

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ  
И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 614.7

ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА  
В ВЕРХНЕМ ПОЧВЕННОМ СЛОЕ ЗОН ВОЗДЕЙСТВИЯ  
ТЕРРИКОНА УГОЛЬНОЙ ШАХТЫ  
(СРЕДНЕРУССКАЯ ЛЕСОСТЕПЬ)

© 2023 г. И. Н. Семенов<sup>а</sup>, \*, А. В. Шарапова<sup>а</sup>, С. А. Леднев<sup>а</sup>, Т. В. Королева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: semenkov@geogr.msu.ru

Поступила в редакцию 03.10.2022 г.

После доработки 28.11.2022 г.

Принята к публикации 30.12.2022 г.

Для анализа трансформации фракционного состава соединений Mn в почвах зон воздействия терриконов сульфидсодержащих пород Тульской области на 11 точках исследованы гранулометрический состав, величина pH, удельная электропроводность водной вытяжки, концентрация  $S_{\text{орг}}$  и трех подвижных форм металла. Средне-, тяжелосуглинистые токсилитостраты (Technosols) незадернованной поверхности террикона с преимущественно очень кислой реакцией среды (pH до 3.7) часто имеют сульфатное засоление, удельная электропроводность водной вытяжки 1 : 5 достигает 2 дСм/м. Сернокислые стоки и твердофазное вещество с террикона образуют делювиально-пролювиальные шлейфы, которые погребают высокопродуктивные черноземы. В наиболее токсичном незадернованном субстрате подвижность Mn – суммарная доля трех подвижных форм от валового содержания – составила 2–4%, в задернованном токсичном субстрате (Regosols over Phaeozems) и погребенном горизонте AUx черноземов – 20–40%, горизонте AU незагрязненного чернозема (Chernozems) приближалась к 100%. По показателям фракционного состава соединений Mn незадернованные почвы шлейфов близки к токсичным субстратам террикона, а задернованные почвы шлейфа приближаются к фоновым черноземам. Предположительно за счет влияния растительности в задернованном субстрате значимо больше ( $p < 0.05$ ) содержание подвижных соединений Mn. Поступление сернокислых растворов в горизонт AUx черноземов уменьшает содержание подвижных соединений и валового Mn.

*Ключевые слова:* объекты накопленного вреда, потенциально токсичные элементы, темноцветные почвы (black soils), черноземы (Chernozems), токсичные техногенные поверхностные образования (Technosols), фракционирование, угледобыча, загрязнение почв

DOI: 10.31857/S0032180X22601190, EDN: НОЕМКД

## ВВЕДЕНИЕ

Уголь – один из главных источников энергии, занимающий ключевую позицию в структуре энергобаланса многих стран мира. Россия обладает значительными его запасами и эффективными методами добычи, обеспечивая внутренние потребности и экспортные поставки. В стране находится 22 угольных бассейна и 129 отдельных месторождений, и по состоянию на 01.01.2021 г. действовало 58 угледобывающих шахт и 121 разрез на территории 25 субъектов. Угольная отрасль – одна из важнейших для 15 субъектов страны и градообразующая для более 30 населенных пунктов, хотя и негативно влияет на окружающую среду за счет водопотребления, эмиссии поллютантов в гидросферу и атмосферу [3, 16, 19, 28], изъятия территорий из землепользования [35] и ухудше-

ния качества земель при размещении отходов производства в породных отвалах [19, 41]. В 2020 г. Правительство Российской Федерации утвердило Программу развития угольной промышленности до 2035 г., предусматривающую оптимизацию отрасли, в том числе снижение негативного воздействия на окружающую среду. Документ декларирует прекращение неэффективной добычи низкокачественного сырья в Подмосковном угольном бассейне (ПУБ), но не освещает необходимость природоохранных мероприятий для минимизации накопленного вреда, оказанного за многолетнее и бесконтрольное существование отвалов угольных шахт.

В Тульской области отсутствие или незавершенность рекультивации после стихийной остановки угледобычи в ПУБ, высокая плотность насе-

ления и распашка заброшенных в 1990-х гг. земель сельскохозяйственного назначения породила конфликт землепользования за счет негативного влияния пришахтных территорий на близлежащие экосистемы, включая агроценозы. Фактически нерекультивированные отвалы ПУБ можно представить как объекты стихийного эксперимента продолжительностью в десятки лет, предоставляющего информацию о направлении и интенсивности деградации экосистем, появлении новых почв и эффективных мероприятиях по реабилитации нарушенных земель [4, 18]. Сходные экологические проблемы наблюдаются и в других регионах мира, где ведется добыча сернокислых углей [26, 35].

Отвалы угольных шахт ПУБ сложены токсичным материалом, содержащим повышенные уровни Fe, Mn и S (табл. S1) в форме пирита, марказита и других минералов, при окислении которых формируется  $H_2SO_4$ , переводящая в раствор многие вещества. Под действием талых и дождевых вод в подчиненные ландшафты (в отдельных случаях включая пахотные земли) поступают сернокислые токсичные стоки. В результате меняются существовавшее в природе равновесие и формируются особые сернокислые геокомплексы [18, 39] с потенциально кислыми сульфатными почвами, которые также встречаются в местах выхода вод, дренирующих сульфидные месторождения [36], ландшафтах парогидротерм и фумарол [33]. При этом периферия образующихся пролювиальных и делювиальных шлейфов зарастает растительностью: березовыми лесами и злаковыми лугами [4, 25, 26], что сопровождается реградацией загрязненных почв [13, 29] – хемозем (Regosols (Toxic)).

Цель исследований – сравнительный анализ фракционного состава соединений Mn в кислых сульфатных почвах пролювиально-делювиальных шлейфов и террикона угольной шахты, а также черноземах.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

**Объекты исследования.** По итогам рекогносцировочных исследований на площади 10 тыс. га в пределах Киреевского и Узловского районов Тульской области, где находилось 13 угольных шахт [18], в 2 км к западу от п. Ильинка выбран террикон (отвал конической формы) как модельный объект для исследования техногенных поверхностных образований и сопряженных с ними почв делювиально-пролювиальных шлейфов, контактирующих с высокоплодородными черноземами, и просадок глубиной до 3 м над заброшенными шахтами. Высота террикона достигает 25 м, диаметр – 240 м. Склоны крутизной около  $30^\circ$  расчленены промоинами, глубина которых в нижней части составляет до 3 м [22].

В ходе полевых работ исследованы хемоземы, или токсилитостраты (Technosols) на практически незадернованной поверхности террикона, токсистратоземы (Regosols) на незадернованном подножье террикона, токсистратоземы на погребенных черноземах химически трансформированных лугами (доминанты – *Calamagrostis epigeios*, *Poa* spp.) и березняками (*Betula pendula*), агроценозы токсистратифицированные (Chernozems (Stagnic)) в просадке под культурфитоценозом и черноземы (Chernozems) под залежным мезофитным (доминирует *Fragaria viridis*) лугом на между-речье и мезогигрофитным лугом (доминируют *Phleum pratense*, *Geranium pratense*) днища балки [4, 18, 22]. Всего на 11 точках отобрали и проанализировали 57 проб.

**Методы исследования.** Из двух токсилитостратов отобрали по 3 образца из верхней метровой толщи (глубины 0–10, 20–20 и 90–100 см). Токсистратоземы опробовали на всю мощность перемещенного субстрата (с глубины 0–10 см, середины и нижних 10 см наноса) с захватом погребенного гумусового горизонта (по 1–2 пробы в зависимости от мощности). В черноземах опробовали только темногомусовый горизонт AU из слоя 0–10 см, середины и низа горизонта. Опробование верхних 0–10 см выполняли для характеристики слоя, которому соответствуют максимальные биологическая активность микроорганизмов и степень преобразования техногенного субстрата на объектах сходного возраста Канско-Ачинского угольного бассейна [15].

Содержание  $C_{орг}$  определяли бихроматным методом по И.В. Тюрину с титриметрическим окончанием с фенилантраниловой кислотой, гранулометрический состав – методом лазерной дифрактометрии на приборе Analizeter 22 фирмы Fritsch (Германия). Величину pH измеряли потенциометрически в суспензии при постоянном помешивании (соотношение почва : раствор 1 : 2.5) на приборе Эксперт-pH (Россия), удельную электропроводность ( $EC_{1:5}$ ) водной вытяжки – кондуктометрически (1 : 5 на приборе SevenEasy S30 Mettler Toledo, США), содержание  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  (1 : 5) методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием (хроматограф Стайер-М, Россия). Потери при прокаливании определяли методом сухого сжигания при температуре  $900^\circ C$ .

Валовое содержание<sup>1</sup> Mn исследовали на рентгенофлуоресцентном анализаторе Axios фирмы PANalytical (Нидерланды) с использованием стандартных образцов российских почв. Непрочносвязанные соединения металла параллельно

<sup>1</sup> Результаты валового анализа приведены на абсолютно сухую навеску.

извлекали в течение 18 ч ацетатно-аммонийным буфером (ААБ; фракция F1), ААБ с 1%-ной ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислотой; фракции F1 + F2) и 1 М HNO<sub>3</sub> (соотношение почва : раствор 1 : 10; фракции F1 + F3) соответственно [31]. Использованные реагенты не являются строго селективными. Концентрацию элементов в вытяжках определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Фракция F1, экстрагируемая ААБ, включает обменные соединения. Фракция F2 – это соединения элементов, находящиеся в почвах в форме непрочноудерживаемых органических комплексов [31]. Содержание этой фракции вычисляли по разнице между содержанием элементов в чистой ацетатно-аммонийной вытяжке и вытяжке ААБ с 1%-ной ЭДТА. Во фракцию F3 входят соединения, удерживаемые почвенными компонентами различными связями [31]. Содержание этой фракции вычисляли по разнице между содержанием элементов в чистой ацетатно-аммонийной вытяжке и азотнокислой. Прочносвязанные соединения (остаточная фракция F4) рассчитывали по разнице между валовым содержанием (F5) и суммарным содержанием трех подвижных форм соединений. Подвижность элементов выражена в процентах как доля непрочносвязанных соединений относительно валового содержания. Этот показатель отражает пул наиболее миграционно активных соединений элементов.

Для оценки региональных геохимических особенностей рассматриваемых объектов элементный состав почв и техногенного материала сравнивали с кларками в верхней части континентальной коры и угля, а также средними содержаниями элементов в черноземах Среднерусской возвышенности и предгорий Урала. В техногенном материале и гумусовом горизонте почв элементный состав и свойства характеризовали, рассчитывая среднее, стандартное отклонение и коэффициенты корреляции Спирмена ( $r$ ), выполняя непараметрический тест Манна–Уитни с использованием в качестве порогового уровня  $p = 0.05$ . Приведены результаты по 8 выборкам (нумерация сохраняется в иллюстративном материале) проб, сформированным в соответствии с типом материала и местом его опробования.

I – вскрышные породы террикона ( $n = 6$ ), материал, перемещенный с его поверхности и перекрывший природные черноземы,

II – горизонт RX,  $n = 6$  и [A],  $n = 1–3$  соответственно,

III – горизонт RX,  $n = 12–14$  и [A],  $n = 5–14$ ,

IV – горизонт RX,  $n = 1$  и [A],  $n = 2–4$ ,

V – горизонт AU фоновых черноземов,  $n = 4–9$ .

Величину pH, гранулометрический состав, ЕС и  $C_{орг}$  определяли во всех отобранных пробах,

элементный состав почв и содержание подвижных форм исследовали в 34 пробах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

**Характеристика почв.** Фоновые тяжелосуглинистые черноземы содержат до 9%  $C_{орг}$  и 50–75% физической глины, имеют pH 6.4–7.0 и невысокую удельную электропроводность ( $ЕС_{1:5} = 0.014–0.053$  дС/м, табл. 1).

Средне-, тяжелосуглинистые (доля физической глины 39–49%) токсилитостраты поверхности террикона содержат различное количество  $C_{орг}$  (до 5% на прогоревших участках и 10–23% на негоревших), имеют преимущественно очень кислую среду (3.7–3.9) и сульфатное засоление ( $ЕС_{1:5} = 1.4–1.9$  дС/м). На прогоревших участках величина pH увеличивается, и уменьшается ЕС (табл. S2).

В перемещенном техногенном субстрате токсилитостратоземов делювиально-пролювиальных шлейфов повышено содержание среднего и мелкого песка и понижено – пылеватых фракций, ила и  $ЕС_{1:5}$ . На задернованной поверхности существенно больше величина pH ( $p = 0.012$ ) и меньше содержание  $SO_4^{2-}$  ( $p = 0.0002$ ).

В погребенном гумусовом горизонте черноземов шлейфа и просадки относительно фоновых почв значимо больше  $ЕС_{1:5}$ , содержание водорастворимых  $Ca^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  и меньше величина pH.

В субстрате ряда почв: токсилитостраты незадернованные – токсилитостратоземы незадернованные – токсилитостратоземы задернованные уменьшается содержание водорастворимого  $Ca^{2+}$  ( $p = 0.051–0.065$ ). В сильнокислой среде за счет активного выщелачивания из крупных обломков первичных минералов (прежде всего, кальцита и доломита) во вскрышной породе содержится много водорастворимого  $Ca^{2+}$  (105 мг/100 г). Погребенный токсичным субстратом делювиального шлейфа горизонт AU чернозема относительно фоновых почв отличается повышенным содержанием водорастворимого  $Ca^{2+}$  как на незадернованной и задернованной поверхности шлейфа, так и в просадке, сопряженной с терриконом ( $p < 0.036$ ).

Вскрышные породы террикона содержат в десятки–сотни раз больше водорастворимых соединений S ( $p < 0.01$ ), чем горизонт AU фоновых черноземов. В перемещенном техногенном субстрате от участков, расположенных ближе к террикону (незадернованные токсилитостратоземы), к удаленным (здернованные токсилитостратоземы) уменьшается содержание водорастворимых соединений S. При этом значимые различия относительно материала с тела террикона выявлены только для задернованных токсилитостратозем.

**Таблица 1.** Медианные значения показателей изученных почв

Показатель		Материал вскрышных пород				Гумусовый горизонт			
		I	II	III	IV	II	III	IV	V
Гранулометрические фракции (мм), %	1000–500	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	500–250	<0.01	5.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	250–50	4.6	39	27	<0.01	1.3	0.5	<0.01	<0.01
	50–10	52	25	39	41	47	44	37	42
	10–5	14	8.7	11	18	14	16	18	17
	5–1	25	15	19	32	29	31	35	33
	<1	7.5	4.5	4.7	8.8	7.6	7.8	9.1	8.3
	<10	46	28	34	59	51	55	63	58
ППП, %		18	16	17	24	19	11	17	10
C <sub>орг</sub> , %		8.8	8.0	7.9	10.2	3.5	3.7	6.1	3.2
ЕС <sub>1:5</sub> , мкС/см		1639	311	248	523	506	143	217	21
pH		3,8	3.8	4.9	4.4	4.1	5.7	4.7	6.5
Ca <sup>2+</sup> , мг/100 г		105	21	17	34	48	12	14	2.9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , г/кг		14.8	2.0	1.6	3.6	3.7	0.95	1.19	0.06
Подвижные формы Mn, мг/кг	F1	0.5	0.24	4.53	8.9	17.1	11	77	41
	F2	0.21	0.14	1.2	1.9	0.9	18	255	263
	F3	0.25	<0.01	8.1	31.5	2.0	113	257	474
Валовое содержание Mn, мг/кг		35	43	70	147	85	414	682	740
Подвижность Mn, %		3.0	2.2	18	29	23	42	59	100
<i>n</i>		6	3–6	12–14	1	1–3	5–14	2–4	4–9

Примечание. I – токсилитострат (хемозем) незадернованный склонов террикона, II – токсистратозем незадернованный делювиальных шлейфов, III – токсистратозем задернованный делювиально-пролювиальных шлейфов, IV – чернозем токсистратифицированный, V – чернозем (фоновый) под лугом. ППП – потери при прокаливании.

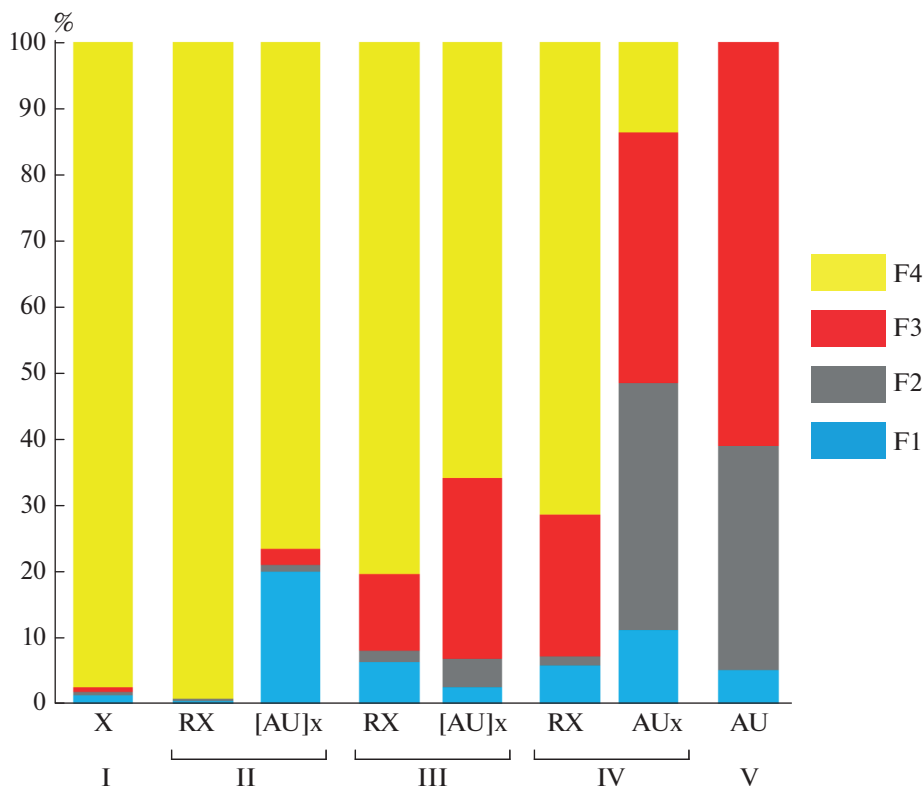
тоземов ( $p = 0.0002$ ). Горизонт AU погребенных черноземов испытывает мощное поступление водорастворимых соединений S. Ее содержание в 10–100 раз больше, чем в фоновых черноземах ( $p < 0.011$ ). По мере удаления от террикона содержание этих соединений снижается.

**Дифференциация соединений Mn.** Относительно верхней части континентальной земной коры токсилитостраты изученного террикона содержат пониженное количество Mn. Материал вскрышных пород обеднен Mn относительно углесодержащих и вмещающих пород ПУБ. Вскрышные породы террикона содержат значительно меньше валового Mn и трех изученных подвижных форм, чем гор. AU фоновых черноземов,  $p \leq 0.01$  (табл. 1).

Субстрат незадернованных токсистратоземов по содержанию обменных и комплексных соединений Mn значимо не отличается от материала тела террикона. Лишь специфически сорбированного Mn меньше ( $p = 0.024$ ). В наносном субстрате задернованных токсилитостратов повышено содержание трех изученных подвижных форм и подвижность Mn ( $p < 0.02$ ).

В погребенном горизонте черноземов относительного фоновых почв за счет влияния сернокислых стоков понижено содержание всех трех подвижных форм, валового содержания и подвижности Mn (рис. 1). Однако значимые различия выявлены только в отношении F3 и валового содержания Mn в горизонте [AU]x задернованных токсистратоземов. При этом чем интенсивнее воздействие, тем сильнее отличаются медианные значения от фоновых показателей.

В ряду изученных почв: токсистратоземы незадернованные – токсистратоземы задернованные – черноземы токсистратифицированные – черноземы фоновые – разительно меняется соотношение соединений Mn в горизонте [AU]x/AU. В горизонте AU фоновых и слаботрансформированных черноземов близко содержание комплексных и специфически сорбированных соединений Mn, а подвижность превышает 80%. В материале тела террикона и токсичном субстрате незадернованных поверхностей делювиального шлейфа суммарная доля подвижных соединений Mn составляет всего 2–4%. В субстрате задернованной части шлейфа и горизонта [AU]x подвижность колеблет-



**Рис. 1.** Фракционный состав соединений Mn в горизонтах почв Среднерусской возвышенности: I – токсилитострат (хемозем) незадернованный склонов террикона, II – токсистратозем незадернованный делювиальных шлейфов, III – токсистратозем задернованный делювиально-пролювиальных шлейфов, IV – чернозем токсистратифицированный, V – чернозем (фон) под лугом.

ся в пределах 20–40%, увеличивается содержание специфически сорбированных соединений Mn при доле обменных соединений, близкой к фоновым черноземам.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты по фракционному составу соединений Mn в фоновых черноземах хорошо совпадают с имеющимися в литературе данными. Для Mn получены сопоставимые результаты с данными по черноземам Плавского плато [15], Зауралья [32, 34], Каменной степи [15]. По данным [12] в черноземах Центрально-Черноземных областей доля фракции F3 Mn составляет лишь 10–20% от валового. Аналогичные низкие значения для подвижных форм Mn отмечены в фоновых черноземах Белгородской [7] и Ростовской областей [8].

В перемещенном с террикона субстрате за счет воздействия сернокислых стоков обменный Ca вытесняется из почвенного поглощающего комплекса и поступает в раствор. Этот же процесс в нижележащем горизонте [AU]x черноземов шлейфа и просадки подтверждают повышение ЕС и содержания водорастворимых  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  и подкис-

ление относительно фоновых почв. Результатом такого химического преобразования черноземов являются гипсовые новообразования, отмечавшиеся в почвах периферийной зоны воздействия терриконов угольных шахт ПУБ [14, 27], а также в испанской Андалусии [30] и на сульфидных месторождениях Польши [24, 37]. Повышенное содержание водорастворимых соединений в почвах, примыкающих к отвалам, типично для молодых природно-техногенных объектов [9, 17].

Более кислая среда, обогащение  $\text{SO}_4^{2-}$  и обеднение соединениями Mn почв незадернованных поверхностей может сдерживать заселение такого материала растениями [23, 26], так как Mn является для растений эссенциальным элементом [38, 40]. Повышенное содержание трех изученных подвижных форм Mn в субстрате задернованных токсилитостратов может быть результатом накопления этих соединений на биогеохимическом барьере. Наряду с нормализацией кислотности и вероятным снижением концентрации токсичных элементов это может указывать на достижение минимального уровня, необходимого для роста и развития растительности.

Высокая индикаторную роль соотношения соединений Mn для оценки степени трансформа-

ции почв, подверженных воздействию сернокислых вод, обусловлена его контрастным изменением в гумусовом горизонте изученных сопряженных почв.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подвижные соединения Mn и его подвижность можно использовать для оценки степени трансформации черноземов в результате воздействия сернокислых вод. По фракционному составу подвижных соединений Mn изученные токсистратоземы делювиально-пролювиальных шлейфов образуют две группы: задернованные и незадернованные. Первые почвы близки к незадернованным токсилитостратам склонов террикона, а задернованные токсистратоземы по соотношению форм соединений металла приближаются к фоновым почвам.

Поступление сернокислых растворов в горизонте АU чернозема приводит к увеличению содержания водорастворимых  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . При этом уменьшается подвижность, содержание обменных, комплексных и специфически сорбированных соединений и валового Mn.

Относительно незадернованного материала в перемещенном с террикона техногенном субстрате, на котором произрастает растительность, выше содержание подвижных (обменных, комплексных и специфически сорбированных) соединений Mn.

Для интенсификации зарастания терриконов и делювиально-пролювиальных шлейфов вблизи шахт ПУБ необходимы мелиоративные мероприятия, снижающие кислотность материала, предотвращающие переход Ca из почвенного поглощающего комплекса в раствор и одновременно повышающие содержание биодоступного Mn.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны за обсуждение промежуточных результатов исследования П.П. Кречетову, за помощь в выполнении количественного химического анализа Б.А. Ибрагимовой, Н.А. Юдиной и Е.С. Старчиковой (пробоподготовка и приготовление водной вытяжки), Л.В. Добрыдневой (хроматографический анализ водной вытяжки, МГУ), В.К. Карандашеву (состав почвенных вытяжек; ИПТМ РАН, Черноголовка), А.И. Якушеву (валовой анализ почв, ИГЕМ РАН, Москва) и за обеспечение логистики В.В. Шарапову и А.С. Сайфутдинову. При подборе объектов исследования использованы материалы, предоставленные Центром коллективного пользования “Геопортал” (МГУ им. М.В. Ломоносова).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках проекта РФФИ № 20-35-70066 (полевые и химико-аналитические ра-

боты) и поддержано Междисциплинарной научно-образовательной школой МГУ им. М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды” (интерпретация результатов).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Эталоны сравнения, используемые для характеристики региональных геохимических особенностей изученных почв по содержанию Mn, мг/кг.

Таблица S2. Характеристика техногенного наноса вскрышных пород техногенных поверхностных образований и гумусового горизонта черноземов изученного ключевого участка.

Рис. S1. Вид на обследованный террикон.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбунова Н.С., Протасова Н.А. Формы соединений марганца, меди и цинка в черноземах Центрально-Черноземного региона // Вестник Воронежского гос. ун-та. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2008. № 2. С. 77–85.
2. Зиновьева О.М., Колесникова Л.А., Меркулова А.М., Смирнова Н.А. Анализ экологических проблем в угледобывающих регионах // Уголь. 2020. № 10. С. 62–67.  
<https://doi.org/10.18796/0041-5790-2020-10-62-67>
3. Кислицына В.В., Суржиков Д.В., Ликонцева Ю.С., Голиков Р.А., Штайгер В.А. Влияние загрязнения воздуха в процессе проведения ликвидации и рекультивации горных выработок на риск нарушения состояния здоровья населения промышленного города // Медицина труда и промышленная экология. 2021. Т. 61. № 3. С. 197–201.  
<https://doi.org/10.31089/1026-9428-2021-61-3-197-201>
4. Леднев С.А., Шаранова А.В., Семенов И.Н., Королева Т.В. Растительные сукцессии на отвалах угольных шахт в лесостепи Тульской области // Известия РАН. Сер. географическая. 2020. Т. 84. № 2. С. 239–245.  
<https://doi.org/10.31857/S2587556620020089>
5. Лиханова И.А., Кузнецова Е.Г., Лаптева Е.М., Денева С.В., Макеев Б.А. Почвообразование на карьерах после проведения лесной рекультивации в средне-таежной подзоне на Европейском Северо-Востоке России // Почвоведение. 2021. № 4. С. 502–520.  
<https://doi.org/10.31857/S0032180X21040109>
6. Лубенская Н.А. Пересмотр подходов к закрытию угольных шахт как экологический императив // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журн.). 2021. № S1-1. С. 93–99.
7. Лукин С.В., Жуйков Д.В. Мониторинг содержания марганца, цинка и меди в почвах и растениях Центрально-Черноземного района России // Почвоведение.

- дение. 2021. № 1. С. 60–69.  
<https://doi.org/0.31857/S0032180X21010093>
8. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Манджиева С.С., Назаренко О.Г., Бурачевская М.В., Антоненко Е.М. Фракционно-групповой состав соединений Mn, Cr, Ni и Cd в почвах техногенных ландшафтов (район Новочеркасской ГРЭС) // Почвоведение. 2013. № 4. С. 414–425.  
<https://doi.org/10.7868/S0032180X13040102>
  9. Никифорова Е.М., Солнцева Н.П. Техногенные потоки серы в гумидных ландшафтах районов угледобычи // Вестник Моск- ун-та. Сер. 5, география. 1986. № 3. С. 52–59.
  10. Панков В.Я., Афанасьев О.В., Байкова Д.А., Трегубова Е.А. Анализ тенденций мирового рынка угля и направлений российского экспорта // Уголь. 2021. № 3. С. 23–26.  
<https://doi.org/10.18796/0041-5790-2021-3-23-26>
  11. Разовский Ю.В., Киселева С.П., Артемьев Н.В., Вишняков Я.Д., Сухина Е.Н. Типизация источников воздействия добычи угля на экосистемы // Уголь. 2019. № 6(1119). С. 64–66.  
<https://doi.org/10.18796/0041-5790-2019-6-64-66>
  12. Семенков И.Н., Касимов Н.С., Терская Е.В. Радиальная геохимическая структура почв лесостепных суглинистых катен балочного водосбора в центре Среднерусской возвышенности // Вестник Моск- ун-та. Сер. 5, география. 2015. № 5. С. 42–53.
  13. Семина И.С., Андроханов В.А. Почвенно-экологическое обследование участков, рекультивированных отходами углеобогащения, на примере Кемеровской области Кузбасса // Уголь. 2021. № 7. С. 57–62.  
<https://doi.org/10.18796/0041-5790-2021-7-57-62>
  14. Солнцева Н.П., Рубилина Н.Е., Герасимова М.И., Алистратов С.В. Изменение морфологии выщелоченных черноземов в районах добычи угля // Почвоведение. 1992. № 1. С. 17–29.
  15. Трефилова О.В., Гродницкая И.Д., Ефимов Д.Ю. Динамика эколого-функциональных параметров реплантоземов на отвалах угольных разрезов Центральной Сибири // Почвоведение. 2014. № 1. С. 109–119.  
<https://doi.org/10.7868/S0032180X14010134>
  16. Трипати Д.П., Даш Т.Р. Оценка загрязнения воздуха микроэлементами и частицами взвешенной пыли на высокомеханизированном угольном карьере // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2018. № 4. С. 188–200.  
<https://doi.org/10.15372/FTPRI20180421>
  17. Червань А.Н., Устинова А.М., Цырибко В.Б. Пространственно-временные изменения показателей засоления почв Солигорского горнопромышленного района // Почвоведение. 2019. № 8. С. 1004–1014.  
<https://doi.org/10.1134/S0032180X19080069>
  18. Шаропова А.В., Семенков И.Н., Леднев С.А., Карначевский А.М., Королева Т.В. Биохимический потенциал саморазвития посттехногенных горнопромышленных геокомплексов Подмосковского бурого угольного бассейна // Уголь. 2020. № 10. С. 56–61.  
<https://doi.org/10.18796/0041-5790-2020-10-56-61>
  19. Шаршенова Д.С. Вопросы рекультивации нарушенных земель в процессе добычи Кара-Кечинского бурого угольного разреза // Экологическая химия. 2020. Т. 29. № 2. С. 113–116.
  20. Шопина О.В., Семенков И.Н., Парамонова Т.А. Накопление тяжелых металлов и <sup>137</sup>Cs в растительной продукции, выращиваемой на радиоактивно загрязненных черноземах Тульской области // Экология и промышленность России. 2020. Т. 24. № 6. С. 48–53.  
<https://doi.org/10.18412/1816-0395-2020-6-48-53>
  21. Щеглов Д.И., Горбунова Н.С., Семенова Л.А., Хатунцева О.А. Микроэлементы в почвах сопряженных ландшафтов Каменной степи различной степени гидроморфизма // Почвоведение. 2013. № 3. С. 282–290.  
<https://doi.org/10.1134/S1064229313030095>
  22. Юдина Н.А., Семенков И.Н., Шаропова А.В., Леднев С.А., Королева Т.В. Пространственная дифференциация свойств поверхностного слоя почв, формирующихся на шахтных отвалах в Подмосковном угольном бассейне (Среднерусская лесостепь) // Почвоведение. 2022. № 10. С. 1310–1320.  
<https://doi.org/10.31857/S0032180X22100161>
  23. Bauerek A., Diatta J., Pierzchała Ł., Więkol-Ryk A., Krzemień A. Development of soil substitutes for the sustainable land reclamation of coal mine-affected areas // Sustainability. 2022. V. 14. № 8. P. 4604.  
<https://doi.org/10.3390/su14084604>
  24. Gałuszka A., Migaszewski Z., Duczmal–Czernikiewicz, A., Dołęgowska S. Geochemical background of potentially toxic trace elements in reclaimed soils of the abandoned pyrite–uranium mine (south-central Poland) // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2016. V. 13. P. 2649–2662.  
<https://doi.org/10.1007/s13762-016-1095-z>
  25. Götz C., Beyer F., Gläßer C. Pioneer vegetation as an indicator of the geochemical parameters in abandoned mine sites using hyperspectral airborne data // Environ. Earth Sci. 2016. V. 75. P. 613.  
<https://doi.org/10.1007/s12665-016-5367-1>
  26. Kompała-Bąba A., Sierka E., Bierzka W., Bąba W., Włóńska A., Woźniak G. Eco-physiological responses of *Calamagrostis epigejos* L. (Roth) and *Solidago gigantea* Aiton to complex environmental stresses in coal-mine spoil heaps // Land Degradation and Development. 2021. V. 32. № 18. P. 5427–5442.  
<https://doi.org/10.1002/ldr.4119>
  27. Krechetov P., Chernitsova O., Sharapova A., Terskaya E. Technogenic geochemical evolution of chernozems in the sulfur coal mining areas // J. Soils Sediments. 2019. V. 19. № 8. P. 3139–3154.  
<https://doi.org/10.1007/s11368-018-2010-7>
  28. Krupnova T.G., Rakova O.V., Struchkova G.P., Tikhonova S.A., Kapitonova T.A., Gavrilkina S.V., Bulanova A.V., Yakimova O.N. Insights into particle-bound metal(loid)s in winter snow cover: Geochemical monitoring of the korkinsky coal mine area, south ural region, Russia // Sustainability. 2021. V. 13. № 9. P. 4596.  
<https://doi.org/10.3390/su13094596>
  29. Krupskaya L.T., Androkhanov V.A., Belanov I.P. Technogenic surface formations within the limits of mining-industrial system of the Dalnegorsky district of the Primorsky krai as the reclamation site // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. International Science and Technology Conference “Earth Science”. 2020. P. 032046.  
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/459/3/032046>
  30. Martín F., García I., Díe M., Sierr M., Simon M., Dorronsoro C. Soil alteration by continued oxidation of py-

- rite tailings // Appl. Geochem. 2008. V. 23. № 5. P. 1152.  
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.11.012>
31. *Minkina T.M., Mandzhieva S.S., Burachevskaya M.V., Bauer T.V., Sushkova S.N.* Method of determining loosely bound compounds of heavy metals in the soil // MethodsX. 2018. V. 5. P. 217–226.  
<https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.02.007>
  32. *Opekunova M., Opekunov A., Somov V., Kukushkin S., Papyan E.* Transformation of metals migration and biogeochemical cycling under the influence of copper mining production (the Southern Urals) // Catena. 2020. V. 189. P. 104512.  
<https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104512>
  33. *Semenkov I.N., Klink G.V., Lebedeva M.P., Krupskaya V.V., Chernov M.S. et al.* The variability of soils and vegetation of hydrothermal fields in the Valley of Geysers at Kamchatka Peninsula // Scientific Reports. 2021. V. 11 P. 11077.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-90712-7>
  34. *Semenkov I.N., Koroleva T.V.* The spatial distribution of fractions and the total content of 24 chemical elements in soil catenas within a small gully's catchment area in the Trans Urals, Russia // Appl. Geochem. 2019. V. 106. P. 1–6.  
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.04.010>
  35. *Semenkov I., Sharapova A., Lednev S., Yudina N., Kar-pachevskiy A., Klink G., Koroleva T.* Geochemical partitioning of heavy metals and metalloids in the ecosystems of abandoned mine sites: a case study within the Moscow Brown Coal Basin // Water. 2022. V. 14. № 1. P. 113.  
<https://doi.org/10.3390/w14010113>
  36. *Trifi M., Dermech M., Abdelkrim C., Azouzi R., Hjiri B.* Extraction procedures of toxic and mobile heavy metal fraction from complex mineralogical tailings affected by acid mine drainage // Arabian J. Geosciences. 2018. V. 11. № 12.  
<https://doi.org/10.1007/s12517-018-3612-5>
  37. *Uzarowicz L., Skiba S.* Technogenic soils developed on mine spoils containing iron sulphides: Mineral transformations as an indicator of pedogenesis // Geoderma. 2011. V. 163. № 1–2. P. 95–108.  
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.04.008>
  38. *Wheeler B.E., Peet R.K.* A multi-scale analysis of plant diversity along soil nutrient gradients // Vegetation Structure and Function at Multiple Spatial, Temporal and Conceptual Scales. Geobotany Studies. Heidelberg: Springer. 2016. P. 425–444.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-319-21452-8\\_19](https://doi.org/10.1007/978-3-319-21452-8_19) 2016
  39. *Woźniak G., Chmura D., Dyderski M.K., Błońska A., Jagodziński A.M.* How different is the forest on post-coal mine heap regarded as novel ecosystem? // Forest Ecology and Management. 2022. V. 515. P. 120205.  
<https://doi.org/10.1016/j.foreco.2022.120205>
  40. *Yang Y.-R., Hou S.-L., Zhang Z.-W., Hu Y.Y., Ding C., Yang G.-J., Xiao-Tao L.* Effects of nitrogen addition on plant manganese nutrition in a temperate steppe // J. Plant Nutrition Soil Sci. 2021. V. 184. № 6. P. 688–695.  
<https://doi.org/10.1002/jpln.202100144>
  41. *Zevgolis I.E., Theocharis A.I., Deliveris A.V., Koukoulas N.C., Roumpos C., Marshall A.M.* Geotechnical Characterization of Fine-Grained Spoil Material from Surface Coal Mines // J. Geotechnical and Geoenvironmental Engineering. 2021. V. 147. № 7. P. 04021050.

## Fractionation of Manganese Compounds in the Topsoil Layer Effected by a Coal Waste Heap (Central Russian Forest-Steppe)

I. N. Semenkov<sup>1, \*</sup>, A. V. Sharapova<sup>1</sup>, S. A. Lednev<sup>1</sup>, and T. V. Koroleva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: [semenkov@geogr.msu.ru](mailto:semenkov@geogr.msu.ru)

In the Tula region, to analyze the fractionation of Mn in the soils effected by acid sulfate water, at 11 points (a total of 57 samples), we studied electrical conductivity of the water extract, the granulometric composition, pH, the concentration of total organic carbon and the three mobile fractions (exchangeable, complexed, and specifically sorbed) the metal. Technosols of a waste heap with a predominantly very acidic medium often have sulfate salinity. Acid sulfate water and solid-phase matter from the waste heap form talus, which bury highly productive Chernozems and Phaeozems. In terms of the fractionation of Mn, bared Regosols (Phytotoxic) at the talus are close to the toxic substrates of the waste heap, and plant-covered Regosols are close to the background Chernozems. In the transported material of plant-covered Regosols, the content of Mn mobile compounds increases. The input of acid sulfate water into the A-horizon of Chernozems increases the content of water-soluble  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  and decreases the content of mobile compounds and the total content of Mn.

*Keywords:* potentially toxic elements, black soils, Chernozems, Technosols, partition, fractionation, acid mine drainage