почва как память биосферно-геосферно-антропосферных взаимодействий. 2008 / Ред. В.О. Таргульян, С.В. Горячкин. М.: ЛКИ. 692с.
- Переведенцев Ю.П., Шанталинский К.М. 2008. Особенности проявления современного глобального потепления климата в различных регионах Северного полушария в последние десятилетия // Вестник Удмуртского университета. Вып. 2. С. 3-14.
- Полевой определитель почв. 2008. М.: Почвенный институт им. В. В. Докучаева. 182 с.
- Плеханова Л.Н. 2009. Палеопочвенные исследования археологического памятника «Поселение Ново-Байрамгуловское (Бакшай)», расположенное на территории Башкирского Зауралья // Вестник ВЭГУ. № 6. С. 56-68.
- Почвы Башкортостана. Т. 1: Эколого-генетическая и агропроизводственная характеристика. 1995 / Сост. Ф.Х. Хазиев, А.Х. Мукатанов, И.К. Хабиров, Г.А. Кольцова, И.М. Габбасова, Р.Я. Рамазанов. Ред. Ф.Х. Хазиев. Уфа: Гилем. 384с.
- Приходько В.Е., Rogozin E.P., Чаплыгин М.С. 2016. Реконструкция климата, почв и растительности срубного времени на основании исследования курганов Предуральской лесостепи Республики Башкортостан // Почвоведение. № 9. С. 1052-1067.
- Пиеничнюк А.Х. 1968. Охлебининский могильник // Археология и этнография Башкирии, Т. 3 / Ред. Н.В. Бикбулатов, Р.Г. Кузеев. Уфа: БФ АН СССР. С. 59-104.
- Савельев Н.С., Овсянников В.В., Курманов Р.Г. 2017. Природные и этнокультурные трансформации на рубеже эр в лесостепи Южного Приуралья (по данным городища Акбердино-II) // V (XXI) Всероссийский

- археологический съезд: сборник научных трудов / Ред. А.П. Дервянко, А.А. Тишкин. Барнаул: ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет». С. 900-901. [Электронный ресурс <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29999610> (дата обращения 18.12.2020)].
- Савельев Н.С., Курманов Р.Г., Сулейманов Р.Р.* 2018. Первые результаты комплексных исследований Шиповского городища в лесостепи Южного Приуралья // Материалы всероссийской научной конференции с международным участием: XXI Уральское археологическое совещание, посвященное 85-летию со дня рождения Г.И. Матвеевой и 70-летию со дня рождения И.Б. Васильева. Самара: изд-во СГСПУ. С. 242-244.
- Сафонов Г.В.* 2008. Проблема глобального изменения климата и «Большая восьмерка» // Вестник международных организаций. № 5 (20). С. 36-40.
- Сулейманов Р.Р., Обьденнова Г.Т.* 2006. Почвенно-археологическое исследование поселения бронзового века в пойме р. Уршак (Башкирия) // Почвоведение. № 8. С. 914-920.
- Сулейманов Р.Р., Овсянников А.Г., Колонских А.Г., Абакумов Е.В., Кунгурцев А.Я., Сулейманов А.Р.* 2020. Почвенно-археологическое исследование средневеково Вотикеевского комплекса в северной лесостепной зоне Южного Предуралья // Почвоведение. № 3. С. 279-290.
- Теория и практика химического анализа почв. 2006 / Ред. Л.А. Воробьева. М.: ГЕОС. 400с.
- Физико-географическое районирование Башкирской АССР. 1964 / Ред. И.П. Кадильников. Уфа. 210 с.
- Харинский А.В., Андерсон Д., Стерхова И.В.* 2009. Фосфатный метод в этноархеологических исследованиях // Теория и практика археологических исследований. № 5. С. 65-68.
- Холодов В.А., Константинов А.И., Кудрявцев А.В., Перминов И.В.* 2011. Строение гуминовых кислот почв зонального ряда по данным спектроскопии ЯМР ¹³C // Почвоведение. № 9. С. 1064-1073.
- Чуков С.Н.* 2001. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та. 216с.
- Чуков С.Н., Лодыгин Е.Д., Абакумов Е.В.* 2018. Использование ¹³C ЯМР-спектроскопии в исследовании органического вещества почв (обзор) // Почвоведение. № 8. С. 952-964.
- Эволюция почв и почвенного покрова. Теория, разнообразие природной эволюции и антропогенных трансформаций почв. 2015 / Ред. Н.В. Кудеяров, И.В. Иванов. М.: ГЕОС. 925 с.
- Golyeva A., Khokhlova O., Shcherbakov N., Shuteleva I.* 2016. Negative effects of Bronze Age human activity on modern soils and landscapes, a case-study on the Muradymovo settlement, Urals, Russia // *Interdisciplinaria Archaeologica. Natural Sciences in Archaeology*. Vol. 2. P. 169-178.
- Golyeva A., Khokhlova O., Lebedeva M., Shcherbakov N., Shuteleva I.* 2018. Micromorphological and chemical features of soils as evidence of Bronze Age ancient anthropogenic impact (Late Bronze Age Muradymovo settlement, Ural region, Russia) // *Geosciences*. Vol. 8 (9). P. 313 (1-12).
- Khokhlova O., Sverchkova A., Myakshina T., Makeev A., Tregub T.* 2020. Environmental trends during the Bronze Age recorder in paleosols buried under a big kurgan in the steppes of the Ponto-Caspian area // *Quaternary international*. Vol. 541. P. 1.
- Limburg M.* 2014. New systematic errors in anomalies of global mean temperature time-series // *Energy & Environment*. Vol. 25. No. 1. P. 105-122.
- Makeev A., Rusakov A., Kurbanova F., Khokhlova O., Kust P., Lebedeva M., Malinovskiy E., Egle M., Denisova E., Aseyeva E., Rusakova E., Mihailov E.* 2020. Soils archaeological monuments of the bronze age – a key to the Holocene landscape dynamics in the broadleaf forest area of the Russian Plain // *Quaternary international*. P. 1-15.
- Rusakov A., Makeev A., Khokhlova O., Kust P., Lebedeva M., Chernov T., Golyeva A., Popov A., Kurbanova F., Puzanova T.* 2019. Paleoenvironmental reconstruction based on soil buried under Scythian fortification in the southern forest-steppe area of the East European Plain // *Quaternary international*. P. 197-217.
- Welte E.* 1955. Neuere Ergebnisse der Humusforschung // *Angewandte Chemie*. Vol. 67. No. 5. P. 153-155.