

ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫЕ ОРТШТЕЙНЫ ПОЧВ ПРИРОДНЫХ ЛАНДШАФТОВ ЮГА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ

© 2025 г. Я. О. Тимофеева^{a,*} (<http://orcid.org/0000-0002-0829-7107>), А. А. Карабцов^b,
М. Л. Бурдуковский^a (<https://orcid.org/0000-0003-1806-6721>),
Л. Н. Пуртова^a (<http://orcid.org/0000-0001-7776-7419>), Е. С. Мартыненко^a

^aФедеральный научный центр биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН,
пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

^bДальневосточный геологический институт ДВО РАН,
пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: timofeeva@biosoil.ru

Поступила в редакцию 13.05.2024 г.

После доработки 09.09.2024 г.

Принята к публикации 10.09.2024 г.

На основе использования комплекса современных аналитических методов и неинвазивных методик изучено строение, состав и специфика накопления микроэлементов округлыми ортштейнами дерново-бурово-подзолистых глееватых почв (Gleyic Luvisol (Manganiferous)) заповедников и национального парка юга Дальнего Востока. Ортштейны характеризуется выраженной дифференциацией на внешнюю (бурая и охристо-бурая, насыщенная Fe, плотная) и внутреннюю (темно-бурая, насыщенная Mn, рыхлая) зоны. По характеру распределения соединений Mn во внутренней зоне выделено два типа ортштейнов: с недифференцированной внутренней зоной и имеющие ядро(а). Ядра содержат С-обогащенные микрозоны, которые являются центрами осаждения Fe и Mn. В ортштейнах идентифицированы стадии совместного осаждения Fe и Mn и стадии с преобладанием осаждения одного из элементов. Ортштейны состоят из комплекса минералов, унаследованных из почв, а также ортштейно-специфичных минералов (гетит, фероксигит, бернесцит). Содержание Fe в ортштейнах в среднем превышало содержание в почве в 4 раза, содержание Mn в 21.9, содержание C в 3.6 раза. В ортштейнах наиболее интенсивно накапливается Pb ($EF\ 5.53\text{--}12.14$), его аккумуляция определяется совместным участием C- и Mn-содержащих соединений. Менее активно накапливаются Ni ($EF\ 0.89\text{--}5.81$) и Cr ($EF\ 1.22\text{--}2.60$), слабо накапливаются V ($EF\ 0.85\text{--}1.88$) и Sr ($EF\ 0.58\text{--}1.43$). Фазами, накапливающими Ni, Cr, V и Sr, являются соединения ортштейнов, содержащие Fe и C. Цинк в ортштейнах не накапливается. Сравнение концентраций водорастворимых форм микроэлементов указывает на снижение подвижности Cr, Pb, Ni, V и Sr в ортштейнах по сравнению с почвами.

Ключевые слова: железо, марганец, микроэлементы, строение новообразований, полиядерные ортштейны, гетит, бернесцит, фероксигит

DOI: 10.31857/S0032180X25010044, **EDN:** BYCSWN

ВВЕДЕНИЕ

Почвенные железо-марганцевые ортштейны (**ЖМО**) являются распространенной формой марганцево-железистых конкреционных образований в почвах с переменным типом окислительно-восстановительного режима [10, 23, 25, 33]. Специфика строения, состава и свойств ЖМО способствует формированию высокой накопительной способности в отношении элементов с переменной

валентностью, что позволяет рассматривать ЖМО как почвенные геохимические микробарьеры [17, 19, 25, 33]. Представленные в научной литературе сведения указывают на формирование специфической взаимосвязи между микроэлементами и основными ортштейнообразующими элементами (Fe, Mn), а также на варьирование ассоциаций между элементами в ортштейнах почв разных биоклиматических зон [23, 33].

Несмотря на активное освещение вопросов морфологического строения, состава и накопительной способности почвенных ЖМО в отношении ряда элементов, основная часть представленных в литературе результатов получена с почвенного покрова территорий, подверженных воздействию техногенных факторов разного генезиса (почвы урбанизированных ландшафтов, агроэкосистем, формирующиеся в зоне эмиссии промышленных комплексов) [9, 23, 25, 37]. Имеющийся объем данных не позволяет получить достоверную информацию о составе, свойствах и geoхимической специализации ЖМО, сформированных в почвах естественных, не нарушенных антропогенной деятельностью экосистем, и оценить воздействие техногенеза на трансформацию накопительной способности почвенных ЖМО в дальнейшем. Дополнительно, сведения о содержании, уровне накопления и особенностях аккумуляции V и Sr, относящихся к потенциально опасным для объектов окружающей среды элементам, в почвенных ортштейнах весьма ограничены [32]. Результаты специализированных исследований указывают на взаимосвязь V в почвах с оксидами Fe, где ионы V замещают Fe(III) и в составе комплексных соединений при преобладании окислительной обстановки накапливаются в почвенном профиле [27]. Общих закономерностей по содержанию и распределению в почвах Sr в настоящее время не представлено. Данные отдельных исследований указывают на существование тесной корреляционной связи между концентрацией Sr и содержанием органического вещества и соединений Fe и Mn в почвах [5, 27].

Цель работы – изучение морфологического строения, минералогического состава, уровней содержания и накопления макро- и микроэлементов в ЖМО, формирующихся в почвах, не подверженных прямому техногенному воздействию.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Проанализированы образцы ЖМО и вмещающего почвенного мелкозема дерново-буров-подзолистых глееватых почв (*Gleyic Luvisol (Manganiferic)*), отобранных на территории государственного природного биосферного заповедника “Кедровая падь”, Уссурийского государственного природного заповедника им. академика В.Л. Комарова и национального парка “Земля Леопарда”, расположенных на юге Дальнего Востока. Территория отбора опытных образцов не подвержена влиянию прямого техногенного воздействия и относится к условно не загрязненной. Названия почв приведены согласно классификации и диагностике почв России и World Reference Base for Soil Resources [11, 35].

Для проведения исследований было заложено по пять полнопрофильных почвенных разрезов на территории национального парка и двух

заповедников. Исследованные почвы имели следующее строение профиля и морфологические характеристики горизонтов: горизонт AY (мощность от 9 до 15 см) – однородной окраски, серого и темно-серого цвета, содержит ЖМО бурого и темно-бурового цвета, легкосуглинистый, комковатой структуры, рыхлый с волнистой границей и ясным переходом в нижележащий горизонт; горизонт AY/BELnn (мощность от 7 до 16 см) – серовато-бурового цвета с единичными мелкими пятнами светло-бурового и темно-бурового цвета, содержит многочисленные бурые ЖМО и мелкие примазки охристого и темно-бурового цвета, среднесуглинистый, комковато-призматической структуры, уплотнен, переход в нижележащий горизонт постепенный, граница не выражена; горизонт BELnn,g (мощность от 27 до 48 см) – бурого и темно-бурового цвета с многочисленными контрастными пятнами светло-бурового и охристого цвета, встречаются многочисленные темно-бурые и бурые ЖМО и примазки охристого цвета, тяжелосуглинистый, мелко-призматической структуры, плотный, переход в нижележащий горизонт постепенный, граница языковатая; горизонт BTnn,g (мощность от 35 до 59 см) – темно-бурового цвета с многочисленными мелкими размытыми пятнами охристого цвета, содержит темно-бурые ЖМО и многочисленные примазки охристого цвета, глинистый, призматической структуры, на плоских гранях призматических отдельностей присутствуют глинистые кутаны светло-бурового и бурого цвета и железисто-глинистые кутаны охристого и охристо-бурового цвета, твердый, переход в нижележащий горизонт постепенный, граница волнистая; горизонт BCg (мощность до 31 см) – охристо-бурового цвета с многочисленными крупными размытыми пятнами охристого и сизого цвета, встречаются единичные мелкие примазки темно-бурового цвета, в верхней части горизонта присутствуют единичные ЖМО, глинистый, крупно-призматической структуры, плотный.

Изученные почвы сформированы на элювиально-делювиальных отложениях магматических кислых пород, представленных преимущественно приолитом [32].

Ортштейны выделяли из каждого генетического горизонта методом мокрого просеивания с последующим отделением от примесей и очищением поверхности ЖМО в лабораторных условиях согласно рекомендациям [20, 33]. При исследовании распределения элементов в ЖМО 250 образцов были зафиксированы в эпоксидной смоле и разделены на две равные части. Для анализа ЖМО методом сканирующей электронной микроскопии 60 образцов были расколоты вдоль центральной оси и покрыты Сг методом напыления. Для проведения всех видов аналитических работ было использовано около 12 000 образцов ЖМО.

Из почвенного мелкозема ЖМО тщательно удаляли в лабораторных условиях, при дальнейшем изложении материала образцы мелкозема без ЖМО именуются "почва".

Содержание оксидов макроэлементов в образцах ЖМО и почв определяли методом энергодисперсионной рентгенфлуоресцентной спектроскопии (EDX 800HS-P, Shimadzu, Япония) в формате количественного анализа. Детальное описание используемых параметров измерения элементов и проверки достоверности измерений представлено в работах [14, 18, 32]. Содержание микроэлементов в опытных образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии (AA-6800, Shimadzu, Япония) [29, 31]. Экстракция водорастворимых форм микроэлементов проводилась в водной вытяжке при соотношении почва : дегидратированная вода 1 : 10 согласно рекомендациям [31]. Содержание общего углерода ($C_{\text{общ}}$) в образцах почв и ЖМО определяли методом газовой хроматографии (Flash 2000, Thermo Scientific, США). Карты распределения элементов и изображения структур внутри ЖМО получали с помощью электронно-зондового микроанализа (Electron Probe Microanalyzer JXA-8100, Jeol, Япония) и электронного сканирующего микроскопа MERLIN (Carl Zeiss, Германия), оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350 X-Max 150 (Oxford Instruments, Abingdon, Великобритания). Фазовая диагностика минерального состава ЖМО проводилась методом рентгеновской дифракции (Rigaku MiniFlexII X-ray diffractometer, Rigaku, Япония). Изучение внутренней организации ЖМО по оптической плотности проводилось методом рентгеновской микротомографии (micro-CT system SkyScan 1272, Bruker, Бельгия).

Коэффициент накопления (EF) элементов в ЖМО рассчитывался согласно методике расчета, рекомендованной в работе [22]:

$$EF = C_{\text{опт}} / C_{\text{почв}},$$

где $C_{\text{опт}}$ и $C_{\text{почв}}$ – содержание элемента в ортштейнах и почве.

Расчет индекса техногенности (Tg) проводился на основе рекомендаций, представленных в работе [5]:

$$Tg = ((C_{xA}/C_{AlA})/(C_{xC}/C_{AlC}) - 1)/((C_{xA}/C_{AlA})/(C_{xC}/C_{AlC})) \cdot 100,$$

где C_{xA} и C_{AlA} содержание элемента (x) и Al в верхнем почвенном горизонте, C_{xC} и C_{AlC} содержание элемента (x) и Al в горизонте C.

Оценка интенсивности внутрипочвенного выветривания и распределения микроэлементов в почвах проводилась на основе расчета коэффициента массопереноса (τ), нормированного по валовому

содержанию Zr, согласно рекомендациям, представленным в работе [21]:

$$\tau = (C_{x\Pi}/C_{Zr\Pi})/(C_{xC}/C_{ZrC}) - 1,$$

где $C_{x\Pi}$ и $C_{Zr\Pi}$ содержание элемента (x) и Zr в опытном образце почв, C_{xC} и C_{ZrC} содержание элемента (x) и Zr в горизонте C.

Элементы в каждом опытном образце определяли в трехкратной аналитической повторности. Математическую обработку полученных результатов проводили с применением программ MS Excel and SPSS software (SPSS Inc., version 13, 2018), она включала расчет средних арифметических значений, среднеквадратического отклонения, корреляционный анализ на основе расчета непараметрического коэффициента корреляции Спирмена, факторный и кластерный анализы. Статистически значимыми считали различия между сравниваемыми величинами при доверительной вероятности 95% и при $p \leq 0.05$. Оценку степени корреляционной связи проводили в соответствии с градацией, рекомендованной в работе [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованные новообразования представлены бурыми ЖМО округлой и эллипсоидной формы с гладкой и мелкобугристой поверхностью (рис. 1a). Содержание ЖМО варьирует от 5 до 232 г/кг вмещающей почвенной массы (рис. 1b). Наибольшее количество ЖМО сосредоточено в средней части профиля почв. В нижней части профиля отмечается резкое снижение содержания ЖМО. Неравномерность вертикального распределения ЖМО соответствует специфике внутрипрофильного проявления микрозональных окислительно-восстановительных процессов в почвах буро-подзолистого ряда региона проведения исследований [13, 15]. Размер выделенных ЖМО варьирует в интервале 1–8 мм в диаметре, преобладающей фракцией (83% от объема выделенных ЖМО) являются ЖМО размера 2–5 мм.

По плотности, цвету и химическому составу в ЖМО идентифицируется внутренняя и внешняя зоны (рис. 2a). Внешняя зона ЖМО характеризуется более высокой плотностью, бурой и охристо-бурой окраской и преобладанием Fe в составе. Внутренняя зона имеет более рыхлое сложение, темно-бурую окраску и содержит больше Mn. По характеру распределения Mn во внутренней зоне ЖМО разделены на два типа: типичные – с массивной недифференцированной Mn-обогащенной зоной и моно- и полиядерные – с тонкими концентрическими Mn-обогащенными слоями (рис. 2b). Вертикальное распределение ЖМО с различной внутренней организацией не имело выраженной внутрипрофильной дифференциации.

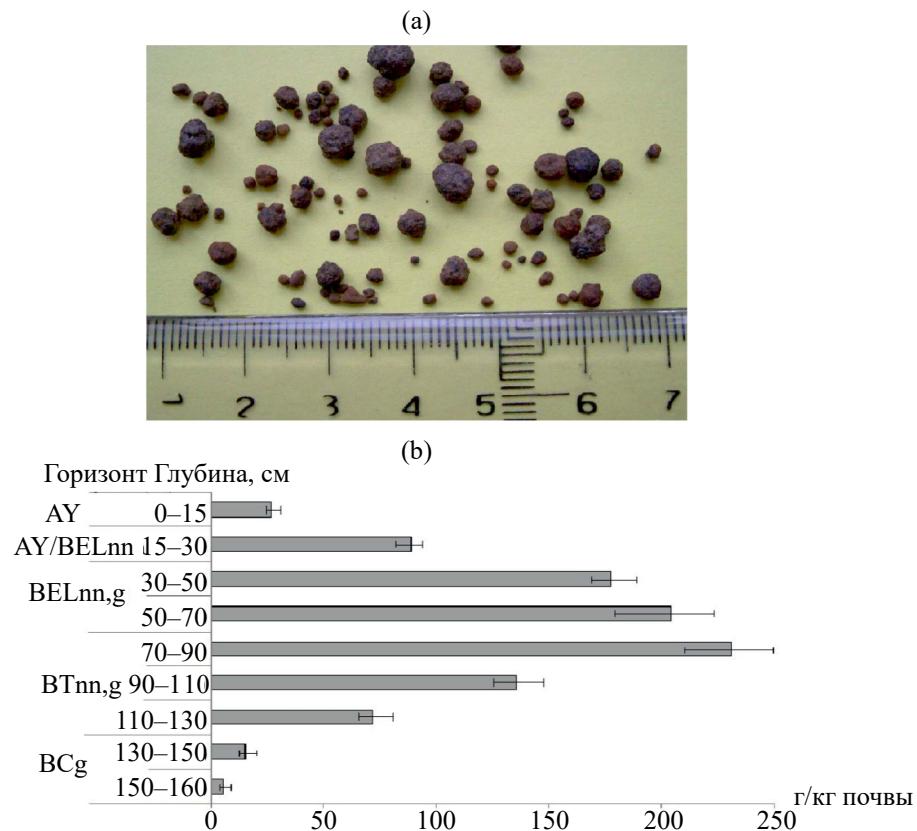


Рис. 1. Железо-марганцевые ортштейны: (а) – ортштейны разного размера, (б) – внутрипрофильное изменение содержания ортштейнов.

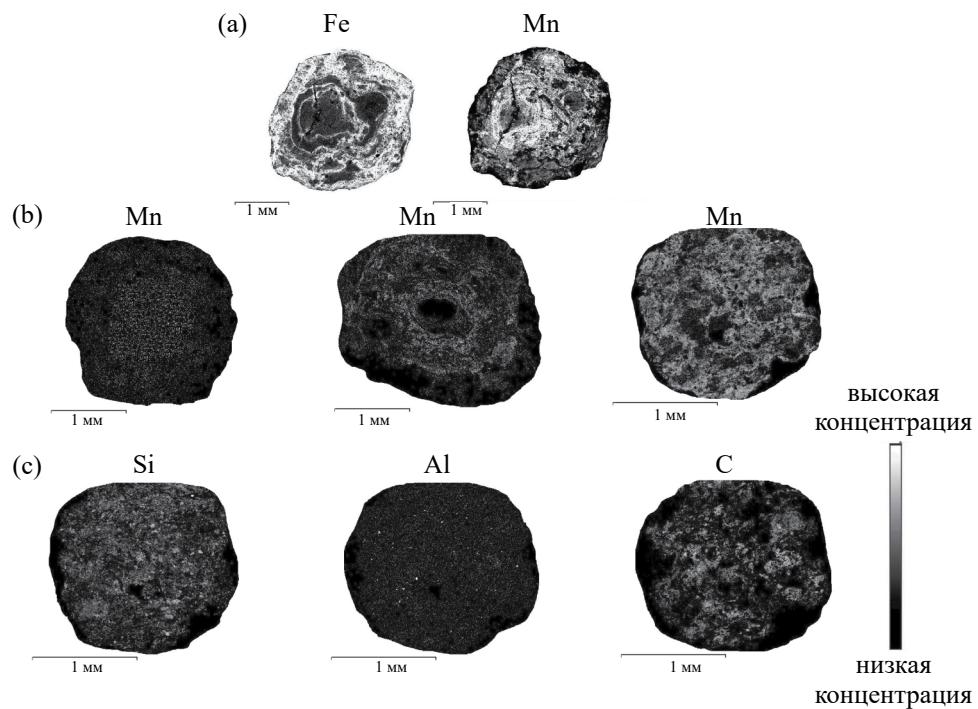


Рис. 2. Распределение элементов в ортштейнах: (а) – распределение Fe и Mn во внешней и внутренней зонах, (б) – распределение Mn во внутренней зоне типичных, моно- и полиядерных ортштейнов, (с) – распределение Si, Al и C.

Ядром для образования ЖМО в почвенном профиле являются микрозоны с отличными от вмещающей почвенной массы зарядом поверхности или окислительно-восстановительным потенциалом [10, 25]. Такими микрозонами могут быть осколки минералов, участки, обогащенные органическим веществом и/или с повышенной концентрацией микробных клеток [12, 16, 25]. Карты распределения элементов в ЖМО подтвердили локализацию Si и Al в ядрах моно- и полиядерных ЖМО, а также скоплений С в ядрах полиядерных

ЖМО (рис. 2с). Методом сканирующей электронной микроскопии в ядерной части ЖМО идентифицированы отдельные кристаллические структуры удлиненной формы, состоящие преимущественно из Si, панцири диатомовых водорослей и скопления сфероидальных структур (рис. 3а–3д). В элементном составе сфероидальных структур преобладающим элементом является С, что указывает на возможность отнесения структур к представителям микрофлоры (рис. 3е). Большая часть сфероидальных структур была покрыта соединениями

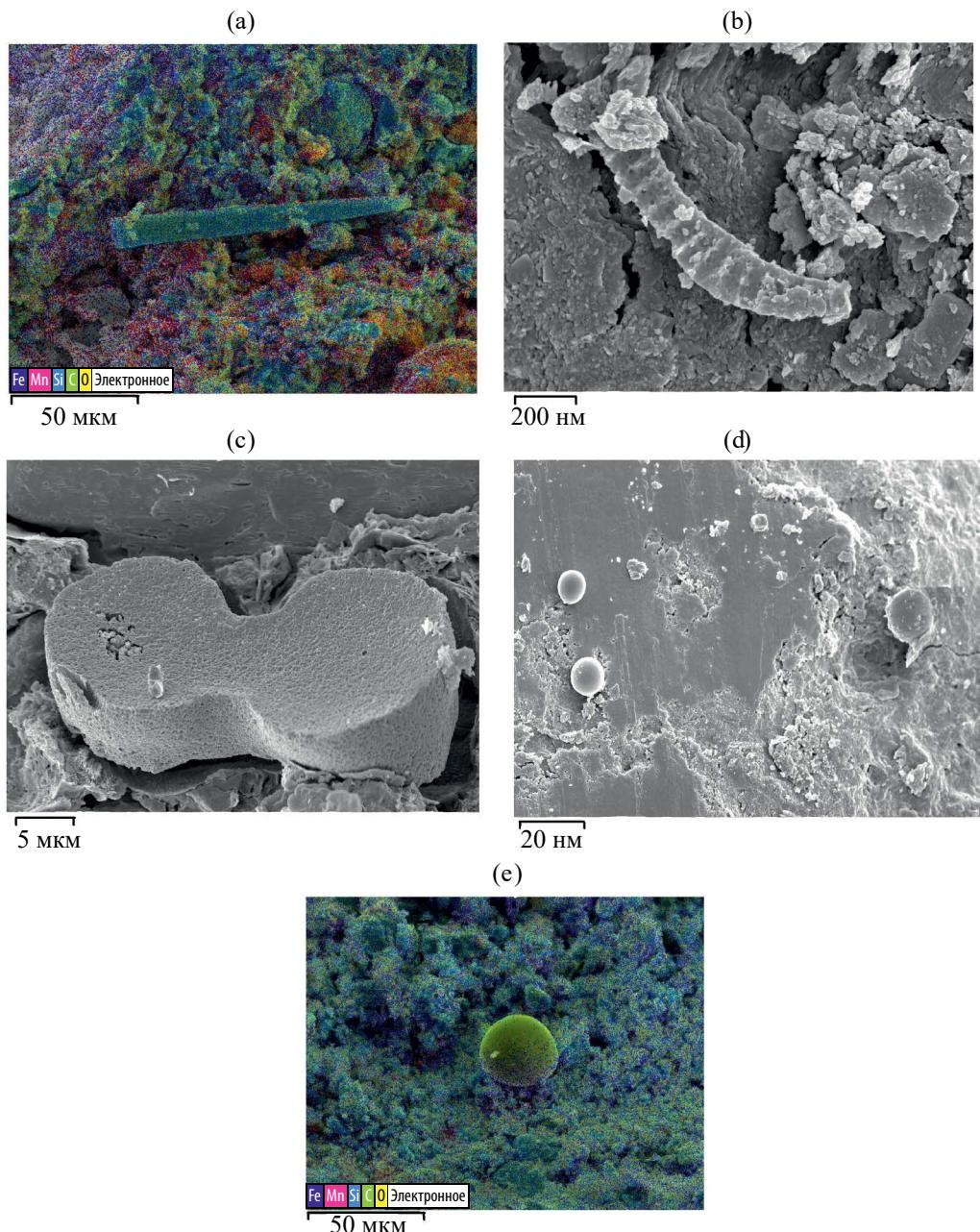


Рис. 3. Микрофотографии структур в ядрах ортштейнов: (а) – Si-обогащенная структура удлиненной формы, (б), (с) – панцири диатомовых водорослей, (д), (е) – сфероидальные структуры.

Fe и Mn, наибольшая плотность покрытия отмечена в зоне контакта с веществом ЖМО. Вероятно, заполнение поверхности сфероидов Fe и Mn является результатом образования обогащенных элементами пленок при сорбции или адгезии элементов поверхностными структурами клеток. Формирование ЖМО с различной внутренней организацией в пределах одного горизонта было отмечено в почвах территорий с неглубоким залеганием и периодическим смешением уровня грунтовых вод, а также сезонным застоем верховодки, где различия в интенсивности смены окислительно-восстановительных условий сопровождались возникновением различий в развитии и морфологии ЖМО [9, 12]. В дополнение к указанным факторам, вероятно, в исследованных почвах формирование разных типов ортштейнов дополнялось различиями элементного состава ядра ЖМО. Анализ литературных данных подтверждает активизацию накопления Fe и Mn вокруг зон локализации С в ортштейнах и указывает на увеличение скорости дегидратации аморфных соединений Fe и Mn в присутствии органических соединений в результате более интенсивной деятельности специфической микрофлоры

и более быстрых и контрастных перепадов окислительно-восстановительного потенциала в С-обогащенных микрозонах [1, 13, 30].

Содержание оксидов Fe и Mn в изученных ЖМО превышало их концентрацию во вмещающем почвенном мелкоземе во всех горизонтах профиля (табл. 1). Вертикальная дифференциация уровня EF отражает закономерное увеличение интенсивности накопления MnO в ЖМО с продвижением от верхней части профиля к нижней. Максимальная величина EF Fe_2O_3 отмечена в ЖМО средней части, с продвижением вглубь профиля интенсивность накопления элемента снижается. Схожая закономерность в профильной дифференциации EF Fe и Mn отмечена для ортштейнов агротемно-гумусовых подбелов и обоснована высокой подвижностью Mn в более широком диапазоне Eh [18, 23]. Сканирование поперечного среза ЖМО указывает на стадийный характер осаждения Fe и Mn. В ЖМО выделяются стадии с увеличением интенсивности осаждения Fe и уменьшением осаждения Mn и наоборот, а также переходные стадии совместного повышения и снижения содержания Fe и Mn (рис. 4). Обогащение разных зон почвенных

Таблица 1. Содержание углерода, основных элементов, образующих ортштейны, и макроэлементов во вмещающих почвах и ортштейнах, среднее арифметическое значение \pm значение среднеквадратического отклонения, %

Горизонт	Объект	$\text{C}_{\text{общ}}$	Fe_2O_3	MnO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	TiO_2
AY	Почва	3.11 ± 0.10	5.16 ± 0.11	0.11 ± 0.004	78.93 ± 2.61	12.97 ± 0.36	0.58 ± 0.02	0.88 ± 0.03
	Ортштейны	2.07 ± 0.07	22.09 ± 0.79	0.64 ± 0.014	76.05 ± 2.27	9.00 ± 0.14	0.29 ± 0.01	0.71 ± 0.02
	EF*	0.67	4.28	5.82	0.96	0.69	0.50	0.81
AY/BELnn	Почва	0.97 ± 0.04	4.83 ± 0.10	0.10 ± 0.004	80.61 ± 2.86	12.36 ± 0.29	0.60 ± 0.02	0.89 ± 0.03
	Ортштейны	2.32 ± 0.08	22.70 ± 0.77	0.67 ± 0.015	76.71 ± 2.22	9.05 ± 0.14	0.32 ± 0.01	0.73 ± 0.02
	EF	2.39	4.70	6.70	0.95	0.73	0.53	0.82
BELnn,g	Почва	0.42 ± 0.01	4.39 ± 0.12	0.06 ± 0.001	80.40 ± 2.97	11.20 ± 0.19	0.46 ± 0.01	0.90 ± 0.03
	Ортштейны	2.11 ± 0.09	26.05 ± 0.72	0.89 ± 0.029	75.99 ± 2.19	8.96 ± 0.12	0.25 ± 0.01	0.70 ± 0.02
	EF	5.02	5.93	14.83	0.94	0.80	0.54	0.78
BTnn,g	Почва	0.21 ± 0.01	4.97 ± 0.24	0.07 ± 0.002	78.02 ± 2.53	15.71 ± 0.45	0.88 ± 0.03	0.94 ± 0.03
	Ортштейны	1.25 ± 0.06	16.21 ± 0.74	1.88 ± 0.043	76.18 ± 2.28	9.30 ± 0.17	0.39 ± 0.01	0.76 ± 0.02
	EF	5.95	3.26	26.86	0.98	0.59	0.44	0.81
BCg	Почва	0.15 ± 0.01	5.82 ± 0.23	0.09 ± 0.003	77.84 ± 2.55	15.99 ± 0.47	0.95 ± 0.04	0.95 ± 0.04
	Ортштейны	0.57 ± 0.02	10.65 ± 0.36	4.71 ± 0.165	76.29 ± 2.36	9.35 ± 0.16	0.42 ± 0.02	0.75 ± 0.02
	EF	3.80	1.83	52.33	0.98	0.58	0.44	0.79
Cg	Элюво-делювий пород	—	—	—	78.71 ± 2.73	16.01 ± 0.46	0.96 ± 0.03	0.99 ± 0.04

*EF – коэффициент накопления в ортштейнах. Прочерк – не определяли.

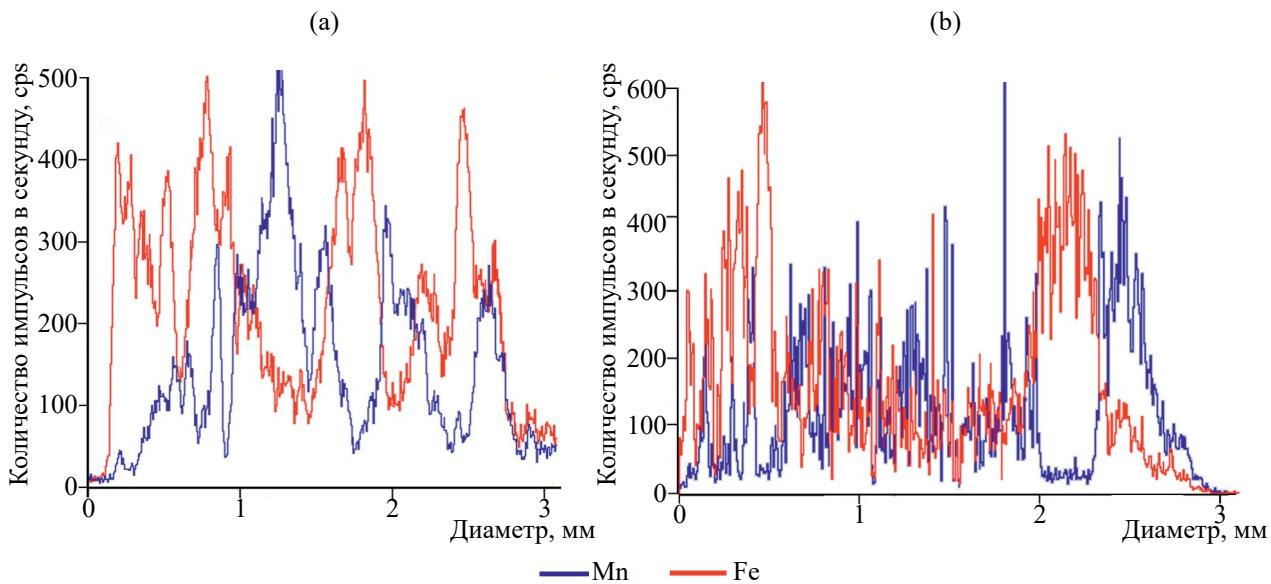


Рис. 4. Изменение концентрации Fe и Mn при осаждении в ортштейнах: (а) – ортштейны, сформированные в верхней и средней частях профиля, (б) – ортштейны, сформированные в нижней части профиля.

Fe-Mn новообразований элементами определяется варьированием периодов иссушения (формирование зон с более высоким содержанием Mn) и увлажнения (формирование зон с более высоким содержанием Fe) почвы [23, 25, 37]. Анализ распределения Fe и Mn указывает на их симметричное осаждение относительно центральной оси в ЖМО верхней и средней части профиля исследованных почв (рис. 4а). В ЖМО нижней части профиля прослеживается асимметрия в осаждении Fe и Mn (рис. 4б). Подобная асимметрия, в условиях более длительного проявления восстановительного режима, может быть обусловлена различной насыщенностью почвенного раствора Fe и Mn в зоне контакта с поверхностью ЖМО и наличием на поверхности ЖМО микрозон в разном уровне окислительно-восстановительного потенциала. Это сопровождается возникновением неравновесной физико-химической системы в пределах отдельных ортштейнов [13, 23].

Распределение Si, Al, Mg и Ti в ЖМО имело недифференцированный характер и характеризовалось присутствием обогащенных элементами зерен, однородно распределенных в ЖМО, что указывает на постепенное включение изученных макроэлементов при образовании и развитии ЖМО (рис. S1). Содержание Si, Al, Mg и Ti в ЖМО было ниже по сравнению с вмещающим почвенным мелкоземом.

Исследованные ЖМО характеризуются присутствием комплекса первичных и вторичных почвенных минералов, унаследованных из вмещающей почвенной массы. В большинстве ЖМО такие минералы представлены кварцем, альбитом,

мусковитом, иллитом и каолинитом (рис. S2а). Сочетание методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской микротомографии позволило идентифицировать в ЖМО плотные изолированные минеральные зерна, что свидетельствует об отсутствии или незначительном выветривания осколков первичных почвенных минералов внутри ЖМО (рис. 5а, S1).

Интенсивное накопление Fe и Mn в ЖМО определяет присутствие как унаследованных, так и образованных в результате преобразования внутри ортштейнов Fe- и/или Mn-минеральных фаз. Минералы группы Fe в большинстве исследованных ЖМО представлены гетитом (рис. S2б). Методом сканирующей электронной микроскопии в ЖМО обнаружены псевдокристаллические структуры, схожие по морфологии с микрокристаллами гетита (рис. 5б). Такие структуры имели пористое покрытие, вероятно, образованное в результате дегидратации массы аморфных соединений Fe. В отдельных образцах ЖМО идентифицирован нестабильный слабо кристаллизованный минерал – фероксигит (рис. S2б). Минералы группы Mn были идентифицированы в отдельных образцах ЖМО и представлены тефроитом (первичный почвенный минерал) и бернесситом (рис. S2). Внутри ЖМО размером более 3 мм в диаметре были обнаружены сотовые структуры псевдокристаллов, которые в литературе именуются как “nanoflowers” (натоцветы) и представляют собой минералы группы Mn (бернессит) (рис. 5с). Гетит и бернессит являются доминирующими минералами ЖМО [25, 33]. Упоминания о наличии фероксигита в ЖМО в литературе единичны, что связано со спецификой

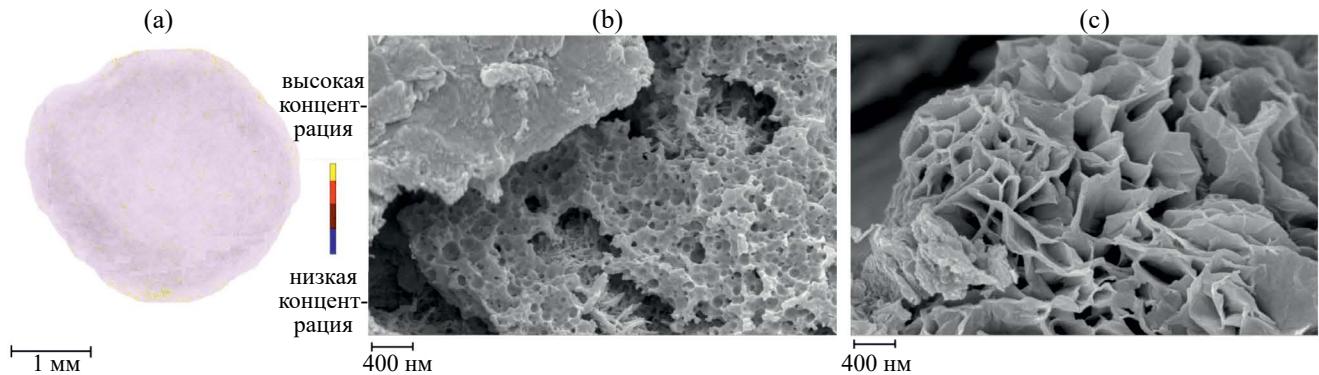


Рис. 5. Псевдокристаллические структуры в ортштейнах: (а) – участки с высокой оптической плотностью, (б) – микроморфология Fe–Mn соединений, (с) – сотовые структуры псевдокристаллов соединений Mn.

формирования и строения минерала [6, 33]. Образование фероксигита в ЖМО происходит преимущественно при совместном биогенном осаждении окисленных форм Fe и Mn [4, 6]. Ортштейны с высоким содержанием фероксигита рассматриваются как новообразованные с идущими процессами трансформации Fe.

Уровень содержания и накопления углерода в ЖМО является одним из показателей потенциала стабилизации органического вещества почв [14, 18, 25]. В изученных почвах величина содержания С_{общ} в ЖМО гумусово-аккумулятивных горизонтов была меньше или приближена к содержанию данного показателя в почвенном мелкоземе. Средняя часть профиля являлась зоной наиболее активного накопления С_{общ} в ЖМО. Интенсивность накопления его в ЖМО нижней части профиля уменьшалась. Вероятно, активизация накопления С_{общ} в ЖМО средней и нижней части профиля обоснована совокупностью следующих факторов: в ЖМО горизонтов AY/BELnn и BELnn,g происходит увеличение интенсивности накопления Fe и Mn и, как следствие, увеличение поступления в состав ЖМО комплексных соединений таких элементов с органическими лигандами с одновременной активизацией окисляющей и восстанавливающей Fe и Mn микрофлоры ортштейнов. В ЖМО горизонтов BTnn,g и BCg на фоне увеличения длительности периода проявления восстановительных условий, снижения уровня накопления Fe и повышения накопления Mn происходит увеличение содержания углерода биомассы восстанавливающей Mn микрофлоры. В условиях формирования ЖМО в горизонтах BTnn,g и BCg процессы минерализации органического вещества замедляются, что сопровождается уменьшением стабилизации органического вещества в ЖМО. Активное накопление С_{общ} ортштейнами является обоснованием преобладания в исследованных почвах ЖМО небольшого размера [26]. В целом интенсивность накопления С_{общ} в ЖМО средней и нижней части профиля

исследованных почв превышает уровень накопления углерода в ЖМО пахотных почв региона проведения исследований, что указывает на снижение депонирующей способности ЖМО в отношении С_{общ} при использовании почв в сельскохозяйственном производстве [18].

Наличие активных Fe-Mn адсорбционных фаз определяет высокую аккумулирующую способность ЖМО в отношении микроэлементов. На основе информации о варьировании содержания микроэлементов в ЖМО, представленной в научной литературе, в исследованных ЖМО было изучено содержание валовых и водорастворимых форм Pb, Zn, Ni, Cr, V и Sr [1, 18, 23, 25, 32, 33].

Для оценки величины валового содержания микроэлементов в почвах были применены региональные кларковые значения [7]. В качестве параметра сравнения для величины валового содержания Sr и V были использованы средние уровни содержания элементов в почвах трех крупных биосферных заповедников региона проведения исследований [34]. Содержание Ni, Zn и V в почвах было ниже или приближено к уровню параметров сравнения (табл. 2). Валовое содержание Pb и Sr в верхней и средней части профиля также было ниже или приближено к уровню параметров сравнения, с продвижением вглубь профиля содержание элементов увеличивалось. Среднее превышение региональных кларковых значений для Pb в нижних горизонтах почв (BTnn,g и BCg) составило 18%, среднее превышение содержания Sr в почвах заповедников составило 20.5%. Исследованные почвы характеризовались увеличенным содержанием Cr на протяжении всего почвенного профиля. Превышение региональных кларковых значений для Cr варьировало от 7.3 до 57.15%. Величина индекса техногенности Cr находилась в диапазоне отрицательных значений ($Tg_{Cr} = -22.69\%$), что указывает на отсутствие поступления Cr с потоками техногенного происхождения и, в совокупности с данными о вертикальном распределении элемента,

Таблица 2. Валовое содержание микроэлементов во вмещающих почвах и ортштейнах, среднее арифметическое значение \pm значение среднеквадратического отклонения, мг/кг

Горизонт	Объект	Pb	Ni	Zn	Cr	V	Sr
AY	Почва	26.43 \pm 0.83	26.76 \pm 1.17	55.22 \pm 1.18	70.82 \pm 1.70	72.01 \pm 2.73	79.51 \pm 2.41
	Ортштейны	194.85 \pm 7.40	29.99 \pm 1.05	47.39 \pm 0.92	184.36 \pm 5.66	95.78 \pm 3.46	72.16 \pm 2.23
	EF*	7.37	1.12	0.86	2.60	1.33	0.91
AY/BELnn	Почва	31.99 \pm 1.43	30.91 \pm 1.56	54.31 \pm 1.28	77.94 \pm 2.51	95.69 \pm 3.29	103.96 \pm 3.99
	Ортштейны	177.05 \pm 6.11	27.49 \pm 0.94	47.82 \pm 1.06	146.99 \pm 4.85	181.66 \pm 6.70	149.00 \pm 4.81
	EF	5.53	0.89	0.88	1.89	1.88	1.43
BELnn,g	Почва	30.94 \pm 1.41	27.58 \pm 0.89	55.99 \pm 1.68	82.03 \pm 3.71	102.64 \pm 3.41	132.19 \pm 4.21
	Ортштейны	192.99 \pm 6.93	32.66 \pm 1.60	48.71 \pm 1.21	163.38 \pm 5.69	156.27 \pm 5.17	167.44 \pm 5.05
	EF	6.2	1.18	0.87	1.99	1.52	1.26
BTnn,g	Почва	37.51 \pm 1.64	31.93 \pm 1.45	57.34 \pm 1.81	103.72 \pm 4.25	103.72 \pm 3.88	150.81 \pm 4.79
	Ортштейны	300.00 \pm 9.37	44.83 \pm 1.69	55.79 \pm 1.67	126.38 \pm 3.16	89.54 \pm 2.90	101.22 \pm 3.63
	EF	8.00	1.40	0.97	1.22	0.86	0.67
BCg	Почва	38.01 \pm 1.65	36.98 \pm 1.57	63.00 \pm 2.14	101.97 \pm 4.01	107.01 \pm 4.18	158.33 \pm 4.70
	Ортштейны	461.13 \pm 16.93	214.99 \pm 8.13	58.89 \pm 1.95	123.23 \pm 3.58	91.41 \pm 2.65	92.29 \pm 2.54
	EF	12.14	5.81	0.93	1.31	0.85	0.58
Cg	Элюво-делиювий пород	35.84 \pm 1.53	34.85 \pm 1.51	68.29 \pm 2.76	105.27 \pm 4.34	142.58 \pm 5.06	169.73 \pm 5.12
Региональный кларк в почвах [7]		32	46	70	66	—	—
Среднее содержание в почвах заповедников региона [34]		—	—	—	—	120.19	128.36

* EF – коэффициент накопления в ортштейнах. Прочерк – не установлено.

подтверждает преимущественное литогенное поступление Cr в почвы.

Значения коэффициента массопереноса (τ) микроэлементов отражают достаточно высокий уровень их подвижности в процессе внутрипочвенного выветривания литогенного материала и увеличение уровня τ для всех изученных микроэлементов с продвижением вглубь почвенного профиля (табл. 3). Внутрипрофильное изменение величины τ указывает на идущий вынос элементов из почвенного мелкозема верхней и средней части профиля в нижние горизонты. Несмотря на увеличение валового содержания отдельных микроэлементов, стабилизации и значимого накопления микроэлементов в нижней части профиля не происходит, что может сопровождаться выносом микроэлементов за пределы почвенного профиля.

Средний уровень концентрации водорастворимых форм микроэлементов в почвах уменьшался в следующем порядке (% от валового содержания): Cr (2.79) > Ni (2.65) > Zn (2.48) > Sr (2.40) > V (1.56) > Pb (1.18) (табл. 4). Горизонты AY и AY/BELnn

характеризовались максимальным уровнем относительного содержания водорастворимых форм Cr и V. В горизонтах BELnn,g и BTnn,g были локализованы максимальные концентрации водорастворимых форм Pb, Ni и Sr. Относительное содержание водорастворимых форм Zn увеличивалось в горизонтах BTnn,g и BCg. В целом вертикальное распределение водорастворимых форм микроэлементов не соответствовало внутрипрофильной дифференциации их валового содержания, что говорит о более значимом влиянии свойств почв на формирование объема и перераспределение водорастворимых форм микроэлементов в почвах, не испытывающих прямого техногенного воздействия.

По сравнению с вмещающим почвенным мелкоземом, содержание Pb и Cr возрастало в ЖМО, формирующихся во всех горизонтах профиля. В ЖМО отдельных горизонтов содержание Ni, V и Sr превышало концентрацию элементов в почвах. Содержание Zn в ЖМО на протяжении всего почвенного профиля был ниже или идентично содержанию в почвах. Элементом наиболее активного

Таблица 3. Содержание циркония (мг/кг) и коэффициент массопереноса (τ) микроэлементов в почвах, среднее арифметическое значение \pm значение среднеквадратического отклонения

Горизонт	Zr	τ_{Pb}	τ_{Ni}	τ_{Zn}	τ_{Cr}	τ_{V}	τ_{Sr}
AY	334.91 \pm 8.29	-0.09	-0.07	-0.21	-0.33	-0.42	-0.57
AY/BELnn	307.04 \pm 8.07	-0.12	-0.09	-0.23	-0.39	-0.61	-0.81
BELnn,g	345.43 \pm 8.43	-0.10	-0.07	-0.21	-0.37	-0.58	-0.92
BTnn,g	207.72 \pm 6.60	-0.21	-0.13	-0.34	-0.78	-0.98	-1.75
BCg	213.59 \pm 6.41	-0.21	-0.15	-0.39	-0.75	-0.98	-1.78
Cg	290.56 \pm 7.36	-	-	-	-	-	-

Таблица 4. Содержание водорастворимых форм микроэлементов во вмещающих почвах и ортштейнах, среднее арифметическое значение \pm значение среднеквадратического отклонения, мг/кг

Горизонт	Объект	Pb	Ni	Zn	Cr	V	Sr
AY	Почва	0.27 \pm 0.01	0.69 \pm 0.03	1.39 \pm 0.05	2.41 \pm 0.11	1.82 \pm 0.06	1.99 \pm 0.04
	Ортштейны	2.07 \pm 0.06	0.75 \pm 0.04	1.29 \pm 0.05	3.72 \pm 0.16	1.83 \pm 0.07	2.79 \pm 0.08
AY/BELnn	Почва	0.33 \pm 0.01	0.76 \pm 0.03	1.08 \pm 0.04	2.61 \pm 0.12	1.44 \pm 0.05	2.31 \pm 0.09
	Ортштейны	2.22 \pm 0.05	0.47 \pm 0.02	1.11 \pm 0.04	3.79 \pm 0.14	2.13 \pm 0.09	2.68 \pm 0.11
BELnn,g	Почва	0.45 \pm 0.01	0.79 \pm 0.04	1.37 \pm 0.06	1.97 \pm 0.06	1.29 \pm 0.04	4.03 \pm 0.19
	Ортштейны	1.97 \pm 0.05	0.85 \pm 0.05	1.29 \pm 0.05	2.66 \pm 0.10	2.30 \pm 0.09	2.93 \pm 0.06
BTnn,g	Почва	0.49 \pm 0.02	0.84 \pm 0.05	1.52 \pm 0.06	2.73 \pm 0.14	1.51 \pm 0.04	3.98 \pm 0.12
	Ортштейны	2.64 \pm 0.08	1.16 \pm 0.07	2.38 \pm 0.09	3.21 \pm 0.15	1.13 \pm 0.03	2.91 \pm 0.10
BCg	Почва	0.41 \pm 0.02	0.83 \pm 0.05	1.77 \pm 0.07	2.20 \pm 0.08	1.12 \pm 0.04	2.55 \pm 0.04
	Ортштейны	3.48 \pm 0.09	2.41 \pm 0.07	2.73 \pm 0.12	2.98 \pm 0.17	1.35 \pm 0.02	1.29 \pm 0.03

накопления в ЖМО оказался Pb. Менее интенсивно в ЖМО накапливались Cr и V. Струнций характеризовался слабой интенсивностью накопления в ЖМО. Никель также относился к элементам со слабой интенсивностью накопления в ЖМО, за исключением ЖМО горизонта BCg, где EF Ni резко увеличивался и достигал значений 5.81. Накопление Pb, Cr, V и Sr в ЖМО также характеризовалось наличием ярко выраженной внутрипрофильной дифференциации, с увеличением уровня EF Cr в верхнем горизонте профиля, EF V и Sr в средней части профиля и EF Pb в нижних горизонтах профиля. Сравнение величины EF микроэлементов в ЖМО, образующихся в почвах со схожей направленностью основного почвообразовательного процесса указывает на сходные уровни накопления Ni, V и Sr и на интенсификацию накопления Pb в ЖМО исследуемых почв [32, 33].

На основе анализа корреляционной зависимости между содержанием $C_{\text{общ}}$, оксидов Fe и Mn и концентрацией микроэлементов в ЖМО, микроэлементы были разделены на две группы: Pb, Ni и

Zn отнесены к элементам группы Mn ($r_{\text{Mn-Pb}} +0.99$; $r_{\text{Mn-Ni}} +0.98$; $r_{\text{Mn-Zn}} +0.92$); Cr и V к элементам смешанной C–Fe-группы ($r_{\text{Fe-Cr}} +0.77$; $r_{\text{C-Cr}} +0.75$; $r_{\text{Fe-V}} +0.70$; $r_{\text{C-Cr}} +0.72$). Содержание в ЖМО Sr характеризовалось слабой корреляционной связью с содержанием Fe ($r_{\text{Fe-Sr}} +0.60$). В целом установленные ассоциации между элементами согласуются с общим порядком межэлементной избирательной взаимосвязи в ЖМО [28, 32, 33].

Влияние Fe, Mn и C в формировании накопительной способности ЖМО было проанализировано на основе результатов кластерного анализа (рис. S3). Расстояние между переменными на дендрограмме позволило установить, что первичным звеном в накоплении и стабилизации Cr, V, Sr, Zn и Ni в ЖМО являются соединения Fe, которые находятся в тесной ассоциации с C-содержащими компонентами. Совместное участие Fe и органических соединений в аккумуляции микроэлементов было отмечено в ЖМО почв агрофитоценозов [18], что указывает на взаимодополняющее влияние C и Fe-содержащих соединений в накоплении ряда

микроэлементов ортштейнами вне зависимости от факторов внешнего антропогенного воздействия. Роль углерода в накоплении микроэлементов ортштейнами может быть обусловлена высокой сорбционной активностью С-содержащих фаз в отношении микроэлементов и способностью некоторых органических лигандов активизировать сорбцию микроэлементов соединениями Fe. Возможным, но менее вероятным, является участие комплексных Fe-C соединений в процессе аккумуляции микроэлементов в ЖМО, поскольку Fe является сильным конкурентом в закреплении микроэлементов различными органическими группами [2]. Накопление и закрепление Pb в ЖМО исследованных почв осуществляется преимущественно С-содержащими соединениями и в меньшей степени Mn-обогащенными компонентами ортштейнов. Тесная ассоциация Pb с Mn в ортштейнах была отмечена в ряде исследований, где Mn рассматривался как единственная химическая фаза-носитель Pb [1, 20]. При этом в почвах наиболее активным сорбентом Pb являются органические соединения [3]. В совокупности с данными об отнесении Pb к элементам группы Mn и накоплении $C_{общ}$ ортштейнами исследуемых почв, результаты, представленные на дендрограмме, вносят дополнения в установленные ранее закономерности и подтверждают возможность формирования в ЖМО двух фаз-носителей Pb, представленных как минеральными, так и органическими соединениями.

Для выявления взаимосвязи между содержанием элементов в почвенном мелкоземе и ЖМО был использован факторный анализ (табл. 5). Суммарный процент от общей дисперсии для первых двух компонент (F1, F2) составил 70.59%, что свидетельствует о сильной положительной взаимосвязи между рассматриваемыми переменными. Состав и параметры F1 отражают доминирующее влияние соединений Fe на поступление в ЖМО Pb и Cr. Содержание в ЖМО Zn определялось преимущественным поступлением элемента из почвенного мелкозема в составе минеральных фаз, содержащих оксиды Si, Al, Mg и Ti. Второй компонент (F2) характеризуется высокой факторной нагрузкой относительно Ni и Mn, что указывает на совместное поступление элементов из почвенного мелкозема в ЖМО, вероятно, в составе комплексных соединений. Третий компонент (F3) имеет наименьший процент от общей дисперсии и характеризуется высокой факторной нагрузкой в отношении Sr. Низкая факторная нагрузка оксидов Al и Mg в составе F3 указывает на их вторичное влияние на поступление Sr в ЖМО, а также на возможность прямого поступления ионов Sr в ортштейны без входления в состав каких-либо комплексных соединений. Низкая факторная нагрузка для V отмечена в составе F2 и F3, что свидетельствует о поступлении незначительного количества элемента в

ЖМО совместно с Ni, Mn и Sr. Вероятно, на поступлении Sr и V в состав ЖМО более значимое влияние оказывает содержание глинистых минералов, которое не было рассмотрено при проведении настоящих исследований [24, 32, 36].

Ряд относительного содержания водорастворимых форм микроэлементов по уровню средней концентрации в ЖМО отличался от установленного для почв и имел следующую последовательность (% от валового содержания): Zn (3.32) > Cr (2.34), Sr (2.33) > Ni (2.10) > V (1.46) > Pb (0.99). По сравнению с почвенным мелкоземом, в ЖМО отмечается снижение относительного содержания водорастворимых форм Cr, Pb и Ni на 16.1–20.8%. Содержание водорастворимых форм V и Sr в ЖМО снижалось на 6.5 и 2.9% соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о формировании в ЖМО более стабильных соединений указанных микроэлементов. Содержание водорастворимых форм Zn в ортштейнах по сравнению с почвенным мелкоземом увеличивалось на 38%. Цинк поступает в ЖМО из почвенного мелкозема в составе минеральных фаз. Вероятно, увеличение содержания водорастворимых форм элемента является результатом сочетания процессов высвобождения ионов Zn из первичных минералов в ходе химического выветривания внутри ЖМО и последующим входением части ионов Zn в состав аморфных или слабо окристаллизованных соединений ортштейнов.

Таблица 5. Конфигурация параметров вмещающих почв и ортштейнов

Показатель	F1	F2	F3
Pb	0.75	0.61	0.15
Ni	0.27	0.88	0.11
Zn	-0.70	0.62	0.21
Cr	0.86	-0.18	0.31
V	0.40	0.59	0.53
Sr	-0.24	-0.45	0.78
$C_{общ}$	0.52	-0.52	-0.48
SiO_2	-0.73	-0.01	-0.56
Al_2O_3	-0.76	0.29	0.43
MgO	-0.74	0.09	0.52
TiO_2	-0.76	-0.54	0.07
Fe_2O_3	0.90	-0.29	0.28
MnO	0.54	0.79	0.11
Собственные значения	5.70	3.47	2.17
% общей дисперсии	43.88	26.71	16.67

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе комплексного изучения Fe–Mn ортштейнов дерново-бурово-подзолистых глеевых почв уточнены сведения о морфологическом строении и минералогическом составе ЖМО. Получены новые данные о специфике формирования ортштейнов и их накопительной способности в отношении ряда микроэлементов в почвах, не подверженных влиянию прямого техногенного воздействия.

Образование ЖМО в исследованных почвах происходит при стадийном осаждении Fe и Mn с чередованием стадий увеличения содержания Fe или Mn и стадий совместного увеличения или снижения их содержания. Поступление Si, Al, Mg и Ti в состав ЖМО происходит постепенно в течение всего периода образования и развития ЖМО. Наибольшее количество ЖМО представлено фракцией 2–5 мм. Ингибирование массового образования ортштейнов более крупного размера обосновано активизацией накопления $C_{общ}$ в них.

В ЖМО выражена внутренняя дифференциация в соответствии с особенностями химического состава, плотности и цвета. На основе распределения соединений Mn во внутренней зоне, ЖМО разделены на два типа. В первом, имеющем ядра, обнаружены С-обогащенные микрозоны, панцири диатомовых водорослей, скопления сфероидальных структур, предположительно относящихся к представителям микрофлоры.

В ЖМО идентифицированы унаследованные из вмещающей почвенной массы первичные и глинистые минералы (кварц, альбит, турмалин, мусковит, иллит, каолинит), а также минералы, образующиеся в процессе трансформации соединений Fe и Mn внутри ЖМО (гетит, фероксигит, бернессит).

Анализ содержания и распределения элементов в ЖМО позволил выявить специфику накопления элементов в ЖМО различных горизонтов почвенного профиля. В ЖМО верхних и средних горизонтов отмечено более интенсивное накопление Fe, симметричное осаждение Fe и Mn относительно центральной оси. Ортштейны нижних горизонтов характеризовались увеличением интенсивности накопления Mn и наличием асимметрии в осаждении основных элементов. По сравнению с ЖМО пахотных почв, изученные ЖМО отличались увеличением уровня накопления $C_{общ}$ в средней и нижней части профиля.

В ЖМО установлено активное накопление ряда микроэлементов, которые по величине среднего значения коэффициента накопления образуют ряд: Pb (7.85) > Ni (2.08) > Cr (1.80) > V (1.29) > Sr (0.97) > Zn (0.90). Анализ литературных данных указывает на высокую активность сорбционных фаз изученных ЖМО в отношении накопления Pb. На основе комплексного подхода в изучении

элементного состава ЖМО, отражено преимущественное поступление Pb и Cr в ЖМО из почвенного мелкозема в составе соединений Fe, Ni в составе соединений Mn, Zn в составе фаз, содержащих оксиды Si, Al, Mg и Ti.

Разделение микроэлементов в ЖМО по уровню содержания (группа Mn – Pb, Ni и Zn, группа C–Fe – Cr и V), в целом согласуется с общим порядком межэлементной избирательной взаимосвязи в ЖМО, отраженной ранее в ряде публикаций. Однако сочетание различных методов анализа позволило отразить ведущую роль соединений, содержащих С и Fe, в накоплении Cr, V, Sr, Zn и Ni ортштейнами и С- и Mn-содержащих соединений в накоплении Pb.

Накопление Cr, Pb, Ni, V и Sr в ЖМО сопровождается снижением относительного содержания водорастворимых форм элементов по сравнению с почвенным мелкоземом и указывает на образование более устойчивых комплексных соединений элементов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской научного фонда в рамках гранта № 23-24-00255, <https://rscf.ru/project/23-24-00255/>.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0032180X25010044>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водяницкий Ю.Н. Оксиды марганца в почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2005. 96 с.

2. *Водяницкий Ю.Н.* Соединения железа и их роль в охране почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2010. 282 с.
3. *Водяницкий Ю.Н.* Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2009. 184 с.
4. *Водяницкий Ю.Н., Лесовая С.Н., Сивцов А.В.* Гидроксидогенез железа в лесных и степных почвах Русской равнины // Почвоведение. 2003. № 4. С. 465–475.
5. *Водяницкий Ю.Н., Савичев А.Т., Васильев А.А., Лобанова Е.С., Чашин А.Н., Прокопович Е.В.* Содержание тяжелых щелочноземельных (Sr, Ba) и редкоземельных (Y, La, Ce) металлов в техногенно-загрязненных почвах // Почвоведение. 2010. № 7. С. 879–890.
6. *Водяницкий Ю.Н., Сивцов А.В.* Образование ферригидрита, фероксигита и вернадита в почвах // Почвоведение. 2004. № 8. С. 986–999.
7. *Голов В.И.* Круговорот серы и микроэлементов в основных агроэкосистемах Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2004. 315 с.
8. *Дмитриев Е.А.* Математическая статистика в почвоведении. М.: Либроком, 2009. 328 с.
9. *Зайдельман Ф.Р., Никифорова А.С.* Ортштейны – марганцево-железистые конкреционные новообразования (итоги исследований) // Почвоведение. 2010. № 3. С. 270–281.
10. *Зайдельман Ф.Р., Никифорова А.С.* Генезис и диагностическое значение новообразований почв лесной и лесостепной зон. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 216 с.
11. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
12. *Ковалев И.В., Ковалева Н.О., Столпникова Е.М., Федотов А.Б.* Возраст и генезис Fe–Mn конкреций серых лесных почв южной тайги, по результатам изотопных и метагеномных исследований // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2022. № 4. С. 97–105.
13. *Костенков Н.М.* Окислительно-восстановительные режимы в почвах периодического увлажнения. М.: Наука, 1987. 192 с.
14. *Пуртова Л.Н., Тимофеева Я.О.* Изучение некоторых свойств и активности каталазы агротемно-гумусовых подбелов при различных видах агротехнического воздействия // Почвоведение. 2022. № 10. С. 1277–1289.
15. *Росликова В.И.* Марганцево-железистые новообразования в почвах равнинных ландшафтов гумидной зоны. Владивосток: Дальнаука, 1996. 291 с.
16. *Тимофеева Я.О.* Накопление и фракционирование микроэлементов в почвенных железо-марганцевых конкрециях различного размера // Геохимия. 2008. № 13. С. 293–301.
17. *Тимофеева Я.О., Голов В.И.* Аккумуляция микроэлементов в ортштейнах почв (обзор литературы) // Почвоведение. 2010. № 4. С. 434–440.
18. *Тимофеева Я.О., Пуртова Л.Н.* Влияние органических соединений на накопление Ni, Co, Cu, Cr и Pb в ортштейнах агротемногумусовых подбелов юга Приморского края // Почвоведение. 2024. № 4. С. 537–555.
19. *Cornu S., Descharettes V., Salvador-Blanes S., Clozul B., Hardy M., Branchut S., Le Forestier L.* Trace element accumulation in Mn–Fe-oxide nodules of a planosolic horizon // Geoderma. 2005. V. 125. P. 11–24. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.06.009>
20. *Ettler V., Chren M., Mihaljevic M., Drahota P., Kribek B., Veselovsky F., Sracek O., Vanek A., Penizek V., Komarek M., Mapani B., Kamona F.* Characterization of Fe–Mn concentric nodules from Luvisol irrigated by mine water in a semi-arid agricultural area // Geoderma. 2017. V. 299. P. 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.03.022>
21. *Feng J-L.* Trace elements in ferromanganese concretions, gibbsite spots, and the surrounding terra rossa overlying dolomite: Their mobilization, redistribution and fractionation // J. Geochem. Explor. 2011. V. 108. P. 99–111. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2010.10.010>
22. *Gasparatos D.* Sequestration of heavy metals from soil with Fe–Mn concretions and nodules // Environ. Chem. Lett. 2013. V. 11. P. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s10311-012-0386-y>
23. *Gasparatos D., Massas I., Godelitsas A.* Fe–Mn concretions and nodules formation in redoximorphic soils and their role on soil phosphorus dynamics: Current knowledge and gaps // Catena. 2019. V. 182. P. 104106. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104106>
24. *Huang J-H., Huang F., Evans L., Glasauer S.* Vanadium: Global (bio)geochemistry // Chem. Geology. 2015. V. 417. P. 68–894. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.09.019>
25. *Huang L.* Pedogenic ferromanganese nodules and their impacts on nutrient cycles and heavy metal sequestration // Earth-Sci. Rev. 2022. V. 232. P. 104147. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2022.104147>
26. *Jien S-H., Hseu Z-Ye., Chen Z-S.* Hydropedological implications of ferromanganiferous nodules in rice-growing plinthitic Ultisols under different moisture regimes // Soil Sci. Soc. Am. J. 2010. V. 74. P. 880–891. <https://doi.org/10.2136/sssaj2009.0020>
27. *Kabata-Pendias A.* Trace elements in soils and plants. N.Y.: CRC Press, 2011.
28. *Palumbo B., Bellanca A., Neri R., Roe M.J.* Trace metal partitioning in Fe–Mn nodules from Sicilian soils, Italy // Chem. Geol. 2001. V. 173. P. 257–269. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00284-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00284-9)
29. *Pansu M., Gautheyrou J.* Handbook of soil analysis mineralogical, organic and inorganic methods. Berlin: Springer-Verlag, 2006.
30. *Rennerta T., Handelb M., Hoschenc C., Lugmeiere J., Steffensc M., Totscheb K.U.* A NanoSIMS study on the distribution of soil organic matter, iron and manganese in a nodule from a Stagnosol // Eur. J. Soil Sci. 2014. V. 65. P. 684–692. <https://doi.org/10.1111/ejss.12157>

31. Seguin V., Gagnon C., Courchesne F. Changes in water extractable metals, pH and organic carbon concentrations at the soil-root interface of forested soils // *Plant Soil.* 2004. V. 260. P. 1–17.
<https://doi.org/10.1023/B:PLSO.0000030170.49493.5f>
32. Timofeeva Y., Karabtsov A., Burdakovskii M., Vzorova D. Strontium and vanadium sorption by iron-manganese nodules from natural and remediated Dystric Cambisols // *J. Soil Sedim.* 2024. V. 24. P. 1220–1236.
<https://doi.org/10.1007/s11368-024-03714-z>
33. Timofeeva Y., Karabtsov A., Ushkova M., Burdakovskii M., Semal V. Variation of trace elements accumulation by iron-manganese nodules from Dystric Cambisols with and without contamination // *J. Soil Sedim.* 2021. V. 21. P. 1064–1078.
<https://doi.org/10.1007/s11368-020-02814-w>
34. Timofeeva Ya., Kosheleva Yu., Semal V., Burdakovskii M. Origin, baseline contents, and vertical distribution of selected trace lithophile elements in soils from nature reserves, Russian Far East // *J. Soil Sedim.* 2018. V. 18. P. 968–982.
<https://doi.org/10.1007/s11368-017-1847-5>
35. World Reference Base for Soil Resources 2014, Update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. Rome: FAO, 2015.
36. Yang J., Tang Y., Yang K., Rouff A.A., Elzinga E., Huang J-H. Leaching characteristics of vanadium in mine tailings and soils near a vanadium titanomagnetite mining site // *J. Hazard. Mater.* 2014. V. 264. P. 498–504.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.063>
37. Yu X., Wang Y., Zhou G., Peng G., Brookes P.C., Lu S. Paleoclimatic fingerprints of ferromanganese nodules in subtropical Chinese soils identified by synchrotron radiation-based microprobes // *Chem. Geology.* 2020. V. 531. P. 119357.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119357>

Iron-manganese Nodules of Soils from Natural Landscapes of the South of Russian Far East

Ya. O. Timofeeva^{a, *}, A. A. Karabtsov^b, M. L. Burdakovskii^a,
L. N. Purtova^a, and E. S. Martynenko^a

^aFederal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia

^bFar East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia

*e-mail: timofeeva@biosoil.ru

The structure, composition, and specificity of microelements accumulation by the rounded nodules of soddy-brown-podzolic gleyic soils (Gleyic Luvisol (Manganiferous)) from nature reserves and a national park in the south of the Far East were studied using advanced analytical methods and noninvasive techniques. The nodules are characterized by pronounced differentiation into external (brown and ochre-brown, Fe-enriched, dense) and internal (dark brown, Mn-enriched, loose) zones. According to the Mn compounds distribution in the internal zone, two types of nodules were identified: with an undifferentiated internal zone and with a core(s). The cores contain C-enriched microzones, which are centers of Fe and Mn precipitation. The stages of the co-precipitation of Fe and Mn and the stages with predominant precipitation of one of the elements were identified in the nodules. The nodules consist of a complex of minerals inherited from soils as well as nodule-specific minerals (goethite, feroxyhyte, and birnessite). The Fe content in the nodules was on average 4 times higher than the soil content, the Mn content was 21.9 times higher, and the C content was 3.6 times higher. In the nodules, Pb accumulates most intensively ($EF\ 5.53–12.14$); its accumulation is determined by the combined participation of C- and Mn-containing compounds. Nickel ($EF\ 0.89–5.81$) and Cr ($EF\ 1.22–2.60$) accumulate less actively; V ($EF\ 0.85–1.88$) and Sr ($EF\ 0.58–1.43$) accumulate weakly. The phases accumulating Ni, Cr, V, and Sr are compounds of nodules containing Fe and C. Zinc does not accumulate in nodules. A comparison of the microelement water-soluble form concentrations indicates a decrease in the mobility of Cr, Pb, Ni, V, and Sr in nodules compared to soils.

Keywords: iron, manganese, trace elements, structure of newformations, polynuclear nodules, goethite, birnessite, feroxygite.