



ПОЧВОВЕДЕНИЕ

www.sciencejournals.ru

Журнал основан в январе 1899 г. На его страницах публикуются оригинальные статьи, обзоры; отражаются различные аспекты теоретических и экспериментальных исследований генезиса, географии, физики, химии, биологии, плодородия почв; освещаются результаты теоретических и экологических исследований в глобальном и региональном планах.



СОДЕРЖАНИЕ

Номер 2, 2023

ГЕНЕЗИС И ГЕОГРАФИЯ ПОЧВ

Мерзлотные почвы бассейна р. Алазея: свойства, минералогический состав и классификация

*Р. В. Десяткин, С. Н. Лесовая, М. В. Оконешникова,
А. З. Иванова, Н. В. Платонова* 131

Агрогенные почвы на обновленной версии почвенной карты России масштаба 1 : 2.5 млн: классификационное разнообразие и положение в почвенном покрове

М. И. Герасимова, Т. В. Ананко, Д. Е. Конюшков, Н. В. Савицкая 143

ХИМИЯ ПОЧВ

Оценка вклада различных компонентов в адсорбцию Cu(II) аллювиальной дерново-глеевой почвой

М. И. Пятова, И. И. Толпешта, Ю. Г. Изосимова, М. М. Карпунин, Н. Ю. Барсова 154

Фтор и йод в почвах Кулундинской равнины

Г. А. Конарбаева, Е. Н. Смоленцева 170

Состав стабильных изотопов углерода органического вещества буроземов предгорий хребта Восточный Саян

*В. А. Голубцов, Ю. В. Вантеева, М. А. Бронникова,
А. А. Черкашина, Т. И. Знаменская* 184

ФИЗИКА ПОЧВ

Устойчивость агрегатов пахотных почв: экспериментальное определение и нормативная характеристика

*Д. А. Ушкова, У. А. Конкина, И. В. Горепекин, Д. И. Потапов,
Е. В. Шеин, Г. Н. Федотов* 203

БИОЛОГИЯ ПОЧВ

Цианобактерии и водоросли биологических почвенных корок пятен-медальонов горных тундр Урала

Е. Н. Патова, И. В. Новаковская, М. Д. Сивков 211

АГРОХИМИЯ И ПЛОДОРОДИЕ ПОЧВ

Почвенно-агрохимические аспекты ремедиации загрязненной никелем почвы при применении ростстимулирующих ризосферных бактерий

В. П. Шабаев, В. Е. Остроумов 226

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

Гептил и продукты его трансформации в почвах: источники поступления, диагностика, поведение, токсичность и ремедиация загрязненных территорий (обзор)

Т. В. Королева, И. Н. Семенов, С. А. Леднев, О. С. Солдатова 240

Эрозия почв на Среднерусской возвышенности (обзор)

А. П. Жидкин, М. А. Комиссаров, Е. Н. Шамигурина, А. В. Мищенко 259

Сравнение эффективности микро- и наночастиц нульвалентного железа при детоксикации техногенно-загрязненной почвы

Ю. Д. Сергеева, А. П. Кирюшина, В. К. Калеро, О. А. Федорова, В. А. Терехова 273

Contents

No. 2, 2023

Genesis and Geography of Soils

- Permafrost Affected Soils of the Alazeya River Basin: Properties, Mineralogy and Classification
R. V. Desyatkin, S. N. Lessovaia, M. V. Okoneshnikova, A. Z. Ivanova, and N. V. Platonova 131
- Agrogenic Soils on the Updated Version of the Soil Map of Russia, 1 : 2.5 M Scale:
Classification Diversity and Place in the Soil Cover
M. I. Gerasimova, T. V. Ananko, D. E. Konyushkov, and N. V. Savitskaya 143
-

Soil Chemistry

- Qualitative Assessment of the Contribution of Various Components to Cu(II) Adsorption
by Alluvial Soddy-Gley Soil
M. I. Pyatova, I. I. Tolpeshta, Yu. G. Izosimova, M. M. Karpukhin, and N. Yu. Barsova 154
- Fluorine and Iodine in Soils of the Kulunda Plain
G. A. Konarbaeva and E. N. Smolentseva 170
- Stable Carbon Isotopic Composition of Organic Matter in Cambisols of Eastern Sayan Foothills
*V. A. Golubtsov, Yu. V. Vanteeva, M. A. Bronnikova,
A. A. Cherkashina, and T. I. Znamenskaya* 184
-

Soil Physics

- Stability of Arable Soil Aggregates: Experimental Determination and Normative Characteristics
*D. A. Ushkova, U. A. Konkina, I. V. Gorepekin, D. I. Potapov,
E. V. Shein, and G. N. Fedotov* 203
-

Soil Biology

- Cyanobacteria and Algae in Biological Soil Crusts of Frost Boils in the Mountain Tundra
of the Urals
E. N. Patova, I. V. Novakovskaya, and M. D. Sivkov 211
-

Agricultural Chemistry and Fertility of Soils

- Soil-Agrochemical Aspects of Remediation of Nickel-Contaminated Soil Using
Growth-Promoting Rhizosphere Bacteria
V. P. Shabayev and V. E. Ostroumov 226
-

Degradation, Rehabilitation, and Conservation of Soils

- Heptil and Its Transformation Products in Soils: Sources, Diagnosis, Behavior,
Toxicity and Remediation of Polluted Territories (Review)
T. V. Koroleva, I. N. Semenov, S. A. Lednev, and O. S. Soldatova 240
- Soil Erosion in the Central Russian Upland: A Review
A. P. Zhidkin, M. A. Komissarov, E. N. Shamshurina, and A. V. Mishchenko 259
- Comparison of the Effectiveness of Micro- and Nanoparticles of Zero-Valent Iron
in the Detoxification of Technogenic Polluted Soil
Yu. D. Sergeeva, A. P. Kiryushina, V. K. Calero, O. A. Fedorova, and V. A. Terekhova 273
-
-

ГЕНЕЗИС И ГЕОГРАФИЯ ПОЧВ

УДК 631.48

МЕРЗЛОТНЫЕ ПОЧВЫ БАСЕЙНА р. АЛАЗЕЯ: СВОЙСТВА, МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ И КЛАССИФИКАЦИЯ

© 2023 г. Р. В. Десяткин^а, *, С. Н. Лесовая^б, М. В. Оконешникова^а,
А. З. Иванова^а, Н. В. Платонова^с

^аИнститут биологических проблем криолитозоны СО РАН,
пр-т Ленина, 41, Якутск, 667891 Россия

^бИнститут наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199198 Россия

^сРесурсный центр, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199198 Россия

*e-mail: rvdes@ibpc.ysn.ru

Поступила в редакцию 30.06.2022 г.

После доработки 12.09.2022 г.

Принята к публикации 13.09.2022 г.

Изучены физико-химические свойства и специфика профильного распределения глинистых минералов в слабодифференцированных почвах в пределах Колымской низменности. Почвы сформированы в условиях холодного, ультраконтинентального климата. Объекты исследования заложены с учетом разнообразия ландшафтной структуры обширной приморской низменной равнины: на поlose маршевого луга, на северных равнинах с ледовым комплексом приозерных аласных лугов, в зональных типичных северо-таежных редколесьях. Несмотря на характерную для высоких широт слабую активность процессов выветривания в почвах отмечены результаты современного выветривания минералов — наличие вермикулита в кислых горизонтах почв аласа и межаласного комплекса и гидроксида железа — лепидокрокита в почве маршевого луга. Показано, что в соответствии с профилно-генетическим подходом национальной классификации, классификационная принадлежность криозема, расположенного в редколесье, не вызывает сомнений. Однако дальнейших разработок и уточнений требует классификация слабодифференцированных и в различной степени огненных мерзлотных почв, расположенных в ландшафтах, относимых к интразональным, — приморских маршевых лугов и аласов.

Ключевые слова: криогенные почвы, глинистые минералы, лепидокрокит, почвы зональных, интразональных ландшафтов

DOI: 10.31857/S0032180X2260086X, EDN: VKHLAT

ВВЕДЕНИЕ

Отложения позднеплейстоценовых пород с ледовым комплексом широко распространены в Сибири, на Аляске и Северо-Западной Канаде. Они состоят из толщ мощностью до десятков метров, богатых илом, песком и органическим веществом с сингенетическими ледяными жилами и сегрегационным льдом. Доля грунтового льда в отложениях различных регионов составляет до 50–95% от объема [44, 45, 58, 60, 61], что и определяет уязвимость отложений к деградационным процессам при потеплении климата. В целом для территорий приморских низменностей Якутии суммарная объемная льдистость с учетом ледяных жил достигает 60–90% [40, 43, 60, 61].

Бассейн р. Алазея полностью расположен в зоне распространения многолетнемерзлых пород в

северо-восточной части Евразии. За исключением самого верхнего течения, река протекает в пределах Колымской низменности. Регион входит в состав обширной области распространения сильнольдистых покровных криогенно-эоловых отложений плейстоценовых оледенений [30, 31]. На территории низменности в верхней минеральной части толщи мерзлоты выделяются высокольдистые слои с горизонтально-слоистыми и сетчато-слоистыми криотекстурами “пояскового” типа и менее льдистые слои с микролинзовидными структурами [16, 43]. Полигонально-жилые льды шириной 2–5 м и мощностью до нескольких десятков метров создают полигональную решетку с диаметром полигонов до 20 м [26, 61]. Верхняя часть толщи мерзлоты представлена преимущественно позднеплейстоценовым ледовым комплексом и сформированным в результате его от-

таивания в голоцене отложениями аласного комплекса. Ледовый комплекс представляет собой сингенетически промерзшие осадки (мощностью до 40–50 м) преимущественно алевритового состава с мощными полигонально-жильными льдами с высокой льдистостью (65–90%) [2, 30, 31, 57].

Климат на территории Колымской низменности резко континентальный со средней годовой температурой воздуха от –12.5 (Среднеколымск) до –15.2°C (Алазея). Формирование климата определяется высокоширотным положением территории, особенностями атмосферной циркуляции и влиянием Приполярного ледовитого бассейна [18]. Среднегодовое количество осадков 209–276 мм [23]. Несмотря на малое количество осадков, степень увлажнения большей части поверхности избыточна, что приводит к интенсивному заболачиванию территории. Это связано с незначительным испарением и экранирующим влиянием многолетнемерзлых пород. Снежный покров в районе побережья и островов держится 270–290 дней, сокращаясь в южных частях региона до 240–260 дней в году.

Суровый холодный климат обуславливает повсеместное сохранение многолетней мерзлоты, глубокое и сильное промерзание почв и их небольшое протаивание летом. По почвенно-географическому районированию бассейн р. Алазея расположен на территории трех почвенных провинций: 1) Арктической мерзлотных тундровых глееватых и глеевых почв; 2) Индигиро-Колымской мерзлотных болотных, мерзлотных тундровых перегнойно- и перегнойно-торфянисто-глеевых и мерзлотных тундровых глееватых почв; 3) Среднеколымской мерзлотных северо-таежных типичных (тиксотропных) и северо-таежных перегнойно-глеевых почв (криоземов) [13].

Согласно геоботаническому районированию [1], эта территория входит в состав 1) Алазейско-Нижнеколымского округа Яно-Колымской субарктической подпровинции подзоны субарктических тундр, 2) Колымского округа Северо-Восточной притундровой подпровинции и 3) Абыйско-Колымского округа Северо-Восточной северо-таежной подпровинции.

Происходящие климатические изменения приводят, в том числе к потеплению мерзлоты, что с начала XXI в. на Приморских низменностях выявлено повсеместно [36, 49, 52, 53]. Процесс сопровождается термокарстовой трансформацией почвенного покрова территорий, что и обуславливает необходимость детального изучения почв для возможности прогнозирования их отклика на происходящие вызовы современности.

Мерзлотным почвам на территории Якутии посвящены ставшие в настоящее время классическими исследования [12–14, 21, 27, 28]. Тем не менее, свойства почв, и особенно их минералогический

состав, в зоне распространения многолетнемерзлых пород остаются недостаточно изученными.

Химико-минералогические свойства почв различных регионов Якутии рассмотрены в ряде работ: почвы Центральной Якутии, в том числе уникальные палевые почвы [10, 11, 29, 46, 47]; почвы Колымской низменности – криоземы едомы [32] и криосоли тундр вдоль р. Колыма [38]; мерзлотные почвы Восточно-Сибирского нагорья (Колымская и Оймяконская горные провинции, то есть, расположенные как на территории Якутии, так и за ее пределами) [22]. Наши исследования включают криоземы, расположенные в бассейнах р. Анабар и р. Алазея [11, 46].

Цель работы – изучение минералогического состава и свойств слабодифференцированных почв маршевых и аласных лугов по сравнению с почвами типичных редколесий северной тайги и лесотундры. Ключевые участки заложены на территории Колымской низменности, в пределах бассейна р. Алазея.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поверхность бассейна р. Алазея в пределах Колымской низменности имеет преимущественно равнинный и слаборасчлененный рельеф с абсолютными высотами менее 100 м. Почвенные разрезы, в которых помимо общих свойств изучен минералогический состав, были заложены на пологом маршевых лугов (P-37.08.A1), на широко распространенных в северной тайге приозерных аласных лугах (P-01.08.A1) и в типичных для северной тайги редколесьях (P-26.09.A1) (рис. 1).

Маршевые луга. Вдоль низких морских берегов в устьях рек, заливаемых приливами, распространены приморские луга – тампы (марши), перемежающиеся с заболоченными низинами, реже с арктическими пятнистыми тундрами и многочисленными озерами. На приморских лугах распространены солелюбивые виды осок, злаков в сочетании разнотравьем и солеросами. Мхи и лишайники здесь не встречаются. Почвы за лето протаивают на глубину от 40 до 100 см. Температура мерзлых грунтов варьирует от –9 до –12°C. Маршевый тип местности характеризуется слабым развитием криогенного микрорельефа, но на участках перехода приморского луга к более высоким гипсометрическим позициям, можно обнаружить появление системы вторичных мало-мощных повторно-жильных льдов (ПЖЛ).

Разрез P-37.08.A1 (координаты: 70°52'01.1" N, 153°45'34" E) заложен восточнее устья р. Алазея на приморском осоково-злаково-разнотравном затопляемом лугу, на берегу Восточно-Сибирского моря, в 10 м от береговой линии. Эта территория подвержена постоянному влиянию морских приливов. Минеральные горизонты характеризу-

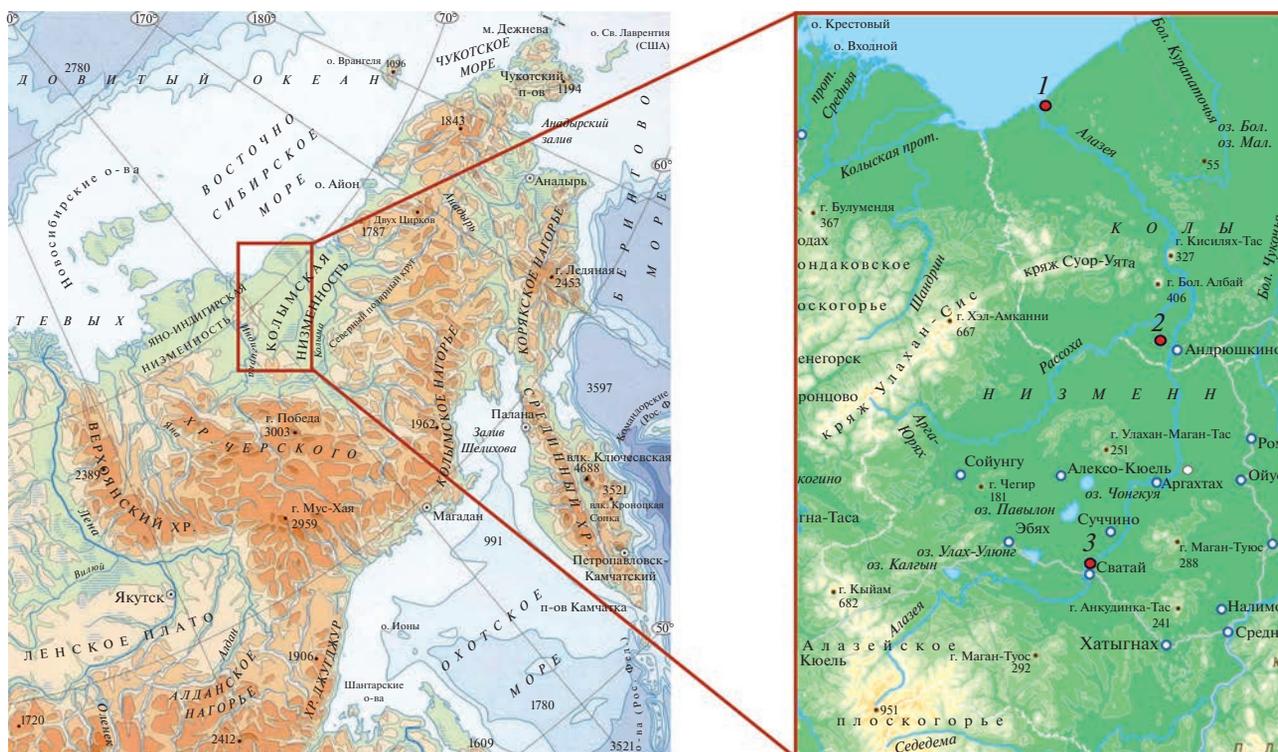


Рис. 1. Расположение почвенных разрезов. 1 – P-37.08.A1, маршевый луг; 2 – P-26.09.A1, редколесье и 3 – P-01.08.A1, приозерный аласный луг.

ются наличием сильных признаков оглеения. Индексы для горизонтов этого профиля даны на основании традиционно используемой в Республике Саха классификации мерзлотных почв [12].

Строение почвенного профиля: O (0–1 см) – маломощный слой травянистого войлока на поверхности; ACg (1–24 см) – сизовато-серый песчаный нанос с многочисленными охристыми и буроватыми пятнами, плотно переплетен корнями растений, с признаками слабой задернованности и средним количеством слаборазложившихся растительных остатков в виде небольшой трухи и отмерших корней травянистых растений; Cg (24–72 см) – серый с темно-серыми и охристыми прослоями и пятнами ожелезнения, расположенными в основном по ходам живых и отмерших корней, песчаный, в горизонте меньше живых корней, но больше растительных остатков. Профиль не вскипает. Залегает на льдистой мерзлоте с верховодкой.

Почва относится к мерзлотным маршевым слабо развитым глееватым [12], или Gleyic Tidalic Fluvisol (Agenic, Gelic) [42]. Классификационная принадлежность профиля на основании профилно-генетического подхода [17, 25] является дискуссионной и будет рассмотрена ниже. В тексте используются названия по [12].

Аласы северной тайги. В конце плейстоцена в результате потепления климата криогенно-эоловые высокольдистые отложения ледового комплекса подверглись термокарстовым, термоденудационным и термоэрозийным процессам, что привело к их значительной переработке и формированию аласного комплекса [15, 48, 56]. Палеopedологические исследования показали, что большая часть отложений ледового комплекса переработана синлитогенным почвообразованием [6].

На поверхности Колымской низменности преобладающими являются три типа местности: низкотеррасовый, межаласный и аласный [19, 20]. Низкотеррасовый тип местности занимает до 32% территории низменности, и характеризуется проявлениями морозобойного растрескивания совместно с термокарстовым пучением. Присутствуют системы маломощных ПЖЛ. Сезонное протаивание достигает 20–40 см. Температура мерзлых грунтов варьируется от –4 до –7.5°C. В данной работе почвы этот тип местности не рассматриваем.

Аласный тип местности характеризуется наличием морозобойных трещин и пучениями. Льдистость почво-грунтов составляет 40–60%, также присутствуют системы маломощных ПЖЛ. Почвы протаивают за теплый сезон на 40–80 см. Температура мерзлых грунтов варьирует от –4.5 до –7°C.

Разрез P-01.08.A1 (координаты: 68°04'01.0" N; 151°47'09.3" E) заложен в 0.5 – 0.6 км на юго-запад от п. Сватай на территории злакового пушицево-вейникового приозерного луга котловины оз. Сватай. Индексы горизонтов профиля даны по классификации [12]. Морфологическое строение профиля: Ad (0–9 см) – плотно переплетенный корнями травянистых растений, много слаборазложившихся растительных остатков, общий цвет минеральной суглинистой части светло-буроватый с черными вкраплениями творожистой минерально-сапропелевой массы; G (9–52 см) – глеевый суглинистый горизонт сизо-голубой окраски с охристыми пятнами по корням растений и слабо-выраженными признаками криотурбаций. Ниже залегает мерзлота. Профиль не вскипает.

Почва классифицирована как мерзлотная дерново-глеевая [12] или Stagnic Gleysol (Loamic, Gelic) [42]. Классификационная принадлежность почвы на основании профилно-генетического подхода [17, 25] как и предыдущего профиля будет рассмотрена ниже.

Межаласный комплекс на границе лесотундры и северной тайги. Межаласные ландшафты занимают до 30% Колымской низменности и характеризуются проявлением термокарстовых процессов, что обусловлено их повышенной льдистостью – от 40 до 80%. Отличительной чертой является присутствие системы мощных ПЖЛ. Мощность сезонно-талого слоя в зависимости от рельефа и географического положения, протаивает на глубину от 20 до 80 см. Температура мерзлых грунтов варьирует от –5 до –11°C.

Разрез P-26.09.A1 (координаты: 69°14'52.7" N; 154°19'06.1" E) заложен на водоразделе под лишайниково-зеленомошной листовничной рединой кустарничково-тошеберезовой на пологом приозерном склоне южной экспозиции, в 40 м от береговой линии оз. Байды (озеро не относится к термокарстовым). Индексы горизонтов этого профиля даны в соответствии с [12, 17, 25].

Морфологическое строение профиля: O (0–1 см) – мохово-лишайниковый очес и опад; Ao/Oh (1–8(11) см) – органогенный, подстилочно-торфяной, в нижней части перегнойный, влажный, бурый, переплетен корнями растений, состоит из слаборазложившихся и неразложившихся растительных остатков, переход резкий, граница неровная; Bg/CRg (8(11)–40 см) – криогенный горизонт светло-буровато-серого цвета с бледными сизыми и ржавыми пятнами оглеения по корням, суглинистый; BCg/CRg₁ (40–70 см) – буровато-серый, криогенный, со слабыми признаками оглеения. Профиль не вскипает, глубина протаивания достигает 70 см, минеральная часть характеризуется слабой дифференциацией по морфологическим признакам и слабовыраженной тиксотропией. Почва классифицирована

как криозем типичный [12] или криозем перегнойный глееватый [17, 25] или Histic Cryosol (Loamic, Thixotropic) [42].

Таким образом, классификационная принадлежность в соответствии с профилно-генетическим подходом [25] не вызывает вопросов для почв редколесий северной тайги. Это профиль на территории межаласного комплекса (P-26.09.A1) – криозем перегнойный глееватый или криозем типичный [12]. Классификация почв приморских маршевых (P-37.08.A1) – мерзлотная маршевая слаборазвитая глееватая [12]; приозерных, аласных лугов (P-01.08.A1) – мерзлотная дерново-глеевая [12] – требует уточнений.

МЕТОДЫ

Даны традиционно используемые названия почв и индексы почвенных горизонтов [12], а также в соответствии с российскими [17, 25] и международными [42] подходами. Гранулометрический состав определяли методом пипетки по Н.А. Качинскому в модификации Почвенного института; рН – потенциометрически; обменные катионы (Ca²⁺, Mg²⁺, H⁺), гидролитическая кислотность и степень насыщенности – по Гедройцу. Общее содержание органического углерода исследовали методом Тюрина. Для верхних горизонтов, с высоким содержанием растительных остатков различной степени разложения, приведены потери при прокаливании. Аналитическая характеристика почв включает определение гигроскопической влаги и удельного веса.

Для определения минералогического состава карбонаты во вскипающих образцах мелкозема разрушали 9%-ной уксусной кислотой. Илистые фракции (<0.001 мм) выделяли по методу Горбунова. Для коагуляции илистой фракции использовали 1 н. раствор хлористого магния. Предварительная обработка образцов включает насыщение этиленгликолем и прокалывание при температуре 550°C в течение 3 ч. Съемку ориентированных образцов проводили на приборе Rigaku MiniFlex II (Rigaku Corporation, Токуо, Япония) X-ray дифрактометр (XRD), CoK_α.

Глинистые минералы диагностировали при расшифровке рентгендифрактограмм в соответствии с [37, 41], также использовали базу данных [50] для идентификации гидроксида железа – лепидокрокита (γ-FeOОН).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Аналитическая характеристика. В исследованных разрезах не выражены закономерности профилного перераспределения гранулометрических фракций мелкозема (табл. 1). Маршевая почва (P-37.08.A1) отличается наиболее легким –

Таблица 1. Гранулометрический состав объектов исследования и некоторые другие аналитические данные

Горизонт, глубина, см	Содержание гранулометрических фракций, %, размер частиц, мм							НГ, %	Удельный вес, г/см ³
	1.0–0.25	0.25–0.05	0.05–0.01	0.01–0.005	0.005–0.001	<0.001	<0.01		
Полоса маршевых лугов									
P-37.08.A1 мерзлотная маршевая слаборазвитая глееватая почва									
ACg, 1–24	0.3	49.4	45.7	0.8	0.9	2.9	4.6	0.55	2.68
Cg, 24–72	0.1	36.6	55.5	1.6	3.3	2.9	7.8	0.97	2.66
Аласы северной тайги									
P-01.08.A1 мерзлотная дерново-глеевая почва									
G, 9–52	0.1	28.0	42.8	7.0	9.0	13.1	29.1	1.39	2.61
Межаласный комплекс на границе лесотундры и северной тайги									
P-26.09.A1 криозем типичный/криозем перегнойный глееватый*									
Bg/CRg*, 8(11)–40	0.5	13.7	51.0	8.2	11.0	15.6	34.8	0.65	2.61
BCg/ CRg⊥*, 40–70	0.2	22.6	40.4	9.0	11.8	16.0	36.8	0.92	2.62

Примечание. Здесь и табл. 2 названия почвы и индексы горизонта даны в соответствии с [12], * – [25]; НГ – гигроскопическая влага.

песчаным гранулометрическим составом с высоким содержанием лёссовой фракции, преобладающей в надмерзлотном горизонте. В профилях суглинистых почв, заложенных на территории аласа (P-01.08.A1) и межаласного комплекса (P-26.09.A1), выражено доминирование лёссовой фракции.

Отмечаемые различия гранулометрического состава обусловлены тем, что почвообразующие породы P-37.08.A1 представлены песчаными маршевыми отложениями, а межаласного комплекса (P-26.09.A1) – криогенно-эоловыми лёссово-супесчаными породами и перетолженными при аласообразовании криогенно-эоловыми отложениями (P-01.08.A1) [18].

Содержание органического вещества в минеральных горизонтах невысокое, самостоятельный гумусово-аккумулятивный горизонт в этих почвах не формируются (табл. 2). Высокие значения потерь при прокаливании закономерны для горизонтов, в которых при морфологическом описании отмечено значительное содержание неразложившихся растительных остатков и/или перегнойного материала – горизонты Ad (0–9 см) почвы аласа (P-01.08.A1) и Ao (1–8(11) см) профиля межаласного комплекса (P-26.09.A1).

Исследованные профили характеризуются различными значениями актуальной кислотности: почва маршей нейтральная (P-37.08.A1); аласа – кислая (P-01.08.A1). Профиль, заложенный на межаласной территории (P-26.09.A1), отличается значительной дифференциацией значений pH – от кислого верхнего горизонта до нейтрального надмерзлотного. В кислых органогенных горизонтах с высокими значениями потерь при прокаливании значения гидrolитической кислотности закономерно высокие. В этих горизонтах заметно возрастает доля протона среди обменных катио-

нов. Напротив, в минеральных горизонтах, в том числе кислых, значения гидrolитической кислотности намного ниже.

Среди обменных катионов в этих горизонтах прослеживается тенденция к увеличению доли обменного кальция над обменным магнием. Степень насыщенности основаниями закономерно возрастает в нейтральной почве маршей (P-37.08.A1) и нейтральном по значениям pH надмерзлотном горизонте профиля межаласного комплекса (P-26.09.A1).

Минералогический состав илстых фракций почв. Диагностированы следующие индивидуальные минералы: диоктаэдрическая слюда/иллит; хлорит; каолинит; вермикулит. Наличие диоктаэдрических слюд обуславливает появление на дифрактограммах интенсивного отражения $d_{002} \sim 0.5$ нм. На одновременное присутствие в образце каолинита и хлорита указывает расщепление пика на 0.354 нм (d_{004} , хлорит) и 0.358 нм (d_{002} , каолинит). Вермикулит в присутствии хлорита в нескольких образцах диагностирован по изменению соотношения интенсивностей 1.4 и 1.0 нм рефлексов, при котором фиксируется уменьшение ~ 1.4 нм рефлекса относительно 1.0 нм на дифрактограммах прокаленных образцов по сравнению с таковыми на дифрактограммах воздушно-сухих и насыщенных. На присутствие в образце неупорядоченных хлорит-вермикулитовых образований указывает появление отражения в области 1.0–1.4 нм на дифрактограммах прокаленных образцов. Из неглинистых минералов диагностированы кварц и полевые шпаты.

В профиле маршевой почвы (P-37.08.A1) не выражены различия фазового минералогического состава (рис. 2). В обоих исследованных горизонтах ACg (1–24 см) и Cg (24–72 см) диагностированы иллит, хлорит и каолинит, в небольшом количестве

Таблица 2. Некоторые физико-химические свойства объектов исследования

Горизонт, глубина, см	рН водный	C _{орг} /ППП, %	Нг, смоль (экв)/кг	Обменные катионы (по методу Гедройца)			V, %
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	
				СМоль(экв)/ кг			
Полоса маршевых лугов							
P-37.08.A1 мерзлотная маршевая слабообразованная глееватая почва							
ACg, 1–24	7.3	0.6	1.0	3.1	1.0	0.08	80.4
Cg, 24–72	7.2	0.5	0.9	2.3	2.3	0.06	83.6
Аласы северной тайги							
P-01.08.A1 мерзлотная дерново-глеявая почва							
Ad, 0–9	5.4	28.7**	50.2	8.0	7.0	14.4	23.0
G, 9–52	5.4	0.4	5.8	7.4	4.4	1.3	67.0
Межаласный комплекс на границе лесотундры и северной тайги							
P-26.09.A1 криозем типичный/криозем перегнойный глееватый*							
Ao/Oh*, 1–8(11)	3.8	71.7**	65.6	5.6	3.4	35.2	12.1
Bg/CRg*, 8(11)–40	5.3	1.3	7.4	7.2	4.3	2.3	60.8
BCg/CRg ₁ *, 40–70	6.7	1.0	2.4	10.8	3.6	0.2	85.7

Примечание. ППП – потери при прокаливании, Нг – гидролитическая кислотность, V – степень насыщенности основаниями.

неупорядоченные смешанослойные хлорит-вермикулитовые образования, из неглинистых – кварц, полевые шпаты, а также гидроксид железа – лепидокрокит (γ -FeOOH). На дифрактограммах воздушно-сухого и насыщенного этиленгликолем образцов присутствует слабовыраженный рефлекс 0.627 нм, исчезающий на дифрактограммах прокаленных образцов. Рефлекс 0.627 нм является диагностическим для гидроксида железа – лепидокрокита (γ -FeOOH) [50]. Анализ дифрактограмм с использованием базы данных ICDD, карточка № 01-074-6247 [50], позволяет говорить о присутствии лепидокрокита в маршевой почве.

В разрезе P-01.08.A1, заложенном на территории аласа, помимо диагностируемых в профиле (P-37.08.A1) минеральных фаз присутствует вермикулит. По фазовому составу профиль недифференцирован, но в верхнем горизонте Ad (0–9 см) отмечается общее понижение отражений глинистых минералов и появление высокого фона в области углов 2θ 20°–30° на дифрактограмме воздушно-сухого образца (рис. 3). Это характерно для горизонтов, обогащенных органическим веществом.

В разрезе P-26.09.A1 межаласного комплекса в обоих минеральных горизонтах диагностированы иллит, хлорит, каолинит и неупорядоченные хлорит-вермикулитовые образования, из неглинистых минералов кварц и полевые шпаты. В этом профиле прослеживается дифференциация в распределении глинистых минералов, что проявляется в наличии вермикулита только в верхнем из минеральных горизонтов Bg/CRg (8(11)–40 см) (рис. 3).

Обобщая данные по минералогическому составу, отметим, что во всех горизонтах присутствуют индивидуальные глинистые минералы: иллит, хлорит и каолинит; смешанослойные образования представлены неупорядоченными хлорит-вермикулитовыми; из неглинистых минералов диагностированы кварц и полевые шпаты; в самом северном из изученных профилей – разрезе на маршевом лугу (P-37.08.A1) отсутствует вермикулит, который найден в кислых горизонтах почв межаласного комплекса (P-26.09.A1) и аласа (P-01.08.A1) и идентифицирован гидроксид железа – лепидокрокит.

ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности минералогического состава. Несмотря на отмеченные различия в минералогическом составе почв маршевого и аласного лугов и редколесья – наличие/отсутствие вермикулита, они характеризуются близкой ассоциацией глинистых минералов, которая выделена как хлорит-гидрослюдистая [5]. Отметим, что разрезы, в которых также изучены химико-минералогические свойства, и расположенные (1) вдоль р. Колыма [38], (2) едомы на территории Колымской низменности [32], (3) Восточно-Сибирского нагорья, в том числе за пределами Якутии [22], (4) в пределах бассейна р. Алазея [11, 46], находятся на обширной территории с минералогически однородным составом четвертичных отложений. Эта территория выделена в хлорит-гидрослюдистый петрографо-минералогический разряд пород на карте петрографо-минералогических разрядов основ-

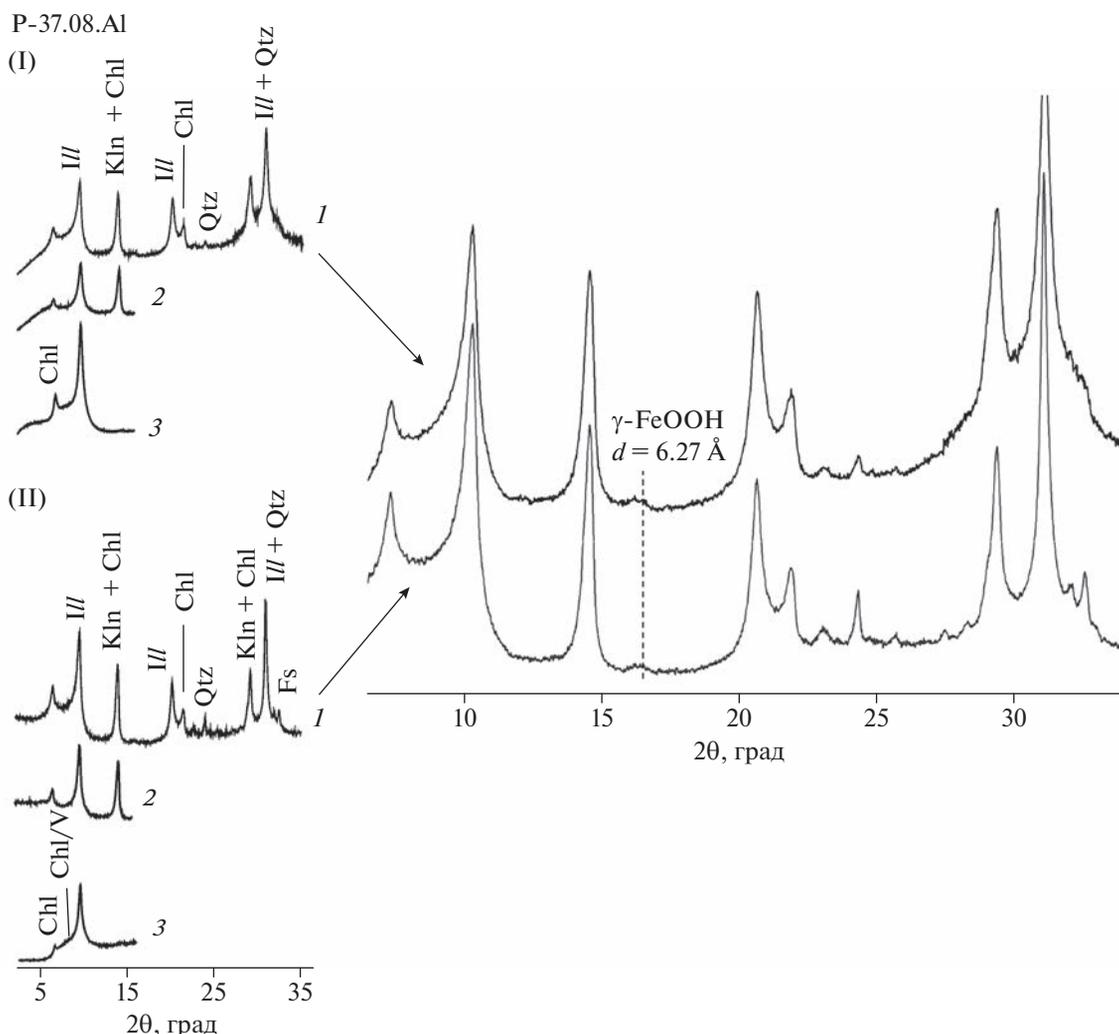


Рис. 2. Рентгendifрактограммы илистых фракций почвы маршевого луга P-37.08.A1. Условные обозначения: I – ACg (1–24 см), II – Cg (24–72 см). Здесь и на рис. 3 название минеральных фаз: Kln – каолинит, Ill – иллит, Chl – хлорит, V – вермикулит, Chl/V – смешанослойные хлорит–вермикулитовые образования, Qtz – кварц, Fs – полевые шпаты. Образец: 1 – насыщенный магнием, 2 – насыщенный этиленгликолем, 3 – прокаленный при 550°C.

ных парагенетических групп почвообразующих четвертичных отложений и образований [5].

Из индивидуальных глинистых минералов каолинит, хлорит и иллит, которые были диагностированы во всех горизонтах каждого из профилей, можно рассматривать как унаследованные от почвообразующей породы. Доминирование триоктаэдрического хлорита и диоктаэдрических слюд в почвах Колымской провинции показано ранее [22]. Смешанослойные хлорит-вермикулитовые образования также относим к унаследованным, поскольку они диагностированы в горизонтах, залегающих на мерзлоте, которые рассматриваем как условную почвообразующую породу.

Хотя именно наличие мерзлоты на небольшой глубине не позволяет однозначно утверждать об унаследованной природе смешанослойной фазы.

Предположение о возможности педогенного происхождения неупорядоченных смешанослойных хлорит-вермикулитовых образований, как продукта трансформации хлорита, согласуются с палеопедологическими исследованиями, показавшими, что позднеплейстоценовые отложения ледового комплекса переработаны синлитогенным почвообразованием [6].

Появление вермикулита в профилях межлассного комплекса (P-26.09.A1) и аласа (P-01.08.A1) можно рассматривать как более продвинутую трансформацию хлорита в кислой среде в соответствии со схемой последовательного выветривания хлорита: хлорит – смешанослойные хлорит-вермикулитовые образования – дальнейшее выветривание и разрушение хлоритовых слоев в смешанослойных образованиях – вермикулит [37]. Наличие “монтмориллонитовых (вермикулито-

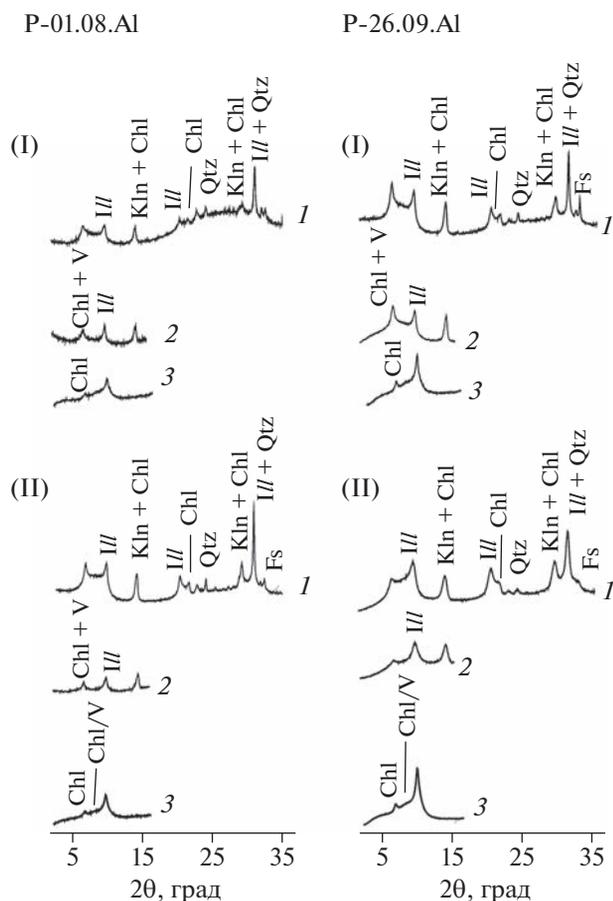


Рис. 3. Рентгендифрактограммы илстых фракций почв аласа (P-01.08.AI) и редколесья (P-26.09.AI). Условные обозначения: в P-01.08.AI, I – Ad (0–9 см), II – G (9–52 см); в P-26.09.AI, I – CRg (8(11)–40 см), II – CRg_L (40–70 см).

вых) межслоевых промежутков” в триоктаэдрических хлоритах почв Колымской провинции [22] также является косвенным подтверждением последовательной трансформации хлорита через смешанослойную фазу.

Вермикулитизация хлорита, которая рассматривается как твердофазный переход [34], может быть обусловлена окислением Fe(II) [54] и приводить к потере Fe и Mg [33, 51, 55]. Трансформация хлорита в вермикулит в кислой среде детально описана для кислых почв – подзолов [39].

В исследованных разрезах вермикулит диагностирован в кислых горизонтах: (а) в P-01.08.AI (профиль на территории аласа), где в обоих горизонтах значения pH составляют 5.4 и (б) в верхнем из минеральных горизонтов (Bg/ CRg) в разрезе P-26.09.AI (профиль на территории межлассного комплекса) со значением pH 5.3. Этот горизонт формируется под значительно более кислым органомным горизонтом. Таким образом, вермикулит можно рассматривать как ре-

зультат современного выветривания минералов в кислых горизонтах мерзлотных почв. Подтверждением можно считать тот факт, что вермикулит не был диагностирован в менее кислых профилях криоземов, расположенных также в бассейне р. Алазея, в тундровых и северо-таежных ландшафтах [11, 46]. Отметим, что в профилях криослоей, расположенных вдоль р. Колыма, профильные изменения минералогического состава также связаны с вермикулитом, который авторы рассматривают как продукт трансформации иллита [38].

Вермикулит отсутствует в профиле, расположенном на маршевом лугу (P-37.08.AI), что согласуется со значениями pH в нейтральном – слабощелочном диапазоне в профиле. В этом же профиле в обоих минеральных горизонтах (ACg и Cg) диагностирован гидроксид железа – лепидокрокит. Наличие лепидокрокита (γ -FeOОН) указывает на недостаток кислорода в какой-то части системы, что в почвенном профиле реализуется в условиях переувлажнения. Подвижное двухвалентное железо, мигрируя в более аэрируемые условия, окисляется, формируя лепидокрокит [59]. Формированию лепидокрокита в почвах способствуют переменный окислительно-восстановительный потенциал, тяжелый гранулометрический состав, обеспечивающий ухудшение дренажа; нейтральная и слабокислая реакция среды; отсутствие карбонатов [3]. Лепидокрокит в мерзлотных почвах был диагностирован ранее в криоземах едомы Колымской низменности – слабокислых–нейтральных почвах с невысоким содержанием илистой фракции. Авторами показано, что деградация хлорита обуславливает мобилизацию двухвалентного железа из структуры минерала. Формирование лепидокрокита происходит при дальнейшем окислении железа в зоне промерзания–оттаивания на криогенном барьере, препятствующем проникновению насыщенных железом растворов на глубину [32].

Исследованный профиль (P-37.08.AI), имеет песчаный гранулометрический состав, но расположен в зоне влияния морских приливов, что обуславливает нестабильный окислительно-восстановительный режим в почве. Близкое залегание мерзлоты (с глубины 72 см находится льдистая мерзлота с верховодкой) также затрудняет дренаж, что, вероятно, способствует образованию лепидокрокита. Значения pH в профиле находятся в слабощелочном диапазоне. Но отметим в качестве примера, что педогенный лепидокрокит ранее был идентифицирован в дерново-карбонатной выщелоченной почве Ленинградской области, где pH 7.4 [4].

Генезис и классификация почв. Проведенные исследования показали, что, несмотря на характерную для высоких широт слабую активность процессов выветривания [35], и морфологически

выраженную гомогенность профилей, что обусловлена влиянием криогенных процессов, в мерзлотных почвах происходит преобразование минералогического состава. Этот вывод подтверждается профильным распределением вермикулита, присутствие которого в почвах аласа и межжальского комплекса, так же как наличие лепидокрокита в почве маршевого луга, относится к результатам современного почвообразования.

Профиль на территории редколесья (P-26.09.A1) с последовательностью горизонтов Oh—CRg—CRg₁ в соответствии с [17, 25] классифицирован как криозем перегнойный глееватый в отделе криогенных почв. Профиль почвы маршевого луга (P-37.08.A1) в силу специфики расположения характеризуется проявлением признаков первичного и синлитогенного почвообразования. Аналогичные выводы были сделаны для почв побережья Белого моря [24]. Ранее маршевые почвы, развитые вдоль побережья морей Северного ледовитого океана, были выделены в самостоятельный отдел в региональной классификации мерзлотных почв [8, 9, 12, 13].

Исследованный профиль характеризуется сочетанием маломощной подстилки, далее до глубины 24 см идет песчаный, глееватый горизонт, плотно переплетенный корнями трав. В этом горизонте с низким содержанием органического вещества выражены признаки слабо развитого гумусообразования. По морфологическим признакам горизонт отвечает горизонту W, но при этом имеет мощность большую, чем предполагает этот горизонт [25]. Его можно было бы идентифицировать как горизонт Cg с признаками слабо развитого почвообразования, либо выделить горизонт WCg. Поскольку такой вариант отсутствует, остановились на варианте W. Ниже находится слоистый песчаный, очень заиленный глееватый горизонт Cg[~]L, залегающий на льдистой мерзлоте. Тип почв с последовательностью горизонтов: W—Cg[~]L соответствует типу слоисто-аллювиальных глееватых, мерзлотных почв в отделе слабо развитых почв. Но в этом случае не учитывается, что почвообразование происходит на маршевых отложениях. К сожалению, классификация [17, 25] не предполагает выделение маршевых почв в самостоятельный тип.

В недавно опубликованной работе на основе принципов и структуры [17] было предложено ввести группу маршевых почв на четырех таксономических (от стволов до подтипов) уровнях [7]. В соответствии с этим предложением почва (P-37.08.A1) классифицируется как маршевая слабо развитая слоистая глееватая.

Профиль (P-01.08.A1) на луговых приозерных участках севера отражает региональные особенности почвообразования. Из-за плохой теплообеспеченности почв (краткий теплый период,

невысокие летние температуры, высокое содержание влаги, близкое залегание вечной мерзлоты) разложение растительных остатков идет крайне замедленно. Поэтому верхний горизонт профиля характеризуется плотным переплетением большого количества живых и отмерших корней, создающих очень плотную дернину, и обуславливающих накопление слабо разложившегося органического вещества, что отражается на высоком значении потери при прокаливании. В нижней части этого горизонта органическое вещество имеет большую степень разложения. Здесь встречаются более темные творожистые фрагменты перегнойного материала. Расположение участка в зоне циклического (не ежегодного) затопления при расширении озера обуславливает наличие в профиле почвы прослоев органических и минеральных осадков озерного происхождения [8]. Формирование голубоватосизого глеевого горизонта, испещренного охристыми жилками, связано с переувлажнением и, как следствие, ослабленной воздухопроницаемостью верхнего горизонта.

Классификационная принадлежность этого горизонта неоднозначна. Возможно, этот горизонт можно назвать плотным луговым торфом, предлагаем обозначить его как Th, хотя значение потери при прокаливании меньше 35%, необходимых для выделения торфяного горизонта. Классификационная принадлежность ниже лежащего минерального горизонта — глеевого, со слабо выраженными признаками криотурбаций, залегающий на мерзлоте сомнений не вызывает — Gctr₁. Профиль с последовательностью горизонтов Th—Gctr₁ в соответствии с [17, 25] классифицирован как торфяно-глеезем, перегнойный, криотурбированный.

Таким образом, несмотря на длительную традицию использования региональных подходов в классификации мерзлотных почв, существуют определенные трудности при применении профильно-генетической классификации, особенно для почв интразональных ландшафтов — маршевых лугов и аласов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что почвообразующие породы исследованных почв, расположенных в различных ландшафтах Колымской низменности — маршевый луг, алас и межжальский комплекс, характеризуются единой минералогической ассоциацией, классифицируемой в соответствии с Градусовым [5] как хлорит-гидрослюдистая. Диагностируемый в кислых горизонтах вермикулит можно рассматривать как результат современного выветривания в мерзлотных почвах, слабо измененных почвообразовательными процессами. Наличие лепидокрокита в профиле маршевой почвы также отражает преоб-

разование минеральной массы, что происходит в условиях переменного окислительно-восстановительного потенциала и затруднительного дренажа при близком залегании мерзлоты.

Классификационная принадлежность почв, сформированных в условиях холодного, резко континентального климата на территории обширной приморской низменной равнины, в соответствии с профилльно-генетическим подходом [17, 25] не вызывает вопросов для зональных почв, то есть типичных северо-таежных редколесьях. Классификация почв маршевого луга и северных равнин с ледовым комплексом приозерных аласных лугов – ландшафтов, рассматриваемых как интразональные, требует дальнейших уточнений.

БЛАГОДАРНОСТЬ

XRD-данные получены в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (проекты 20-04-00888 и 19-29-05151) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 0297-2021-0026, ЕГИСУ НИОКТР № АААА-А21-121012190036-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев В.Н., Галактионова Т.Ф., Перфильева В.И., Щербakov И.П. Основные особенности растительного покрова Якутской АССР. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1987. 156 с.
2. Веремеева А.А., Глушкова Н.В. Формирование рельефа в районах распространения отложений ледового комплекса в тундрах Колымской низменности (по данным космической съемки) // Криосфера земли. 2016. Т. XX. № 1. С. 15–25.
3. Водяницкий Ю.Н., Добровольский В.В. Железистые минералы и тяжелые металлы в почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1998. 216 с.
4. Водяницкий Ю.Н., Гагарина Э.И., Лесовая С.Н. Образование оксидов железа в почвах на локальных моренах // Почвоведение. 1994. № 2. С. 67–77.
5. Градусов Б.П. Карта почвообразующих и подстилающих пород мира, ее генетико-географический анализ и закономерности почвообразования // Почвоведение. 2000. № 2. С. 180–195.
6. Губин С.В. Педогенез – составная часть механизма формирования отложений позднплейстоценового ледового комплекса // Криосфера Земли. 2002. Т. VI. № 3. С. 82–91.
7. Губин С.В., Луначев А.В. Подходы к классификации почв аккумулятивных берегов морей восточного сектора Российской Арктики // Почвоведение. 2022. № 1. С. 25–32. <https://doi.org/10.31857/S0032180X22010051>
8. Десяткин Р.В. Почвообразование в термокарстовых котловинах – аласах криолитозоны. Новосибирск: Наука, 2008. 324 с.
9. Десяткин Р.В. Маршевые почвы северной Якутии // Геоботанические и ресурсоведческие исследования в Арктике. Сб. науч. тр. Якутск: ЯНЦ СО РАН, 2010. С. 298–306.
10. Десяткин Р.В., Лесовая С.Н., Оконешникова М.В., Зайцева Т.С. Палевые почвы Центральной Якутии: генетические особенности, свойства, классификация // Почвоведение. 2011. № 12. С. 1–11.
11. Десяткин Р.В., Лесовая С.Н., Оконешникова М.В., Иванова А.З. Криоземы и палевые слабодифференцированные почвы тундр и тайги Якутии: свойства, минералогический состав и классификация // Почвоведение. 2021. № 12. С. 1423–1436. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21120042>
12. Еловская Л.Г. Классификация и диагностика мерзлотных почв Якутии. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1987. 172 с.
13. Еловская Л.Г., Петрова Е.И., Тетерина Л.В. Почвы Северной Якутии. Новосибирск: Наука, 1979. 303 с.
14. Иванова Е.Н. Мерзлотно-таежные почвы Северной Якутии // Почвоведение. 1965. № 7. С. 1–14.
15. Каплина Т.Н. Аласные комплексы Северной Якутии // Криосфера Земли. 2009. Т. XIII. № 4. С. 3–17.
16. Каплина Т.Н., Лахтина О.В., Рыбакова Н.О. Кайнозойские отложения сред него течения р. Алазеи (Колымская низменность) // Известия АН СССР. Сер. геол. 1981. № 8. С. 51–63.
17. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
18. Криоэкосистемы бассейна реки Алазея / Отв. ред. А.П. Исаев, И.В. Климовский. Новосибирск: Академическое изд-во “Гео”, 2018. 211 с. ISBN 978-5-9909584-0-1
19. Мерзлотно-ландшафтная карта Якутской АССР. Масштаб 1 : 2500000 / Под ред. П.И. Мельникова. М.: ГУГК, 1991. 2 л.
20. Мерзлотные ландшафты Якутии (Пояснительная записка к Мерзлотно-ландшафтной карте Якутской АССР масштаба 1 : 2500000). Новосибирск: ГУГК, 1989. 170 с.
21. Наумов Е.М. Почвы и почвенный покров Северо-Востока Евразии. Автореф. дис. ... докт. с./х. наук. М., 1993. 63 с.
22. Наумов Е.М., Градусов Б.П. Особенности таежного почвообразования на крайнем Северо-Востоке Евразии. М.: Колос, 1974. 147 с.
23. Научно-прикладной справочник по климату СССР. Якутская АССР. Л.: Гидрометеиздат, 1989. Вып. 24. Кн. 1. 607 с.
24. Орешникова Н.В., Красильников П.В., Шоба С.А. Маршевые почвы карельского берега Белого моря // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2012. № 4. С. 13–20.

25. Полевой определитель почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева. 2008. 182 с.
26. Романовский Н.Н. Формирование полигонально-жильных структур. Новосибирск: Наука, 1977. 215 с.
27. Соколов И.А. Некоторые теоретические итоги и проблемы изучения почв Восточной Сибири и Дальнего Востока // Почвоведение. 1991. № 5. С. 131–145.
28. Соколов И.А., Турсина Т.В., Белоусова Н.И. Современное подзолообразование на равнинах Центральной Якутии // Почвоведение. 1969. № 12. С. 22–29.
29. Соколов И.А., Наумов Е.М., Градусов Б.П., Турсина Т.В., Цюрупа И.Г. Ультраконтинентальное таежное почвообразование на карбонатных суглинках в центральной Якутии // Почвоведение. 1976. № 4. С. 11–27.
30. Томирдиаро С.В. Лёссово-ледовая формация Восточной Сибири в позднем плейстоцене и голоцене. М.: Наука, 1980. 184 с.
31. Томирдиаро С.В., Черненький Б.И. Криогенно-эоловые отложения Восточной Арктики и Субарктики. М.: Наука, 1987. 198 с.
32. Alekseev A., Alekseeva T., Ostroumov V., Siegert C., Gradusov B. Mineral transformation in permafrost-affected soils, North Kolyma Lowland, Russia // Soil Sci. Soc. Am. J. 2003. V. 67. P. 596–605. <https://doi.org/10.2136/sssaj2003.0596>
33. Bain D.C. The weathering of some chlorite minerals in Scottish soils // Eur. J. Soil Sci. 1977. V. 28. P. 144–164.
34. Banfield J.F., Murakami T. Atomic-resolution transmission electron microscope evidence for the mechanism by which chlorite weathers to 1 : 1 semi-regular chlorite-vermiculite // Am. Mineral. 1998. V. 83. P. 348–357.
35. Borden P.W., Ping C.-Lu., McCarthy P.J., Naidu S. Clay mineralogy in arctic tundra Gelisols, northern Alaska // Soil Sci. Soc. Am. J. 2010. V. 74(2). P. 580–592. <https://doi.org/10.2136/sssaj2009.0187>
36. Biskaborn B.K., Smith S.L., Noetzi J., Matthes H., Vieira G., Streletskiy D.A., Schoeneich P. et al. Permafrost is warming at a global scale // Nature Commun. 2019. V. 10. P. 264. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-08240-4>
37. Churchman G.J. Clay minerals formed from micas and chlorites in some New Zealand soils // Clay Miner. 1980. V. 15(3). P. 59–76. <https://doi.org/10.1180/claymin.1980.015.1.05>
38. Gentsch N., Mikutta R., Shibistova O., Wild B., Schneckner J., Richter A., Ulrich T. et al. Properties and bioavailability of particulate and mineral-associated organic matter in Arctic permafrost soils, Lower Kolyma Region, Russia // Eur. J. Soil Sci. 2015. V. 66. P. 722–734. <https://doi.org/10.1111/ejss.12269>
39. Gillot F., Righi D., Elsass F. Pedogenic smectite in podzols from central Finland: an electron microscope study // Clay Clay Miner. 2000. V. 48. P. 655–664.
40. Günther F., Overduin P.P., Yakshina I.A., Opel T., Baranskaya A.V., Grigoriev M.N. Observing Muostakh disappear: permafrost thaw subsidence and erosion of a ground-ice-rich island in response to arctic summer warming and sea ice reduction // Cryosphere. 2015. V. 9(1). P. 151–178. <https://doi.org/10.5194/tc-9-151-2015>
41. Harris W., White N.G. X-ray diffraction techniques for soil mineral identification // Methods of Soil Analysis. Part 5. Mineralogical Methods, SSSA Book Series. No. 5. Madison, Wisconsin, 2008. 81–115 p.
42. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015 International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports. No. 106. 2015. FAO, Rome.
43. Iwahana G., Takano S., Petrov R., Tei S., Shingubara R., Maximov T., Fedorov A.N. et al. Geocryological characteristics of the upper permafrost in a tundra-forest transition of the Indigirka River valley, Russia // Polar Sci. 2014. V. 8. P. 96–113.
44. Kanevskiy M., Shur Y., Fortier D., Jorgenson M.T., Stephani E. Cryostratigraphy of late Pleistocene syngenetic permafrost (yedoma) in northern Alaska, Itkillik river exposure // Quater. Res. 2011. V. 75. P. 584–596. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2010.12.003>
45. Kanevskiy M., Shur Y.L., Strauss J., Jorgenson M.T., Fortier D., Stephani E., Vasiliev A. Patterns and rates of riverbank erosion in the area of ice-rich permafrost (yedoma) in northern Alaska // Geomorphology. 2016. V. 253. P. 370–384. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2015.10.023>
46. Lessovaia S.N., Desyatkin R.V., Okoneshnikova M.V., Ivanova A.Z. Clay mineralogy of Cryosols formed in an ultra-continental climate of Siberia // The VIII Congress of the Dokuchaev Soil Science Society. IOP Conf. Ser.: Earth Environ. 2021. V. 862. P. 012070. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/862/1/012070>
47. Lessovaia S.N., Goryachkin S.V., Desyatkin R.V., Okoneshnikova M.V. Pedoweathering and mineralogical change in Cryosols in an ultracontinental climate (Central Yakutia, Russia) // Acta Geodyn. Geomater. 2013. V. 10(172). № 4. P. 465–473. <https://doi.org/10.13168/AGG.2013.0047>
48. Morgenstern A., Ulrich M., Günther F., Roessler S., Fedorova I.V., Rudaya N.A., Wetterich S., Boike J., Schirrmeyer L. Evolution of thermokarst in East Siberian ice-rich permafrost: a case study // Geomorphology. 2013. V. 201. P. 363–379.
49. Osterkamp T.E. The recent warming of permafrost in Alaska // Global and Planetary Change. 2005. V. 49. P. 187–202.
50. PDF-2 2020 (Powder Diffraction File), ICDD (International Centre for Diffraction Data). № 01-074-6247.
51. Righi D., Meunier A. Characterization and genetic interpretation of clays in an acid brown soil (Dystrichrept) developed in a granitic saprolite // Clay Clay Miner. 1991. V. 39. P. 519–530.
52. Romanovsky V.E., Sazonova T.S., Balobaev V.T., Shender N.I., Sergueev D.O. Past and recent changes in air and permafrost temperatures in eastern Siberia // Global and Planetary Change. 2007. V. 56. P. 399–413.
53. Romanovsky V.E., Drozdov D.S., Oberman N.G., Malkova G.V., Kholodov A.L., Marchenko S.S. et al. Thermal

- state of permafrost in Russia // *Permafrost Periglacial Process*. 2010. V. 21(2). P. 136–155.
54. Ross G.J., Kodama H. Experimental transformation of a chlorite into vermiculite // *Clay Clay Miner.* 1973. V. 22. P. 205–211.
55. Ross G.J., Wang C., Ozkan A.I., Rees H.W. Weathering of chlorite and mica in New Brunswick podzol developed on till derived from chlorite-mica schist // *Geoderma*. 1982. V. 27. P. 255–267.
56. Schirrmeister L., Siegert C., Kunitzky V., Grootes P.M., Erlenkeuser H. Late Quaternary ice-rich permafrost sequences as a paleoenvironmental archive for the Laptev Sea Region in Northern Siberia // *Int. J. Earth Sci.* 2002. V. 91(1). P. 154–167.
57. Schirrmeister L., Kunitzky V.V., Grosse G., Wetterich S., Meyer H., Schwamborn G., Babiy O. et al. Sedimentary characteristics and origin of the Late Pleistocene Ice Complex on north-east Siberian Arctic coastal lowlands and islands – A review // *Quatern. Intern.* 2010. V. 241. P. 3–25.
58. Schirrmeister L., Froese D., Tumskey V., Grosse G., Wetterich S. Yedoma: Late Pleistocene ice-rich syngenetic permafrost of Beringia // *Encyclopedia of Quaternary Science*. Amsterdam: Elsevier, 2013. P. 542–552.
59. Schwertmann U., Taylor R.M. Iron oxides // *Minerals in soil environment*. SSSA Book Series. No 1. 1989. P. 379–438.
60. Strauss J., Schirrmeister L., Grosse G., Wetterich S., Ulrich M., Herzschuh U., Hubberten H.-W. The deep permafrost carbon pool of the Yedoma region in Siberia and Alaska // *Geophys. Res. Lett.* 2013. V. 40. P. 6165–6170.
61. Ulrich M., Grosse G., Strauss J., Schirrmeister L. Quantifying wedge-ice volumes in Yedoma and thermokarst basin deposits // *Permafrost and Periglacial Processes*. 2014. V. 25. 151–161.

Permafrost Affected Soils of the Alazeya River Basin: Properties, Mineralogy and Classification

R. V. Desyatkin^{1, *}, S. N. Lessovaia², M. V. Okoneshnikova¹, A. Z. Ivanova¹, and N. V. Platonova³

¹*Institute of Biological Problems of the Cryolithozone, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Yakutsk, 667891 Russia*

²*Institute of Earth Sciences, St. Petersburg State University, V.O., St. Petersburg, 199178 Russia*

³*The Research Park, St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199198 Russia*

**e-mail: rvdes@ibpc.ysn.ru*

Physico-chemical properties and vertical distribution patterns of clay minerals in the weakly differentiated soils were studied. The soils are located in the Kolyma lowland plain; they have formed in a cold and ultracontinental climate. The study objects cover a broad range of the landscape diversity: the marsh and alas meadows and typical northern taiga landscapes. Despite the fact that weathering processes are weakly developed at high latitudes, mineral transformation represented by chlorite-illite association led to presence of (i) vermiculite in the acidic soil horizons of the alas meadow and the zonal northern taiga landscapes and (ii) iron hydroxide – lepidocrocite in the profile from the marsh meadow. It was shown that classification of the Kriozem located in the open woodland landscapes that are typical in the northern taiga does not cause difficulties based on the profile-genetic approaches of the national classification system. Oppositely, classification of the permafrost affected soils located in the intrazone landscapes of the marsh and alas meadows should be further clarified.

Keywords: permafrost affected soils, clay minerals, lepidocrocite, soils of zonal and intrazonal landscapes

ГЕНЕЗИС И ГЕОГРАФИЯ ПОЧВ

УДК 631.4

АГРОГЕННЫЕ ПОЧВЫ НА ОБНОВЛЕННОЙ ВЕРСИИ ПОЧВЕННОЙ КАРТЫ РОССИИ МАСШТАБА 1 : 2.5 МЛН: КЛАССИФИКАЦИОННОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И ПОЛОЖЕНИЕ В ПОЧВЕННОМ ПОКРОВЕ

© 2023 г. М. И. Герасимова^{a, b, *}, Т. В. Ананко^a, Д. Е. Конюшков^a, Н. В. Савицкая^a

^aПочвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжевский пер., 7, стр. 2, Москва, 119017 Россия

^bМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: maria.i.gerasimova@gmail.com

Поступила в редакцию 29.06.2022 г.

После доработки 08.09.2022 г.

Принята к публикации 09.09.2022 г.

Измененные земледелием (агрогенные) почвы обычно не входят в содержание мелкомасштабных почвенных карт, в том числе Почвенной карты Российской Федерации масштаба 1 : 2.5 млн (1988). Одним из элементов ее обновления, проводимого в Почвенном институте им. В.В. Докучаева, является введение в содержание карты агрогенных почв и перевод в них части природных почв. Природные почвы были предварительно интерпретированы в формате классификации почв России. К агрогенным почвам отнесены типы агропочв разных отделов и типы почв отдела агроземов, различающиеся наличием или отсутствием диагностических горизонтов между пахотным и срединным (или породой) соответственно. Агрогенные почвы выделены в ранее определенных ареалах пахотных земель, наложенных на почвенную карту. Классификационная интерпретация распаханых исходно природных почв проведена с соблюдением определенных правил. Всего получено 114 единиц легенды агропочв и агроземов, за счет разнообразия исходных природных почв и их агрогенных модификаций. Агрогенные почвы на обновленной карте отмечены в 4813 из 25711 полигонов карты. По разнообразию агропочв, как и по числу полигонов с их участием, выделяются черноземы. В отделе текстурно-дифференцированных почв много агрогенных почв, как агропочв, так и агроземов. Пахотные почвы отдела альфегумусовых почв немногочисленны и представлены исключительно агроземами альфегумусовыми. Количество полигонов с участием агрогенных почв и их доля в почвенном покрове иллюстрируют географические закономерности их размещения, в частности однородность или мозаичность ареалов агрогенных почв разных отделов.

Ключевые слова: классификация почв России, отделы, агропочвы, агроземы, атрибутивная база данных карты, состав картографических единиц, текстурно-дифференцированные почвы, черноземы

DOI: 10.31857/S0032180X22600846, EDN: BKEVGU

ВВЕДЕНИЕ

Ограниченность пространственной информации и классификационных разработок по агрогенным (пахотным) почвам была основной причиной их отсутствия на мелкомасштабных почвенных картах. Отчасти это было связано с малыми размерами их ареалов. Систематика почв, измененных земледелием, использовалась на почвенных картах крупного и среднего масштабов, например, разделение почв по степени окультуренности, влиянию орошения на полупустынные почвы [6, 8]. Вероятно, впервые антропогенные почвы — почвы оазисов были показаны внемасштабным знаком на почвенной карте мира Л.И. Прасолова в Большом советском атласе мира 1937 г. [3]. На некоторых листах Государственной почвенной карты масштаба 1 : 1 млн в составе почвенного покрова республик Средней

Азии есть “орошаемые и древнеорошаемые почвы” (листы Ашхабад, Бухара, Нукус, Кзыл-Орда, составленные в 50-е годы прошлого столетия); они приурочены к древним и современным дельтам рек. Другим примером может служить лист Котлас 1973 г., на котором штриховкой выделены “освоенные” — любые распаханые почвы.

Стремление почвоведов вынести на почвенные карты информацию об антропогенно-измененных почвах с целью представления более реальной картины почвенного покрова обширных территорий проявилось в обращении к причинам этих изменений. Так, в 1990-е годы была предпринята попытка показать на карте не столько конкретные антропогенно-трансформированные почвы, сколько факторы, приводящие к тем или иным нарушениям почв и соответствующие почвенные процессы. Факторы представляют основ-

ное содержание двух обзорных карт: мировой карты антропогенной деградации почв GLASOD (Global Assessment of Soil Degradation) масштаба 1 : 25 млн (1992) [25] и карты-врезки масштаба 1 : 20 млн к почвенной карте Российской Федерации и сопредельных государств [4, 13]. На обеих картах показаны такие процессы, как физическая и химическая деградация почв [25], дегумификация, засоление [13]. Негативные процессы в почвах сельскохозяйственного назначения составляют основное содержание обзорных карт (масштаб 1 : 30 млн) в Национальном атласе почв Российской Федерации [10] в специальном его разделе “Антропогенные изменения почв и почвенного покрова”. К ним относятся процессы эрозии, засоления, распространение которых не визуализировано для конкретных почв. Редким исключением из немногих “факторных” карт является почвенная карта Словакии масштаба 1 : 1 млн в ландшафтном атласе страны [24]. На карте показаны не только факторы – виды землепользования, но и собственно антропогенно-преобразованные почвы в системе национальной классификации, произошедшие из разных природных почв и измененные земледелием (в том числе культурные), урбанизацией и другими видами деятельности человека.

Реальная картина почвенного покрова той или иной территории во многом зависит от степени распаханности. Известно, что доля пашни в России не превышает 7% от площади страны и колеблется от 46 до 70% в сельскохозяйственных районах европейской России [15, 16]. Поэтому составление карт распаханности почв – важный шаг на пути реальной оценки почвенного покрова больших территорий.

Подсчеты площадей пахотных почв в СССР в прошлом проводили различными методами, по разным источникам и объектам [5, 15–19]. Долю пахотных земель оценивали по административным единицам или по отдельным почвам обычно высокого таксономического уровня: типам и подтипам [10, 16]. Развитие современных технологий позволило провести более точную оценку ареалов пахотных почв страны. Такая работа была выполнена в Почвенном институте им. В.В. Докучаева И.Ю. Савиным с коллегами, подсчитавшими долю пашни, в том числе используемой с орошением или осушением [19]. Ими опубликована схематическая карта России с семью градами долей пахотных почв и списком из 27 наиболее сильно распаханых почв с долей пашни от 98 до 71% от занимаемой ими площади. На почвенной карте масштаба 1 : 15 млн в Национальном атласе России [11] ареалы природных почв, традиционно показанные красочным фоном, были дополнены штриховками, указывающими их нахождение под пашней, ареалы которой определены по карте земельных угодий в том же атласе.

На Почвенной карте РСФСР 1988 г. масштаба 1 : 2,5 млн, составленной под руководством В.М. Фридланда в Почвенном институте [14] (ПКРФ), антропогенно-измененные почвы отсутствуют. Эта карта является единственной почвенной картой всей страны, она широко используется во многих научных и прикладных областях и служит картографической основой Единого государственного реестра почвенных ресурсов России. В Почвенном институте проводится обновление содержания этой карты [1].

Одной из задач обновления ПКРФ является введение в легенду и содержание карты агрогенных почв в единой для природных и антропогенно-измененных почв идеологии и номенклатуре классификации и диагностики почв России (КиДПР) [9, 12]. Оно осуществлялось в атрибутивной базе данных (БД)¹ оцифрованного варианта карты, на основе материалов И.Ю. Савина о процентном содержании пашни в полигонах карты; концептуально – накопленного общего знания трендов изменений природных почв при их использовании под пашню и, следовательно, их иного классификационного положения.

Задача настоящей работы – обоснование классификационного разнообразия агрогенных (пахотных) почв в классификации почв России, имеющих на обновленной версии почвенной карты Российской Федерации, и анализ пространственной картины их ареалов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования являются пахотные почвы, сформировавшиеся из природных: их можно назвать агрогенными, то есть агроаналогами природных почв в легенде обновленной версии карты.

Количественные данные о процентном содержании пахотных и залежных почв, включая мелиорированные (осушенные или орошаемые земли), были внесены в атрибутивную БД ко всем полигонам карты. Эти материалы получены И.Ю. Савиным с соавт. [19] по спутниковым данным MODIS, интернет-сервису Google Earth, привязаны к полигонам карты (геометрической части Единого государственного реестра почвенных ресурсов России) и переданы нам для классификационной идентификации почв.

При внесении пахотных почв в БД карты соблюдали следующие правила. Если площадь пашни в полигоне была равна или превышает 40%, то агрогенная почва, как правило производная от преобладающей природной почвы, ставится в БД

¹ Атрибутивная база данных к векторизованному варианту Почвенной карты Российской Федерации масштаба 1 : 2,5 млн. Таблицы Excel. Приложение к отчету Отдела генезиса, географии, классификации и цифровой картографии почв за 2021 г. Фонды Почвенного института им. В.В. Докучаева.

на первое место (Soil 0). Оставшаяся доля пашни распределялась между ячейками сопутствующих компонентов почвенного покрова полигона в соответствии со следующим правилом: Soil 1 30%, Soil 2 20%, Soil 3 10%; при доле пашни <5%, все почвы считали природными. В тех случаях, когда доля пашни в полигоне была <40%, в качестве преобладающей (Soil 0) принималась природная почва, а агрогенные почвы становились сопутствующими.

Каждой пахотной почве дано номенклатурное название по правилам КиДПР, исходя из свойств изначальной природной почвы и новых агрогенных свойств, в первую очередь, строения профиля. Сведения о профилях агрогенных почв частично получены из публикаций, и/или определены экспертным путем на основе сложившихся в почвоведении представлений об агрогенном почвообразовании. Если в процессе работы по определению классификационного положения пахотных почв и внесению их в атрибутивную БД возникали сомнения в процентном содержании пашни и ее соотношении с теми или иными природными почвами, данные уточнялись по космическим снимкам, в состав почвенных полигонов вносились изменения. Решение о последовательности ячеек четырех почв в БД, агрогенных и природных, принимали в каждом конкретном случае с учетом свойств почв, условий рельефа и других сведений.

Одной из особенностей классификации почв России является возможность детально дифференцировать агрогенные почвы по строению их профилей. Так, некоторые природные почвы приобрели по два агроаналога: агропочвы и агроземы в зависимости от исходного строения профиля и эрозионного потенциала условий рельефа.

К *агропочвам* были отнесены почвы, в профиле которых под любым пахотным горизонтом (P, PU, PN², PTR) выделяется еще один горизонт или его оставшаяся ненарушенная часть над срединным горизонтом. Примеры формул профилей типов агропочв: агродерново-подзолистая почва: P–EL–BEL–BT–C или P–BEL–BT–C, агротемногумусовая почва: PU–AU–(AUC)–C, агрочернозем: PN–AU–BCA–Cca. Строение профиля определяет положение агропочв как типов в отделах природных почв.

В профилях *агроземов* пахотные горизонты сразу сменяются срединными. Промежуточные горизонты отсутствуют, что связано либо с исходными малыми мощностями верхних горизонтов, трансформированных и/или вовлеченных в пахотные, либо с эрозионными потерями. Отдел агроземов в КиДПР объединяет типы почв, назы-

ваемые по срединным горизонтам [12]. Примером первого пути формирования агроземов служат почвы отделов альфегумусовых, структурно-железисто-метаморфических почв с их исходными маломощными грубогумусовыми, серогумусовыми или другими верхними аккумулятивными горизонтами (и горизонтом E в подзолах), ставшими агрогоризонтами; не исключено и припахивание нижележащего срединного. Второй путь образования агроземов – поверхностный смыл верхних горизонтов любых почв на эрозионно-опасных землях, усиленный пахотой.

В качестве примера пути идентификации агрогенных аналогов природных почв для обновленной карты, исходя из ее Программы 1972 г. [21], содержащей краткую характеристику единиц легенды, рассмотрим единицу легенды ПКРФ серые лесные почвы (рис. 1).

Природные *серые лесные* почвы на ПКРФ разделяются на две единицы в зависимости от почвообразующей породы и, соответственно, рельефа. Почвы на суглинках равнинных территорий называются в КиДПР *серыми* (исключается “ландшафтное” название) и имеют аналогичное исходному строение профиля, но с другими индексами горизонтов. Почвы на плотных породах, преимущественно на склонах разной крутизны, имеют несколько иное строение профиля, в котором отсутствует диагностический горизонт BEL, а срединным является метаморфический горизонт VM; почва классифицируется как *серая метаморфическая* отдела структурно-метаморфических почв. Если крутизна склона ограничивает развитие профиля, и срединный горизонт не формируется, почва диагностируется как *серогумусовая* отдела органо-аккумулятивных.

Пахотные почвы первой группы (на суглинках), сохранившие в большей или меньшей степени природные горизонты над срединным BT, относятся по правилам КиДПР к *агросерым*. Если верхние горизонты вовлечены в пахотный и не сохранились в профиле, почва становится *агроземом текстурно-дифференцированным*. Аналогичным образом классифицируются почвы на плотных породах: при условии достаточной мощности исходного серогумусового горизонта AU и сохранения горизонта AEL, они переходят в *агросерые метаморфические* или *агрозумусовые* почвы; если переходный горизонт не сохранился, почвы классифицируются как агроземы структурно-метаморфические и агроземы типичные соответственно (рис. 1).

Однако представление агрогенных почв на уровне типов не полностью соответствует исходной легенде ПКРФ. Поэтому в списке агрогенных почв, как правило, присутствуют подтиповые названия. В ряде случаев перевод природных почв в агрогенные вызывал необходимость

² В дополнение к имеющимся в классификации (2004/2008) диагностическим горизонтам был предложен черногумусовый горизонт черноземов (AN) и его агроаналог (PN) [22].

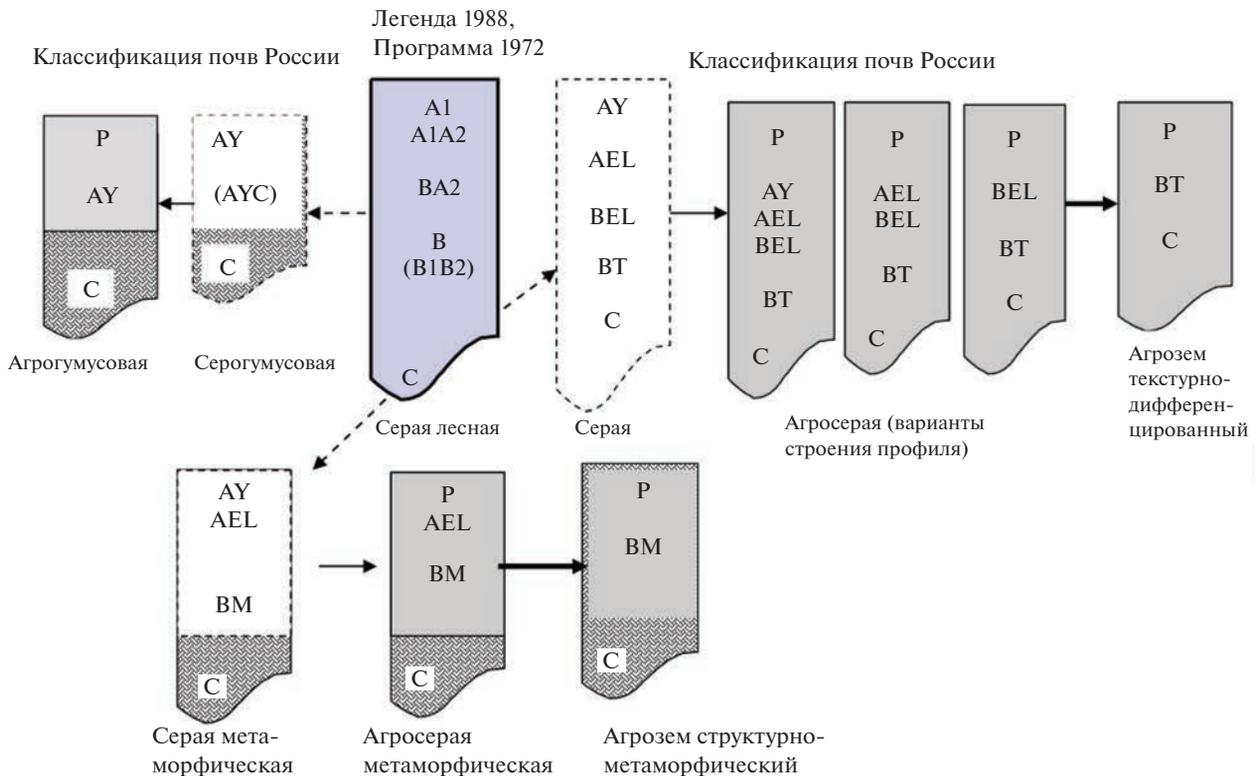


Рис. 1. Пример интерпретации почв – единиц исходной легенды [21] в формате классификации почв России и перевода их в агрогенные почвы. Серые лесные → серые/серые метаморфические → производные агрогенные почвы. Пунктирными линиями показаны природные почвы, сплошными – разные варианты агрогенных почв.

указания на характер и степень выраженности новых диагностических признаков по сравнению с исходной природной почвой. Например, осушенные глеевые почвы приобретают признак *ox* – оксиглеевый³ в глеевом горизонте – G_{ox}, как результат агрогенного изменения водно-воздушного режима и соответствующее название, например агроперегнойно-оксиглеевые. Еще одним условным экспертным решением было “ослабление” глеевых процессов при переводе природных глеевых и глееватых почв в агропочвы или агроземы. В итоге создана легенда агрогенных почв – агропочв и агроземов по отделам КиДПР, как часть основной легенды обновленной версии ПКРФ. Городские почвы также введены в легенду ПКРФ, но в данной работе не рассматриваются.

Таким образом, методом решения классификационных задач был экспертный анализ и прогноз таксономического положения измененных земледелием природных почв на основе строения профиля. Сведения о доле участия агрогенных почв в составе почвенных полигонов послужили основанием для рассмотрения элементов их географии.

³ Термин слегка изменен для удобства употребления: “окисленно-глеевый” в КиДПР заменен на “оксиглеевый” [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Классификационное разнообразие агрогенных почв в обновленной легенде ПКРФ определяется в значительной степени разнообразием природных почв. Легенда карты 1988 г. содержит 205 единиц природных почв⁴, она увеличилась почти в два раза в процессе актуализации содержания карты, что объясняется появлением новой информации о почвах, накопившейся за прошедшие почти полвека, и переходом к новой классификации почв России. Количество агрогенных почв, введенных в содержание обновленной версии ПКРФ, составляет 114 единиц различных таксономических уровней: типов, подтипов и видов. Первоначальный список, полученный путем простого перевода тех природных почв, часть ареалов которых дешифрируется как пашня, включал 191 единицу. После работы по унификации названий, снятия неизбежных повторов⁵, критической оценки площади и количества полигонов

⁴ Почвы – компоненты почвенных комплексов входят в общий список и не учитывались отдельно.

⁵ Повторы объясняются тем, что иногда разные природные почвы трансформировались в одинаковые типы агроземов, например, подзолы и подбуры стали агроземами альфегумусовыми, разные буроземы и серые метаморфические почвы – агроземами метаморфическими.

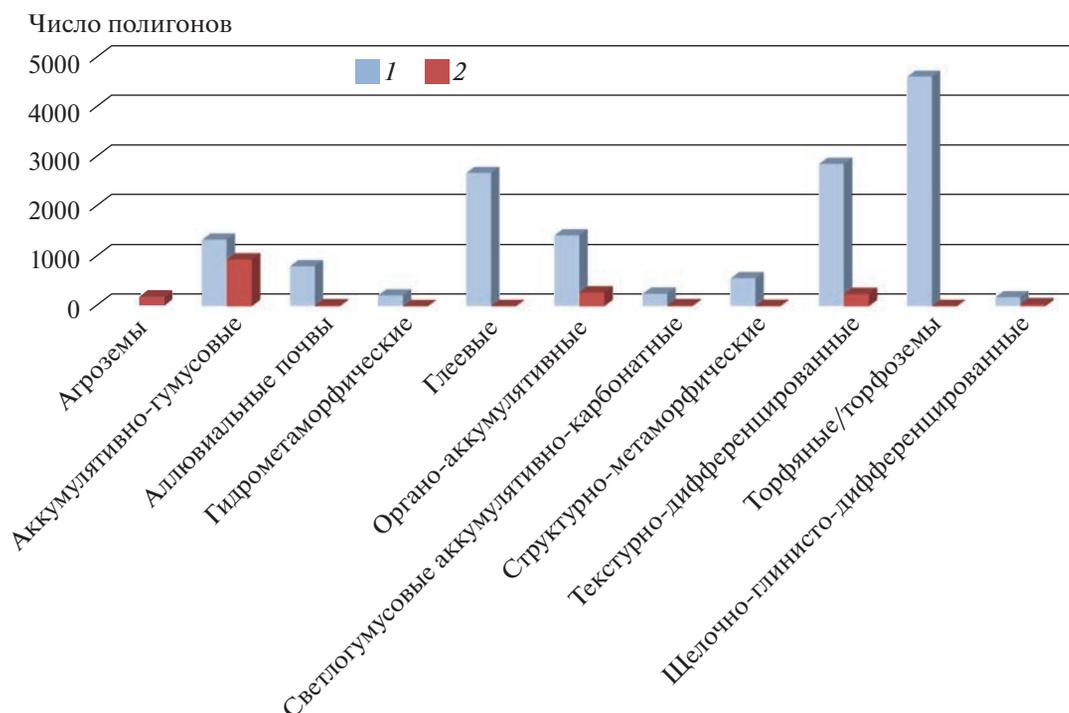


Рис. 2. Соотношение количества полигонов природных (1) и агрогенных почв (2) по отделам (подсчет по преобладающей почве).

с пашней, а также контроля возможности земледельческого использования почв с неблагоприятными свойствами (солончаки, литоземы) список существенно сократился. Из 27 отделов почв КиДПР типы агропочв вошли в состав 10 природных отделов; еще один отдел образуют агроземы. Общее количество полигонов с участием агрогенных почв – 4813; в 1567 полигонах агрогенные почвы являются преобладающими в почвенном покрове (рис. 2).

Отделы органо-аккумулятивных, текстурно-дифференцированных, щелочно-глинисто-дифференцированных, гумусово-аккумулятивных почв имеют по два агроаналога: агропочвы и агроземы; агроаналогами природных почв альфегумусового и некоторых метаморфических отделов могут быть только агроземы.

О разнообразии агрогенных почв можно судить по количеству единиц легенды в отделах почв КиДПР (табл. 1).

Отдел текстурно-дифференцированных почв занимает первое место по количеству вошедших в него агропочв: это типы, подтипы и виды агродерново-подзолистых (13) и агросерых (7) почв, агроподбелов (6) и агросолодей (2). Природные почвы отдела представлены в обновленной легенде 41 единицей, агрогенные – 28 единицами: значительная часть почв отдела не распаивается или объединялась при переводе в агропочвы. При выявле-

нии агроаналогов дерново-подзолистых почв, образующих в отделе основной массив пахотных почв, основное внимание уделялось морфометрическим показателям, то есть делению на уровне вида, и проявлениям гидроморфизма.

Условная степень оподзоленности природных почв учитывалась только в случае глубокоподзолистых почв, поскольку виды мелко- и неглубокоподзолистых почв, выделяемые по глубине нижней границы осветленного горизонта, находящейся не глубже 20–30 см, теряют смысл при глубине пахоты 20–22 и 33–35 см, так как осветленные горизонты (E_L, иногда и B_{EL}) оказываются включенными в агрогумусовый горизонт P, и почвы определяются как агродерново-подзолистые. Глубокоподзолистые виды агропочв были объединены со сверхглубокоподзолистыми в связи с малым количеством информации и известной условностью разделения.

Было сохранено разделение по оглеению в случае глубокой глееватости; при поверхностной глееватости агродерново-подзолистые почвы по умолчанию переводились в неоглеенные подтипы, поскольку предполагается улучшение условий аэрации агрогоризонта за счет перемешивания его массы при обработках. В агропочвах учитывалось наличие второго гумусового горизонта, контактного осветления (если оно фиксируется глубже агрогоризонта), карбонатность почвообразующих пород. Введены новые, не свойственные

Таблица 1. Количество единиц легенды агрогенных почв в обновленной версии ПКРФ по отделам классификации почв России

Отдел почв	Количество единиц легенды
Текстурно-дифференцированные	28
Аккумулятивно-гумусовые	24
Агроземы	21
Органо-аккумулятивные	12
Светлогумусовые аккумулятивно-карбонатные	9
Аллювиальные	8
Структурно-метаморфические	4
Глеевые	3
Щелочно-глинисто-дифференцированные	2
Торфяные (торфоземы)	2
Гидрометаморфические	1
Всего	114

природным почвам характеристики на уровне подтипа: агродерново-подзолистые оксиглеевые и агроторфяно-подзолистые оксиглеевые, принятые как результат осушения глеевых типов почв, и агродерново-подзолистые проградированные, как результат интенсивного окультуривания. Подбелы, в том числе глубокоглееватые и глеевые, в Приморье и Хабаровском крае интенсивно распаиваются и осушаются. В результате число единиц легенды подбелов возросло с 4 природных почв до 6 агроподбелов за счет осушенных оксиглеевых светлых и темногумусовых подбелов. Небольшая часть почв отдела переведена в отдел агроземов как тип агроземов текстурно-дифференцированных.

Противоположная картина наблюдается для почв *отделов торфяных и глеевых*, представленных, соответственно, восемью и двенадцатью природными единицами обновленной легенды ПКРФ. Эти почвы разного происхождения, с разными гидротермическими режимами и свойствами, освоены крайне мало и только при условии осушения, так что агрогенные торфяные и торфяно-глеевые почвы введены в новую легенду как торфоземы [12] и агроторфяные оксиглеевые; осушенные пахотные темногумусово- и перегнойно-глеевые почвы – как агротемногумусовые и агроперегнойные оксиглеевые. Они встречаются в южной и средней тайге европейской части России и изредка на юге Западной Сибири. Большая часть полей с торфоземами и оксиглеевыми почвами заброшена и перешла в залежи.

Аккумулятивно-гумусовые почвы занимают второе место по количеству единиц легенды агрогенных почв. С одной стороны, это объясняется тем, что черноземы составляют более половины пахотного фонда страны [5], а степень их распаиваемости (по материалам БД) в среднем колеб-

лется от 40–60 до 80–90%, то есть распаиваны разные черноземы, следовательно, сформировались разные агрочерноземы. Судя по имеющимся данным, морфологические свойства срединных горизонтов (ВСА или VI + ВСА) в пахотных черноземах по сравнению с их естественными аналогами изменяются слабо, сохраняя качественные особенности целинных почв. Поэтому дифференциация исходных природных черноземов по свойствам их срединных горизонтов наследуется агрочерноземами [12]. Ранее показано, что значительная часть исходных черноземов переведена на ПКРФ в темногумусовые почвы [2]. Агроаналогами последних являются преимущественно агротемногумусовые почвы, так как мощность гумусового горизонта превышает глубину вспашки. В агротемногумусовые глееватые и квазиглееватые переведены пахотные луговые почвы исходной легенды. Всего в отделе органо-аккумулятивных почв выделено 12 агроаналогов.

Агроземы занимают третье место по количеству единиц в легенде агрогенных почв. Всего типов и подтипов агроземов в легенде – 21, что объясняется, с одной стороны, формированием их из почв многих отделов, с другой – разделением на подтипы, представляющие прежние природные почвы. Агроземы – агрогенные производные от исходных природных почв с маломощными верхними горизонтами. К таким почвам относятся агроземы альфегумусовые. Из большого числа единиц легенды природных почв этого отдела распаиваются преимущественно дерново-подзолы иллювиально-железистые южной тайги и лесостепи и очень ограниченно при осушении – подзолы глеевые торфянистые и торфяные иллювиально-гумусовые, классифицированные как агроземы альфегумусовые торфяно-минеральные оксиглеевые. Агроземы со структурно-мета-

морфическими горизонтами – в основном природные бурые лесные почвы широколиственных лесов, разделяются в пахотном варианте по верхнему агрогоризонту на агроземы метаморфические (исходно бурые лесные кислые) и агроземы метаморфические темные (исходно бурые лесные насыщенные и слабонасыщенные). Последние включают и агрогенные варианты коричневых почв, а также (темно)серых метаморфических почв. На песчаных щебнистых и валунно-галечниковых отложениях северо-запада европейской России и на юге Сахалина выделены агроземы железисто-метаморфические.

Агроземы темные с профилем PU–C формируются из распаханых маломощных темногумусовых почв преимущественно в Забайкалье и Средней Сибири [2]. Их классификационное разнообразие в легенде определяется подтиповыми характеристиками: глееватые, остаточнокarbonатные, криоязыковатые, дисперсно- и натечно-карбонатные. Однако некоторые подтиповые признаки, например, глинисто-иллювирированные, метаморфизованные, оподзоленные, при определении классификационной принадлежности этих агроземов снимались, как недостаточно ясно сохранившиеся в профиле пахотных почв.

Агроземы темные аккумулятивно-карбонатные с профилем PU–BCA–Cca являются агроаналогами маломощных черноземов (мощность гумусово-аккумулятивного горизонта 15–25 см) Забайкалья и Центральной Якутии. К числу подтиповых признаков этих агроземов относятся те, которые характерны для природных черноземов, из которых они образовались: дисперсно-карбонатные, криогенно-мицелярные, натечно-карбонатные. Агроземы текстурно-карбонатные с подтиповыми признаками “дисперсно- и натечно-карбонатные” формируются при распашке маломощных каштановых почв межгорных котловин Центрального Алтая, Хакасии, Тувы и Забайкалья [9].

В агроземы переведены и другие почвы, в профилях которых нет срединных горизонтов. Боровые пески исходной легенды, распространенные в лесостепи и переведенные в псаммоземы или грубогумусовые почвы, при распашке переходят в агроземы, как и агрогенные варианты степных серопесков (профиль P–C).

Агрогенные варианты солонцов представлены как агросолонцами, так и агроземами солонцовыми. Агросолонцы формируются из глубоких солонцов: мощность гумусового горизонта должна быть не меньше 20 см, и под ним сохраняется солонцово-элювиальный горизонт SEL. Такое сочетание горизонтов чаще встречается в северных вариантах солонцов; в сухостепных и пустынных солонцах мощности надсолонцовых горизонтов недостаточны для формирования агро-

горизонта, и природные солонцы переводятся в агроземы солонцовые. Поскольку значительная часть солонцов входит в состав комплексов (преимущественно с каштановыми солонцеватыми, квазиглееватыми и с засоленными почвами), то в результате распашки и гомогенизации почвенного покрова свойства солонцов становятся выраженными слабее, и они могут диагностироваться как агрокаштановые солонцеватые почвы или агроземы солонцовые.

Среди агропочв обновленной легенды имеются аллювиальные агропочвы с их простым строением профиля и мощностью аккумулятивных горизонтов, достаточной для формирования агрогоризонтов, ниже которых сохраняются части природного профиля. В результате на карте выделено несколько подтипов агропочв с темногумусовыми горизонтами: аллювиальные агротемногумусовые, аллювиальные агротемногумусовые глееватые, аллювиальные агротемногумусовые оксиглеевые (осушенные), аллювиальные агротемногумусовые слитизированные. Преимущественно в качестве сопутствующих выделены аллювиальные агрогумусовые и агроперегнойные и агроотрфяно-минеральные оксиглеевые почвы.

О пространственной картине ареалов агрогенных почв и их соотношениях в почвенном покрове в первом приближении можно судить по расположению, количеству и составу полигонов с их участием.

Количество полигонов с агрогенными почвами на карте составляет 4813, или около 19% от общего количества полигонов (25711); в 1736 полигонах агрогенные почвы являются преобладающими в почвенном покрове. Основной массив полигонов, в которых агрогенные почвы преобладают (отмечаются в БД в колонке Soil 0) и занимают от 40 до 90% площади, представляют почвы аккумулятивно-гумусового отдела: черноземы, черноземовидные (“Амурские черноземы”). Севернее, в ареалах дерново-подзолистых, частично подзолистых почв и подзолов, агрогенные почвы занимают положение преимущественно сопутствующих почв, чередуясь еще и с торфяными и торфяно-глеевыми почвами болот. Распределение полигонов с агрогенными почвами разного статуса представлено на рис. 3.

Число полигонов агропочв существенно больше числа агроземов, что иллюстрируется подсчетами: 4082 и 730 соответственно. Три самых крупных отдела по количеству полигонов с агрогенными почвами – текстурно-дифференцированных, аккумулятивно-гумусовых и органо-аккумулятивных почв, характеризуются не только разным соотношением агропочв и агроземов, но и разным распределением их в полигонах (табл. 2, 3).

В отделе аккумулятивно-гумусовых почв подавляющее количество полигонов с агропочва-

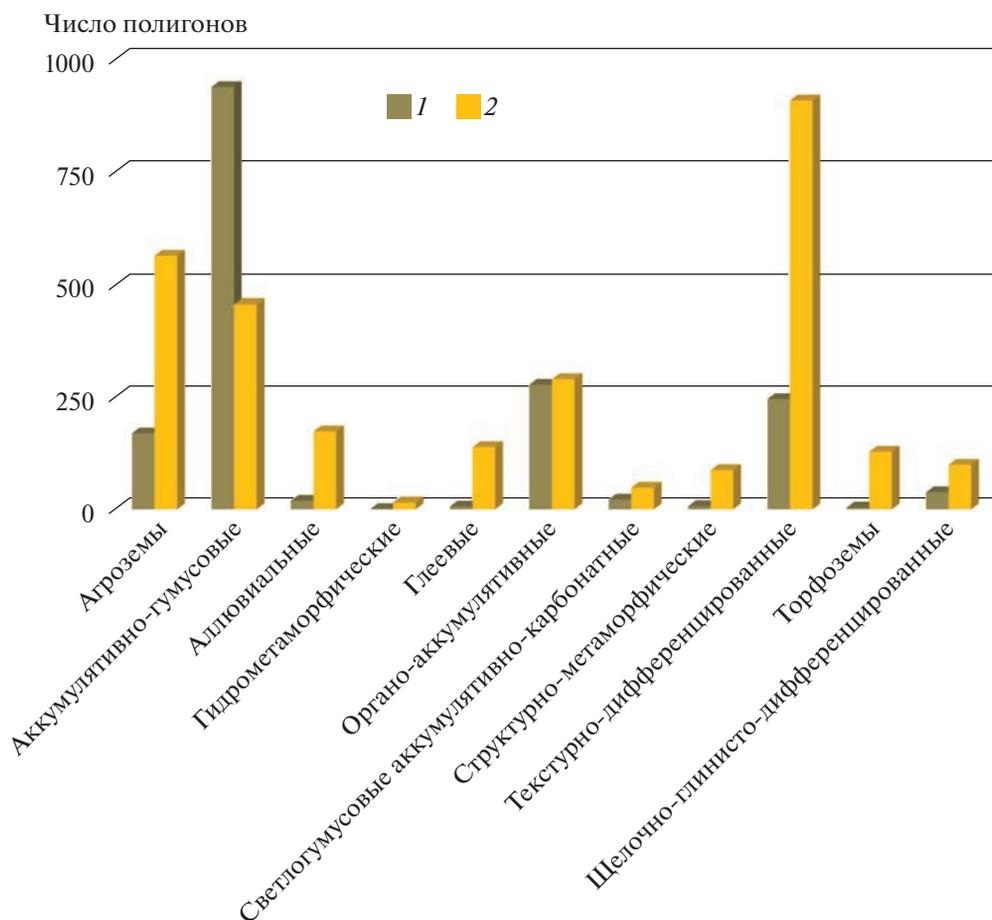


Рис. 3. Количество полигонов с преобладающими (1) и сопутствующими (2) агроchernozem почвам разных отделов.

ми (1367) по сравнению с агроземами (25) отражает известные представления о профиле черноземов и преимущественно равнинном характере рельефа их ареалов. Доля агроземов в составе полигонов среди агроаналогов черноземов увеличивается с запада на восток, что соответствует фациальному тренду уменьшения мощности гумусового горизонта природных черноземов к востоку [7, 8]. Наибольшие значения по количеству полигонов агропочв в качестве преобладающих с минимумом сопутствующих природных компонентов свидетельствуют о господстве однородных крупных массивов пашен на агроchernozemах.

Участие агроchernozemов в составе почвенного покрова других “неchernozemных” ареалов невелико. Они являются сопутствующими в полигонах с агросерыми, агротемногумусовыми почвами и агросолонцами.

Для отдела текстурно-дифференцированных почв наблюдается противоположная картина. Количество полигонов с сопутствующими агропочвами (912) в несколько раз превышает их количество как преобладающих (167). Для агродерново-подзолистых почв преобладание полиго-

нов, в которых они являются сопутствующими, можно объяснить мозаичностью почвообразующих пород постледниковых ландшафтов европейской части России: частым чередованием суглинистых моренных и покровных отложений с флювиогляциальными и древнеаллювиальными песками и с двучленами, распространенностью болот. Небольшие размеры полей в средней и частично южной тайге определяются также историческими и социально-экономическими причинами. Распахиваемые солоды, исходно приуроченные к ограниченному по площади, локальным формам рельефа, занимают в БД позиции второй или третьей почвы, и только агросерые почвы преобладают в 30% полигонов от общего количества полигонов серых почв.

Органо-аккумулятивные почвы по самой своей природе встречаются небольшими массивами среди зональных почв, в том числе на плотных породах, на относительно крутых склонах, где они являются единственно возможными пахотными почвами. Так, агротемногумусовые почвы Забайкальских низкогорий занимают позиции второй и третьей сопутствующих почв (площадь

Таблица 2. Количество полигонов с преобладающими и сопутствующими агрогенными почвами на ПКРФ по отделам природных почв

Отдел природных почв	Агропочвы		Агроземы	
	преобладающие	всего*	преобладающие	всего*
Текстурно-дифференцированные	240	1122	5	30
Альфегумусовые	0	0	8	159
Железисто-метаморфические	0	0	2	35
Структурно-метаморфические	4	44	3	50
Глеевые (не глееземы)	6	131	0	13
Аккумулятивно-гумусовые	935	1367	2	25
Светлогумусовые аккумулятивно-карбонатные	5	26	17	44
Щелочно-глинисто-дифференцированные	37	136	1	1
Гидрометаморфические	1	16	0	0
Органо-аккумулятивные	146	359	131	207
Аллювиальные	19	192	0	0
Торфяные	4	132	0	0
Итого	1567	4082	169	731

* Всего означает количество полигонов, в которых данная почва встречается как преобладающая и/или сопутствующая.

Таблица 3. Количество полигонов с разными соотношениями компонентов

Отделы природных почв с участием агрогенных	Количество полигонов с разным процентным участием агрогенных почв*				
	soil 0 (40%)	soil 1 (30%)	soil 2 (20%)	soil 3 (10%)	всего
Аккумулятивно-гумусовые	935	181	193	140	1449
Текстурно-дифференцированные	167	156	359	427	1109
Органо-аккумулятивные	153	65	84	80	382
Агроземы	170	81	179	293	684

* Подсчеты проводили по другой методике, и результаты не полностью совпадают с данными табл. 2.

пашни составляет 5–25% площади полигонов), а агротемногумусовые глееватые и квазиглееватые почвы, в том числе солонцеватые и засоленные на юге Западной Сибири (их природные аналоги – луговые почвы на исходной карте) являются сопутствующими преимущественно в монокомпонентных полигонах; на их пахотные варианты приходится 10–30% площади ареалов. Только в Заволжье и Предуралье (Общий Сырт) агротемногумусовые почвы, природными аналогами которых на исходной карте были черноземы глубоководскипающие и бескарбонатные, а также остаточного-карбонатные, занимают преобладающие позиции в полигонах с распаханностью 60–90%.

Агроземы входят в состав 731 полигона, но преобладают только в 170 что, вероятно, определяется характером рельефа – долей эрозионно-опасных земель, легкими или щелбнистыми почвообразующими породами, малопригодными для пашни. Среди агроземов много почв, сформированных из текстурно-дифференцированных и органо-аккумулятивных естественных

почв. Так, преобладание агроземов темногумусовых остаточного-карбонатных в почвенном покрове отмечено в полигонах лесостепи Предбайкалья на суглинисто-глинистых дериватах плотных карбонатных пород, агроземов гумусовых (агроаналогов исходных серопесков) в степной зоне европейской части России; в лесостепной зоне агроземы гумусовые – агроаналоги серых лесных неполноразвитых почв также занимают значительные площади на Приволжской возвышенности и в Предуралье. Агроземы текстурно-дифференцированные, будучи агроаналогами видов дерново-подзолистых почв с маломощными верхними горизонтами, сочетаются с агродерново-подзолистыми почвами, но преобладают только в 15 полигонах. Доля агроземов альфегумусовых в полигонах сильно варьирует: от 5–15 до 40–80%, но как преобладающие они встречаются очень редко.

Аллювиальные агропочвы входят в состав 193 полигонов как сопутствующие и только в 19 полигонов как преобладающие. На 50% и более рас-

паханы только темногумусовые аллювиальные почвы пойм рек в степи и лесостепи европейской части России [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На мелкомасштабных почвенных картах пахотные почвы обычно отсутствовали, хотя целесообразность их учета стала очевидной в XXI в. Их отсутствие в известной степени компенсировалось косвенными сведениями, такими как уровень сельскохозяйственного освоения территории, площади, занимаемые пахотными почвами, или их доля в составе почвенного покрова. Они важны, но не характеризуют непосредственно почвы и почвенный покров. Поэтому актуализация Почвенной карты России, изданной в 1988 г., предполагает введение в содержание карты именно агрогенных (пахотных) почв в дополнение к природным почвам — ее основному содержанию.

Нахождение агроаналогов природным почвам — единицам обновленной легенды исходной карты — было проведено в формате классификации почв России версии 2008 г. с небольшими изменениями, изложенными в более поздних публикациях [22, 23]. Подбор агроаналогов осуществлялся с обращением к БД с целью выявления почв, для которых он необходим. Методически он оказался сложным по ряду причин и происходил в несколько этапов, что позволило сформировать некоторые правила. Принятие решения о названии почвы основывается на сведениях о природных почвах, видах агрогенного воздействия (включая искусственный дренаж), составе диагностических горизонтов и признаков природной почвы и новообразованных агрогенных диагностических элементах. Помимо прогноза агрогенных изменений строения профилей различных почв на основе известных закономерностей и морфометрических показателей, привлекали реальные описания почвенных профилей из региональных материалов.

Наибольшее классификационное разнообразие отмечено для почв трех отделов: текстурно-дифференцированных, аккумулятивно-гумусовых и органо-аккумулятивных почв — оно имеет разные объяснения. Большое количество агрогенных единиц легенды — агропочв — сформировано за счет черноземов, распаханых практически повсеместно. Все исходные варианты природных черноземов имеют агроаналоги. Агроземов, производных от черноземов мало, что объясняется мощностью аккумулятивно-гумусового горизонта естественных почв, превышающей 30–40 см. Агродерново-подзолистых почв с агроподбелами и солодами напротив, оказалось меньше по сравнению с количеством единиц природных почв отдела (41 и 28). Это связано с тем, что многие почвы отдела не распахиваются или классификационно объединяются при переводе в агрогенные аналоги.

Пространственная картина распределения агрогенных почв оценивалась по БД карты, что позволило выделить территории с преобладанием относительно крупных массивов агрогенных почв, с одной стороны, и оценить встречаемость их небольших ареалов в зависимости от комплекса природных условий, с другой. Агропочвы 10 отделов и агроземы встречаются преимущественно небольшими ареалами и имеют подчиненное значение в составе почвенного покрова за исключением агрочерноземов, представленных крупными ареалами с ограниченным количеством сопутствующих почв других отделов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают глубокую признательность сотруднику Почвенного института С.В. Чуванову за помощь в работе с атрибутивной базой данных к карте.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены в рамках государственной темы НИР “28.1. Создать прототип унифицированной цифровой модели почвенного покрова России на основе Почвенной карты РСФСР масштаба 1 : 2.5 млн (1988) в единой субстантивно-генетической системе классификации почв России”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ананко Т.В., Герасимова М.И., Конюшков Д.Е.* Опыт обновления почвенной карты РСФСР масштаба 1 : 2.5 млн в системе классификации почв России // Почвоведение. 2017. № 12. С. 1411–1420. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17120024>
2. *Ананко Т.В., Герасимова М.И.* Темногумусовые почвы на обновленной почвенной карте Российской Федерации масштаба 1 : 2.5 млн // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2021. Вып. 108. С. 31–54. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2021-108-31-54>
3. Большой Советский атлас мира. М., Т. 1. 1937. 298 с.
4. *Герасимова М.И., Богданова М.Д.* Принципы составления и содержание обзорных карт антропогенных изменений почв // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, география. 1992. № 2. С. 63–68.
5. Государственный (национальный) доклад о состоянии и использовании земель в Российской Федерации в 2020 году. Россреестр, М., 2021. 197 с.
6. *Григорьев Г.И., Фридланд В.М., Ливеровский Ю.А., Сабашвили М.Н.* Принципы классификации окультуренных почв // Генезис, классификация и картография почв. Докл. к VIII Межд. конгрессу почвоведов. М.: Наука, 1964. С. 28–40.

7. Добровольский Г.В., Урусевская И.С. География почв. М., 2004. 460 с.
8. Классификации и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 223 с.
9. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
10. Национальный атлас почв Российской Федерации. Астрель: АСТ Москва, 2011. 632 с.
11. Национальный Атлас России. М.: Роскартография, 2004. Т. 1.
12. Полевой определитель почв России. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2008. 182 с.
13. Почвенная карта Российской Федерации и сопредельных государств 1 : 4 млн / Под ред. М.А. Глазовской. М.: Роскартография, 1995.
14. Почвенная карта РСФСР масштаба 1 : 2.5 млн / Под ред. В.М. Фридланда. М.: ГУГК, 1988. 16 листов.
15. Почвенные ресурсы России. Почвенно-географическая база данных. М.: ГЕОС, 2010. 128 с.
16. Почвенный покров и земельные ресурсы Российской Федерации. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2001. 400 с.
17. Прасолов Л.И. География и площадь распространения почв // Почвоведение. 1945. № 3–4. С. 146–151.
18. Розов Н.Н. Общий учет и качественная характеристика земельных ресурсов СССР // Проблемы почвоведения. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 7–42.
19. Савин И.Ю., Столбовой В.С., Аветян С.А., Шишкова Е.А. Карта распаханности почв России // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2018. Вып. 94. С. 38–56.
20. Савицкая Н.В., Ананко Т.В., Герасимова М.И. Пойменные почвы на почвенной карте РСФСР 1988 г. М 1 : 2.5 млн в системе классификации почв России // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2021. № 108. С. 5–30. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2021-108-5-30>
21. Фридланд В.М., Караваева Н.А., Руднева Е.Н. и др. Программа почвенной карты СССР масштаба 1 : 2 500 000. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1972. 160 с.
22. Хитров Н.Б., Герасимова М.И. Диагностические горизонты в классификации почв России, версия 2021 г. // Почвоведение. 2021. № 8. С. 899–910.
23. Хитров Н.Б., Герасимова М.И. Предлагаемые изменения в классификации почв России: диагностические признаки и почвообразующие породы // Почвоведение. 2022. № 1. С. 3–14.
24. Landscape atlas of the Slovak Republic. 2002.
25. Oldeman L.R., Hakkeling R.T.A., Sombroek W.G. World map of the status of human-induced soil degradation. ISRIC-UNEP, 1992.

Agrogenic Soils on the Updated Version of the Soil Map of Russia, 1 : 2.5 M Scale: Classification Diversity and Place in the Soil Cover

M. I. Gerasimova^{1, 2, *}, T. V. Ananko¹, D. E. Konyushkov¹, and N. V. Savitskaya¹

¹Federal Research Center Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia

²Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: maria.i.gerasimova@gmail.com

Usually, soils changed by farming (agrogenic soils) are not shown on small-scale maps, including the Soil Map of the Russian Federation, 1 : 2.5 M scale (1988). One of the issues of the map updating performed by the Dokuchaev Soil Science Institute is the inclusion of agrogenic soils into the map contents and representation of some of the former native soils as agrogenic soils on the updated map. Preliminarily, all native soils shown on the map have been reclassified into the new Russian soil classification system. Agrogenic soils in this system are separated as agrosoils in different orders and as a specific order of agrozoems. Agrogenic soils have been identified in the soil polygons in agreement with the map showing the percentage of arable land in Russia linked to the polygons of the soil map. We have identified the classification position of the initial native soils involved in arable farming. Overall, 114 legend units representing agrosoils and agrozoems have been identified. This number is dictated by the diversity of native soils subjected to the agrogenic impact and their agrogenic modifications. Agrogenic soils on the updated map are shown in 4813 polygons out of the total of 25711 map polygons. Chernozems are characterized by the greatest diversity of agrosoils and the largest number of polygons containing various agrochernozeoms. The order of texture-differentiated soils is also rich in agrogenic soils, both agrosoils and agrozoems. Arable soils initially belonging to the order of Al–Fe-humus soils are present in a relatively small number of polygons and are only represented by Al–Fe-humus agrozoems. The number of polygons with participation of agrogenic soils and their proportion in the soil cover illustrate geographical patterns of their distribution, in particular, homogenous or mosaic distribution patterns in the areas of different soil orders.

Keywords: classification system of Russian soils, agrosoils, agrozoems, attribute database, composition of soil polygons, texture-differentiated soils, chernozems

УДК 631.4

ОЦЕНКА ВКЛАДА РАЗЛИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ В АДсорбЦИЮ Cu(II) АЛЛЮВИАЛЬНОЙ ДЕРНОВО-ГЛЕЕВОЙ ПОЧВОЙ

© 2023 г. М. И. Пятова^а, И. И. Толпешта^а*, Ю. Г. Изосимова^а,
М. М. Карпухин^а, Н. Ю. Барсова^а

^аМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: itolp@soil.msu.ru

Поступила в редакцию 29.07.2022 г.

После доработки 20.09.2022 г.

Принята к публикации 07.10.2022 г.

С использованием приема последовательного удаления различных видов сорбирующих компонентов, представленных органическим веществом, несиликатными соединениями железа и глинистыми минералами проведена качественная оценка вклада этих компонентов в адсорбцию Cu(II) аллювиальной дерново-глеевой почвой в условиях лабораторных равновесных экспериментов. Установлено, что вклад каждого из компонентов определяется как способностью к образованию поверхностных внутрисферных комплексов на pH-зависимых позициях, так и доступностью сорбционных центров в местах локализации постоянного заряда глинистых минералов. В горизонте АУ основными компонентами, сорбирующими Cu(II), являются органическое вещество и несиликатные соединения железа, а в горизонтах АВg и ВDg основной вклад в адсорбцию Cu(II) в условиях проведения эксперимента вносят глинистые минералы. Основным механизмом адсорбции Cu(II) в горизонте АУ является ионный обмен с H⁺ на функциональных группах органического вещества и поверхностных гидроксильных несиликатных соединений железа. В нижележащих горизонтах Cu(II) в основном сорбируется в результате ионного обмена с катионами, компенсирующими постоянный заряд кристаллических решеток глинистых минералов. Обработка почвы 10% H₂O₂ и реактивом Мера и Джексона приводит к изменению площади поверхности, качества и количества сорбционных центров, к трансформации кристаллических решеток глинистых минералов. Эти изменения должны учитываться при оценке вклада компонентов почвы в сорбцию ионов металлов.

Ключевые слова: механизмы адсорбции, тяжелые металлы, ионный обмен, поверхностные комплексы, несиликатные соединения железа, органическое вещество, глинистые минералы-Gleyic Umbrisols (Ruptic)

DOI: 10.31857/S0032180X22700022, EDN: BKDVYX

ВВЕДЕНИЕ

Для оценки качества почв, прогноза изменения подвижности соединений тяжелых металлов в почвах, миграции их в ландшафте и транслокации в растения необходимо иметь представление о механизмах и прочности закрепления тяжелых металлов почвами и влиянии на них различных факторов. Для моделирования сорбции важно понимать на поверхности каких почвенных компонентов сорбируются ионы металлов. В настоящей работе будут рассмотрены закономерности адсорбции почвой и почвенными компонентами Cu(II), как одного из приоритетных загрязнителей почв.

В кислых почвах Cu(II) адсорбируется тремя основными твердофазными компонентами: органическим веществом, глинистыми минералами и оксидами(гидроксидами) железа и марганца. В щелочных условиях Cu(II) может осаждаться в

форме карбонатов. В хемоземах обнаружены Cu₂S, CuCO₃ и CuSO₄ [7].

Медь обладает сильным сродством к почвенному органическому веществу, образуя с его функциональными группами прочные внутрисферные комплексы [15, 23, 48, 49, 51, 55]. С функциональными группами гуминовых и фульвокислот Cu образует моно- и бидентатные комплексы [20]. На адсорбцию Cu(II) органическим веществом влияют pH среды, ионная сила раствора, концентрация сорбата и другие факторы. Чем выше pH и меньше ионная сила, тем больше меди сорбируется на гуминовых кислотах. Показано, что при pH 5 и концентрации фонового электролита 0.1 М KNO₃ более 76% ионов Cu²⁺ сорбируется на карбоксильных группах и менее 23% – на фенольных, а более прочные комплексы образуются с фенольными гидроксилами [57]. Повышение pH среды может привести

к растворению твердофазного органического вещества, увеличению подвижности Cu(II) и мобилизации ее в почвенный раствор. В экспериментах со смесью гуминовой кислоты и ферригидрита показано, что при $\text{pH} < 5.5$ по мере увеличения содержания гуминовой кислоты в смеси Cu сорбировалась в большем количестве по сравнению с диапазоном значений pH от 5.5 до 7 ед. Выявленную закономерность авторы объяснили увеличением растворимости органического вещества при увеличении pH и образованием устойчивых водорастворимых комплексов с ионами Cu^{2+} [45].

Кроме специфического органического вещества, носителями сорбционных центров для тяжелых металлов в почвах являются микроорганизмы и продукты их жизнедеятельности. Показано, что в присутствии бактерий способность ферригидрита сорбировать Cu(II) при низких значениях pH возрастает в результате образования дополнительных сорбционных центров на карбоксильных группах с образованием монодентатных комплексов $(\text{CuO}_5\text{H}_n)^{n-8}$ [36].

На поверхности оксидов(гидроксидов) железа Cu(II) сорбируется, образуя прочные внутрисферные комплексы, количество которых возрастает с увеличением pH [41]. Показано, что на поверхности ферригидрита в диапазоне pH от ≈ 4 до 7 образуются бидентатные комплексы $(\text{CuO}_4\text{H}_n)^{n-6}$ [36]. При $\text{pH} > 5$ медь сорбируется на поверхности гетита в основном в виде поверхностного комплекса $\equiv(\text{Fe OH})_2\text{CuOH}^\circ$ [52].

Глинистые минералы сорбируют ионы Cu(II) как на планарных поверхностях в результате ионного обмена с образованием внешнесферных комплексов, так и на боковых поверхностях в форме внутрисферных комплексов на силанольных и алюминольных группах [25, 47, 55]. На этих функциональных группах Cu закрепляется в форме монодентатных поверхностных комплексов и димеров [26, 50].

Содержание органического вещества, несиликатных соединений железа и глинистых минералов увеличивается с уменьшением размера частиц [8, 44]. Поэтому при прочих равных условиях сорбция тяжелых металлов почвами будет зависеть от содержания в ней тонких фракций. В работе Манджиевой с соавт. [33] показано, что в черноземах разного гранулометрического состава сорбция меди увеличивается с уменьшением размера частиц.

Органическое вещество, оксиды(гидроксиды) железа и марганца и глинистые минералы могут сорбировать тяжелые металлы независимо друг от друга. В этом случае сорбция на каждом виде поверхности не будет зависеть от наличия других поверхностей. В почве органическое вещество и оксиды(гидроксиды) металлов могут вступать во взаимодействие друг с другом и с глинистыми ми-

нералами, и в этом случае будут оказывать взаимное влияние на сорбцию металлов. Образуя пленки на поверхности глинистых минералов, органическое вещество и оксиды(гидроксиды) железа в зависимости от pH среды меняют сорбционные свойства поверхности минералов как увеличивая, так и уменьшая количество доступных сорбционных мест [25, 26, 40, 46, 47, 55, 59].

Для описания адсорбции ионов металлов почвами и для оценки вклада в нее различных типов сорбционных поверхностей часто используют "мультитиповую" модель (multi-surface model – MSM). В ней принимается, что органическое вещество, глинистые минералы и гидроксиды железа сорбируют ионы металлов независимо друг от друга, поэтому в модель заложен принцип аддитивности сорбции. Для расчетов по этой модели необходимо иметь сведения о содержании органического вещества, несиликатных соединений железа, содержании и составе глинистых минералов. С помощью модели MSM удалось с хорошей точностью рассчитать активность Cu^{2+} в равновесной жидкой фазе в экспериментах с почвами, содержащими $< 4.2\%$ органического вещества и $< 4.9\%$ частиц < 2 мкм в разных почвенных горизонтах [53].

Однако в почвенных образцах и в искусственных смесях аддитивность сорбции наблюдается не всегда. Не выявлено аддитивности при изучении сорбции Cu(II) на ферригидрите и на смеси ферригидрита и бактерий [36]. Авторы предположили, что отсутствие аддитивности является результатом физико-химических взаимодействий между ферригидритом и бактериями *B. subtilis*, которые изменяют поверхностный заряд ферригидрита. Величина и направление отклонений аддитивности в результате указанных электростатических эффектов зависели от массовой доли бактерий в смеси. Ли с соавт. [32] показали, что сорбированные на поверхности гетита фульво- и гуминовые кислоты модифицируют поверхность и формируют на ней новые сорбционные центры в условиях проведения эксперимента в диапазоне значений pH от 4 до 8. Рассчитанные по модели MSM концентрации Cd и Zn в почвенных растворах, выделенных из почв Mollic Fluvisol и Eutric Gleysol, удовлетворительно совпали с измеренными концентрациями, а концентрацию Cu модель описала плохо [43]. Сравнение экспериментальных данных с рассчитанными по модели MSM показало, что сорбция меди в тройных системах Cu –гематит–фульвокислота систематически недооценивается до 30% при использовании предположения о линейной аддитивности [20].

Другой подход для оценки вклада отдельных компонентов в сорбцию тяжелых металлов основан на химической экстракции этих компонентов из почв. Наиболее часто применяются методы

последовательного селективного экстрагирования [4, 5, 31, 35]. Как показали многочисленные исследования, используемые экстрагенты не всегда оказываются селективными в отношении заявленных форм соединений металлов [6, 39], что создает трудности в интерпретации результатов и в их практическом использовании.

Реже применяется прием удаления одного или нескольких компонентов из почвы и оценка сорбции металлов почвой до и после удаления этих компонентов. Используя прием последовательного удаления из почв, развитых на аллювии в условиях плохого дренажа с большим содержанием минералов группы смектитов, Ву с соавт. [55] попытались оценить вклад органического вещества, несиликатных соединений железа и глинистых минералов в сорбцию Cu при pH 6. Органическое вещество окисляли H_2O_2 , а несиликатные соединения удаляли из почвы по методике Мера и Джексона. Авторы пришли к выводу о том, что органическое вещество и глинистые минералы вносили основной вклад в сорбцию Cu. Сорбция меди значительно увеличивалась после удаления из почвы несиликатных соединений железа вследствие разблокировки сорбционных центров на поверхности глинистых минералов. Аналогичные выводы в отношении органического вещества получены для почв, развитых на пылеватой глине в КНР, содержащей в составе ила хлорит и каолинит [56]. В экспериментах с горизонтом Вt почвы Luvisol и горизонтом Сk почвы Pheaozem, в составе илистой фракции которых доминируют смектиты и иллит-смектиты, установлено, что в кислых почвах несиликатные соединения железа значительной роли в сорбции Cu(II) не играют, а в щелочных после обработки почвы реактивом Мера и Джексона сорбция Cu(II) заметно уменьшилась [46].

В настоящее время в практику исследований механизмов сорбции тяжелых металлов различными почвенными компонентами и оценки их вклада в общую сорбцию внедряется спектроскопия рентгеновского поглощения (X-ray absorption fine structure – XAFS). В работе Пинского с соавт. [7] для идентификации соединений тяжелых металлов в загрязненных почвах применили комбинированный подход с использованием методов последовательного фракционирования и XAFS-спектроскопии. Анализируя разные области XAFS-спектров после различных этапов фракционирования, авторы определили в составе каких соединений Cu и Zn находятся в исследованных почвах.

Однако обработка почвы различными реактивами в ряде случаев изменяет сорбционные свойства поверхности, делая доступными ранее не участвовавшие в сорбции центры, создавая новые сорбционные центры в процессе органо-минеральных взаимодействий и трансформируя ре-

шетки глинистых минералов [12, 55]. Степень влияния таких химических обработок зависит от минерального состава образцов, содержания и состава органического вещества, наличия органо-минеральных взаимодействий, прочности закрепления тяжелых металлов и др. Поэтому вопрос о возможности использования приемов последовательного удаления основных сорбентов из почвы, селективной экстракции или комбинации этих методов с другими методами для оценки вклада отдельных компонентов почвы в сорбцию тяжелых металлов должен решаться с учетом свойств исследуемых почв.

В настоящей работе сделана попытка на качественном уровне оценить вклад органического вещества, несиликатных соединений железа и глинистых минералов в сорбцию Cu(II), изучив закономерности сорбции на почве в целом и после удаления из нее органического вещества и несиликатных соединений железа, показаны ограничения подхода поэтапного экстрагирования соединений из почвы и предложен способ выражения результатов адсорбции, позволяющий сравнивать между собой образцы после разных химических обработок.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Сорбционные эксперименты проводили на образцах, отобранных из минеральных горизонтов аллювиальной дерново-глеевой почвы. Разрез заложен в пойме небольшого ручья на территории Центрального лесного государственного природного биосферного заповедника в Нелидовском районе Тверской области ($56^{\circ}27'54.6''$ N, $32^{\circ}58'15.9''$ E). По классификации почв России 2004 г. почва относится к серогумусовым глеватым (ствол постлитогенных почв) [3], по классификации WRB 2014 г. – к реферативной группе Gleyic Umbrisols (Ruptic) [54]. Почвенный профиль состоит из горизонтов O (0–2 см), AY (2–11 см), ABg (11–24 см) и горизонта BDg, переходного к моренному суглинку, залегающему на глубине около 50 см. Дифференциация почвенного профиля по содержанию органического вещества и несиликатных соединений железа и близость минерального состава и содержания ила в различных горизонтах делает эти почвы удобным объектом для изучения адсорбции металлов различными почвенными компонентами.

В почвах определяли величину pH водной суспензии при соотношении почва (г) : вода (мл) 1 : 2.5, содержание органического углерода ($C_{орг}$) и содержание железа в составе несиликатных соединений ($Fe_{ДСВ}$) [2].

Эксперименты по сорбции Cu(II) проводили до и после удаления из почвы органического вещества, несиликатных соединений железа и по-

сле последовательного удаления органического вещества и несиликатных соединений железа. Органическое вещество окисляли 10% H_2O_2 на водяной бане (LOIP LB-161, Россия) при 80°C до прекращения выделения углекислого газа. После этого к навеске почвы приливали дистиллированную воду и выпаривали ее на водяной бане. Процедуру выпаривания проводили 10 раз. Для удаления несиликатных соединений железа ($\text{Fe}_{\text{ДСВ}}$) почву обрабатывали дитионитом натрия в присутствии цитрата натрия по методу Мера и Джексона [2]. После обработок почву несколько раз промывали дистиллированной водой и центрифугировали суспензию 12 мин при 10000 об./мин на центрифуге Eppendorf 5804 (Германия).

Сорбционные эксперименты проводили следующим образом. Навески почвы (1.5 г) помещали в тefлоновые центрифужные пробирки объемом 50 мл и добавляли к ним по 30 мл раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 0.02, 0.07, 0.13, 0.21 и 0.28 ммоль/л. Растворы нитрата меди готовили на фоне индифферентных электролитов 0.01 М NaNO_3 или 0.01 М NaClO_4 . Значения pH растворов нитрата меди доводили до величин, близких к таковым в нативных почвах: до 6 в горизонте АУ и до 5 в горизонтах АВg и ВDg. Для доведения pH использовали соляную или хлорную кислоты и раствор гидроксида натрия. Полученную суспензию взбалтывали на ротаторе (30 мин, 200 об/мин LS 210 LOIP, Россия) и оставляли на 24 ч. После этого суспензию центрифугировали 5 мин при 5000 об./мин. В центрифугатах измеряли величину pH, определяли удельную электропроводность и концентрацию $\text{Cu}(\text{II})$. Количество адсорбированной $\text{Cu}(\text{II})$ рассчитывали по разности между концентрациями $\text{Cu}(\text{II})$ в исходном и равновесном растворах. Все сорбционные эксперименты проводили в трехкратной повторности.

Для измерения pH использовали иономер SevenGoPro (Mettler Toledo). Удельную электропроводность определяли кондуктометром АНИОН-7025. Содержание ($\text{C}_{\text{орг}}$) – бихроматным методом со спектрофотометрическим окончанием на спектрофотометре UNICO 1201. Концентрацию $\text{Cu}(\text{II})$ в центрифугатах и $\text{Fe}_{\text{ДСВ}}$ – на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 5110.

Илистую фракцию выделяли методом седиментации без предварительной химической обработки [9]. Рентгендифрактометрический анализ проводили на приборах ДРОН-3 и MiniFlex 600 Rigaku с использованием CuK_α -излучения, фильтрованного Ni. На приборе ДРОН-3 съемку проводили в режиме: напряжение на трубке 30 кВ, ток – 20 мА, диапазон измерений от 2.5° до $32^\circ 2\theta$ с шагом 0.05° , время экспозиции – 10 с. Рентгендифрактометрический анализ на приборе MiniFlex600 Rigaku с высокоскоростным одномерным

детектором D/teX Ultra2 проводили с напряжением и током на трубке 40 кВ и 15 мА соответственно в диапазоне от 2.5° до 62° с шагом 0.02° . Рентгендифрактограммы получали для ориентированных препаратов в воздушно-сухом состоянии, насыщенных этиленгликолем и прокаленных при 350 и 550°C в течение 2 ч.

Содержание иллита, каолинита в сумме с хлоритом и лабильных минералов рассчитывали по изменению интенсивностей на рентгенограммах образцов до и после прокаливания при температуре 350°C по модифицированной методике Корнблума с учетом поправки на LP-фактор [9].

Площадь удельной поверхности образцов почв оценивали по сорбции молекул N_2 (чистота 99.999%) при температуре жидкого азота (77.35 К) на установке Quadrasorb SI/Kr. Калибровку объема измерительных ячеек проводили с использованием гелия марки 6.0 (99.9999%). Площадь поверхности рассчитывали по методу БЭТ по нескольким точкам изотермы в диапазоне p/p_0 от 0.05 до 0.30.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химические свойства и минеральный состав илистой фракции. Верхний минеральный горизонт исследованной почвы имеет слабокислую реакцию среды. Вниз по профилю почвы величина pH уменьшается. Максимальное содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ наблюдается в верхнем горизонте и уменьшается с 2.8% в горизонте АУ до 1.8% в горизонте ВDg (табл. 1). Железо в составе несиликатных соединений в наибольшем количестве обнаружено в горизонтах АУ и АВg. Полученные результаты согласуются с описанными ранее для аналогичных почв [11].

Илистая фракция распределена в профиле равномерно, ее содержание во всех изученных горизонтах составляет 6% в пересчете на воздушно-сухую навеску (табл. 2). Полученные значения находятся в пределах варьирования содержания ила в аналогичных почвах, изученных ранее [10]. В верхнем горизонте АУ содержится максимальное в профиле почвы количество иллита и минимальное лабильных минералов (вермикулита и смешанослойных иллит-вермикулитовых структур). В нижележащих горизонтах содержание иллита уменьшается практически вдвое, а лабильных минералов увеличивается по сравнению с горизонтом АУ. Содержание каолинита в сумме с хлоритом оказалось близким во всех изученных горизонтах.

Результаты сорбционного эксперимента. Удельная электропроводность равновесных растворов варьировала незначительно от 1.05 до 1.13 мСм/см, что свидетельствует о постоянстве ионной силы в процессе проведения сорбции.

Таблица 1. Величины рН, содержание $C_{\text{орг}}$ и Fe_{DCB} в почве до и после удаления органического вещества и несиликатных соединений железа

Показатель	Образец без обработок	После обработки 10% H_2O_2	После обработки DCB	После последовательной обработки 10% H_2O_2 и DCB
Горизонт АУ				
рН	6.20	6.11	6.18	6.20
$C_{\text{орг}}$, %	2.80	0.71	2.41	0.31
Fe_{DCB} , ммоль/кг	65.74	55.98	Не опр.	Не опр.
Горизонт АВg				
рН	4.83	5.10	5.15	5.13
$C_{\text{орг}}$, %	1.88	0.05	1.22	0.08
Fe_{DCB} , ммоль/кг	72.58	65.02	Не опр.	Не опр.
Горизонт ВDg				
рН	4.80	4.91	5.07	5.11
$C_{\text{орг}}$, %	1.77	0.15	0.83	0.14
Fe_{DCB} , ммоль/кг	49.20	47.70	Не опр.	Не опр.

Таблица 2. Содержание и минеральный состав илистой фракции

Образец	Илистая фракция (<1 мкм), %	Содержание в составе ила, % от суммы трех компонентов		
		иллит	каолинит + хлорит	лабильные минералы
Горизонт АУ				
Без обработок	6	22	61	17
10% H_2O_2	Не опр.	31	58	11
DCB	»	26	63	11
10% H_2O_2 и DCB	»	30	64	6
Горизонт АВg				
Без обработок	6	13	56	31
10% H_2O_2	Не опр.	27	56	17
DCB	»	19	50	31
10% H_2O_2 и DCB	»	20	50	32
Горизонт ВDg				
Без обработок	6	13	56	31
10% H_2O_2	Не опр.	25	63	12
DCB	»	10	75	15
10% H_2O_2 и DCB	»	25	72	3

В изученном диапазоне концентраций горизонт АУ сорбирует $Cu(II)$ в большем количестве и более интенсивно, чем горизонты АВg и ВDg (рис. 1, II). О более интенсивной сорбции $Cu(II)$ в верхнем горизонте свидетельствует угол наклона изотермы сорбции, а также величины коэффициента распределения K_d , рассчитанного как отношение количества сорбированной $Cu(II)$ к ее концентрации в равновесном растворе.

В горизонте АУ величины $\lg K_d$ близки к 3.5, а в нижележащих горизонтах варьируют от 2.2 до 2.5 (рис. 2).

Обработка почвы 10% H_2O_2 , проведенная с целью удаления органического вещества, привела к уменьшению сорбции $Cu(II)$ в расчете на 1 г почвы. В большей степени уменьшение сорбции произошло в горизонтах АВg и ВDg и в меньшей в го-

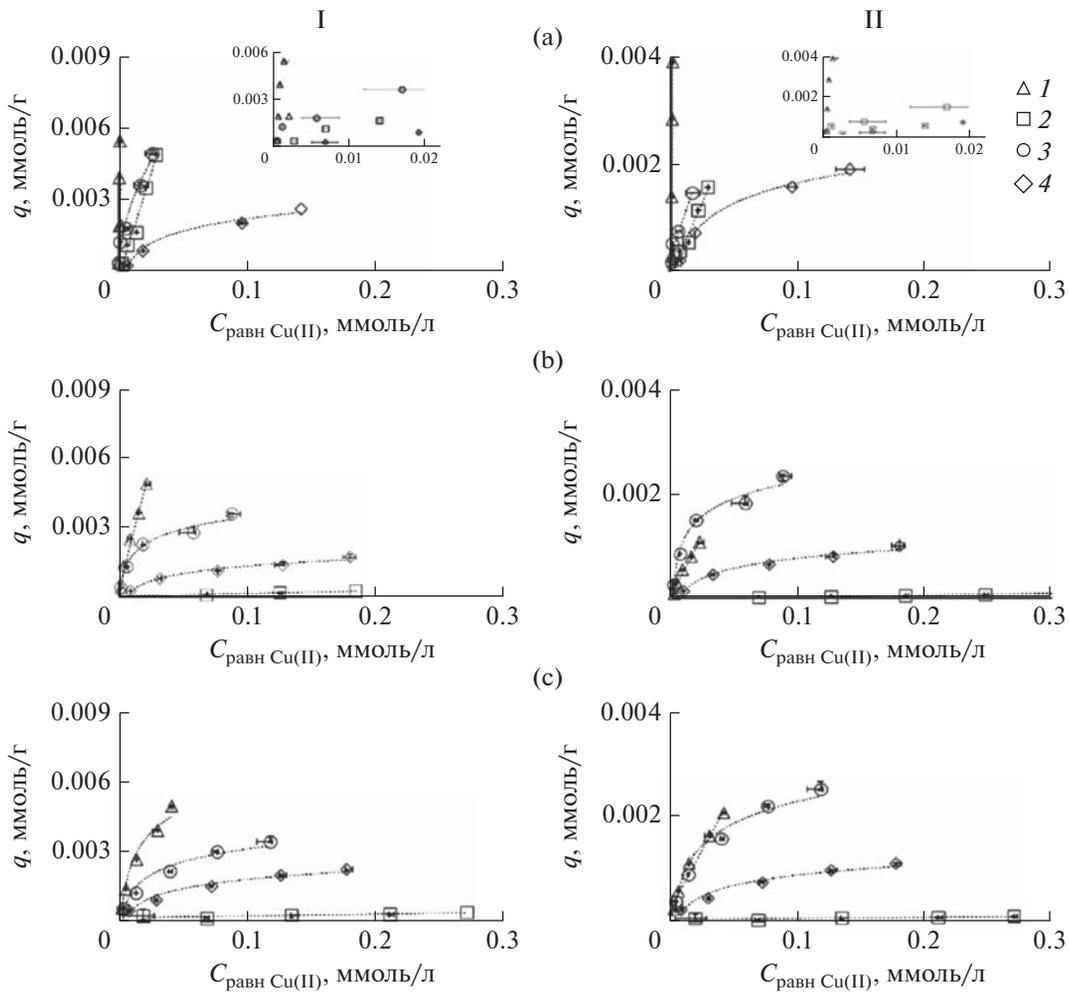


Рис. 1. Количество сорбированной Cu(II) в расчете на 1 г почвы (I) и на 1 м² поверхности (II) в горизонтах AY (a), ABg (b) и BDg (c): 1 – исходная почва, 2, 3 и 4 – почва, обработанная 10% H₂O₂, реактивом Мера и Джексона и после последовательной обработки обоими реактивами соответственно.

ризонте AY (рис. 1, Ia, Ib и Ic). Величина $\lg K_d$ также уменьшилась после обработки образцов 10% H₂O₂ во всех изученных горизонтах почв.

После обработки почвы реактивом Мера и Джексона сорбция Cu(II) в расчете на 1 г почвы уменьшилась во всех горизонтах (рис 1, Ia). В горизонте AY сорбция оказалась сопоставима с таковой после удаления органического вещества, а в двух других горизонтах после удаления несиликатных соединений железа, почва сорбировала гораздо больше Cu(II), чем почва, из которой было удалено органическое вещество. Удаление несиликатного железа во всех горизонтах привело к уменьшению величины K_d , более существенному при увеличении равновесной концентрации.

Последовательное удаление органического вещества и несиликатных соединений железа вызвало значительное уменьшение адсорбции Cu(II) в расчете на 1 г почвы в горизонте AY по

сравнению с исходной почвой. В нижележащих горизонтах после последовательной обработки H₂O₂ и реактивом Мера и Джексона почва сорбировала меньше Cu(II), чем исходная почва и обработанная только реактивом Мера и Джексона и гораздо больше, чем почва, которую обработали 10% H₂O₂. Результатом последовательных обработок стало уменьшение величины K_d во всех изученных горизонтах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Роль органического вещества, несиликатных соединений железа и глинистых минералов в адсорбции Cu(II). Изменение закономерностей сорбции Cu(II) после обработки почвы различными реагентами, описанные в предыдущем разделе, можно было бы объяснить удалением из почвы отдельных ее компонентов, которые в разной степени селективны к Cu(II). Как сказано выше, Cu(II)

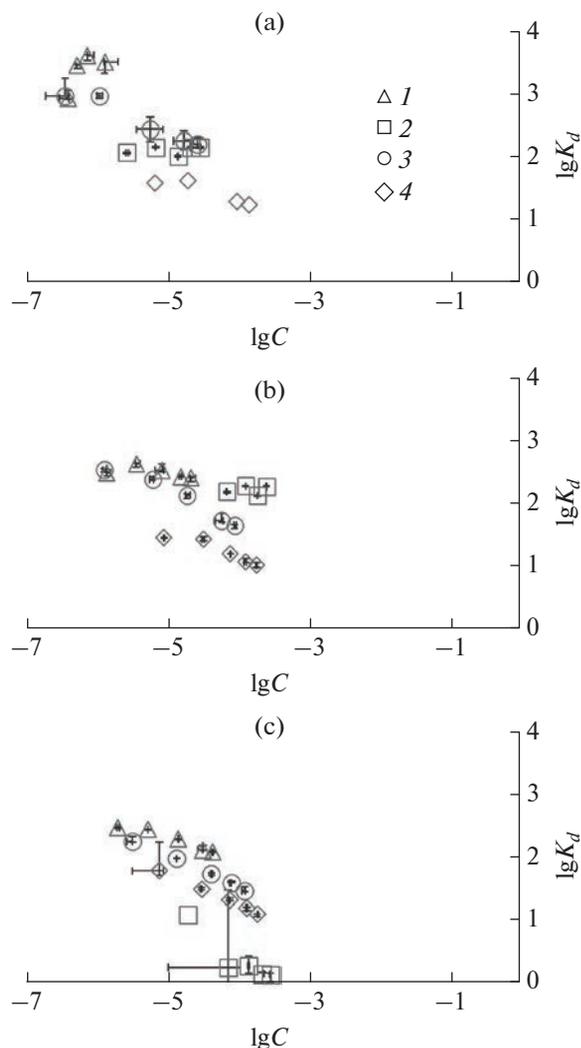


Рис. 2. Зависимость $\lg K_d$ от $\lg C_{\text{равн}}$ для горизонтов АУ (а), АВг (б) и ВДг (с): 1 – исходная почва, 2, 3 и 4 – почва, обработанная 10% H_2O_2 , реактивом Мера и Джексона и после последовательной обоими реактивами соответственно.

обладает высоким сродством к органическому веществу. Поэтому удаление органического вещества должно было привести к уменьшению адсорбции $\text{Cu}(\text{II})$. Однако в горизонте АУ, содержащем 2.8% $\text{C}_{\text{орг}}$, адсорбция в расчете на единицу массы образца уменьшилась незначительно, хотя содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в образце после его обработки 10% H_2O_2 составило всего 0.71%. В нижележащих горизонтах, изначально содержащих гораздо меньше органического вещества, обработка H_2O_2 привела к значительному уменьшению адсорбции. Выявленное несоответствие между уменьшением содержания органического вещества и уменьшением адсорбции $\text{Cu}(\text{II})$ после обработки образцов H_2O_2 может быть следствием не только

качественного изменения сорбционных центров, но и изменения их количества.

Поле обработки почвы H_2O_2 площадь удельной поверхности образцов во всех изученных горизонтах увеличилась. В большей степени это увеличение произошло в горизонте АУ (табл. 3). Увеличение площади удельной поверхности можно объяснить как распадом почвенных агрегатов на более мелкие после удаления органического вещества, одного из основных структурирующих компонентов в почве [22, 58], так и разблокировкой пор, занятых органическим веществом [27]. Окисление органического вещества 10% H_2O_2 привело к увеличению как объема, так и среднего размера пор.

Несиликатные соединения железа также играют важную роль в формировании почвенных агрегатов [58]. Однако эти соединения в почве присутствуют в виде тонкодисперсных фаз, как правило обладающих большой площадью удельной поверхности [14, 21, 37], поэтому их удаление может привести к уменьшению площади удельной поверхности образцов. В горизонтах АВг и Вг удаление из почвы несиликатных соединений железа привело к значительному уменьшению площади удельной поверхности по сравнению с исходной почвой. После удаления несиликатных соединений железа из горизонта АУ площадь удельной поверхности почвы возросла, по сравнению с исходной, как и в случае с обработкой 10% H_2O_2 . Полученный результат можно объяснить тем, что в вытяжку Мера и Джексона с рН 7–7.5 могло перейти какое-то количество органического вещества. Вероятно, в горизонте АУ органическое вещество, способствующее образованию агрегатов, с одной стороны, и закупоривая поры, с другой, вносит большой вклад в величину удельной поверхности, чем несиликатные соединения железа, что и приводит к увеличению площади поверхности в результате удаления последних.

Принимая во внимание различия в площади удельной поверхности образцов из разных горизонтов и ее изменение, вызванное обработками почвы 10% H_2O_2 и реактивом Мера и Джексона, для оценки роли органического вещества, несиликатных соединений железа и глинистых минералов в адсорбции $\text{Cu}(\text{II})$ сравнение образцов было проведено после пересчета результатов сорбции на единицу площади поверхности.

В диапазоне использованных концентраций максимальное количество $\text{Cu}(\text{II})$ сорбировалось горизонтом АУ и составило около 0.004 ммоль/ m^2 (рис. 1, IIа). Горизонты АВг и ВДг сорбировали меньше $\text{Cu}(\text{II})$ соответственно ≈ 0.001 и ≈ 0.002 ммоль/ m^2 . Так как все изученные горизонты содержат практически одинаковое количество илистой фракции, а лабильных структур в горизонтах АВг и

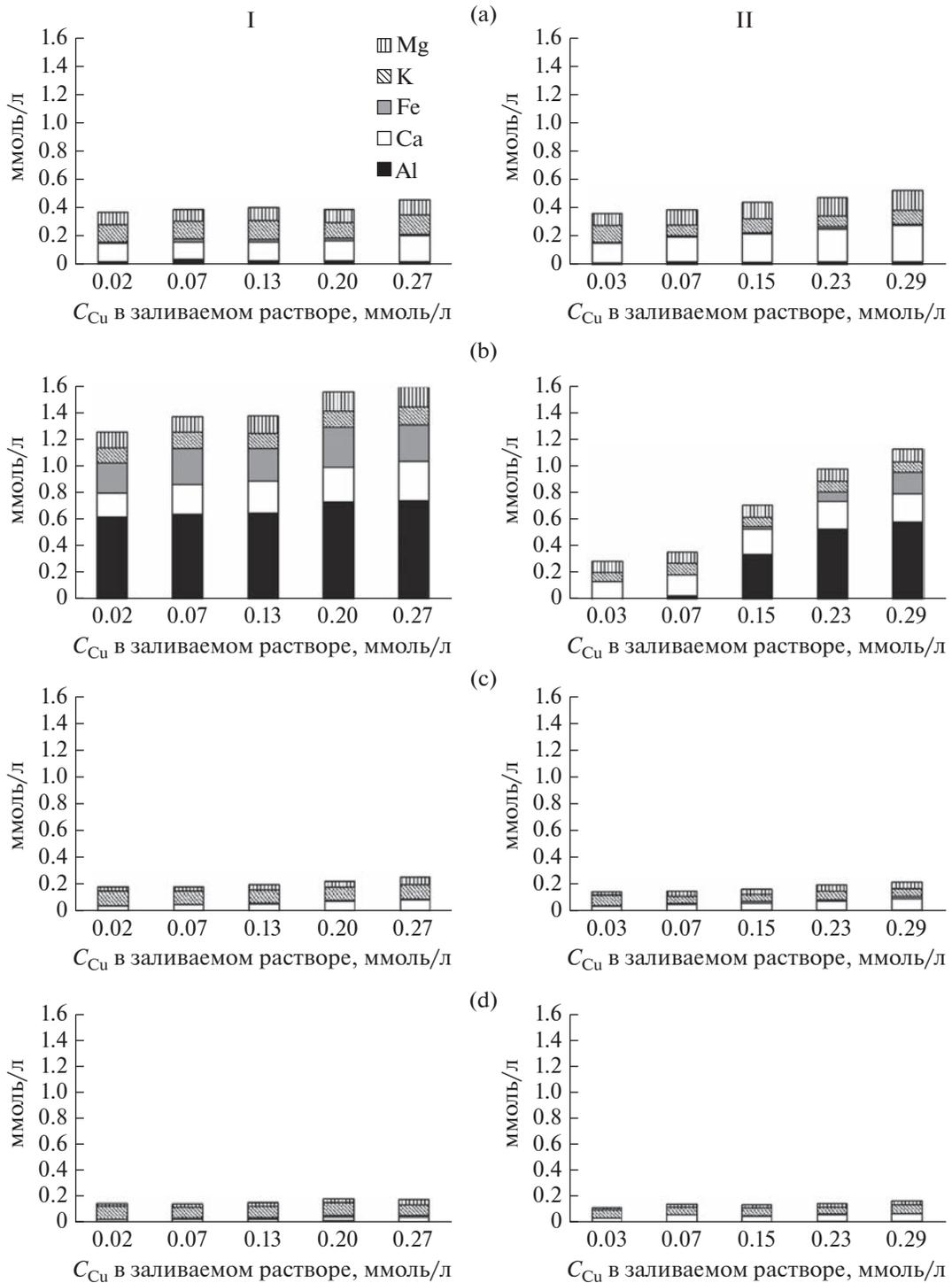


Рис. 3. Концентрация Al(III), Ca(II) Fe(II/III), K(I), Mg(II) и Cu(II) в равновесном растворе в экспериментах с образцами из горизонтов AVg (I) и BDg (II): а, b, с и d – исходная почва, после обработки 10% H₂O₂, после обработки реактивом Мера и Джексона и почва после последовательной обработки 10% H₂O₂ и реактивом Мера и Джексона соответственно.

BDg меньше, чем горизонте AY, можно предположить, что основной вклад в адсорбцию Cu(II) в горизонте AY вносит органическое вещество.

После обработки горизонта AY H₂O₂, адсорбция Cu(II) в пересчете на 1 м² значительно умень-

шилась. Для максимальной концентрации, использованной в эксперименте, после удаления органического вещества сорбция уменьшилась в 2.5 раза. Это подтверждает предположение о том, что в горизонте AY органическое вещество явля-

Таблица 3. Характеристика поверхности почвы до и после удаления из нее органического вещества и несиликатных соединений железа

Обработка	Горизонт АУ		Горизонт АВg		Горизонт ВDg	
	Площадь поверхности, м ² /г, BET*	Объем пор, см ³ /г/средний размер пор, нм, DFT**	Площадь поверхности, м ² /г, BET	Объем пор, см ³ /г/средний размер пор, нм, DFT	Площадь поверхности, м ² /г, BET	Объем пор, см ³ /г/средний размер пор, нм, DFT
Необработанный образец	1.409	0.005/0.004	4.544	0.005/5.32	2.383	0.004/6.91
10% H ₂ O ₂	3.141	0.021/2.79	5.753	0.011/7.91	3.686	0.007/7.97
DCB	2.499	0.001/2.99	1.523	0.007/6.00	1.357	0.009/7.00
10% H ₂ O ₂ и DCB	1.286	0.0004/1.2	1.722	0.008/6.00	2.007	0.009/6.1

* BET – метод Брунауэр, Эммет Теллер. ** DFT – метод функционала плотности.

ется одним из основных компонентов, на котором находятся селективные к Cu(II) сорбционные центры. Использованная в работе схема окисления органического вещества не привела к его полному удалению из горизонта АУ. После обработки H₂O₂ в образце осталось около 25% C_{орг} от исходного. Оставшееся органическое вещество может принимать участие в сорбции Cu(II) и, скорее всего, обладает иными сорбционными возможностями, по сравнению с исходным. В экспериментах по изучению состава органического вещества почв Dystric Cambisols, закрепленного на минеральных поверхностях до и после его окисления H₂O₂ показано, что при окислении органического вещества прежде всего теряется *o*-алкильный С, ароматический и углерод карбоксильных групп, а твердой фазе поле окисления относительно увеличивается содержание алкильного С [30].

После удаления органического вещества почва из горизонтов АВg и ВDg практически не сорбировала Cu(II) в пересчете на единицу площади поверхности. Однако в этих горизонтах органического вещества мало, и оно не должно играть решающей роли в сорбции Cu(II). Возможно, что значительное уменьшение сорбции произошло в результате конкурентных взаимодействий Cu(II) с катионами, перешедшими в жидкую фазу из образцов, обработанных 10% H₂O₂ согласно схеме, описанной выше. Высказанные предположения подтверждаются данными по составу равновесной жидкой фазы, полученными для горизонтов АВg и ВDg, и объясняются следующим образом.

Обработка почвы 10% H₂O₂ особенно в первые минуты взаимодействия приводит к сильному подкислению суспензии [12], которое может вызвать как частичное растворение (оксидов)гидрок-

сидов железа и глинистых минералов, так и трансформационные изменения в последних [12, 18]. Протонирование дефектных тетраэдров в тетраэдрической сетке глинистых минералов приводит к высвобождению из тетраэдров Al, который впоследствии закрепляется в обменной форме в межслоевых пространствах трехслойных силикатов [1]. В процессе растворения октаэдрических сеток слоистых алюмосиликатов, которое происходит быстрее, чем тетраэдрических сеток [17, 19, 24], в раствор переходят ионы Fe²⁺, Mg²⁺ и Al³⁺. В связи с особенностью выбранной процедуры обработки почвы 10% H₂O₂ после окисления органического вещества и нескольких циклов промывок дистиллированной водой в фарфоровой чашке при температуре 80°C, жидкая фаза не удалялась из системы, а выпаривалась. Таким образом, продукты растворения и трансформации глинистых минералов в той или иной форме остались в твердой фазе. Оставшиеся в системе катионы частично могли закрепиться на обменных позициях. При взаимодействии почвы, обработанной H₂O₂, с раствором Cu(NO₃)₂ с рН 4.8, ионы Cu²⁺ и H⁺ могли вытеснять обменные катионы в равновесный раствор, а катионы, перешедшие в раствор в концентрациях, сопоставимых или превышающих концентрацию Cu(II), стали конкурировать с Cu(II) за сорбционные центры, адсорбируясь на обменных позициях в течение 24 ч проведения эксперимента. Результатом такой конкуренции стало значительное уменьшение сорбции Cu(II) почвой из горизонтов АВg и ВDg, предварительно обработанной 10% H₂O₂. Высказанные предположения согласуются с данными по составу равновесного раствора, полученными для горизонтов АВg и ВDg. Только в экспериментах с почвой, обработанной H₂O₂, в равновесном растворе на-

блюдались концентрации Al, Fe и Mg, превышающие таковые в равновесных растворах необработанной почвы и почвы, после двух других обработок. В обоих горизонтах в равновесных растворах для почв, обработанных H_2O_2 концентрация Fe(II/III) была сопоставима, а Al(III) почти в 2 раза превышала концентрацию Cu(II) в исходном растворе. Можно предположить, что именно Al(III) и Fe(II/III) в условиях проведенных экспериментов были основными конкурентами Cu(II) за сорбционные позиции.

В образцах, обработанных 10% H_2O_2 , уменьшается относительное содержание лабильных минералов. Можно предположить, что именно эти минералы, неустойчивые к кислотному воздействию, растворяются или трансформируются в первую очередь.

Поскольку Cu(II) более других катионов селективна к позициям на органическом веществе, то конкурентные взаимодействия в горизонте АУ, в котором H_2O_2 не привела к полному окислению органического вещества, в меньшей степени повлияли на сорбцию Cu(II) по сравнению с нижележащими горизонтами.

Обработки реактивом Мера и Джексона и последовательная обработка H_2O_2 и реактивом Мера и Джексона привели к значительному изменению площади поверхности и к существенному уменьшению концентрации Al(III), Ca(II) Fe(II/III), K(I), Mg(II) в равновесной жидкой фазе по сравнению с исходными образцами. Процедура удаления несиликатных соединений железа заключалась в растворении последних и частичном выведении их из системы. Поэтому обработка реактивом Мера и Джексона если и вызвала изменения в химическом составе глинистых минералов, перешедшие в жидкую фазу продукты растворения в твердой фазе либо не оставались, либо закреплялись в результате вторичных реакций в необменной форме, чему способствовали высокие значения pH на этапе добавления $NaHCO_3$ [12]. Последнее предположение хорошо согласуется с данными рентгендифрактометрического анализа. На рентгенограммах образцов, прокаленных при $350^\circ C$, видно, что после обработки илестых фракций реактивом Мера и Джексона и особенно после последовательного удаления органического вещества и несиликатных соединений железа кристаллические решетки лабильных минералов в меньшей степени сжимаются, а интенсивность отражений в интервале от 6° до 8° больше, по сравнению с исходными образцами и образцами, обработанными 10% H_2O_2 .

Описанное выше неполное сжатие кристаллической решетки глинистых минералов является результатом частичной полимеризации Al и Fe в межслоях лабильных силикатов, которое произо-

шло при повышении pH в процессе удаления несиликатного железа.

Извлечение из почвы несиликатных соединений железа приводит к удалению из нее некоторого количества органического вещества. После обработки реактивом Мера и Джексона в почве осталось 86, 65 и 47% $C_{орг}$ в горизонтах АУ, АВg и ВDg соответственно. В горизонте АУ удаление несиликатных соединений железа привело к значительному уменьшению сорбции Cu(II). Учитывая, что после обработки реактивом Мера и Джексона количество сорбированной Cu(II) незначительно превышало таковое после окисления органического вещества, можно сделать вывод о том, что в данном горизонте несиликатные соединения железа вносят несколько меньший вклад в сорбцию Cu(II) по сравнению с органическим веществом.

После удаления несиликатных соединений железа из образцов, отобранных из горизонтов АВg и ВDg, адсорбция Cu(II) в расчете на 1 м^2 поверхности не уменьшилась, как ожидалось, а увеличилась. Это увеличение в большей степени произошло при больших концентрациях исходного раствора. В точке нулевого заряда (тнз) $pH_{тнз}$ несиликатных соединений железа варьирует от 5.8 до 9.2 [27, 28, 37]. При pH 4.8, свойственных горизонтам АВg и ВDg, и при $pH < 5$, при котором проведен эксперимент, поверхность гидроксидов железа в значительной степени была протонирована и, вероятно, не могла играть существенной роли в сорбции Cu(II). Увеличение сорбции после обработки почвы реактивом Мера и Джексона можно объяснить разблокировкой сорбционных мест на глинистых минералах, которые на ряду с органическим веществом обеспечивают высокую сорбцию Cu(II).

После удаления органического вещества и несиликатных соединений железа основным носителем сорбционных центров для Cu(II) становятся глинистые минералы. Последовательное удаление органического вещества и несиликатных соединений железа привело к тому, что сорбция Cu(II) горизонтом АУ существенно уменьшилась и оказалась сопоставимой с таковой после окисления органического вещества. Учитывая неполное окисление органического вещества в процессе обработки горизонта АУ 10% H_2O_2 , можно заключить, что в горизонте АУ вклад глинистых минералов в сорбцию ограничивается наличием пленок соединений железа и недоокисленного вещества на поверхности глин.

После последовательного удаления органического вещества и несиликатных соединений железа интенсивность адсорбции в горизонте АВg уменьшалась, но горизонт сорбировал столько же Cu(II), сколько и исходный образец (рис 1, Пб).

Следовательно, в этом горизонте основной вклад в сорбцию Cu(II) вносят глинистые минералы.

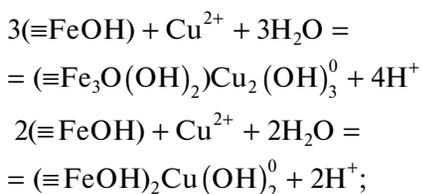
В горизонте BDg после последовательного удаления органического вещества и несиликатных соединений железа интенсивность адсорбции и количество сорбированной Cu(II) в расчете на 1 м² уменьшилось, по сравнению с исходной почвой. Исходя из того, что в горизонте BDg содержится мало органического вещества, а низкие значения pH не способствуют сорбции меди на оксидах(гидроксидах) железа, можно заключить, что основной вклад в сорбцию Cu(II) в этом горизонте, так же как в предыдущем, должны вносить глинистые минералы.

Уменьшение сорбции меди глинистыми минералами в горизонте BDg по сравнению с вышележащим горизонтом можно объяснить трансформацией глинистых минералов в процессе последовательной обработки почвы H₂O₂ и реактивом Мера и Джексона, которая в наибольшей степени затронула илистую фракцию горизонта BDg. Именно в этом горизонте последовательные обработки привели формированию фрагментов добавочной октаэдрической сетки, которые препятствуют полному сжатию решетки лабильных минералов до 1 нм после прокаливании образцов при температуре 350°C (рис. 4с, кривая 7) и наиболее значительно уменьшению содержания минералов с лабильной кристаллической решеткой. Многократно показано, что образование фрагментов добавочной октаэдрической сетки приводит к уменьшению емкости катионного обмена [13, 29, 34].

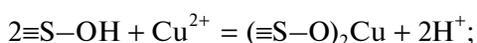
Так как в двух нижних горизонтах поверхности несиликатных соединений железа не вносят существенного вклада в сорбцию можно заключить, что основное количество доступных для Cu(II) сорбционных центров в горизонтах ABg и BDg находится на глинистых минералах.

Механизмы сорбции. В кислых почвах основным механизмом сорбции Cu(II) является ионный обмен с образованием внутри- и внешнесферных комплексов на поверхности твердой фазы. Ионный обмен с образованием внутрисферных комплексов осуществляется на поверхностях:

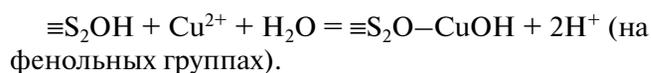
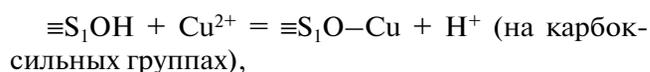
оксидов(гидроксидов) железа [16]



на силанольных и алюминольных группах глинистых минералов [38]



в результате взаимодействия с кислородсодержащими функциональными группами органического вещества [42]:



Все перечисленные реакции сопровождаются подкислением среды. Обменные реакции с образованием внешнесферных комплексов в основном происходят за счет ионного обмена с насыщающими глинистые минералы катионами, локализованными на планарных поверхностях и в межслоевых пространствах. Такие обменные реакции приводят к подкислению среды только в том случае, если Cu(II) замещает протон, или гидроксокомплексы алюминия или железа.

Для почвы в целом уменьшение pH в процессе сорбции Cu(II) в большей степени наблюдается в верхнем горизонте AY. Как показано выше в этом горизонте органическое вещество вносит основной вклад в сорбцию меди. Значительное уменьшение pH можно объяснить образованием комплексов Cu(II) с карбоксильными группами органического вещества и выделением H⁺ в равновесный раствор. После удаления органического вещества, значения pH в результате сорбции Cu(II) уменьшаются незначительно, что может свидетельствовать о разблокировке сорбционных центров на глинистых минералах и адсорбции ионов меди в результате обмена с компенсирующими заряд минералов катионами. Удаление несиликатных соединений железа привело к уменьшению pH равновесных растворов. Возможно, сильному уменьшению pH способствовало относительное увеличение доли сорбционных центров на органическом веществе. Плотность сорбционных мест на органическом веществе может быть больше, чем на поверхности (окси-)гидроксидов железа. В эксперименте по сорбции Cu органическими комплексами, состоящими из (окси-)гидроксидов железа и гуминовой кислоты в диапазоне значений pH от 3 до 8 ед. показано, что карбоксильные группы органического вещества вносили существенный вклад в сорбцию Cu. При этом плотность всех типов сорбционных центров на гетите составляла 6.15 центров/нм², на ферригидрите – 7.2 центров/нм², а на гуминовой кислоте – около 10 центров/нм² [21].

После удаления из горизонта AY органического вещества и несиликатных соединений железа величина pH практически не изменяется во всем диапазоне исходных концентраций нитрата меди, что также свидетельствует о преимущественном протекании обменных реакций на сорбционных центрах минералов с постоянным зарядом. Реакции комплексообразования на силанольных

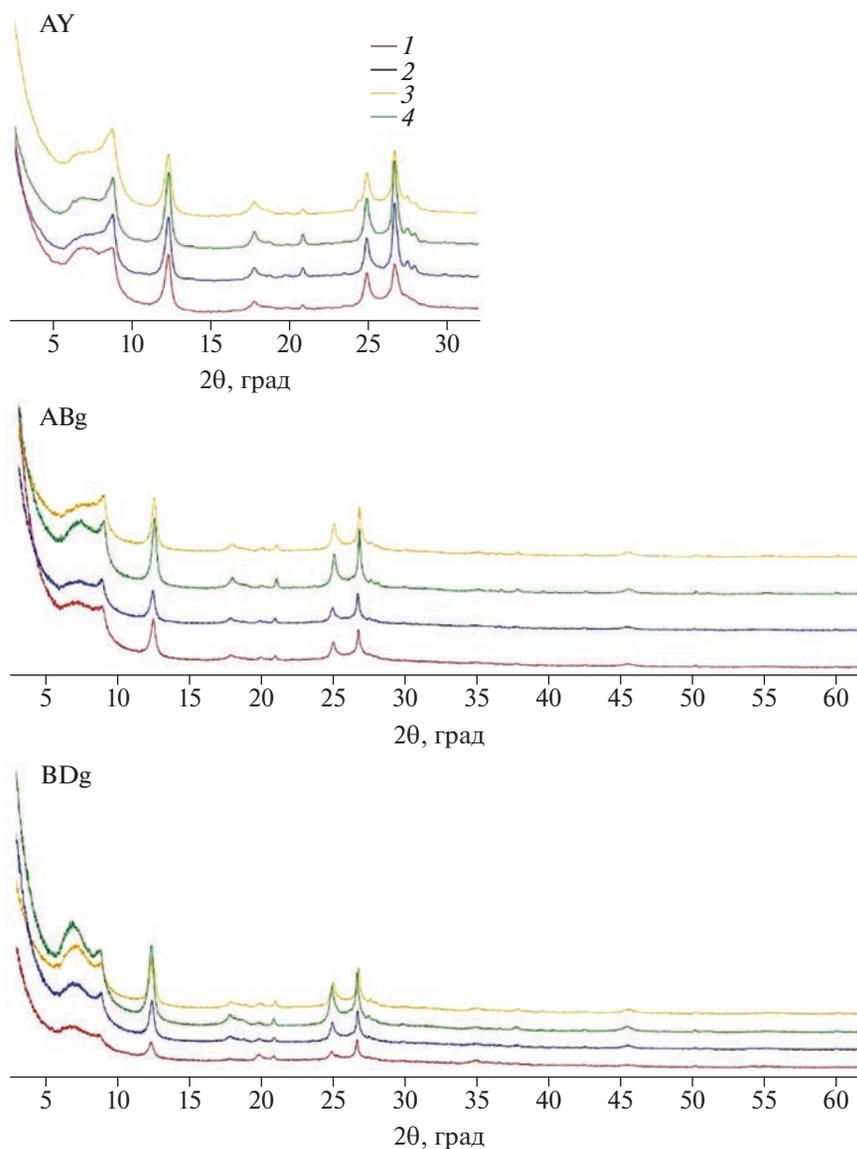


Рис. 4. Рентгendifфрактограммы илтистых фракций, прокаленных при 350°C. 1 – необработанный образец, 2–4 – образцы обработанные H_2O_2 , реактивом Мера и Джексона и после последовательной обработки H_2O_2 и реактивом Мера и Джексона.

и алюмоиольных группировках исключать нельзя, но, учитывая величины рН, их вклад в сорбцию незначительный, и его трудно вычленил на фоне высокого содержания органического вещества в образце в целом и его неполного удаления после обработок. Сделанные выводы подтверждаются величинами IgK_d после обработки H_2O_2 , которые практически не зависят от $IgC_{равн}$.

В нижележащих горизонтах величина равновесных значений рН в экспериментах с почвой в целом уменьшается с ростом исходной концентрации растворов, но не так значительно, как в вышележащем горизонте. Как было показано выше, в горизонтах АВg и ВDg основной вклад в

сорбцию меди вносят глинистые минералы. Незначительное уменьшение рН можно объяснить образованием внутрисферных комплексов на силанольных и алюмоиольных группировках и частично на органическом веществе, которое в этих горизонтах содержится в небольших количествах. После удаления органического вещества и несиликатных соединений железа незначительное уменьшение рН происходит при малых концентрациях исходного раствора и практически не изменяется при увеличении исходных концентраций. Уменьшение рН при малых концентрациях исходного раствора можно объяснить адсорбцией $Cu(II)$ на силанольных и алюмоиольных группах глин, а в области более высоких концентраций

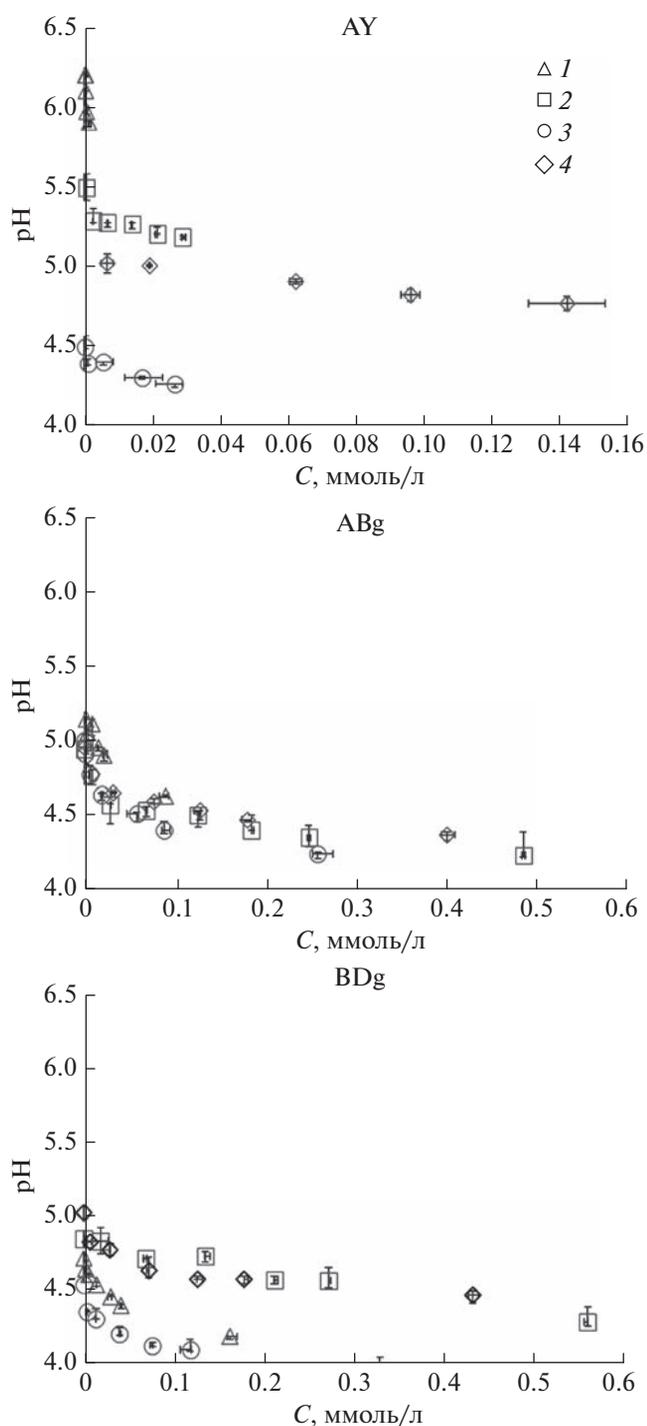


Рис. 5. Зависимость величины pH равновесных растворов от исходной концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. 1 – исходная почва, 2, 3 и 4 – почва, обработанная 10% H_2O_2 , реактивом Мера и Джексона и после последовательной обоими реактивами соответственно.

основным механизмом сорбции $\text{Cu}(\text{II})$ является ионный обмен с компенсирующими заряд кристаллических решеток минералами. Наличие разнородных сорбционных центров в этих образцах подтверждается зависимостью $\lg K_d$ от $\lg C_{\text{равн}}$.

Использованный в работе прием последовательного удаления из почвы компонентов, способных сорбировать $\text{Cu}(\text{II})$, не позволяет сделать вывод об аддитивности сорбции или о ее отсутствии, так как в процессе химических обработок изменяется качественный и количественный состав сорбционных центров, но позволяет на качественном уровне оценить роль отдельных компонентов почвы и продуктов их взаимодействия (органо-минеральные комплексы) в сорбции и уточнить механизмы адсорбции $\text{Cu}(\text{II})$ почвами. Выражение результатов адсорбции не на единицу веса, а на единицу площади внешней поверхности для образцов, не содержащих большого количества минералов смектитовой группы, позволяет исключить фактор количества сорбционных центров и делает возможным сравнение образцов с разной удельной поверхностью, в том числе после различных химических обработок с целью установления механизмов и параметров адсорбции.

Удаление органического вещества и несиликатных соединений железа является обязательной процедурой пробоподготовки образцов для рентгеноструктурного анализа минералов. Из наших экспериментов следует, что эти процедуры, использованные для анализа минерального состава илестых фракций почв, могут привести к трансформации глинистых минералов и к получению искусственно-созданных фаз в исследуемых образцах.

ВЫВОДЫ

1. В изученных почвах основными компонентами, способными сорбировать $\text{Cu}(\text{II})$, являются органическое вещество, глинистые минералы и несиликатные соединения железа. Вклад в адсорбцию каждого из компонентов определяется как способностью к образованию поверхностных внутрисферных комплексов, так и доступностью сорбционных центров в местах локализации постоянного заряда глинистых минералов.

2. В горизонте АУ, содержащем 2.8% $C_{\text{орг}}$, основными компонентами, сорбирующими $\text{Cu}(\text{II})$, являются органическое вещество и несиликатные соединения железа. Вклад глинистых минералов в адсорбцию $\text{Cu}(\text{II})$ в этом горизонте ограничивается блокировкой сорбционных позиций органическим веществом и несиликатными соединениями железа.

3. В горизонтах АВг и ВДг основной вклад в сорбцию $\text{Cu}(\text{II})$ в условиях проведения эксперимента вносят глинистые минералы. Низкие значения pH этих горизонтов ограничивают адсорбцию меди на поверхности оксидов(гидроксидов) железа. Вклад в сорбцию органического вещества

не существенен из-за малого содержания $C_{орг}$ и небольших значений рН.

4. Горизонт АУ в целом характеризуется однородными сорбционными центрами, в основном, находящимися на органическом веществе. В нижележащих горизонтах разнородность сорбционных центров увеличивается по сравнению с горизонтом АУ, что связано с уменьшением содержания органического вещества и возрастанием роли глинистых минералов в адсорбции $Cu(II)$.

5. Основным механизмом адсорбции $Cu(II)$ в горизонте АУ является ионный обмен с H^+ на функциональных группах органического вещества и поверхностных гидроксилах несиликатных соединений железа. В нижележащих горизонтах $Cu(II)$ в основном сорбируется в результате ионного обмена с катионами, компенсирующими постоянный заряд кристаллических решеток глинистых минералов.

6. Обработка почвы 10% H_2O_2 и реактивом Мера и Джексона приводит к изменению площади поверхности, качества и количества сорбционных центров, к трансформации кристаллических решеток глинистых минералов. Эти изменения должны учитываться при оценке вклада компонентов почвы в сорбцию ионов металлов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 1210408000154–8).

Определение минерального состава илистой фракции проведено на дифрактометре MiniFlex 600 Rigaku, приобретенном МГУ им. М.В. Ломоносова в рамках федерального проекта “Развитие передовой инфраструктуры для проведения исследований и разработок в Российской Федерации” национального проекта “Наука” № АМ.6-пр.

Исследование выполнено при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ им. М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев Н.Г., Овчаренко Ф.Д. Химия поверхности кислых форм природных слоистых силикатов // Успехи химии. 1977. Т. XLVI. Вып. 8. С. 1488–1511.
2. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 272 с.
3. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 343 с.

4. Пампура Т.В., Пинский Д.Л., Остроумов В.Г., Гершевич В.Д., Башкин В.Н. Экспериментальное изучение буферности чернозема при загрязнении медью и цинком // Почвоведение. 1993. № 2. С. 104–111.
5. Переломов Л.В., Пинский Д.Л. Формы Мп, Рь и Zn в серых лесных почвах Среднерусской возвышенности // Почвоведение. 2003. № 6. 682–691.
6. Пинский Д.Л. Современные представления о механизмах поглощения тяжелых металлов почвами // Эволюция, функционирование и экологическая роль почв как компонента биосферы. Пушкино, 2020. С. 55–64.
7. Пинский Д.Л., Минкина Т.М., Бауэр Т.В., Невидомская Д.Г., Шуваева В.А., Манджиева С.С., Цицуашвили В.С., Бурачевская М.В., Чаплыгин В.А., Барахов А.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д., Храмов Е.В., Иовчева А.Д. Идентификация соединений тяжелых металлов в техногенно преобразованных почвах методами последовательного фракционирования, XAFS-спектроскопии и XRD порошковой дифракции // Почвоведение. 2022. № 5. С. 600–614.
8. Симонов Г.А. Содержание и минералогический состав коллоидной и предколлоидной фракций в зональном ряду почв Европейской России // Почвоведение. 2003. № 6. С. 722–732.
9. Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах. Тула, 2005. 336 с.
10. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Русакова Е.С., Максимова Ю.Г. Глинистые минералы в почвах пойм ручьев в ненарушенных ландшафтах южной тайги (на примере почв ЦЛГПБЗ) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2013. № 4. С. 11–20.
11. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Русакова Е.С. Вклад отдельных реакций в формирование кислотно-основной буферности почв пойм ручьев (центрально-лесной государственный заповедник) // Почвоведение. 2016. № 4. С. 434–447.
12. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Изосимова Ю.Г., Умнова В.А., Лашуков П.В. Влияние обработок перекисью водорода и реактивом Мера и Джексона на дифракционные спектры илистых фракций. // Почвоведение. 2017. № 12. С. 1447–1456. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17120103>
13. Толпешта И.И., Соколова Т.А., Воробьева А.А., Изосимова Ю.Г. Трансформация триоктаэдрической слюды в верхнем минеральном горизонте подзолистой почвы по результатам двухлетнего полевого эксперимента // Почвоведение. 2018. № 7. С. 868–881. <https://doi.org/10.1134/S0032180X18070134>
14. Borggaard O. Effect of Surface Area and Mineralogy of Iron Oxides on Their Surface Charge and Anion-Adsorption Properties // Clays and Clay Minerals. 1983. V. 31. № 3. P. 230–232.
15. Boyd S.A., Sommers L.E., Nelson D.W., West D.X. Copper(II) binding by humic acid extracted from sewage sludge: an electron spin resonance study // Soil Sci. Soc. Am. J. 1983. V. 47. P. 43–46.
16. Bracl H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 277. P. 1–18.
17. Bray A.W., Oelkers E.H., Bonneville S., Wolff-Boennisch D., Potts N.J., Fones G., Benning L.G. The effect of pH, grain size, and organic ligands on biotite weathering

- rates // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2015. V. 164. P. 127–145.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.04.048>
18. *Brewster G.R.* Effect of chemical pretreatment on x-ray powder diffraction characteristics of clay minerals derived from volcanic ash // *Clays and Clay Minerals*. 1980. V. 28. № 4. P. 303–310.
 19. *Cappelli C., Yokoyama S., Cama J., Huertas F.J.* Montmorillonite dissolution kinetics: Experimental and reactive transport modeling interpretation // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2018. V. 227. P. 96–122.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.039>
 20. *Christl I., Milne C.J., Kinniburgh D.G., Kretzschmar R.* Relating Ion Binding by Fulvic and Humic Acids to Chemical Composition and Molecular Size. 2. Metal Binding // *Environ. Sci. Technol.* 2001. 35. P. 2512–2517.
 21. *Fariña A.O., Peacock C.L., Fiol S., Antelo J., Carvin B.* A universal adsorption behaviour for Cu uptake by iron (hydr)oxide organomineral composites // *Chem. Geology*. 2018. V. 479. P. 22–35.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.12.022>
 22. *Feller C., Schouller E., Thomas F., Rouiller J., Herbillion A.J.* N₂-BET specific surface areas of some low activity clay soils and their relationships with secondary constituents and organic matter contents // *Soil Science*. 1992. V. 153. № 4. P. 293–299.
 23. *González Costa J.J., Reigosa M.J., Matías J.M., Covelo E.F.* Soil Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn sorption and retention models using SVM: Variable selection and competitive model // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 593–594. P. 508–522.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.195>
 24. *Hamer M., Graham R.C., Amrhein C., Bozhilov K.N.* Dissolution of Ripidolite (Mg, Fe-Chlorite) in Organic and Inorganic Acid Solutions // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2003. V. 67. P. 654–661.
 25. *Heidmann I., Christl I., Kretzschmar R.* Sorption of Cu and Pb to kaolinite–fulvic acid colloids: Assessment of sorbent interactions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. V. 69. № 7. P. 1675–1686.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.10.002>
 26. *Hizal J., Apak R.* Modeling of copper(II) and lead(II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 295. P. 1–13.
 27. *Kaiser K., Guggenberger G.* Mineral surface and soil organic matter // *Eur. J. Soil Sci.* 2003. V. 54. P. 219–236.
 28. *Ko I., Kim J.Y., Kim K.W.* Adsorption properties of soil humic and fulvic acids by hematite // *Chem. Speciation Bioavailability*. 2005. V. 17(2). P. 41–48.
<https://doi.org/10.3184/095422905782774928>
 29. *Lanson B., Ferrage E., Hubert F., Prêt D., Mareschal L., Turpault M.P., Ranger J.* Experimental aluminization of vermiculite interlayers: An X-ray diffraction perspective on crystal chemistry and structural mechanisms // *Geoderma*. 2015. V. 249–250. P. 28–39.
 30. *Leifeld J., Kogel-Knabner I.* Organic carbon and nitrogen in fine soil fractions after treatment with hydrogen peroxide // *Soil Biol. Biochem.* 2001. V. 33. P. 2155–2158.
 31. *Leermakers M., Mbacho B.E., Husson A., Lagneau V., Descostes M.* An alternative sequential extraction scheme for the determination of trace elements in ferrihydrite rich sediments // *Talanta*. 2019. V. 199. P. 80–88.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.0531>
 32. *Li J., Weng L., Deng Y., Ma J., Chen Y., Li Y.* NOM-mineral interaction: Significance for speciation of cations and anions // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 820. 153259.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153259>
 33. *Mandzhieva S., Minkina T., Pinskiy D., Bauer T., Sushkova S.* The role of soil's particle-size fractions in the adsorption of heavy metals // *Eurasian J. Soil Sci.* 2014. V. 3. P. 197–205.
 34. *Meunier A.* Soil Hydroxy-Interlayered Minerals: a re-Interpretation of their crystallochemical Properties // *Clays Clay Minerals*. 2007. V. 55. № 4. P. 380–388.
 35. *Minkina T., Nevidomskaya D., Burachevskaya M., Bauer T., Shuvaeva V., Soldatov A., Mandzhieva S., Zubavichus Y.* Possibilities of chemical fractionation and X-ray spectral analysis in estimating the speciation of Cu²⁺ with soil solid-phase components // *Appl. Geochem.* 2019. V. 102. P. 55–63.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.01.005>
 36. *Moon E.M., Peacock C.L.* Adsorption of Cu(II) to ferrihydrite and ferrihydrite–bacteria composites: Importance of the carboxyl group for Cu mobility in natural environments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2012. V. 92. P. 203–219.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.06.012>
 37. *Osei B.A., Singh B.* Effect of selective removal of organic matter and iron oxides on the specific surface areas of some tropical soil clays // *Ghana J. Agricultural Sci.* 2000. V. 33. № 1. P. 55–61.
 38. *Peacock C.L., Sherman D.M.* Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68. № 12. P. 2623–2637.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.030>
 39. *Picard F., Chaouki J.* Selective extraction of heavy metals from two real calcium-rich contaminated soils by a modified NTA // *J. Hazardous Mater.* 2016. V. 318. P. 48–53.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.046>
 40. *Qi Y., Zhu J., Fu Q., Hu H., Huang Q.* Sorption of Cu by humic acid from the decomposition of rice straw in the absence and presence of clay minerals // *J. Environ. Management*. 2017. V. 200. P. 304–311.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.087>
 41. *Qu C., Chen W., Hu X., Cai P., Chen C., Yu X.-Y., Huang Q.* Heavy metal behaviour at mineral-organo interfaces: Mechanisms, modelling and influence factors // *Environ. Int.* 2019. V. 131. 104995.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104995>
 42. *Ravat C., Dumonceau J., Montel-Rivera F.* Acid/base and Cu(II) binding properties of natural organic matter extracted from wheat bran: modeling by the surface complexation model // *Wat. Res.* 2000. V. 34. № 4. P. 1327–1339.
 43. *Rennert T., Rabus W., Rinklebe J.* Modelling the concentrations of dissolved contaminants (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in floodplain soils // *Environ. Geochem. Health*. 2017. V. 39. P. 331–344.
<https://doi.org/10.1007/s10653-016-9859-4>
 44. *Schmid M.W., Kogel-Knabner I.* Organic matter in particle-size fractions from A and B horizons of a Haplic Alisol // *Eur. J. Soil Sci.* 2002. V. 53. P. 383–391.

45. Seda N.N., Koenigsmark F., Vadas T.M. Sorption and coprecipitation of copper to ferrihydrite and humic acid organomineral complexes and controls on copper availability // *Chemosphere*. 2016. V. 147. P. 272–278. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.106>
46. Sipos P., Kis V.K., Balazs R., Toth A., Nemeth T. Effect of pedogenic iron-oxyhydroxide removal on the metal sorption by soil clay minerals // *J. Soils Sediments*. 2021. V. 21. P. 1785–1799. <https://doi.org/10.1007/s11368-021-02899-x>
47. Sipos P., Németh T., Kis V.K., Mohai I. Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases // *Chemosphere*. 2008. V. 73. P. 461–469. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.046>
48. Sposito G., Holtzclaw K.M., LeVesque-Madore C.S. Cupric ion complexation by fulvic acid extracted from sewage sludge–soil mixtures // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1979. V. 43. P. 1148–1155.
49. Strawn D.G., Baker L.L. Molecular characterization of copper in soils using X-ray absorption spectroscopy // *Environ. Poll.* 2009. V. 157(10). P. 2813–2821. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.04.018>
50. Strawn D., Palmer N.E., Furnare L.J., Goodell C., Amonette J.E., Kukkadapu R.K. Copper sorption mechanisms on smectites // *Clays and Clay Minerals*. 2004. V. 52. № 3. P. 321–333. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2004.0520307>
51. Tipping E. Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. // *Aquat. Geochem.* 1998. V. 4. P. 3–48.
52. Weng L., Riemsdijk W., Hiemstra T. Cu²⁺ and Ca²⁺ adsorption to goethite in the presence of fulvic acids // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2008. V. 72. P. 5857–5870. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.09.015>
53. Weng L., Temminghoff E.J.M., Riemsdijk W. Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 4436–4443.
54. World reference base for soil resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. Food and Agricultural Organization of the United Nations. Rome, 2014. 182 p.
55. Wu, Laird D.A., Thompson M.L. et al. Sorption and desorption of copper on soil clay components // *J. Environ. Qual.* 1999. V. 28. P. 334–338.
56. Xie S., Wen Z., Zhan H., Jin M. An Experimental Study on the Adsorption and Desorption of Cu(II) in Silty Clay // *Hindawi Geofluids*. 2018. P. 3610921. <https://doi.org/10.1155/2018/3610921>
57. Xu J., Tan W., Xiong J., Wang M., Fang L., Loopal L.L. Copper binding to soil fulvic and humic acids: NICA-Donnan modeling and conditional affinity spectra // *J. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 473. P. 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.03.066>
58. Xue B., Huang L., Huang Y., Zhou F., Li F., Kubar K.A., Li X., Lu J., Zhu J. Roles of soil organic carbon and iron oxides on aggregate formation and stability in two paddy soils. // *Soil Till. Res.* 2019. V. 187. P. 161–171. <https://doi.org/10.1016/j.still.2018.12.010>
59. Zhuang J., Yu G.-R. Effects of surface coatings on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals // *Chemosphere*. 2002. V. 49. P. 619–628. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.08.005>

Qualitative Assessment of the Contribution of Various Components to Cu(II) Adsorption by Alluvial Soddy-Gley Soil

M. I. Pyatova¹, I. I. Tolpeshta¹, *, Yu. G. Izosimova¹, M. M. Karpukhin¹, and N. Yu. Barsova¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: itolp@soil.msu.ru

Using the method of sequential removal of various types of sorption surfaces, a qualitative assessment of the contribution of organic matter, non-silicate iron compounds, and clay minerals to the adsorption of Cu(II) by alluvial soddy-gley soil was carried out under the conditions of laboratory equilibrium experiments. It has been established that the contribution of each of the components is determined both by the ability to form surface inner-sphere complexes at pH-dependent positions, and by the availability of sorption centers in the places of localization of a constant charge of clay minerals. In the AY horizon, the main components sorbing Cu(II) are organic matter and nonsilicate iron compounds, while in the ABg and BDg horizons, clay minerals make the main contribution to Cu(II) adsorption under the experimental conditions. The main mechanism of Cu(II) adsorption in the AY horizon is ion exchange with H⁺ on functional groups of organic matter and surface hydroxyls of nonsilicate iron compounds. In the underlying horizons, Cu(II) is mainly sorbed as a result of ion exchange with cations that compensate for the constant charge of the crystal lattices of clay minerals. Soil treatment with 10% H₂O₂ and the Mehra-Jackson reagent leads to a change in the surface area, quality and quantity of sorption centers, and to the transformation of the crystal lattices of clay minerals. These changes should be taken into account when assessing the contribution of soil components to the sorption of metal ions.

Keywords: adsorption mechanisms, heavy metals, soil, ion exchange, surface complexes, hydrogen peroxide, dithionite-citrate-bicarbonate, Gleyic Umbrisols (Ruptic)

УДК 631.416.9:546.15:546.16:631.445.4(571.13)

ФТОР И ЙОД В ПОЧВАХ КУЛУНДИНСКОЙ РАВНИНЫ© 2023 г. Г. А. Конарбаева^а, Е. Н. Смоленцева^{а, *}^аИнститут почвоведения и агрохимии СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 8/2, Новосибирская область, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: esmolenceva@issa-siberia.ru

Поступила в редакцию 06.06.2022 г.

После доработки 10.10.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

Содержание и распределение фтора (F) и йода (I) изучено на примере четырех почв, расположенных в котловине оз. Кучукское в Алтайском крае. Почвенные разрезы заложены на различных элементах микрорельефа в пределах древней озерной террасы. Чернозем текстурно-карбонатный стратифицированный (Calcic Chernozem (Loamic, Areninovic, Bathyraptic)) расположен на микроповышении, солончак квазиглееватый (Calcic Solonchak (Loamic, Sulfatic, Humic)) – в микропонижении. К микросклону между этими почвами приурочены солонец темный квазиглееватый засоленный (Protosalic Solonetz (Loamic, Humic)) и чернозем текстурно-карбонатный квазиглееватый засоленный (Calcic Gleyic Chernozem (Loamic, Endosalic)). Абсолютное превышение по высоте между черноземом и солончаком составляет 2 м. Определяли общее содержание галогенов и их подвижные формы: водорастворимую для F и солерастворимую для I. Содержание общего F в почвах в среднем составило 277.40 мг/кг (пределы варьирования 59.83–541.10 мг/кг), водорастворимого – соответственно 3.47 мг/кг (0.04–16.45 мг/кг). Установлено, что содержание общего F в сильной степени коррелирует с содержанием ила, карбонатов и водорастворимого натрия, а величина коэффициента корреляции зависит от типа почвы и ее положения в рельефе. Для водорастворимого F высокая положительная корреляция с аналогичными параметрами обнаружена для чернозема на микроповышении и солонца. Выявлено, что содержание общего I в почвах озерной террасы больше, чем в зональных, составляет в среднем 13.61 мг/кг почвы (5.27–15.21 мг/кг) и зависит от содержания ила и карбонатов. Влияния типа почвы и ее положения в микрорельефе на содержание общего I не выявлено. Среднее содержание солерастворимого I составляет 0.71 мг/кг (0.01–1.86 мг/кг). Для всех почв, кроме солончака, установлена взаимосвязь содержания $I_{\text{сол}}$ с содержанием ила, карбонатов и водорастворимого натрия. Для солончака значимой корреляции между вышеназванными параметрами не установлено. Выявленную гетерогенность пространственного распределения F и I в почвах озерных котловин необходимо учитывать региональные особенности этих галогенов.

Ключевые слова: галогены, засоленные почвы, чернозем (Chernozem), солонец (Solonetz), солончак (Solonchak), озеро Кучукское, Западная Сибирь

DOI: 10.31857/S0032180X22600792, EDN: BKDQQU

ВВЕДЕНИЕ

Фтор и йод, как и другие макро- и микроэлементы, участвуют в процессе формирования пищевой цепочки: почва–растения–животные–человек [1, 3, 14, 18, 47, 50, 57, 58]. Фтор (F) входит в число биологически активных элементов и влияет на физиологические процессы в живых организмах всех трофических уровней [1, 21, 40, 58]. С одной стороны, он необходим в определенных количествах для физиологических процессов, поэтому его относят к эссенциальным элементам [58]. С другой стороны, избыток F оказывает токсическое воздействие на организм человека [11], поэтому он принадлежит к элементам первого класса опасности и стоит на втором месте после ртути по деструктивному действию на живое вещество [58].

Почва способна аккумулировать значительное количество F, особенно в горизонте В, если он обогащен глинистыми минералами относительно ее верхних горизонтов, обладающими высокой сорбционной способностью и склонностью к взаимодействию с F [20, 21, 40, 58, 63]. В природных условиях фтор малоподвижен, однако в кислых почвах его растворимость повышается из-за образования NaF, KF, NH₄F [37, 40, 58, 62]. Важную роль в миграции F в почвах играет и низкая растворимость его наиболее распространенной соли CaF₂, что вызывает осаждение этого галогена на карбонатно-кальциевом щелочном геохимическом барьере [20, 30, 40]. Известно влияние реакции почвенной среды на аккумуляцию F: щелочные почвы обладают меньшей способностью к

его фиксации, чем кислые [40, 52]. Показана возможность эмиссии значительных количеств газообразного HF из кислых почв в атмосферу [37]. Особое внимание при исследовании F уделяется его геохимически более активной водорастворимой форме [4, 24, 25, 38, 39]. Изучение геохимии F, источников его поступления в пищевые цепи, в том числе из почв, является важной задачей, позволяющей наметить пути профилактики и коррекции негативного воздействия этого галогена на человека и животных.

Йод (I) является эссенциальным микроэлементом, его дефицит вызывает ряд заболеваний человека и животных, называемых йододефицитными расстройствами [14, 18, 47, 50]. Они возникают в областях, где есть недостаток I в геохимической среде. Поскольку основным источником I в глобальном цикле является океан и океанические отложения [3, 10, 30, 47, 50, 61], то йододефицитными оказываются внутриконтинентальные области, в которых основными природными источниками этого галогена для растений и животных являются почвы [14, 20, 50, 54, 57]. Поэтому изучение и оценка йодного статуса почв в таких областях имеет важное значение для здоровья человека. К настоящему времени установлено, что мобильность соединений I в почвах зависит от его ионного состояния [48, 49, 54, 66, 67], типа почвы и реакции среды [46, 53, 56, 57, 64], содержания органического вещества и физической глины [14, 15, 20, 31, 56–58, 60, 65, 68, 69].

К сожалению, в настоящее время изученность содержания I и его различных форм в почвах России отстает от мирового уровня, что обусловлено различными причинами. Учитывая огромные площади внутриконтинентальных областей сибирского региона, вероятно, испытывающих дефицит I, исследования йодного статуса его почв весьма актуальны.

Цель работы – оценка содержания и профильного распределения различных форм F и I в почвах Кулундинской равнины.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования. Особенности содержания и распределения галогенов изучали на примере почв, расположенных на древней террасе оз. Кучукское, которое находится в Алтайском крае. Эта территория входит в состав Кулундинской равнины, являющейся одной из озерно-аллювиальных равнин степного биота Западной Сибири. По почвенно-экологическому районированию [43] территория относится к Предальтайской сухостепной провинции темно-каштановых и каштановых почв. На равнине широко распространены озера, к котловинам которых приурочены полугидромофные, гидроморфные и засоленные поч-

вы. Такие местообитания интенсивно используются как пастбища, поэтому от свойств почв этих угодий зависит вещественный состав кормовых растений, в том числе содержание в них F и I, и в конечном счете здоровье животных и человека.

Рельеф равнины слабоволнистый с абсолютными высотами от 95 до 150–60 м, осложненный котловинами многочисленных озер. Крупнейшие из них – Кулундинское и Кучукское, приуроченные к центральной пониженной части равнины. В результате деградации озер в течение неоплейстоцена вокруг них на разных гипсометрических уровнях сформировались системы террасовых поверхностей [8]. Почвообразующие породы – субэральные неоплейстоценовые макропористые лёссовидные карбонатные суглинки, которые подстилаются более древними озерными отложениями [8].

Климат Кулундинской равнины континентальный, отличается жарким засушливым летом и холодной малоснежной зимой, среднегодовая температура воздуха составляет 2.0°C [44]. Средняя температура воздуха в январе составляет –17.5°C, июля – +19.4°C [44]. Годовое количество осадков варьирует от 250 до 350 мм, коэффициент увлажнения равен 0.38 [13]. Зональным типом растительности Кулундинской равнины являются настоящие степи [2], которые сейчас повсеместно распаханы. К озерным котловинам приурочены засоленные местообитания, растительность которых представлена солонцово-солончаковыми лугами и галофитными сообществами [2].

Геохимической особенностью равнины является ее бессточность и процессы континентального соленакопления в почвах, грунтовых и поверхностных водах [6, 27]. По степени минерализации и химическому составу солей воды озер отличаются большой пестротой [27]. Вода оз. Кучукское относится к рассолам: содержание солей в ней составляет 178 г/л, состав сульфатно-хлоридно-натриевый [27].

Почвенные разрезы расположены на различных элементах микрорельефа и характеризуют основные компоненты почвенного покрова (табл. 1). Три разреза заложены на поверхности террасы (КЧ-4, КЧ-5, КЧ-6) и один (КЧ-3) – на береговом озерном валу. Разрез КЧ-3 характеризует полнопрофильную голоценовую почву, погребенную (стратифицированную) под песчаными озерными отложениями, в результате трансгрессии озера в позднем голоцене [51]. Почва разреза КЧ-3 – это чернозем текстурно-карбонатный стратифицированный (Calcic Chernozem (Loamic, Areninovic, Bathyaptic)), который перекрыт слоем песка мощностью 30 см. Погребение слабо повлияло на свойства и признаки почвы [51], что позволяет использовать ее как аналог незасоленных почв для изучения галогенов. Разрез КЧ-3

Таблица 1. Характеристика объектов исследования

Разрез	Название почвы (тип и подтип) по [17, 32]	Формула профиля по [32]	Координаты, град		Название почвы по WRB [55]
			широта	долгота	
КЧ-3	Чернозем текстурно-карбонатный стратифицированный	AU–C–[AUca]–CAT– BCca–Cca–D	52.627	79.733	Calcic Chernozem (Loamic, Areninovic, Bathyraptic)
КЧ-4	Солонец темный квазиглееватый засоленный	SEL–ASN–ASNca,s– BCAs–Cca,q,s	52.627	79.732	Protosalic Solonetz (Loamic, Humic)
КЧ-5	Чернозем текстурно-карбонатный квазиглееватый засоленный	AU–AUca–AUca,s–CATs– Cca,q,s–D1–D2	52.626	79.732	Calcic Gleyic Chernozem (Loamic, Endosalic)
КЧ-6	Солончак квазиглееватый	S–Bq,s,cs–Cq,s	52.625	79.733	Calcic Solonchak (Loamic, Sulfatic, Humic)

расположен выше остальных по микрорельефу [5]. По положению в микрорельефе остальные разрезы образуют последовательность (от более высокой позиции к более низкой): КЧ-4 (солонец темный квазиглееватый засоленный (Protosalic Solonetz (Loamic, Humic)), КЧ-5 (чернозем квазиглееватый засоленный (Calcic Gleyic Chernozem (Loamic, Endosalic)) и КЧ-6 (солончак квазиглееватый (Calcic Solonchak (Loamic, Sulfatic, Humic))). Солончак расположен в микропонижении. Абсолютное превышение между КЧ-3 и КЧ-6 составляет около 1 м. Разрезами вскрыты подстилающие породы (D), представленные древними озерно-аллювиальными песками и супесями.

Названия почв определены по классификации почв России [17, 32] и международной классификации World Reference Base for Soil Resources (WRB) [55]. Классификацию почвы, перекрытой слоем голоценовых озерных отложений, по WRB проводили по правилам для погребенных почв ([55], с. 21). Формулы почвенных профилей (табл. 1) составлены с использованием обозначений типодиагностических горизонтов по [32].

Методы исследования. Почвенные образцы отобрали по генетическим горизонтам с последующей стандартной пробоподготовкой с учетом требований для каждого вида анализов [42]. Определяли следующие показатели: содержание органического углерода ($C_{орг}$) по методу Тюрина [42], карбонатов – газоволюметрическим методом на кальциметре [29]. Величину pH – потенциометрически в водной суспензии (почва : раствор 1 : 2,5), обменные основания – методом Пфеффера в модификации Молодцова и Игнатовой [36] с последующим определением катионов Ca, Mg, Na и K атомно-абсорбционным методом. Гранулометрический состав исследовали методом пипетки с диспергацией образца пирофосфатом натрия [41]. Содержание легкорастворимых солей и значение удельной электропроводности (УЭП) определяли в водной вытяжке (почва : вода = 1 : 5), катионы – атомно-абсорбционным методом, анионы – по общепринятым методикам [42].

В рамках данного исследования уделили внимание не только общему (валовому) содержанию F и I, но и подвижным формам этих элементов. Для F таковой является водорастворимая форма, для I – водо- и солерастворимая [48, 49, 53]. Так как концентрация водорастворимой формы йода в почвах континентальных областей низкая [19, 21, 23, 25, 26, 45], исследовали солерастворимую форму [22]. Содержание F в почве определили потенциометрически: общее – ионселективным электродом по методу Головковой [7], водорастворимую форму – с использованием фторидселективного электрода. Валовой I анализировали кинетическим роданидно-нитритным методом [33], солерастворимую форму – в экстракте 0.1 М KCl по [22]. Статистическую обработку данных проводили по [12], расчеты и визуализация результатов – с использованием программы Microsoft Excel 2016.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Общая характеристика почв. Изученные почвы имеют нейтральную и слабо- и щелочную реакцию среды по всему профилю (табл. 2). Во всех почвах, в том числе солончаке, выражена аккумуляция органического углерода ($C_{орг}$), максимум которого приурочен к поверхностным горизонтам. Профильное распределение его резко убывающее. Чернозем стратифицированный имеет два максимума содержания $C_{орг}$: один приурочен к поверхностному гумусовому горизонту, другой – к погребенному. Солонец темный (КЧ-4) и чернозем квазиглееватый (КЧ-5) имеют высокое содержание $C_{орг}$, солончак – среднее. Содержание карбонатов в почвах варьирует от 2.1 до 40.7%. Все горизонты солончака, а также текстурно-карбонатный горизонт CAT в разрезах КЧ-3 и КЧ5 содержат большое количество карбонатов, поверхностные горизонты слабокарбонатны.

Для изученных почв характерно литогенно обусловленное варьирование гранулометрического состава по профилю. Верхние горизонты

Таблица 2. Свойства почв Кулундинской равнины

Горизонт	Глубина образца, см	pH H ₂ O	C _{орг}	CaCO ₃	Ил, <0.001 мм	ФГ*, <0.01 мм	Обменные основания				
							сумма, смоль (+)/кг	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Разрез КЧ-3. Чернозем текстурно-карбонатный стратифицированный											
AU	0–10	7.16	2.43	2.1	6.5	14.4	16.87	83	10	2	5
C	20–30	7.73	0.38	3.7	11.6	17.2	9.82	75	12	4	9
[AUca]	35–45	7.96	1.76	4.7	19.4	35.9	19.14	70	15	4	11
[AUca]	50–60	8.15	1,40	7.6	24.2	38.2	16.10	70	14	5	11
[AUca]	60–70	8.26	0.99	8.4	25.3	40.2	13.74	66	17	6	12
CAT	80–90	8.50	0.39	23.2	36.5	54.2	12.40	60	19	8	13
CAT	90–100	8.52	0.40	19.8	30.0	43.7	8.30	53	20	10	17
BCca	105–115	8.67	0.30	16.8	26.0	37.0	7.51	48	22	14	17
Cca	130–140	8.60	0.18	17.2	25.9	38.2	6.52	61	4	13	21
D	150–160	8.64	0.09	9.2	14.6	18.0	13.79	73	17	5	5
Разрез КЧ-4. Солонец темный квазиглееватый засоленный											
SEL	0–5	6.41	1.99	2.1	5.9	16.6	32.47	76	20	1	3
ASN	5–14	6.88	2.81	2.1	9.8	24.8	29.34	65	12	20	3
ASNca,s	16–26	7.08	2.22	5.8	18.6	35.6	19.70	62	18	15	5
BCAs	30–40	7.17	1.08	6.3	21.4	36.8	15.64	56	26	12	6
BCAs	48–58	7.94	0.30	11.3	27.6	39.8	12.08	45	30	17	8
BCca,q,s	65–75	8.71	0.17	14.2	30.4	50.3	11.70	33	41	19	7
Cca,q	110–120	8.80	0.15	12.9	29.1	47.4	12.12	27	49	18	6
Разрез КЧ-5. Чернозем текстурно-карбонатный квазиглееватый засоленный											
AU	0–6	7.20	4.91	6.3	9.8	21.1	36.01	76	19	2	3
AUca	6–16	7.17	3.70	13.8	12.6	25.2	37.50	66	27	5	2
AUca,s	20–30	7.16	2.84	15.1	16.2	29.3	23.69	46	41	10	3
CATs	30–40	7.73	0.68	16.8	23.8	38.1	19.27	41	40	13	6
CATs	45–55	7.97	0.33	19.7	33.0	49.9	15.90	48	27	19	6
Cca,q,s	60–70	8.51	0.21	26.0	33.2	48.6	14.42	45	25	24	6
D1	80–90	8.51	0.04	6.3	16.6	20.0	12.15	23	48	25	5
D2	120–130	8.58	0.08	3.8	10.8	13.1	8.30	24	47	24	5
Разрез КЧ-6. Солончак квазиглееватый											
S	0–10	7.00	2.40	29.4	13.0	23.2	21.12	54	16	25	5
S	10–20	7.34	0.96	40.7	25.4	42.3	15.76	38	21	35	6
S	20–30	7.64	0.63	38.8	34.1	48.5	16.19	32	29	34	5
Vq,s,cs	40–50	7.63	0.22	33.2	15.8	40.6	14.62	31	46	19	4
Cq,s	70–80	7.62	0.05	28.4	25.9	37.4	13.73	34	47	17	2

* ФГ – физическая глина.

имеют супесчано-легкосуглинистый состав, средние – преимущественно среднесуглинистый. Подстилающие породы, вскрытые разрезами КЧ3, КЧ4 и КЧ-5, представлены супесями. Содержание ила в почвах варьирует от 5.9 до 36.5%: минимальное количество приурочено к поверх-

ностному горизонту SEL, максимальное – к текстурно-карбонатному CAT.

Сумма обменных оснований в гумусовых горизонтах высокая, вниз по профилю она уменьшается до средней. В черноземе текстурно-карбонатном стратифицированном во всех горизонтах

Таблица 3. Результаты анализа водной вытяжки образцов почв Кулундинской равнины

Горизонт	Глубина, см	УЭП, дСм/м	Сумма солей	Сумма токсичных солей	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
			%		смоль(экв)/кг							
Разрез КЧ3. Чернозем текстурно-карбонатный стратифицированный												
AU	0–10	0.09	0.045	0.047	0.06	0.50	0.13	0.11	0.44	0.08	0.05	0.09
C	20–30	0.25	0.114	0.037	0.06	1.04	0.13	0.21	0.70	0.18	0.16	0.37
[AUca]	35–45	0.32	0.137	0.088	0.10	1.03	0.36	0.22	0.60	0.17	0.70	0.46
[AUca]	50–60	0.41	0.167	0.110	0.11	1.24	0.40	0.43	0.70	0.18	0.93	0.40
[AUca]	60–70	0.36	0.141	0.101	0.13	1.13	0.33	0.27	0.50	0.16	0.81	0.33
CAT	80–90	0.39	0.166	0.126	0.11	1.32	0.26	0.52	0.50	0.15	1.09	0.28
CAT	90–100	0.38	0.150	0.110	0.08	1.22	0.18	0.55	0.50	0.15	0.89	0.24
Bcca	105–115	0.30	0.129	0.093	0.09	1.18	0.18	0.19	0.45	0.12	0.93	0.23
Cca	130–140	0.26	0.121	0.093	0.10	1.12	0.18	0.21	0.35	0.16	0.73	0.21
D	150–160	0.21	0.099	0.071	0.06	0.94	0.20	0.12	0.35	0.18	0.52	0.12
Разрез КЧ4. Солонец темный квазиглееватый засоленный												
SEL	0–5	0.20	0.085	0.060	0.00	0.57	0.31	0.29	0.35	0.25	0.30	0.20
ASN	5–14	0.27	0.100	0.080	0.00	0.54	0.51	0.50	0.30	0.16	0.52	0.13
ASNca,s	16–26	0.88	0.266	0.185	0.07	0.49	1.75	1.96	1.10	0.41	1.91	0.18
BCAs	30–40	1.50	0.498	0.419	0.07	0.61	1.10	5.62	1.05	0.49	4.92	0.26
BCAs	48–58	1.31	0.440	0.400	0.17	0.62	0.87	4.71	0.50	0.25	5.13	0.23
Cca,q,s	65–75	0.92	0.327	0.307	0.33	1.37	0.87	2.37	0.25	0.25	3.31	0.10
D	80–90	0.60	0.204	0.184	0.20	0.90	0.56	1.37	0.25	0.16	2.04	0.08
Cca,q	110–120	1.05	0.338	0.326	0.37	1.01	0.79	2.94	0.15	0.25	3.74	0.10
Разрез КЧ5. Чернозем текстурно-карбонатный квазиглееватый засоленный												
AU	0–6	0.29	0.156	0.040	0.07	1.00	0.08	0.82	0.70	0.33	0.57	0.23
AUca	6–16	1.00	0.332	0.257	0.10	0.83	0.31	2.93	0.95	0.66	2.31	0.20
AUca,s	20–30	2.44	0.846	0.663	0.13	0.51	1.78	8.46	2.59	2.72	5.92	0.26
CAT	30–40	1.82	0.513	0.497	0.10	0.57	1.86	5.22	1.20	1.15	4.92	0.31
CAT	45–55	1.61	0.586	0.250	0.17	0.61	2.54	3.71	0.35	0.58	5.74	0.10
Cca	60–70	1.51	0.509	0.248	0.23	0.64	2.28	3.40	0.25	0.33	5.74	0.08
D1	80–90	0.98	0.479	0.189	0.17	0.67	1.78	2.09	0.20	0.16	3.91	0.03
D2	120–130	0.73	0.334	0.138	0.17	0.67	0.76	1.47	0.15	0.16	3.13	0.03
Разрез КЧ6. Солончак квазиглееватый												
S	0–10	3.77	1.489	1.066	0.07	0.70	0.79	20.92	9.03	0.99	8.40	0.64
S	10–20	5.24	1.899	1.372	0.07	0.62	4.20	24.86	7.64	0.99	14.31	0.56
S	20–30	4.84	1.672	1.401	0.13	0.52	5.75	20.45	3.89	1.48	14.79	0.36
Bq,s,cs	40–50	4.77	1.774	1.202	0.07	0.39	6.35	21.49	8.33	4.20	11.53	0.20
Cq,s	70–80	4.01	1.390	0.991	0.07	0.38	6.04	16.47	5.79	3.04	8.70	0.18

преобладает обменный кальций. В солонце его количество уменьшается, но увеличивается доля натрия, особенно в солонцовом горизонте. В черноземе квазиглееватом значительно больше доля натрия, по сравнению с черноземом стратифицированным. В солончаке доля обменного кальция меньше в 2 раза, чем в черноземе, значительно увеличивается доля натрия по сравнению с остальными почвами, однако признаки солонцеватости морфологически не выражены.

Особенностью изученных почв является аккумуляция в них разного количества водорастворимых солей. Чернозем текстурно-карбонатный (КЧ-3) незасолен, о чем свидетельствуют значения УЭП и суммы солей в водной вытяжке (табл. 3). В солонце (КЧ-4) соленакопление начинается в нижней части солонцового горизонта ASN, тип засоления хлоридно-сульфатный кальциево-натриевый, степень засоления слабая. Максимум аккумуляции солей приурочен к средней части

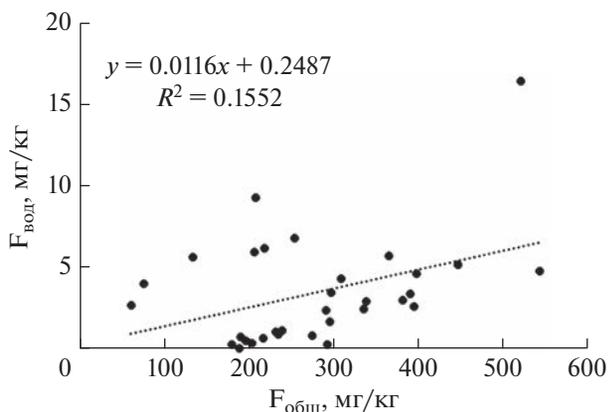


Рис. 1. Зависимость содержания общего и водорастворимого фтора в почвах Кулундинской равнины.

профиля, тип засоления сульфатный натриевый, средняя степень засоления. Почвообразующая и подстилающая породы засолены слабо. В разрезе КЧ-5 сильное засоление приурочено к нижней части гумусового горизонта, тип засоления – сульфатный кальциево-натриевый. Нижние горизонты почвы и почвообразующая порода имеют хлоридно-сульфатно-натриевый тип засоления средней степени. Максимальное соленакопление характерно для солончака (КЧ-6). Тип засоления сульфатный натриево-кальциевый в верхних 20 см, в нижней части – хлоридно-сульфатный кальциево-натриевый, степень засоления очень сильная. Сильная степень засоления поверхностного гумусового горизонта характерна только для солончака, в остальных почвах он не засолен или засолен слабо. В составе анионов водной вытяжки, особенно в срединных горизонтах, значительно преобладает сульфат-анион, в составе катионов – натрий, что соответствует хлоридно-сульфатно-натриевому типу засоления. Максимум аккумуляции солей в изученных почвах расположен на разной глубине: в солонце 30–60 см (сумма токсичных солей 0.400–0.419%), в черноземе квазиг-

лееватом – 20–40 см (0.663–0.497%), в солончаке сильное засоление (1.066%) начинается с поверхности.

Содержание и профильное распределение фтора. Общее содержание фтора (F) в изученных почвах в среднем составляет 277.40 мг/кг и варьирует в интервале 59.83–541.10 мг/кг, водорастворимого фтора (F_{вод}) – соответственно 3.47 и 0.04–16.45 мг/кг (табл. 4). Доля F_{вод} от общего содержания мала и изменяется в интервале от 0.02–5.33%, составляя в среднем 1.44%. Величина коэффициента вариации высокая, особенно для F_{вод}. Выявлена слабая зависимость (положительный линейный тренд) между содержанием общего F и F_{вод} (рис. 1).

Максимальные количества F обнаружены в солончаке и черноземе текстурно-карбонатном стратифицированном (рис. 2а). Общее содержание F достигает максимума в верхней части текстурно-карбонатного горизонта, минимум отмечен в подстилающей породе супесчаного гранулометрического состава. Корреляция общего содержания F с содержанием ила средняя (табл. 5).

Максимумы валового содержания F в разрезах КЧ-3, КЧ-4 и КЧ-5 составляют 337–445 мг/кг почвы, а в солончаке (КЧ-6) оно достигает 540 мг/кг. Аккумуляция галогена во всех разрезах происходит в верхних 100 см. Ближе всего к поверхности зона аккумуляции F расположена в солончаке, глубже всего – в черноземе стратифицированном. Расчеты показали, что значения коэффициента корреляции (r) для параметров ил/валовой F возрастают в изученных почвах в такой последовательности: чернозем стратифицированный < солонец < чернозем квазиглееватый < солончак. Для солончака, приуроченного к микропонижению, получена высокая положительная корреляция F_{общ} с содержанием ила (r = 0.70).

Карбонатный горизонт в изученных почвах является геохимическим барьером, но по-разному влияет на накопление валового F в почвах. Так, для чернозема стратифицированного корреляция между содержанием F_{общ} и карбонатов сла-

Таблица 4. Статистические показатели содержания фтора и йода и их подвижных форм в почвах Кулундинской равнины

Показатель (n = 32)	Фтор			Йод		
	общий	водорастворимый	водораст. от F _{общ} , %	общий	солерастворимый	солераст. от I _{общ} , %
X _{ср} , мг/кг	277.40	3.47	1.44	13.61	0.71	5.02
X _{min} , мг/кг	59.83	0.04	0.02	5.27	0.01	0.11
X _{max} , мг/кг	541.10	16.45	5.33	15.21	1.86	12.40
σ, мг/кг	110.90	3.27	1.47	2.10	0.50	3.20
V, %	40.0	94.3	103.9	15.4	69.3	63.4

Примечание: n – количество значений, σ – стандартное отклонение, V – коэффициент вариации.

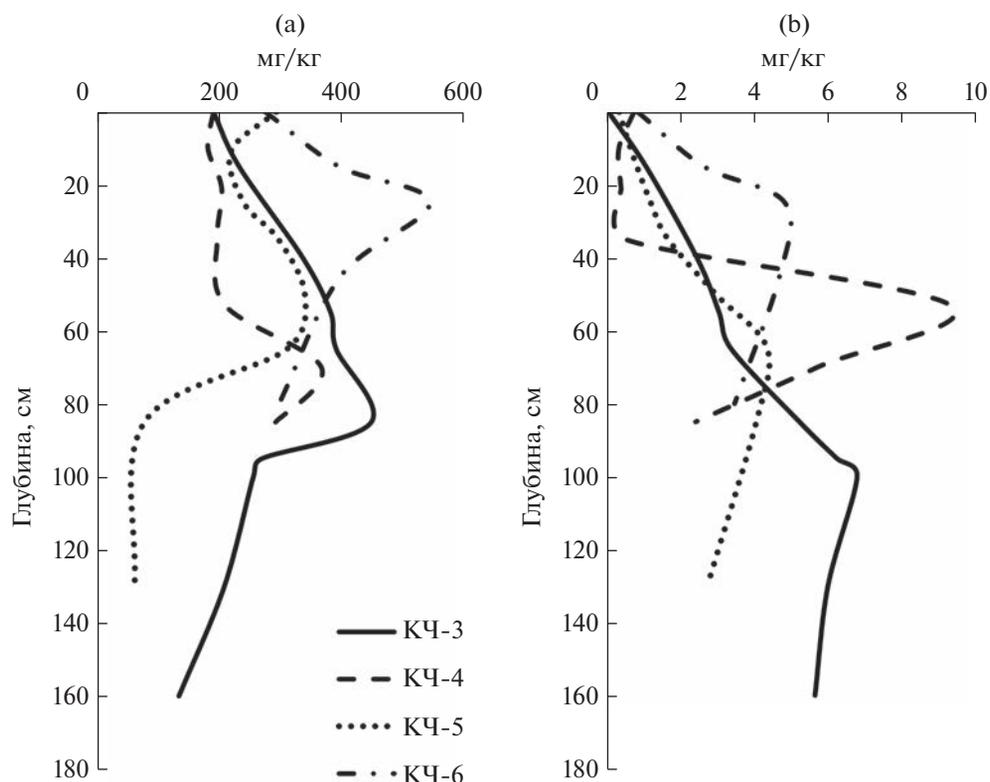


Рис. 2. Содержание и профильное распределение общего (а) и водорастворимого (б) фтора в почвах Кулундинской равнины: КЧ-3 – чернозем текстурно-карбонатный стратифицированный, КЧ-4 – солонец темный квазиглееватый засоленный, КЧ-5 – чернозем текстурно-карбонатный квазиглееватый засоленный, КЧ-6 – солончак квазиглееватый.

Таблица 5. Коэффициенты корреляции между почвенными свойствами и содержанием фтора и йода

Показатель	Разрез	Коэффициент корреляции			
		фтор		йод	
		валовой	водорастворимый	валовой	солерастворимый
Ил (<0.001 мм)	КЧ-3 (чернозем)	0.51	0.79	0.51	0.84
	КЧ-4 (солонец)	0.55	0.70	0.67	0.90
	КЧ-5 (ч/з* квазигл.)	0.60	0.59	0.40	0.91
	КЧ-6 (солончак)	0.70	0.55	-0.16	-0.61
	По всем почвам	0.52	0.59	0.43	0.70
Карбонаты	КЧ-3 (чернозем)	0.15	0.75	0.48	0.97
	КЧ-4 (солонец)	0.62	0.76	0.47	0.89
	КЧ-5 (ч/з квазигл.)	0.74	0.27	0.66	0.73
	КЧ-6 (солончак)	0.78	0.34	0.55	-0.07
	По всем почвам	0.43	0.20	0.54	0.58
Na ⁺	КЧ-3 (чернозем)	0.62	0.72	0.59	0.72
	КЧ-4 (солонец)	0.26	0.52	0.42	0.53
	КЧ-5 (ч/з квазигл.)	0.26	0.50	0.21	0.76
	КЧ-6 (солончак)	0.89	0.53	0.37	0.11
	По всем почвам	0.34	0.07	0.41	0.62

* ч/з квазигл. – чернозем квазиглееватый.

бая ($r = 0.15$), а для солончака – сильная ($r = 0.78$). В среднем по почвам влияние этого барьера слабее ($r = 0.43$). Корреляция содержания $F_{\text{общ}}$ и водорастворимого Na^+ для всех почв средняя ($r = 0.34$), но для солончака ($r = 0.89$) и чернозема ($r = 0.62$) она сильная.

В среднем по почвам установлена положительная умеренная связь содержания $F_{\text{вод}}$ с содержанием ила и слабая корреляция с содержанием карбонатов и водорастворимого Na^+ в водной вытяжке. Для параметров ил/ $F_{\text{вод}}$, по сравнению с $F_{\text{общ}}$, величины r расположены в обратном порядке: солончак < чернозем квазиглееватый < солонец < чернозем стратифицированный.

Профильное распределение $F_{\text{вод}}$ в черноземе текстурно-карбонатном стратифицированном (КЧ-3) аналогично распределению общего его содержания: максимум приурочен к текстурно-карбонатному горизонту (рис. 2b), минимум – к верхнему гумусовому горизонту. Для этой почвы получена высокая корреляция содержания $F_{\text{вод}}$ от содержания ила ($r = 0.79$), карбонатов ($r = 0.75$) и катиона натрия водорастворимых солей ($r = 0.72$).

Максимальное количество $F_{\text{вод}}$ обнаружено в солонце темном (КЧ-4) в аккумулятивно-карбонатном горизонте (9.3 мг/кг почвы). В поверхностном гумусовом горизонте всех почв оно низкое (0.04–0.83 мг/кг). Профильное распределение этой формы имеет сходство с распределением содержания $F_{\text{общ}}$ и в других изученных почвах. Максимум содержания $F_{\text{вод}}$, как и общего, приурочен к горизонту с максимальным содержанием ила и физической глины, а также с высоким содержанием карбонатов. Зависимость содержания $F_{\text{вод}}$ от содержания ила и карбонатов высокая ($r = 0.70$ и 0.76 соответственно). Зависимость содержания $F_{\text{вод}}$ от содержания ила и Na^+ в черноземе квазиглееватом засоленном (КЧ-5) и солончаке средняя и от содержания карбонатов – слабая.

Есть сведения [38], что концентрация $F_{\text{вод}}$ растет с увеличением степени засоления почв. Мы согласны с мнением авторов, однако считаем, что установленная ими в верхних горизонтах почв высокая степень корреляция между содержанием $F_{\text{вод}}$ и концентрациями сульфатов, бикарбонатов, а также суммой солей, не всегда имеет место во всем почвенном профиле, по крайней мере, в наших объектах. Корреляционный анализ между содержанием F и $F_{\text{вод}}$ и количеством бикарбонатов, сульфатов и суммой солей для почв Кулундинской равнины не выявил существенной взаимосвязи. Так, коэффициенты корреляции (r) и детерминации (r^2) между содержанием сульфат-аниона и $F_{\text{вод}}$ низкие: в солончаке их величина оставляет -0.17 и 0.03 соответственно, в черноземе стратифицированном 0.21 и 0.04 , в солонце 0.24 и 0.06 и 0.44 и 0.19 – в черноземе квазиглеева-

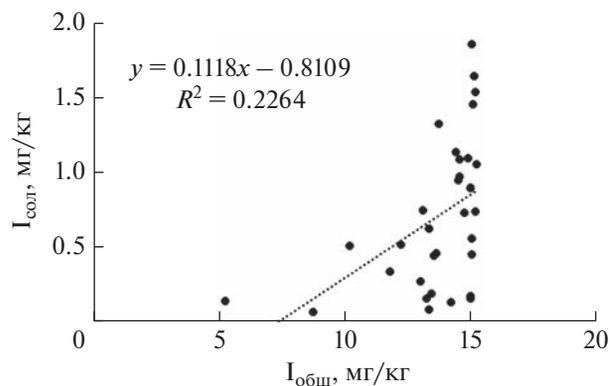


Рис. 3. Зависимость содержания общего и солерастворимого йода в почвах Кулундинской равнины.

том. Это доказывает, что связь между признаками слабая и средняя, а доли изменений, зависящие от этих факторов, незначительны. Корреляция между $F_{\text{вод}}$ и водорастворимым Na^+ средняя: для этих параметров значения r и r^2 равны соответственно 0.52 и 0.18 в солонце, 0.53 и 0.28 в солончаке, 0.62 и 0.38 в черноземе квазиглееватом, 0.72 и 0.52 в черноземе стратифицированном. Это свидетельствует, что только для почвы микроповышения содержание $F_{\text{вод}}$ зависит от содержания катиона Na .

Содержание и профильное распределение йода. Общее содержание I в изученных почвах значительно меньше, чем F , и составляет в среднем 13.61 мг/кг почвы, пределы варьирования – от 5.27 до 15.21 мг/кг. Среднее для всех почв катены содержание солерастворимого I составило 0.71 мг/кг (или 5.02% от общего), оно варьирует в пределах 0.01 – 1.86 мг/кг. Выявлен слабый линейный тренд зависимости количества солерастворимого йода от общего его содержания (рис. 3). Коэффициент вариации общего содержания йода низкий, солерастворимой формы – высокий. Больше всего содержится валового I в солончаке (15.00 – 15.21 мг/кг почвы), близкие значения обнаружены в черноземе квазиглееватом засоленном (14.88 – 14.16 мг/кг почвы) (рис. 4a). Минимум содержания приурочен к верхним супесчаным горизонтам в профиле чернозема текстурно-карбонатного стратифицированного. В остальных почвах содержание $I_{\text{общ}}$ варьирует незначительно, максимум аккумуляции в профиле не выражен (КЧ-5 и КЧ-6) или выражен слабо (КЧ-4). Корреляционный анализ показал умеренную связь общего содержания I с содержанием ила ($r = 0.43$) в изученных почвах. Для трех почв катены корреляция параметров $I_{\text{общ}}$ /ил средняя, максимальное значение $r = 0.67$ для них имеет солонец, для солончака она слабая.

Содержание солерастворимого йода ($I_{\text{сол}}$) в изученных почвах значительно варьирует, а профильное распределение имеет сложный характер

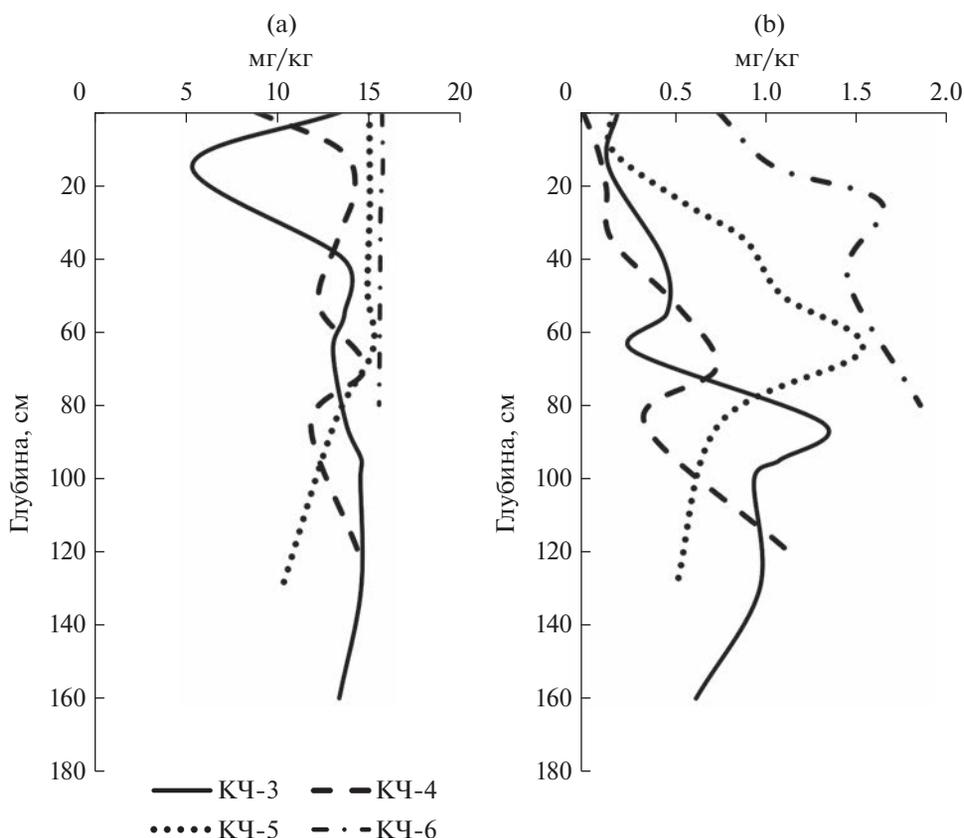


Рис. 4. Профильное распределение содержания общего йода (а) и солерастворимой формы (б) в почвах Кулундинской равнины.

(рис. 4б). Максимум содержания этой формы обнаружен в солончаке, минимум — в черноземе текстурно-карбонатном квазиглееватом. По содержанию $I_{\text{сол}}$ в верхних 50 см почвы образуют ряд: солончак > солонец > чернозем текстурно-карбонатный стратифицированный > чернозем квазиглееватый. Доля $I_{\text{сол}}$ от общего содержания I наибольшая в солончаке, где она составляет 5.0–12.4%, наименьшая в солонце — 0.7–5.0%.

Распределение $I_{\text{сол}}$ по профилю чернозема текстурно-карбонатного стратифицированного имеет сложный характер. Выделяются две зоны аккумуляции: погребенный гумусовый и текстурно-карбонатный горизонты, к последнему приурочен максимум содержания $I_{\text{сол}}$. Корреляционный анализ показал высокую степень связи содержания $I_{\text{сол}}$ в этой почве с содержанием ила и катиона натрия, особенно с содержанием карбонатов ($r = 0.97$). В солонце темном (КЧ-4) и в черноземе квазиглееватом засоленном (КЧ-5) обнаружена высокая положительная корреляция содержания ила и карбонатов с концентрацией $I_{\text{сол}}$. Для солончака квазиглееватого (КЧ-5) отмечена средняя отрицательная корреляция параметров $I_{\text{сол}}/\text{ил}$ и не установлено значимой корреляции с содержанием карбонатов и водорастворимого Na^+ .

ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что почвы топокатены на древней террасе оз. Кучукское образуют геохимический ряд, в котором в указанной последовательности (чернозем текстурно-карбонатный < солонец < чернозем квазиглееватый < солончак) увеличивается степень засоления, горизонт максимальной аккумуляции солей приближается к поверхности и усиливаются признаки гидрогенной трансформации. При этом почвообразующие породы слабо- или не засолены. Такой характер профильного и пространственного распределения в почвах водорастворимых солей свидетельствует об их аккумуляции из грунтовых вод. В профиле почв присутствует также литогенная неоднородность. Тип почвы зависит от ее положения в микрорельефе и геохимическом ряду. Это обуславливает сложный характер педогенеза почв в озерных котловинах Кулундинской равнины и влияет на содержание и профильное распределение в них фтора (F) и йода (I).

Общее содержание F и его водорастворимой формы в изученных почвах находится в пределах тех количеств, что ранее были зафиксированы в Западной Сибири [20, 24, 25] и в других сибирских регионах [4, 16, 35, 39, 40]. Также оно на 14%

ниже среднего содержания $F_{\text{общ}}$ в почвах мира (320 мг/кг по [58]) и не превышает экологически допустимый уровень (ЭДУ). Лишь в солончаке, приуроченном к микропонижению, обнаружено количество $F_{\text{общ}}$ (541 мг/кг), превышающее ЭДУ (>500 мг/кг, по [20]). Таким образом, природное содержание F в солончаках может превышать ЭДУ, что фиксировалось ранее для почв других регионов [16, 20]. В изученных почвах выражена аккумуляция F на разной глубине: ближе всего к поверхности максимум его содержания расположен в солончаке, глубже всего – в черноземе стратифицированном. На аккумуляцию $F_{\text{общ}}$ в почвах влияет содержание ила, причем это влияние зависит от типа почвы и ее положения в микрорельефе. Связь параметров ил/ $F_{\text{общ}}$ постепенно усиливается от почвы микроповышения к почве микропонижения, о чем свидетельствует коэффициент корреляции. Для $F_{\text{вод}}$ выявлена обратная зависимость: корреляция между ним и илом в почвах закономерно уменьшается от микроповышения к микропонижению.

Также профильное распределение $F_{\text{общ}}$ в изученных почвах свидетельствует о его накоплении на карбонатном геохимическом барьере, что соответствует установленной ранее закономерности [20, 21, 30, 58]. В них аккумуляция $F_{\text{общ}}$ на этом барьере зависит от типа почв: в черноземе стратифицированном она слабая, в солонце – средняя, а в солончаке и черноземе квазиглееватом засоленном – сильная, что подтверждается увеличением коэффициента корреляции. Максимальная корреляция содержания $F_{\text{общ}}$ с содержанием ила, карбонатов и водорастворимого Na^+ характерна для солончака, что связано, по нашему мнению, с гидрогенным механизмом аккумуляции солей, в том числе F .

Распределение $F_{\text{вод}}$ по профилю почв имеет сложный характер и сходство с распределением $F_{\text{общ}}$. Зоны его аккумуляции в изученных почвах также хорошо выражены, повторяя закономерности для $F_{\text{общ}}$: на содержание $F_{\text{вод}}$ оказывает влияние тип почвы и ее положение в геохимическом ряду. Так, в черноземе стратифицированном при отсутствии гидрогенного засоления количество $F_{\text{вод}}$ в сильной степени зависит от содержания илистой фракции, что обусловлено взаимодействием галогена с глинистыми минералами [20, 24, 25, 40, 58, 62, 63]. Корреляционный анализ показал положительную связь высокой степени между содержанием карбонатов, водорастворимого Na^+ и количеством $F_{\text{вод}}$ в незасоленной почве, расположенной на микроповышении. При нарастании засоления эта связь ослабевает: значение коэффициента корреляции для $F_{\text{вод}}$ уменьшается в остальных почвах, особенно в солончаке, приуроченном к микропонижению.

Высокие значения коэффициента вариации свидетельствуют о значительной неоднородности изученных почв по содержанию F и особенно его водорастворимой формы. Это обусловлено влиянием на F в почвах Кулундинской равнины таких факторов, как содержание ила, наличие карбонатного геохимического барьера и, частично, водорастворимого Na^+ , а также сложным сочетанием этих факторов в каждой изученной почве.

Наши результаты не подтвердили имеющиеся в литературе сведения [38] о влиянии сульфатов, бикарбонатов и суммы солей (по результатам водной вытяжки) на содержание $F_{\text{вод}}$. Коэффициенты корреляции показали слабую зависимость содержания F и $F_{\text{вод}}$ от этих компонентов.

Содержание $I_{\text{общ}}$ (5.27–15.21 мг/кг) в изученных почвах соответствует нормальному уровню для континентальных условий по [18]. Однако это значительно больше, чем в зональных для данной территории каштановых почвах, содержащих 0–2.6 мг/кг I [21], или в других почвах внутриконтинентальных областей Сибири [23, 25, 28, 34]. Есть сведения, что в солончаках степного биота Западной Сибири может накапливаться до 35 мг/кг $I_{\text{общ}}$ [21]. Низкая вариабельность его содержания в изученных почвах катены свидетельствует об относительно однородных условиях, влияющих на накопление и распределение этого галогена.

Результаты свидетельствуют, что содержание $I_{\text{общ}}$ в почвах катены зависит от гранулометрического состава: в песчано-супесчаных горизонтах (как в верхней, так и в нижней частях профиля) оно ниже, чем в суглинистых, что соответствует установленным ранее закономерностям [9, 19, 20, 28, 57, 59, 64, 65]. Корреляция содержания $I_{\text{общ}}$ и содержания ила, карбонатов и водорастворимого Na^+ в среднем по почвам умеренная. Влияние типа почвы и ее положения в микрорельефе на содержание $I_{\text{общ}}$ не выявлено. Зависимость содержания $I_{\text{общ}}$ от содержания карбонатов средняя для каждой почвы в отдельности.

В отличие от $I_{\text{общ}}$ содержание $I_{\text{сол}}$ в почвах катены значительно варьирует, а профильное распределение имеет сложный характер. Количество $I_{\text{сол}}$ в верхних 50 см почвы уменьшается в ряду солончак > солонец > чернозем текстурно-карбонатный стратифицированный > чернозем текстурно-карбонатный квазиглееватый. В среднем по почвам катены корреляция содержания $I_{\text{сол}}$ с содержанием ила высокая, с содержанием карбонатов и водорастворимым натрием – умеренная.

Для трех изученных почв подтвердилась взаимосвязь содержания карбонатов и $I_{\text{сол}}$. Следует отметить, что I , связанный с карбонатами, считается легко мобилизуемой и потенциально биодоступной фракцией [48, 49]. Значительная корреляция между содержанием карбонатов в почве и

содержанием I установлена в ряде регионов [15, 19, 21, 25, 34, 48, 65, 69]. Возможно, это обусловлено рН [46, 49, 59], поскольку почвы, содержащие карбонаты, как правило, щелочные. Протекающие в щелочной среде реакции с участием анионов I приводят к образованию наиболее устойчивых йодид- и йодат-анионов [20, 59, 66, 69]. Есть мнение [49], что механизм удержания I в карбонатных почвах еще до конца не изучен.

Для солончака, приуроченного микропонижению, нет значимой корреляции содержания $I_{\text{сол}}$ с содержанием ила, карбонатов и водорастворимым натрием. Для остальных почв эти показатели имеют положительную корреляцию высокой степени. Учитывая, что максимальная концентрация общего I и $I_{\text{сол}}$ зафиксирована именно в солончаке, предполагаем здесь гидрогенный механизм аккумуляции I из грунтовых вод. Выпотной тип водного режима солончаков приводит к накоплению солей, в том числе соединений I, в верхней части профиля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В озерных котловинах Кулундинской равнины формируются почвы, характеризующиеся сложным характером педогенеза, в том числе гидрогенным соленакоплением и литогенной неоднородностью профиля. Это оказывает влияние на содержание и распределение в них фтора и йода. Так, по сравнению с зональными почвами здесь происходит аккумуляция этих галогенов, в том числе их подвижных форм.

Природное содержание $F_{\text{общ}}$ в почвах озерных котловин Кулундинской равнины чаще всего соответствует экологически допустимому уровню (500 мг/кг), однако в солончаках оно может превышать этот показатель. На аккумуляцию F в почвах влияет содержание ила и карбонатов. Это влияние зависит от типа почвы и ее положения по микрорельефу: оно увеличивается от чернозема стратифицированного, расположенного на микроповышении, к солончаку, приуроченному к микропонижению. Для $F_{\text{вод}}$ выявлена обратная зависимость: корреляция между содержанием его и ила в почвах закономерно уменьшается от микроповышения к понижению.

Подтверждено влияние на содержание общего F карбонатного геохимического барьера. Дополнительно установлено, что в изученных почвах аккумуляция общего F на этом барьере зависит от типа почвы. Влияние карбонатного барьера усиливается от чернозема стратифицированного к солончаку. В солончаке выявлена высокая положительная корреляция содержания общего F с содержанием ила, карбонатов и водорастворимого Na^+ .

Для почв, расположенных выше по микрорельефу, установлена высокая положительная корреляция содержания $F_{\text{вод}}$ с такими параметрами, как содержание ила и карбонатов. Эти показатели, как факторы влияния на содержание фтора и его подвижной формы, выявлены для многих почв мира [20, 39, 40, 52, 58, 62, 63]. Однако для почв более низких позиций рельефа эта связь значительно ослабевает, что свидетельствует об усилении влияния здесь других факторов.

Профильное и пространственное распределение содержания $I_{\text{общ}}$ в изученных почвах слабо дифференцировано. Обнаружено лишь его низкое содержание в поверхностных супесчаных слоях в черноземе текстурно-карбонатном стратифицированном. Установлена положительная корреляция средней степени содержания галогена с содержанием в почвах ила и карбонатов, средней и слабой степени – с содержанием катиона Na. Влияние типа почвы и ее положения в микрорельефе на содержание $I_{\text{общ}}$ не выявлено.

Для всех почв, кроме солончака, установлена взаимосвязь содержания $I_{\text{сол}}$ с содержанием ила, карбонатов и водорастворимого натрия. Для солончака значимой корреляции между вышеназванными параметрами не обнаружено.

Сложный характер педогенеза почв в озерных котловинах Кулундинской равнины, в том числе гидрогенное соленакопление различной степени, и литогенная неоднородность субстрата усложняют закономерности распределения общего содержания фтора и йода и их подвижных форм, обуславливают пространственную неоднородность и высокую вариабельность этих параметров, что необходимо учитывать при проведении региональных оценок статуса этих галогенов в почвах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Полевые работы и определение свойств почв выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-29-05085мк); лабораторные анализы по определению фтора и йода, а также подготовка статьи к публикации – по государственному заданию Института почвоведения и агрохимии СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека. М.: Медицина, 1991. 496 с.
2. Вандакурова Е.В. Растительность Кулундинской степи. Новосибирск, 1950. 128 с.

3. *Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 234 с.
4. *Волошин Е.И.* Содержание и распределение водорастворимого фтора в почвах средней Сибири // *Агрохимия*. 2003. № 2. С. 65–73.
5. *Глазовская М.А.* Геохимические основы типологии и методики исследований в ландшафтах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1964. 200 с.
6. *Герасимов И.П., Иванова Е.Н.* Процесс континентального соленакопления в почвах, породах, подземных водах и озерах Кулундинской степи (Западная Сибирь) // *Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева*. 1934. Т. IX. С. 100–136.
7. *Головкова Т.В., Краснова Н.М.* Определение валового фтора в почве с помощью ионселективного электрода // *Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева*. 1988. Вып. 42. С. 19–22.
8. Государственная геологическая карта Российской Федерации. М-6 1 : 1 000 000. Сер. Алтае-Саянская. Лист N-44 (Новосибирск). Объяснительная записка. СПб.: Карт. фабрика ВСЕГЕИ, 2015. 392 с.
9. *Дибирова А.П., Салманов А.Б.* Содержание йода в почвах Дагестана // *Почвоведение*. 2004. № 5. С. 546–550.
10. *Добровольский В.В.* География микроэлементов. Глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. 272 с.
11. *Донских И.В.* Влияние фтора и его соединений на здоровье населения (обзор данных литературы) // *Бюл. ВСНЦ СО РАМН*. 2013. № 3(91). Ч. 2. С. 179–185.
12. *Доспехов Б.А.* Методика полевого опыта. М.: Агропромиздат, 1985. 351 с.
13. *Золотов Д.В., Николаева О.П., Черных Д.В.* Динамика атмосферного увлажнения западной части Алтайского края как характеристика климатогеологического фона // *Изв. АлтГУ*. 2012. № 3–1(75). С. 119–125.
14. *Кашин В.К.* Биогеохимия, физиология, агрохимия йода. Л.: Наука, 1987. 260 с.
15. *Кашин В.К., Иванов Г.М.* Йод в почвах Забайкалья // *Почвоведение*. 1991. № 11. С. 142–151.
16. *Кашин В.К., Афанасьева Л.В., Убугунов Л.Л.* Фтор в компонентах ландшафтов Западного Забайкалья // *Агрохимия*. 2015. № 10. С. 39–49.
17. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
18. *Ковальский В.В.* Биологическая роль йода // *Биологическая роль йода*. Научн. тр. ВАСХНИЛ. М.: Колос, 1972. С. 3–32.
19. *Конарбаева Г.А.* Йод в основных типах почв юга Западной Сибири // *Сиб. экол. журн*. 2001. № 3. С. 343–348.
20. *Конарбаева Г.А.* Галогены в почвах юга Западной Сибири. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 200 с.
21. *Конарбаева Г.А.* Галогены в природных объектах юга Западной Сибири. Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Новосибирск, 2008. 33 с.
22. *Конарбаева Г.А., Ермолов Ю.В.* К вопросу о целесообразности извлечения йода из почв нейтральным соевым раствором // *Агрохимия*. 2005. № 4. С. 67–72.
23. *Конарбаева Г.А., Смоленцев Б.А.* Пространственно-генетические особенности распределения йода в почвах Западной Сибири // *Агрохимия*. 2018. № 7. С. 85–96. <https://doi.org/10.1134/S0002188118070074>
24. *Конарбаева Г.А., Смоленцева Е.Н.* Содержание и распределение фтора и брома в черноземах оподзоленных Горного Алтая // *Агрохимия*. 2022. № 2. С. 56–64. <https://doi.org/10.31857/S0002188122020077>
25. *Конарбаева Г.А., Смоленцева Е.Н., Кравцов Ю.В.* Содержание и распределение йода и фтора в почвах Ишимской степи // *Агрохимия*. 2021. № 6. С. 57–64. <https://doi.org/10.31857/S0002188121060077>
26. *Коробова Е.М., Березкин В.Ю., Корсакова Н.В., Кригман Л.В., Романов С.Л., Баранчуков В.С.* Йод в почвах и картофеле личных подсобных хозяйств Брянской и Гомельской областей, расположенных в зоне воздействия аварии на ЧАЭС // *Почвоведение*. 2019. № 10. С. 1234–1242. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19100058>
27. *Лебедева (Верба) М.П., Лопухина О.В., Калинина Н.В.* Особенности химико-минералогического состава солей в сорowych солончаках и озерах Кулундинской степи // *Почвоведение*. 2008. № 4. С. 467–480.
28. *Мальгин М.А.* Йод в почвах Алтая // *Почвоведение*. 1980. № 8. С. 74–81.
29. *Пансю М., Готеру Ж.* Анализ почвы. Справочник. Минералогические, органические и неорганические методы анализа. СПб.: ЦОП “Профессия”, 2014. 800 с.
30. *Перельман А.И.* Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1972. 287 с.
31. *Побилат А.Е., Волошин Е.И.* Мониторинг йода в системе “почва–растение” (обзор) // *Вестник КрасГАУ*. 2020. № 10(163). С. 101–108. <https://doi.org/10.36718/1819-4036-2020-10-101-108>
32. *Полевой определитель почв*. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2008. 182 с.
33. *Проскуракова Г.Ф., Никитина О.Н.* Ускоренный вариант кинетического роданидно-нитритного метода определения микроколичеств йода в биологических объектах // *Агрохимия*. 1976. № 7. С. 140–143.
34. *Пузанов А.В., Бабошкина С.В., Балыкин Д.Н., Мешков Н.А.* Распределение йода в почвах Тувинской горной области // *Мир науки, культуры, образования*. 2007. № 3(6). С. 14–18.
35. *Пузанова О.Ю., Мальгин М.А., Пузанов А.В.* Педогеохимия фтора в сухостепных котловинах юго-восточного Алтая // *География и природные ресурсы*. 1996. № 2. С. 90–94.
36. *Руководство по лабораторным методам исследования ионно-солевого состава нейтральных и щелочных минеральных почв*. М.: Изд-во ВАСХНИЛ, 1990. 235 с.
37. *Савенко В.С.* Почвы как возможный источник фтора в атмосфере // *Геохимия*. 2018. № 9. С. 920–922. <https://doi.org/10.1134/S0016752518090091>
38. *Савенко А.В., Савенко В.С.* О водорастворимом фторе почв // *Агрохимия*. 2019. № 3. С. 61–64. <https://doi.org/10.1134/S000218811903013X>
39. *Танделов Ю.П.* Природное содержание водорастворимого фтора в почвах Красноярского края и

- техногенное загрязнение окружающей среды // Вестник КрасГАУ. 2007. Вып. 1. С. 97–110.
40. *Танделов Ю.П.* Фтор в системе почва–растение. Красноярск: РАСХН, 2012. 146 с.
 41. Теории и методы физики почв / Под ред. Е.В. Шенина, Л.О. Карпачевского. М.: Гриф и К, 2007. 616 с.
 42. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. А.А. Воробьевой. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
 43. *Урусевская И.С., Алябина И.О., Винюкова В.П., Востоква Л.Б., Дорофеева Е.И., Шоба С.А., Щипухина Л.С.* Карта почвенно-экологического районирования Российской Федерации. М-б 1 : 2500000. М., 2013. 16 л.
 44. *Харламова Н.Ф., Силантьева М.М.* Современное состояние и тенденции изменений климата Кулунды // Известия АлтГУ. 2011. № 3/2. С. 50–55.
 45. *Ahmad S., Bailey E.H., Arshad M. Ahmed S., Watts M.J., Young S.D.* Multiple geochemical factors may cause iodine and selenium deficiency in Gilgit-Baltistan // Pakistan. Environ. Geochem. Health. 2021. V. 43. P. 4493–4513.
<https://doi.org/10.1007/s10653-021-00936-9>
 46. *Bowley H.E., Young S.D., Anderb E.L., Crout N.M.J., Watts M.J., Bailey E.H.* Iodine bioavailability in acidic soils of Northern Ireland // Geoderma. 2019. V. 348. P. 97–106.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.04.020>
 47. *Cox E.M., Arai Y.* Environmental chemistry and toxicology of iodine // Adv. Agronomy. 2014. V. 128. P. 47–96.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802139-2.00002-0>
 48. *Duborska E., Bujdoš M.M., Urik P.M.* Iodine fractionation in agricultural and forest soils using extraction methods // Catena. 2020. V. 195. P. 104749.
<https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104749>
 49. *Duborská E., Matulová M., Vaculovič T., Matuš P., Urik M.* Iodine Fractions in Soil and Their Determination // Forests. 2021. V. 12. P. 1512.
<https://doi.org/10.3390/f12111512>
 50. *Fuge R., Johnson C.C.* Iodine and human health, the role of environmental geochemistry and diet, a review // Appl. Geochem. 2015. V. 63. P. 282–302.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.013>
 51. *Gavrilov D.A., Smolentseva E.N., Saprykin O.I.* Soils of lake depressions in the steppe biome of West Siberia as indicators of Holocene climate rhythms // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing. 2021. P. 862.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/862/1/012005>
 52. *Gupta R.K., Shhabra R., Abrol I.P.* Fluorine adsorption behavior in alkali soils: Relative Roles of pH and Sodicty // Soil Sci. 1982. V. 133. № 6. P. 364–368.
 53. *Humphrey O.S., Young S.D., Bailey E., Crout N.M.J., Ander E.L., Watts M.J.* Iodine soil dynamics and methods of measurement: A review // Environ. Sci. Process. Impacts. 2018. № 20. P. 288–310.
<https://doi.org/10.1039/C7EM00491E>
 54. *Hu Q., Moran J.E., Blackwood V.* Geochemical cycling of iodine species in soils // Lawrence Livermore National Lab. (United States). 2007. <https://e-reports-ext.llnl.gov/pdf/351779.pdf>
 55. *IUSS Working Group WRB.* 2014. World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, 2015. 192 p.
 56. *Jensen H., Orth B., Reiser R., Bürge D., Lehto N.J., Almond P., Gaw S., Thomson B., Lilburne L., Robinson B.* Environmental Parameters Affecting the Concentration of Iodine in New Zealand Pasture // J. Environ. Qual. 2019. V. 48. P. 1517–1523.
<https://doi.org/10.2134/jeq2019.03.0128>
 57. *Johanson K.J.* Iodine in soil. Swedish Nuclear Fuel and Waste management Company, 2000.
<https://skb.se/upload/publications/pdf/TR-00-21.pdf>
 58. *Kabata-Pendias A.* Trace elements in soils and plant. London–N.Y.: CRC Press Taylor & Francis Group, 2011. 548 p.
<https://doi.org/10.1017/S0014479711000743>
 59. *Korobova E.* Soil and landscape geochemical factors which contribute to iodine spatial distribution in the main environmental components and food chain in the central Russian plain // J. Geochem. Explor. 2010. V. 107. P. 180–192.
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2010.03.003>
 60. *Mohiuddin M., Irshad M., Farig M., Shahzad M.* Extractability of iodine from soils using different methods in relation to soil properties // Arabian J. Geosciences. 2021. № 14. P. 374–383.
<https://doi.org/10.1007/s12517-021-06782-4>
 61. *Muramatsu Y., Wedepohl K.H.* The distribution of iodine in the Earth crust // Chem. Geol. 1998. № 147. P. 201–216.
 62. *Omuetti J.A.J., Jones R.L.* Fluorine distribution with depth in relation to profile development in Illinois // Soil Sci. Soc. Am. J. 1980. V. 44. № 2. P. 247–249.
 63. *Perrott K.W., Smith B.F., Inkson R.H.* The reaction of fluoride with soils and soils minerals // J. Soil Sci. 1977. V. 28. P. 58–67.
 64. *Roulier M., Coppin F., Bueno M., Nicolas M., Thiry Y., Vedova C.D., Février L., Pannier F., Hécho I.L.* Iodine budget in forest soils: Influence of environmental conditions and soil physicochemical properties // Chemosphere. 2019. V. 224. P. 20–28.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.060>
 65. *Sheppard M.I., Thibault D.H.* Chemical behavior of iodine in organic and mineral soils // Appl. Geochem. 1992. V. 7. P. 265–272.
[https://doi.org/10.1016/0883-2927\(92\)90042-2](https://doi.org/10.1016/0883-2927(92)90042-2)
 66. *Shetaya W.H., Young S.D., Watts M.J., Ander E.L., Bailey E.H.* Iodine dynamics in soils // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 77. P. 457–473.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.034>
 67. *Takeda A., Unno Y., Tsukada H., Takaku Y., Hisamatsu S.* Speciation of iodine in soil solution in forest and grassland soils in Rokkasho, Japan // Radiat. Prot. Dosim. 2019. № 184. P. 368–371.
<https://doi.org/10.1093/rpd/ncz103>
 68. *Tikhomirov F.A., Kasparov S.V., Prister B.S., Sahnikov V.N.* Role of organic matter in iodine fixation in soils // Soviet. Soil Science. 1980. № 12. P. 64–72.
 69. *Zhang S., Xu C., Creeley D., Ho Y.F., Li H.P., Grandbois R., Santschi P.H.* Iodine-129 and Iodine-127 speciation in groundwater at the Hanford site, US: iodate incorporation into calcite // Environ. Sci. Technol. 2013. № 47. P. 9635–9642.

Fluorine and Iodine in Soils of the Kulunda Plain

G. A. Konarbaeva¹ and E. N. Smolentseva^{1, *}

¹*Institute of Soil Science and Agrochemistry SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: esmolenceva@issa-siberia.ru*

The content and distribution of fluorine (F) and iodine (I) have been studied using the example of a four soils located on the terrace of Kuchukskoye Lake in the Altai kray. Soil sections are located on various elements of the micro relief within the boundaries of the lake terrace. The textural-carbonate stratified chernozem (Calcic Chernozem (Loamic, Areninovic, Bathyraptic)) occupies the top of the micro relief. The Solonchak quasi-gleyed (Calcic Solonchak (Loamic, Sulphatic, Humic) is located in a micro-depression. The absolute difference in elevation between these soils is 1 m. Solonetz dark quasi-gleyed salted (Protosalic Solonetz (Loamic, Humic) and texture-carbonate quasi-gleyed salted (Calcic Gleyic Chernozem (Loamic, Endosalic) are confined to the slope between the Calcic Chernozem and Solonchak. The total content of halogens and their mobile forms were determined: water-soluble for F and salt-soluble for I. The content of total F in soils averaged 277.40 mg/kg (lim 59.83–541.10 mg/kg), water-soluble – 3.47 mg/kg (lim 0.04–16.45 mg/kg). Statistical calculations proved that the content of total F strongly correlates with the content of clay, carbonates and water-soluble sodium-cation, and the value of the correlation coefficient depends on the type of soil and its position on the micro relief. Water-soluble F has a high positive correlation with similar parameters in the Chernozem and in the Solonetz. The results showed that the content of total I in the studied soils is higher than in zonal soils of this territory, averages 13.61 mg/kg of soil (5.27–15.21 mg/kg) and moderately depends on the content of clay and carbonates. The influence of the soil type and its position on the micro relief was not revealed on the content of total I. The average content of salt-soluble I is 0.71 mg/kg (0.01–1.86 mg/kg). For all studied soils except Solonchak the relationship of the content of salt-soluble I with the content of clay, carbonates and water-soluble sodium cation has been established. No significant correlation between the above-mentioned parameters has been established for the Solonchak. The revealed heterogeneity of the spatial distribution of F and I in the studied soils should be taken into account when conducting regional assessments of the status of these halogens.

Keywords: halogens, saline soils, Chernozem, Solonets, Solonchak, Kuchukskoye Lake, Western Siberia

УДК 551.89+631.4(571.5)

СОСТАВ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА БУРОЗЕМОВ ПРЕДГОРИЙ ХРЕБТА ВОСТОЧНЫЙ САЯН**© 2023 г. В. А. Голубцов^а*, Ю. В. Вантеева^а, М. А. Бронникова^б,
А. А. Черкашина^а, Т. И. Знаменская^а**^аИнститут географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, ул. Улан-Баторская, 1, Иркутск, 664033 Россия^бИнститут географии РАН, Старомонетный пер., 29, Москва, 119017 Россия

*e-mail: tea_88@inbox.ru

Поступила в редакцию 15.07.2022 г.

После доработки 26.09.2022 г.

Принята к публикации 07.10.2022 г.

Оценка вариабельности состава стабильных изотопов углерода органического вещества буроземов актуальна для понимания реакции лесных почв на изменения условий педогенеза. Исследования проведены в предгорьях северо-восточного макросклона хр. Восточный Саян. Впервые установлено формирование здесь буроземов, являющихся одними из наиболее изотопно-легких почв Байкальского региона, что в наибольшей степени связано с благоприятными условиями увлажнения для растительности, формирующей их органическое вещество (величины $\delta^{13}\text{C}$ доминирующих видов варьируют от -32.6 до -27.8‰). Для органического вещества поверхностных горизонтов почв вариации значений $\delta^{13}\text{C}$ от разреза к разрезу не превышают 1‰ (-25.81‰ ... -26.81‰), несмотря на существенные различия в характере поступления и последующей трансформации органического вещества. Отмечается значительный внутрипочвенный градиент значений $\delta^{13}\text{C}$ ($4\text{--}5\text{‰}$). Анализ различий интенсивности оборота углерода, выраженной через наклон линейной регрессии (β) значений $\delta^{13}\text{C}$ от содержания общего углерода в почве, изменяющихся с глубиной, показал, что изотопный профиль исследуемых буроземов складывается под влиянием микробной утилизации органического вещества, проявляющейся с разной интенсивностью в зависимости от строения органо-профиля. Повышенная интенсивность минерализации легкодоступных компонентов растительного материала в верхней части органо-профиля почв с развитой подстилкой и органо-аккумулятивными горизонтами может приводить к заметному росту значений $\delta^{13}\text{C}$ и более выраженному β в отличие от почв с преобладанием минеральных горизонтов в профиле.

Ключевые слова: почвенный углерод, почвы бореальных лесов, Cambisols, Восточное Присяянье

DOI: 10.31857/S0032180X22600937, **EDN:** VKDMWJ

ВВЕДЕНИЕ

Органическое вещество почв является одним из ключевых компонентов глобального углеродного цикла [49]. Важную роль в этом процессе играют почвы бореальных лесов [28], в которых сосредоточено около 13% глобального органического углерода [40]. Органическое вещество таких почв характеризуется относительно низкой скоростью оборачиваемости из-за малой биологической доступности [58] и холодных климатических условий [63]. В то же время лесные почвы умеренного пояса могут стать одним из основных источников поступления углерода в атмосферу в ходе прогнозируемого потепления климата и роста интенсивности минерализации органического вещества [40].

Одними из наиболее широко распространенных почв в почвенном покрове лесов умеренного

пояса являются буроземы [25, 29, 57], которые в международной системе почвенной классификации WRB [56] рассматриваются в рамках реферативной группы Cambisols. По мнению ряда исследователей в Байкальском регионе ареал буроземообразования ограничен темнохвойными ландшафтами северных циклонических склонов гор [34, 36], что отмечено на карте почвенно-экологического районирования [21]. В свете последних данных [4, 30, 35] их ареал можно оценивать в более широких географических рамках. Тем не менее, данные о распространении буроземов на обширных территориях северного макросклона хр. Восточный Саян в настоящий момент отсутствуют, хотя по ряду характеристик (прежде всего, распространению темнохвойных ландшафтов, количеству и характеру атмосферного увлажнения) эта территория может рассматриваться как благоприятная для буроземообразования.

Формирование органического вещества буроземов не обнаруживает каких-либо специфических механизмов, однако в значительной степени связано с характером поступающего опада [57] и гидротермическими условиями, определяющими характер его трансформации [29]. Поэтому исследование органопрофиля буроземов, формирующихся в различных ландшафтных условиях, могут способствовать углублению знаний об отклике данных почв на изменения условий среды. Анализ состава стабильных изотопов углерода ($\delta^{13}\text{C}$) представляет собой один из важных подходов к исследованию пространственно-временной вариабельности почвенного органического вещества (ПОВ) [48]. $\delta^{13}\text{C}$ рассматривается в качестве интегрального показателя процессов трансформации ПОВ [46] и имеет значительный потенциал для оценки динамики почвенного углерода [42].

Настоящая работа посвящена оценке вариабельности состава стабильных изотопов углерода органического вещества буроземов предгорий северо-восточного макросклона хр. Восточный Саян в зависимости от характера их органопрофиля.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследуемая территория расположена в предгорьях хр. Восточный Саян, вдоль его северо-восточного макросклона (рис. 1), в полосе предгорных ступеней и краевых прогибов между платформой и сводовым поднятием [14]. Рельеф эрозионно-тектонический, средне- и низкогорный. Речная сеть глубоко врезана и сложноветвящаяся, что связано в большей степени с густой сетью тектонических разрывов и смещений. Водоразделы северо-восточного, северо-западного и субмеридионального направлений в виде длинных гребней со скальными останцами.

Отрицательные морфоструктуры выполнены карбонатно-терригенными отложениями мотской серии венда [14], несогласно залегающими на различных возрастных уровнях раннедевонского фундамента. К последним относятся, в частности, стратифицированные образования савинской серии верхнего архея, слагающие Онотский грабен, расположенный непосредственно в краевой шовной зоне Сибирской платформы. Прогиб выполнен тальк-амфиболит-магнезитовым комплексом камчадальской толщи. В составе вышезалегающих свит – метавулканыты, амфиболиты, кварциты, в том числе железистые. Железистые кварциты представляют собой тонкие (4 мм) чередующиеся слои кварца, магнетита и гематита, местами отмечаются мономинеральные гематитовые слои [14]. Коренные породы, как правило, перекрываются маломощной толщей делювиальных легкосуглинистых и супесчаных отложений с многочисленными глыбистыми и щебнистыми включениями.

Климат резко континентальный с продолжительной суровой зимой и прохладным летом, в течение которого выпадает основная масса осадков. По мере увеличения высоты влажность климата возрастает, но в ряде случаев экспозиции склонов сглаживают влияние высоты [15]. Годовая сумма осадков при переходе от Иркутско-Черемховской равнины к предгорной части составляет около 400 мм. При переходе от предгорий к горной части (в районе с. Тальяны, Инга, Онот) годовое количество осадков возрастает до 550–600 мм. В горах Восточного Саяна годовая сумма осадков может достигать 700–900 мм с максимумом в июле–августе и минимумом в марте [26].

Среднегодовая температура воздуха изменяется от -1.4 до -3.9°C (по данным наблюдений метеостанции Дабады). Средние температуры января – от -21.5 до -23.4°C , а июля – от 15.1 до 16°C , самые низкие значения июльских и среднегодовых температур отмечаются в горной части территории. Сумма положительных среднесуточных температур воздуха более 10°C составляет 1400–1500 $^\circ\text{C}$. Продолжительность безморозного периода колеблется от 67 до 80 дней [26]. В среднегорьях и низкогорьях распространение многолетней мерзлоты имеет островной характер [3].

Абсолютные высоты от 700 до 1000 м в предгорьях северо-восточного макросклона хр. Восточный Саян занимает горно-таежный высотнопоясной комплекс светлохвойных лесов. Комплекс представлен сосняками и лиственничниками с преобладанием бореальных кустарничков (*Vaccinium myrtillus* L., *V. Vitisidaea* L.), таежного мелкотравья (*Trientalis europaea* L., *Pyrola minor* L., *Mitella nuda* L. и др.) и мхов (*Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt., *Rhytidium rugosum* (Hedw.) Warnst. и др.) в подчиненных ярусах [27]. Речные долины заняты сосновыми, лиственнично-сосновыми и лиственнично-березовыми травяными лесами.

На абсолютных высотах 900–1300 м господствует горно-таежный высотнопоясной комплекс кедровых (*Pinus sibirica* Du Tour) лесов. Преобладают кедровники зеленомошной группы, в древостое обычно в значительном количестве присутствуют пихта (*Abies sibirica* Lebed.) и ель (*Picea obovata* Lebed.) [27].

В соответствии с почвенно-экологическим районированием [21] исследуемая территория отнесена к среднегорному округу провинции подбуров, подзолов и буроземов Восточного Саяна. Тем не менее, буроземы в качестве господствующего типа почв выделяются лишь у юго-западной оконечности Байкала, тогда как под темнохвойными лесами Присаянья, по мнению Кузьмина [21], доминируют подзолы или подбуры.

Рассмотрим геоморфологическое положение и растительный покров площадок заложения исследуемых разрезов. Разрез Онот-1 (табл. 1, рис. 2а)

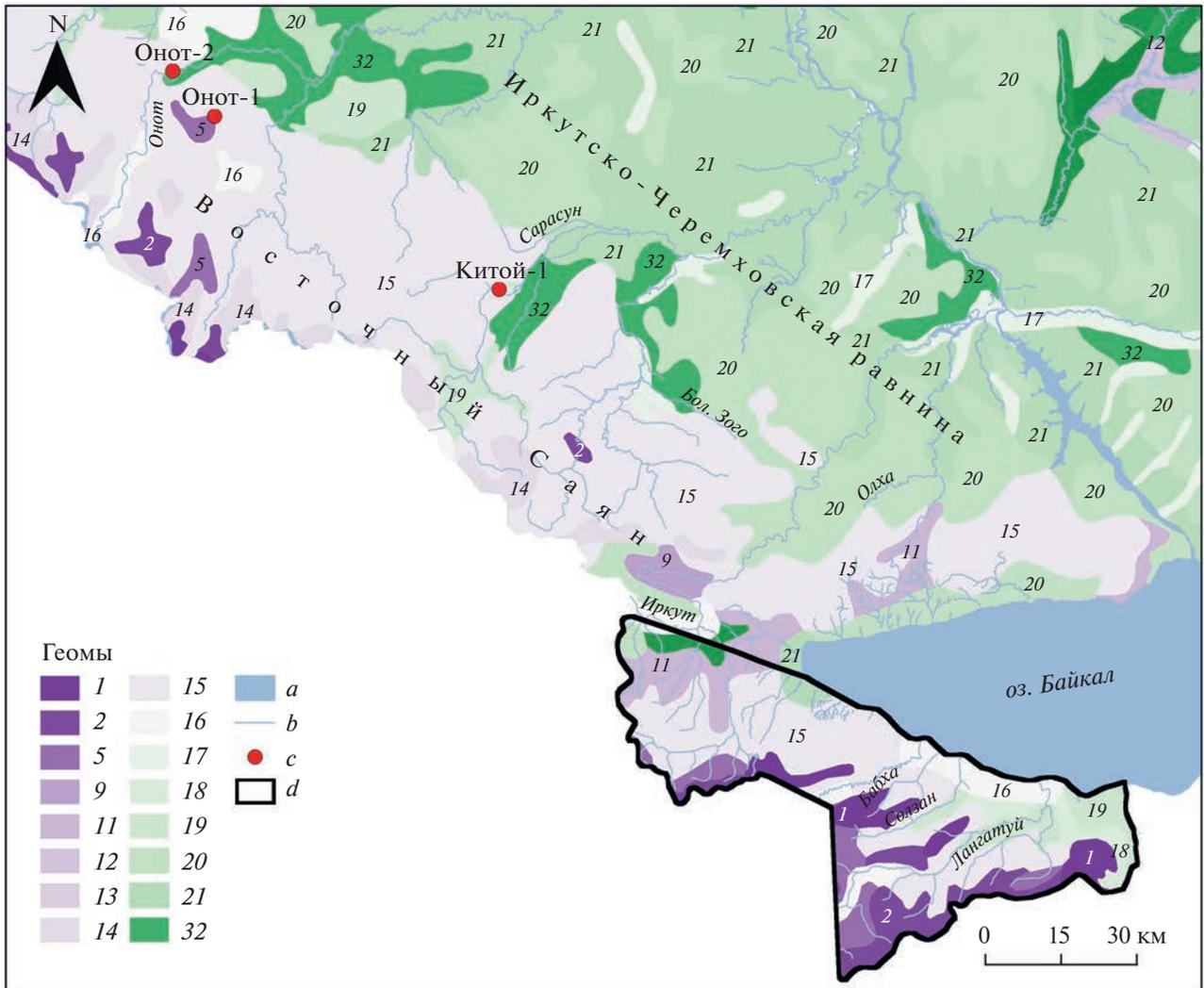


Рис. 1. Территория исследования. Фрагмент карты “Ландшафты юга Восточной Сибири” [22] на уровне геомов: 1 – гольцовые альпинотипные; 2 – гольцовые тундровые; 5 – подгольцовые темнохвойно-редколесные; 9, 11 – горно-таежные лиственничные; 12 – подгорные и межгорных понижений лиственнично-таежные; 13 – подгорные подтаежные лиственничные; 14, 15, 18 – горно-таежные темнохвойные; 16, 19 – подгорные и межгорных понижений таежные темнохвойные; 17 – подгорные и межгорных понижений таежные кедрово-лиственничные; 20 – горно-таежные сосновые, 21 – подгорные подтаежные сосновые, 32 – подтаежные лиственничные и сосновые. Условные обозначения: a – крупные реки и озера, b – реки, c – расположение почвенных разрезов; d – границы распространения буроземов в качестве доминирующего типа почв в соответствии с почвенно-экологическим районированием Иркутской области [21].

расположен на высоте 1235 м на пологой приводораздельной поверхности между реками Онот и Мал. Белая. Почва формируется под молодым (60–80 лет) кедровым с примесью сосны и подростом пихты папоротниково (*Dryopteris expansa*)-мелкотравно (*Oxalis acetosella* L., *Maianthemum bifolium*)-кустарничково (*Linnaea borealis* L., *Vaccinium vitis-idaea*, *V. myrtillus*)-зеленомошным (*Ptilium crista-castrensis* (Hedw.) De Not., *Pleurozium schreberi*) лесом.

Разрез Онот-2 заложен на высоте 1001 м в пределах выположенной приводораздельной поверхности между р. Елахой и Онот. Значительные

площади занимают производные леса (на разных стадиях сукцессии), возникшие преимущественно вследствие пожаров. На исследуемой площадке сукцессия представлена старовозрастным сосново-осиновым бруснично-черничным лесом, под пологом которого во втором ярусе развивается молодой кедровник с пихтой в подросте.

Разрез Китой-1 заложен на высоте 720 м на покатом западном склоне ложбины, примыкающей к долине р. Китой. В бассейне р. Китой на высотах 700–900 м наблюдается переходная зона от горнотаежных темнохвойных геосистем к таежным светлохвойным и подгорным подтаежным

Таблица 1. Исследуемые почвы и основные характеристики их местоположения

Точка	Высота, м	Тип растительного сообщества	Вид-доминант	$\delta^{13}\text{C}$ растительности, ‰	Почва	Горизонт (глубина, см)	pH	$\text{C}_{\text{орг}}$ %	$\text{N}_{\text{обит}}$ %	C : N	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	Сумма фракций (мм), %				
												1–0.05	0.05–0.001	<0.001		
Оноч-1	1235	Сосново-кедровый с пихтой в подросте папоротниково-мелко-травно-кустарничково-зеленомошный лес	<i>Pinus sibirica</i> Du Tour	–29.58	Бурозем грубогумусированный эллипированный глееватый поверхностно гумированный пирогенный (Folic Spodic Cambisol)	O (0–4)	4.7	53.01	1.74	30.47	–28.07	–	–	–		
			<i>Abies sibirica</i> Ledeb.									–30.17	–	62.8	23.2	
			<i>Dryopteris exaransa</i> (C. Presl) Fraser-Jenk. et Jermy									–27.79	–	18.9	58.1	23.0
			<i>Maianthemum bifolium</i> (L.) F.W. Schmidt									–30.55	–	18.7	60.0	21.3
			<i>Vaccinium myrtillus</i> L.									–32.60	–	21.7	60.0	18.4
			<i>Pleurozium schreberi</i> (Willd. ex Brid.) Mitt.									–32.54	–	30.9	55.8	13.4
												–	–	37.4	52.6	10.0
												–	–	22.8	66.3	10.9
												–	–	22.5	66.0	11.5
												–	–	–	–	–
Оноч-2	1001	Кедрово-сосново-осиновый с пихтой в подросте бруснично-черничный лес	<i>Pinus sylvestris</i> L.	–29.17	Бурозем грубогумусированный пирогенный (Sceletic Cambisol)	O (0–3)	5.6	51.80	1.43	36.22	–29.11	–	–	–		
			<i>Populus tremula</i> L.									–29.99	–	38.4	47.3	14.4
			<i>Pinus sibirica</i>									–30.87	–	41.7	45.0	13.2
			<i>Vaccinium myrtillus</i>									–32.17	–	37.5	54.1	8.4
												–	–	48.0	41.7	10.2
												–	–	44.7	47.8	7.5
												–	–	30.0	54.8	15.1
												–	–	36.5	54.9	8.6
												–	–	–	–	–
												–	–	49.2	39.3	11.5
Китой-1	740	Лиственнично-сосновый примесью березы дупшеки злаково-мелкотравно-брусничный лес	<i>Pinus sylvestris</i>	–29.80	Бурозем грубогумусированный пирогенный (Folic Cambisol)	O (0–4)	4.9	49.77	0.90	55.30	–27.90	–	–	–		
			<i>Larix sibirica</i> Ledeb.									–29.60	–	49.2	39.3	11.5
			<i>Betula pubescens</i> Ehrh.									–31.03	–	55.9	34.1	10.0
			<i>Duschekia frutescens</i> (Rupr.) Pouzar									–30.15	–	48.2	41.4	10.4
	–	–	50.5	38.4	11.1											
	–	–	54.2	37.2	8.5											
	–	–	58.6	32.7	8.7											
	–	–	67.2	26.1	6.7											

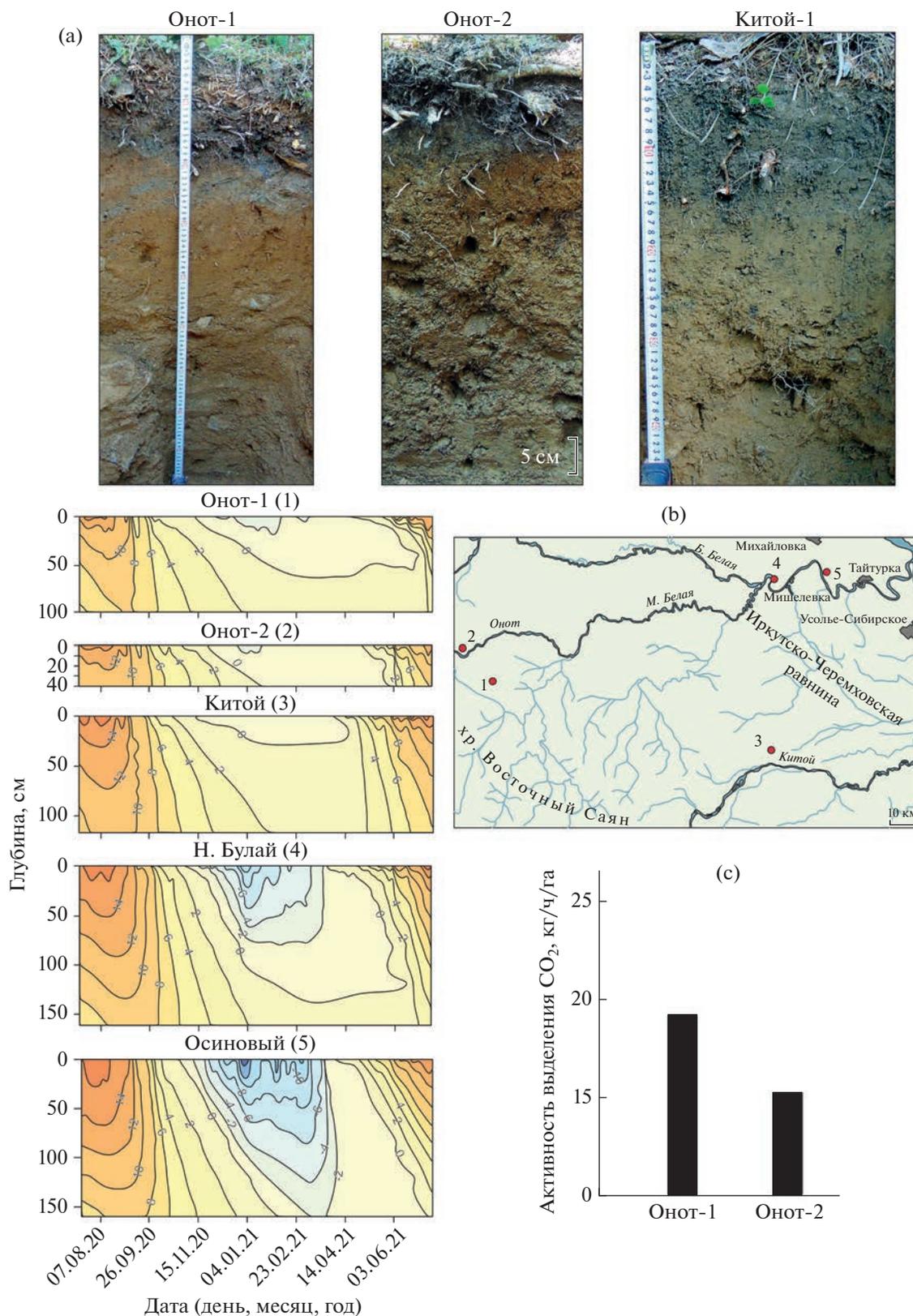


Рис. 2. Общая морфология исследуемых почв (а), их температурные режимы по сравнению с температурными режимами почв в предгорьях Восточного Саяна (Китой (серая)) и на территории Иркутско-Черемховской равнины (Н. Булай и Осинový (серые метаморфические)) (б). Цифры на линиях – температура, °С. Интенсивность выделения диоксида углерода из почв на площадках Онот-1 и Онот-2 (с).

сосновым. В месте заложения разреза светлохвойная тайга представлена лиственнично-сосновым с примесью березы, осины и душекии злаково (*Brachypodium pinnatum*, *Calamagrostis* spp.)-мелкотравно (*Maianthemum bifolium*)-брусничным лесом с признаками антропогенного нарушения (зарастающая старая вырубка) и следами низового пожара.

В 2020 г. площадки Онот-1 и Онот-2 были оборудованы атмосферно-почвенными измерительными комплексами [9] для измерения температурного режима почв и логгерами RC-51H для измерения температуры воздуха. Последние устанавливались на деревьях с северной стороны ствола на высоте 2 м. Точность измерения температуры 0.1°C. Измерения проводятся с периодичностью 1 ч.

На основе анализа описаний видового состава растительности производили отбор надземных частей (свежих зрелых листьев) доминирующих видов, составляющих 80% биомассы на исследуемых площадках (размер площадок 15 × 15 м). Всего на площадках для исследования изотопного состава растительности отобрано 14 видов сосудистых растений и один вид мха. Растительный опад на поверхности почвы отбирали на каждой площадке в пяти местах (четыре угла и центральная точка). Определение активности выделения CO₂ из почвы проводили в полевых условиях по [18]. Образцы листьев, подстилки и почв высушивали до воздушно-сухого состояния. Листья дополнительно просушивали при 70°C в течение 60 ч, затем растирали. Образцы минеральных горизонтов почв просеивали через сито диаметром 1 мм с последующим удалением корней. Значения рН почвенных суспензий определяли потенциометрически. Определение гранулометрического состава выполняли по средней пробе в стоячей воде пирфосфатным методом. Содержание органического углерода и азота измеряли на CHN-анализаторе Vario Isotope (Elementar, Германия) методом точной масс-спектрометрии после пиролиза пробы при температуре 1500°C. Состав стабильных изотопов углерода ($\delta^{13}\text{C}$) листьев, опада и минеральных горизонтов почв определяли на масс-спектрометре Isoprime precision IRMS (Elementar, UK). Измерения проводили в ЦКП "Лаборатория радиоуглеродного датирования и электронной микроскопии" Института географии РАН. Полученные результаты выражали в ‰ по отношению к стандарту VPDB. Точность измерений 0.1‰. Микроморфологические исследования выполняли в тонких шлифах с использованием поляризационного микроскопа Nikon Eclipse E200. Типизация почвообразовательных процессов дана по [16].

Статистическую обработку данных осуществляли в программных пакетах PAST 4.03 [55] и MO Excel. Рассчитывали наклон линейной ре-

грессии (β), отражающей степень изменения $\delta^{13}\text{C}$ от изменения содержания органического углерода с глубиной [39]. Для выявления различий в изотопном составе углерода растительности в зависимости от породы деревьев (хвойные/лиственные) и в зависимости от яруса из-за малого объема выборки применяли непараметрические методы: критерий Манна-Уитни и дисперсионный анализ (тест Краскела-Уоллиса и критерий Данна).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гидротермические условия почвообразования. Данные микроклиматического мониторинга, проводимого на территории предгорий хр. Восточный Саян и Иркутско-Черемховской равнины, свидетельствуют о меньшей контрастности температурного режима исследуемых площадок в предгорьях по сравнению с почвами равнинной части (рис. 2b). Это явление может быть связано с меньшим прогревом в летние месяцы и меньшим выхолаживанием за счет инверсионного распределения температуры зимой, а также наличием плотного древесного яруса и большей мощностью снежного покрова в предгорьях. Низкая контрастность гидротермических режимов служит одним из основных факторов, благоприятствующих буроземообразованию [34, 36].

Для точки Онот-1, верхней в высотном ряду, отмечается отрицательная средняя годовая температура воздуха (-0.8°C), тогда как в точке Онот-2, расположенной ниже, она составляет 0.7°C. Измерения температуры поверхности почв свидетельствуют о несколько меньшей продолжительности периода с отрицательными температурами в точке Онот-2 (153 дня), нежели чем в точке Онот-1 (179 дней). Сумма положительных температур составляет 1494 и 1283°C для точек Онот-2 и Онот-1, соответственно. В целом исследуемые почвы подвержены кратковременному незначительному промерзанию в верхней толще. Отрицательные температуры в профиле проявляются в январе-феврале. При этом в точке Онот-1 промерзание немного более продолжительное. Хотя на данный момент климатические данные по точке Китой-1 отсутствуют, можно предположить наиболее благоприятный температурный режим и отсутствие промерзания в данной почве, учитывая более низкую абсолютную высоту местности.

Различия в увлажнении местоположений оценивали косвенно по экологической шкале увлажнения почв [37] на основе анализа видового состава растительности [20, 33, 38]. В древесном ярусе на всех площадках представлены виды с широкой экологической амплитудой. Основные различия по экологическим группам прослеживаются в травянисто-кустарничковом ярусе. Расчет средних значений середины амплитуд (табл. 2) по-

Таблица 2. Показатели увлажнения видов на исследуемых площадках

Вид	ПП, %	Увлажнение почвы, баллы по шкале Цыганова (1983)		Середина амплитуд	Взвешенное бальное значение
		min	max		
		ОНОТ-1			
<i>Pinus sibirica</i>	40	10	19	14.5	580
<i>Pinus sylvestris</i>	10	8	20	14	140
<i>Abies sibirica</i>	25.5	10	16	13	331.5
<i>Sorbus sibirica</i>	5.5	10	16	13	71.5
<i>Lonicera pallasii</i>	0.5	11	15	13	6.5
<i>Vaccinium myrtillus</i>	20	10	19	14.5	290
<i>Maianthemum bifolium</i>	15	11	15	13	195
<i>Linnaea borealis</i>	5	11	17	14	70
<i>Oxalis acetosella</i>	5	10	16	13	65
<i>Vaccinium vitis – idaea</i>	5	10	17	13.5	67.5
<i>Carex iljinii</i>	3	– *	–	–	–
<i>Trientalis europaea</i>	1	10	19	14.5	14.5
<i>Lycopodium clavatum</i>	4	9	15	12	48
<i>Dryopteris expansa</i>	10	–	–	–	–
<i>Diphasiastrum complanatum</i>	0.5	9	15	12	6
<i>Lycopodium annotinum</i>	5	9	16	12.5	62.5
<i>Pleurozium schreberi</i>	55	9	17	13	715
<i>Polytrichum commune</i>	5	11	19	15	75
<i>Ptilium crista – castrensis</i>	20	9	15	12	240
<i>Hylocomium splendens</i>	5	11	18	14.5	72.5
<i>Sphagnum sp.</i>	3	–	–	–	–
<i>Dicranum polysetum</i>	1	8	15	11.5	11.5
<i>Gymnocarpium dryopteris</i>	0.1	11	17	14	1.4
<i>Ledum palustre</i>	0.1	11	19	15	1.5
Среднее (статус описания)				13.4	145.95
		ОНОТ-2			
<i>Populus tremula</i>	35	9	19	14	490
<i>Pinus sylvestris</i>	15	8	20	14	210
<i>Pinus sibirica</i>	13.5	10	19	14.5	195.75
<i>Abies sibirica</i>	10.5	10	16	13	136.5
<i>Sorbus sibirica</i>	1.5	10	16	13	19.5
<i>Rhododendron aureum</i>	3	–	–	–	–
<i>Vaccinium myrtillus</i>	60	10	19	14.5	870
<i>Gymnocarpium dryopteris</i>	2	11	17	14	28
<i>Diphasiastrum complanatum</i>	3	9	15	12	36
<i>Trientalis europaea</i>	0.5	10	19	14.5	7.25
<i>Maianthemum bifolium</i>	1	11	15	13	13
<i>Vaccinium vitis – idaea</i>	10	10	17	13.5	135
<i>Calamagrostis langsdorffii</i>	4	–	–	–	–
<i>Linnaea borealis</i>	2	11	17	14	28
<i>Calamagrostis arundinacea</i>	7	7	19	13	91
<i>Lonicera pallasii</i>	0.5	11	15	13	6.5
<i>Dryopteris expansa</i>	0.1	–	–	–	–
<i>Goodyera repens</i>	0.1	11	15	13	1.3

Таблица 2. Продолжение

Вид	ПП, %	Увлажнение почвы, баллы по шкале Цыганова (1983)		Середина амплитуд	Взвешенное бальное значение
		min	max		
<i>Pleurozium schreberi</i>	1	9	17	13	13
<i>Ptilium crista – castrensis</i>	1	9	15	12	12
<i>Hylocomium splendens</i>	1	11	18	14.5	14.5
Среднее (статус описания)				13.5	128.2
		Китой-1			
<i>Pinus sylvestris</i>	20.1	8	20	14	281.4
<i>Larix sibirica</i>	20	9	16	12.5	250
<i>Betula pubescens</i>	7.5	10	20	15	112.5
<i>Populus tremula</i>	3	9	19	14	42
<i>Duschekia fruticosa</i>	20	11	17	14	280
<i>Sorbus sibirica</i>	2.5	10	16	13	32.5
<i>Rosa acicularis</i>	0.5	7	17	12	6
<i>Vaccinium vitis – idaea</i>	30	10	17	13.5	405
<i>Sanguisorba officinalis</i>	0.5	7	19	13	6.5
<i>Maianthemum bifolium</i>	10	11	15	13	130
<i>Trientalis europaea</i>	1	10	19	14.5	14.5
<i>Linnaea borealis</i>	0.5	11	17	14	7
<i>Lathyrus humilis</i>	0.5	–	–	–	–
<i>Rubus saxatilis</i>	5	9	19	14	70
<i>Thalictrum minus</i>	0.5	5	15	10	5
<i>Iris ruthenica</i>	0.5	–	–	–	–
<i>Galium boreale</i>	2	7	15	11	22
<i>Vicia baicalensis</i>	0.1	–	–	–	–
<i>Pteridium pinetorum</i>	0.5	9	17	13	6.5
<i>Atragene sibirica</i>	0.1	9	15	12	1.2
<i>Viola uniflora</i>	0.5	11	14	12.5	6.25
<i>Pinus sibirica</i>	0.5	10	19	14.5	7.25
<i>Abies sibirica</i>	0.5	10	16	13	6.5
<i>Rhododendron dauricum</i>	2	–	–	–	–
<i>Vaccinium myrtillus</i>	0.5	10	19	14.5	7.25
<i>Veratrum lobelianum</i>	0.1	9	19	14	1.4
<i>Aegopodium alpestre</i>	0.1	–	–	–	–
<i>Anthriscus sylvestris</i>	0.5	9	15	12	6
<i>Gymnocarpium dryopteris</i>	0.5	11	17	14	7
<i>Equisetum pratense</i>	0.1	–	–	–	–
<i>Trollius asiaticus</i>	0.1	–	–	–	–
<i>Anemone crinita</i>	0.1	–	–	–	–
<i>Brachypodium pinnatum</i>	20	5	15	10	200
<i>Calamagrostis obtusata</i>	10	11	15	13	130
<i>Calamagrostis pavlovii</i>	10	–	–	–	–
<i>Pleurozium schreberi</i>	5	9	17	13	65
<i>Ptilium crista–castrensis</i>	5	9	15	12	60
Среднее (статус описания)				13.0	77.45

* Данные о виде отсутствуют. ПП – проективное покрытие вида, min – минимальное значение, max – максимальное значение, взвешенное бальное значение – рассчитывается как произведение середины амплитуды на проективное покрытие вида.

казал, что растительные сообщества на площадках Онот-1 и Онот-2 более однородны и относятся к сыровато-лесолуговой экологической группе. На Китое-1 наблюдается более широкий разброс видов по увлажнению.

Расчет взвешенных бальных показателей с учетом проективного покрытия видов показал, что наибольшее увлажнение почв характерно для Онота-1, наименьшее — для площадки Китой-1. Здесь наблюдается значительная доля растений, середина амплитуд которых соответствуют суб-, сухо- и свежелесолуговой группам, доминантом является *Brachypodium pinnatum* (сублесолуговая группа). На Оноте-1 и Оноте-2 виды последней группы не представлены. Такие различия связаны с особенностями местоположения площадок. Китой-1 располагается на более низких гипсометрических отметках (740 м), где на исследуемой территории происходит смена горнотаежных темнохвойных геосистем светлехвойными, обусловленная, в частности, климатическими изменениями (уменьшением количества осадков и повышением температур). Свою роль играет более легкий гранулометрический состав бурозема в точке Китой-1, что создает лучшие условия для дренажа. Важными факторами являются пожар и рубка на Китое-1, которые оказали влияние на естественный микроклимат. Разреженность древесных крон привела к увеличению освещенности, лучшему прогреву почвы и более высокой испаряемости, что способствовало появлению более светолюбивых и приспособленных к умеренному увлажнению видов.

Описанные различия потенциально могут оказывать значительное влияние на характер трансформации растительных остатков.

Морфология и физико-химические свойства почв.

Исследуемые почвы отнесены к типу буроземов. Их объединяет наличие буроокрашенных структурно-метаморфических диагностических горизонтов и в различной степени развитых серогумусовых горизонтов (рис. 2а). В органо-профиле всех трех почв между подстилкой и серогумусовым горизонтом залегает малый горизонт Аао мощностью менее 10 см, представляющий собой материал, состоящий из смеси растительных остатков с минеральным суглинистым материалом. В разрезах Онот-1 и Китой-1 серогумусовые горизонты также содержат включения грубогумусового материала. Наличие малых горизонтов Аао и примеси грубогумусового материала в серогумусовых горизонтах позволяют отнести все три профиля к грубогумусированному подтипу. Из важных различий органо-профиля трех исследованных почв следует отметить снижение совокупной мощности горизонтов опада, подстилки и грубогумусированного материала с уменьшением абсолютной высоты в ряду Онот-1 — Онот-2 — Китой-1.

Серогумусовые горизонты всех трех почв морфологически сходны: рыхлые, буровато-серые с неравномерной прокраской дисперсным органическим веществом, непрочной мелкокомковатой структурой. Примесь грубогумусового материала в части серогумусовых горизонтов (горизонт АУао в профилях Онот-1 и Китой-1) отражается в более высоком, чем характерно для серогумусового горизонта, содержании органического углерода (7.67 и 10.86% соответственно). Во всех трех разрезах до глубины 20–35 см встречаются угли, что дает основания отнести все три профиля к пирогенному подтипу. При этом отмечается больший объем пирогенного материала в разрезах Онот-2 и Китой-1.

Вместе с тем в исследованных почвах наблюдаются следующие различия подтипового уровня. Органо-аккумулятивные горизонты профиля Онот-1 имеют признаки турбационных нарушений, вероятно, связанных с пирогенезом и/или ветровалами: прерывания сплошности горизонтов, интрузии материала нижележащих минеральных горизонтов. Это дает основание присвоить почве Онот-1 подтиповое название поверхностно-турбированной. В этом профиле горизонт АУ в нижней части (15–20 см) имеет неясные седоватые пятна оподзоливания, что позволяет добавить к почве Онот-1 подтиповое название элювиированная.

Различия срединных частей почвенных профилей менее существенны. Так, наиболее интенсивно окрашенный в бурые тона и мощный горизонт ВМ характерен для разреза Онот-1, тогда как в значительно меньшей степени эти горизонты выражены в разрезах Онот-2 и Китой-1. Во всех исследуемых почвах кровля горизонта ВМ располагается на глубинах 17–20 см.

Микростроение изучали для двух из трех исследованных почв (Онот-1 и Онот-2). В целом оно сходно и в основных чертах соответствует характерному микростроению, ранее описанному для буроземов различных регионов [10]. Для диагностического структурно-метаморфического горизонта характерны проявления оксидогенеза в виде ожелезнения зерен скелета в результате процессов выветривания (рис. 3а–3с, 3е), накопления окислов-гидроокислов железа в составе тонкодисперсной части общей массы: железисто-глинистый, гумусово-железисто-глинистый состав плазмы и мелких железистых нодулей с резко очерченными границами (рис. 3д, 3е). Эти горизонты имеют хорошо развитую коагуляционную микроструктуру. Микроагрегаты одного, или двух порядков, округлые, иногда собранные в линзовидные агрегаты второго порядка (рис. 3е–3г). Сыровые климатические условия определяют развитие криогенных признаков, таких как компактное внутреннее сложение и резкие границы агрегатов,

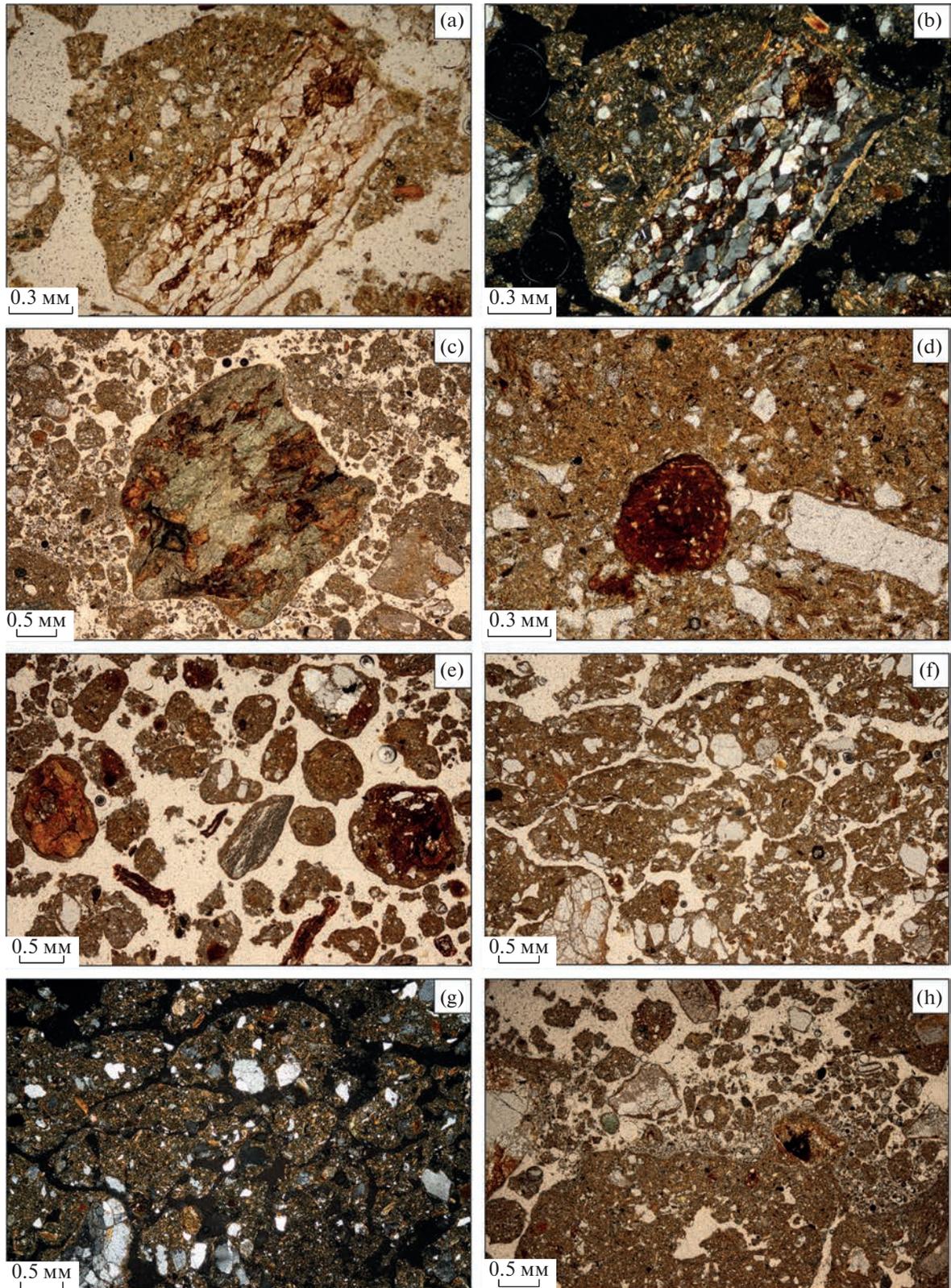


Рис. 3. Микростроение гор. ВМ; а, с–f, h – ник. ||, b, g – ник. X; а–с, е: ожелезнение зерен скелета; железисто-глинистый, гумусово-железисто-глинистый состав плазмы; d, e – железистые нодулы; d–h – коагуляционная микроструктура: округлые, овальные, линзовидные агрегаты; b, e, g – вокругскелетная и вокругагрегатная ориентации плазмы; с, h – несвязный пылеватый материал в межагрегатном пространстве.

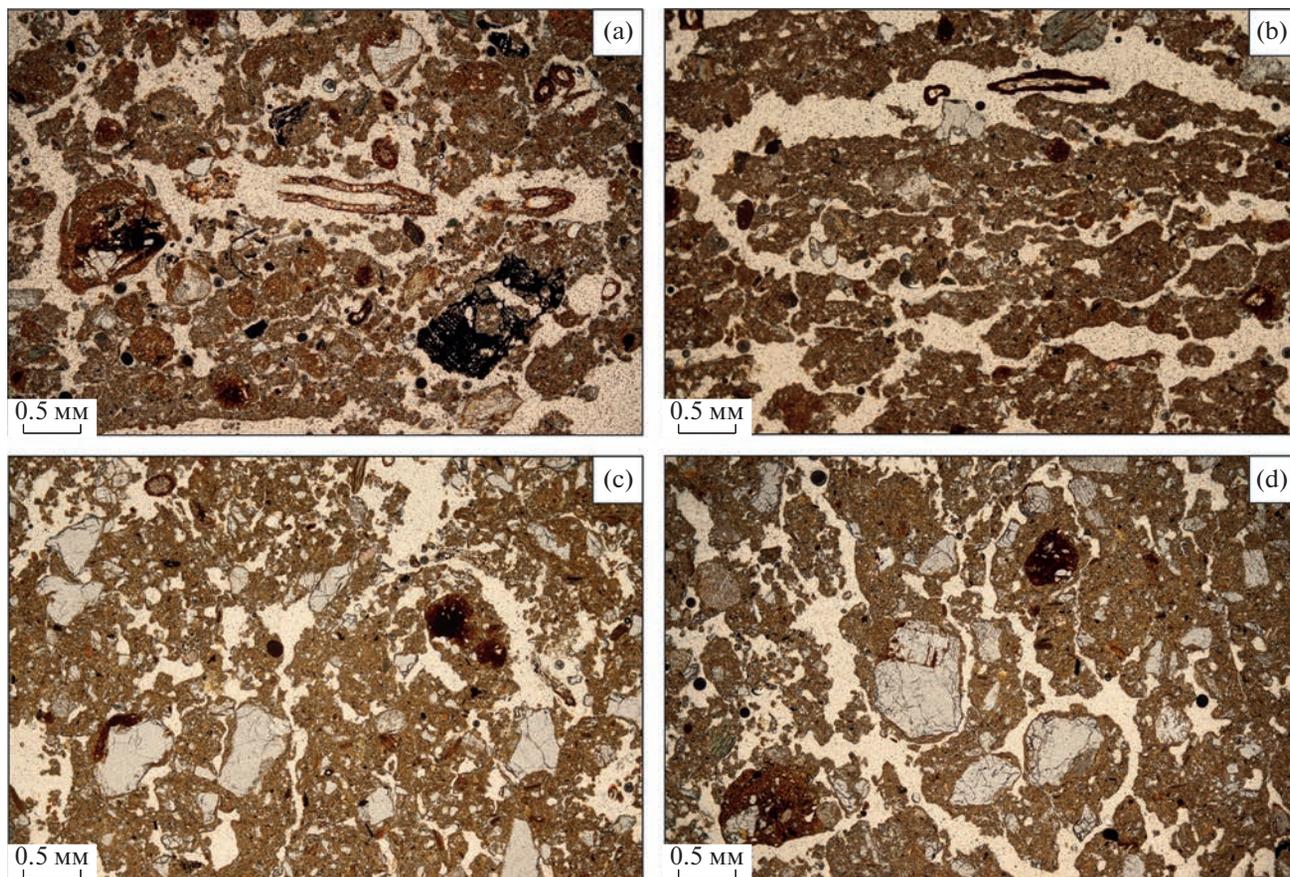


Рис. 4. Микростроение гумусовых и органогенных горизонтов, ник. || а, b: гор. Aao, растительные остатки, углистые частицы; копрогенная структура, тонколистоватое сложение, железистые нодулы; с, d: гор. AY, пропиточный гумус, губчатое сложение, копрогенная и копрогенно-коагуляционная структура, биогенные поры, выбросы мезо- и микрофауны, железистые нодулы.

гранулярный и линзовидный мотивы в структуре, элементы вокругагрегатной и вокругскелетной ориентации плазмы (рис. 3b, 3g), сортировка скелета, приводящая к аккумуляции пылеватого материала в межагрегатном пространстве (рис 3e, 3h).

Ключевое отличие микростроения буроземов в разрезах Онот-1 и Онот-2, особенно важное с точки зрения фракционирования изотопов углерода и формирования изотопного состава и его изменений по профилю, заключается в особенностях серогумусовых горизонтов, связанных со степенью минерализации их органического вещества. В профиле Онот-1 видим грубогумусированный серогумусовый горизонт, основной чертой микростроения которого является богатство растительными остатками, в различной степени трансформированными микробиотой и почвенной фауной. Здесь также встречаются углистые частицы. Для этого горизонта характерны мелкая копрогенная структура, обязанная деятельности микрофауны, свежие выбросы фауны, а также тонколистоватое сложение (рис. 4a, 4b), связанное либо с первичной микрослоистой текстурой

накапливающегося опада, либо с криогенезом, либо с совокупным влиянием обоих факторов. В серогумусовом горизонте органо-аккумулятивной части профиля Онот-2 органическое вещество существенно сильнее гумифицировано. Здесь преобладает сгустковый, пропиточный гумус. Доля органического вещества значительно меньше, чем в грубогумусированных горизонтах AYao. Для горизонта AY характерны губчатое сложение, обилие биогенных каналовидных пор и пор-камер, выбросы мезо- и микрофауны, более крупная копрогенная и копрогенно-коагуляционная структура двух-трех порядков: округлые агрегаты формируют более крупные округлые и призмовидные (рис. 4c, 4d). В обоих случаях в гумусовых горизонтах обнаруживается много мелких железистых нодулей (рис. 4a-4d).

Основываясь на выполненных морфогенетических исследованиях, можно заключить, что ведущими почвообразовательными процессами в исследуемых буроземах являются процессы метаморфизации минерального вещества и переорганизации почвенной массы: разрушения и трансфор-

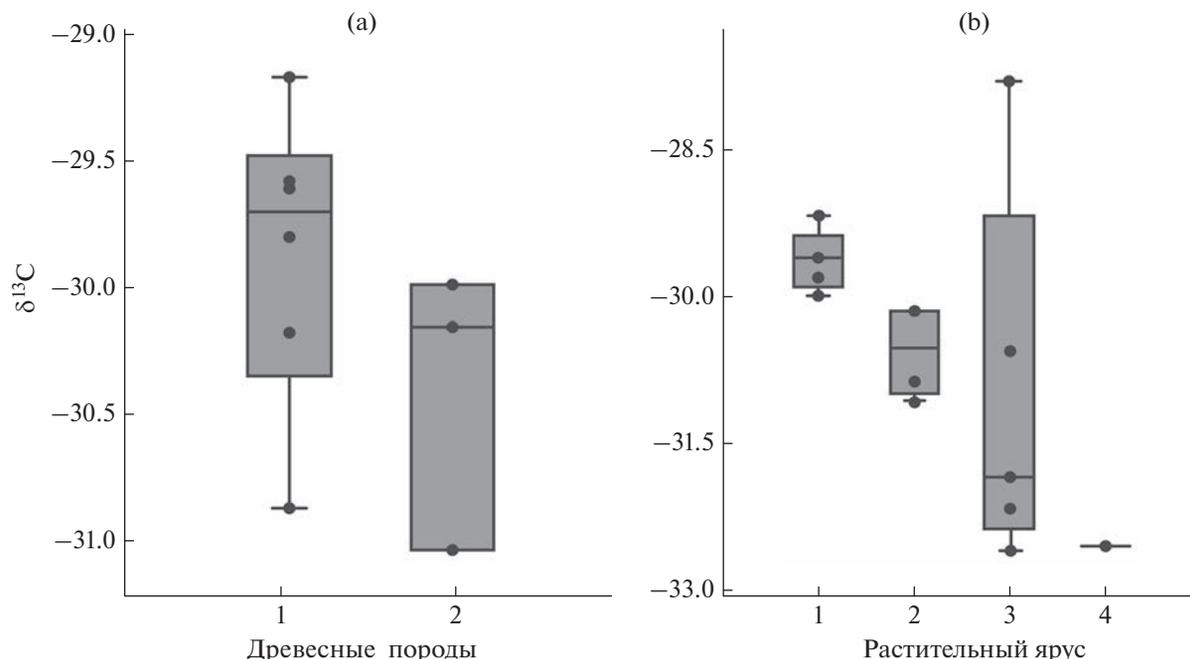


Рис. 5. Диапазоны значений $\delta^{13}\text{C}$ для пород (а): хвойных (1) и лиственных (2), и по ярусам (б): 1 – древесному, 2 – древесно-кустарниковому, 3 – травяно-кустарниковому, 4 – моховому. Точками показаны фактические значения, черта внутри ящика – среднее, края ящика – квантили.

мации силикатов с накоплением оксидов железа, биогенного, коагуляционного и криогенного оструктурирования, криогенной сортировки, процессы внутригоризонтного перераспределения оксидов железа, в том числе окислительной сегрегации. При этом не наблюдается никаких микроморфологических признаков подвижности ПОВ: гумусовых, глинисто-гумусовых кутан, инфиллингов, интеркалляций.

Физико-химические характеристики исследованных почв отвечают известным особенностям буроземов грубогумусированных. В гумусовых горизонтах отмечается наиболее кислая реакция среды, что особенно ярко выражено в разрезе Онот-1 (рН 3.8). В структурно-метаморфических горизонтах ВМ наблюдается некоторое увеличение значений рН. Содержание органического углерода в горизонтах опада колеблется от 50 до 53%. В грубогумусированных горизонтах А_{ао} содержание углерода также очень высокое и составляет от 16 до 42%. В серогумусовых горизонтах с примесью грубогумусированного материала (АУ_{ао}) $C_{\text{орг}}$ составляет от 10.9 (Китой-1) до 13.8% (Онот-1), что существенно больше, чем предписано диагностикой для обычных горизонтов АУ. Горизонты АУруг разреза Онот-2 и Китой-1, хотя в них и не наблюдается примеси грубогумусового материала, также содержат повышенное количество органического углерода (5.0 и 7.7% соответственно), вероятно, за счет обогащения пирогенным материалом. Вниз по профилю содержание $C_{\text{орг}}$

во всех разрезах уменьшается, что характерно и для содержания общего азота. Однако в разрезе Онот-2 наибольшее содержание общего азота отмечается для нижней части подстилки (1.8%). Соотношение С : N максимально широкое в опаде и подстилке. Вниз по профилю почв оно, как правило, сужается.

Максимальное содержание илистой фракции приурочено к гумусовым горизонтам почв. Вниз по профилю доля фракции <0.001 мм в целом снижается, демонстрируя отдельные пики в горизонтах С, что не характерно для разреза Китой-1. Кровля структурно-метаморфического горизонта почв характеризуется повышенным содержанием ила по сравнению с нижележащими горизонтами. Вариации песчаных и пылеватых фракций не обнаруживают каких-либо ясных закономерностей, заметно изменяясь в пределах горизонтов. Как правило, рост доли песчаных фракций совпадает с пропорциональным снижением участия фракций пыли.

Состав стабильных изотопов углерода растительности. Изотопный состав углерода доминирующих видов растительности на исследуемой территории легкий и варьирует в пределах от -32.6 до -27.8‰ , что характерно для растений с С3-фотосинтезом. Статистически значимых различий по вариациям значений $\delta^{13}\text{C}$ в хвойных и лиственных породах деревьев и крупных кустарников не выявлено (критерий Манна–Уитни $U=4, p=0.25$). Однако в среднем хвойные на 0.5‰ тяжелее, чем

лиственные (рис. 5а), что в целом согласуется с проведенными ранее исследованиями, в ходе которых выявлены более низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ в мелколиственных породах из-за их меньшей эффективности использования воды в ходе транспирации по сравнению с хвойными [23, 46].

Внутри растительных сообществ в пределах исследованных площадок значения $\delta^{13}\text{C}$ существенно варьируют, самый широкий разброс наблюдается на Оноте-1 (4.8‰), самый узкий – на Китое-1 (2.2‰). При этом среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ доминирующей растительности для всех трех площадок практически одинаковое –30.5‰. Явных зависимостей состава стабильных изотопов углерода растительности от высотно-поясного положения и микроклиматических условий не прослеживается.

Состав стабильных изотопов углерода опада и ПОВ. Наиболее легким изотопным составом углерода характеризуются горизонты опада и подстилки разреза Онот-2 ($\delta^{13}\text{C}$ от –28.75 до –29.11‰). Большие значения $\delta^{13}\text{C}$ характерны для опада в разрезе Китой-1 (–27.9‰). Разница в изотопном составе углерода при переходе от растительности к опаду на площадках сильно варьирует. Максимальное утяжеление в опаде по сравнению со средним значением $\delta^{13}\text{C}$ доминирующих видов растительности наблюдается на Китое-1 (2.6‰), чуть меньше на Оноте-1 (2.4‰), минимальное на Оноте-2 (1.39‰).

Изотопный состав опада на Оноте-2 очень близок по составу с основными доминантами – сосной и осиной, хвоя и листья которых составляют основную массу опада.

На Китое-1 опад неоднородный, смешанного состава со значительной долей листьев и стеблей коротконожки перистой (*Brachypodium pinnatum* (L.) Beauv.), данные об изотопном составе углерода которой пока отсутствуют. Можно предположить, что участие растительных остатков коротконожки повлияло на существенное утяжеление опада по сравнению с доминирующими древесными видами. Опад злаковых растений за счет примеси циннамилловых фенолов отличается более тяжелым изотопным составом по сравнению с древесными [19].

На Оноте-1 состав опада также смешанный: значительна доля хвои кедр и мха (*Pleurozium schreberi*), а также присутствуют растительные остатки папоротника – щитовника распростертого (*Dryopteris expansa*). Вероятно, одной из причин столь значительного утяжеления опада (в 1.5‰ по сравнению с живой хвоей кедр и 4.5‰ по сравнению с живым мхом) является присутствие самого тяжелого по составу щитовника, так как степень разложения растительных остатков довольно слабая. Еще одним фактором, влияющим на утяжеление состава стабильных изотопов угле-

рода опада, может являться обогащение ^{13}C отмерших (уже нефотосинтезирующих) органов плевроциума [51].

Серогумусовые горизонты разрезов Онот-2 и Китой-1 близки по своему изотопному составу, тогда как грубогумусовый горизонт разреза Онот-1 демонстрирует несколько большие значения $\delta^{13}\text{C}$. Во всех исследуемых разрезах состав стабильных изотопов углерода утяжеляется с глубиной, что совпадает с уменьшением содержания общего органического углерода вниз по профилю. Градиент значений $\delta^{13}\text{C}$ (Δ) более выражен в разрезах Онот-1 и Онот-2 (5.48 и 5.06‰ соответственно), по сравнению с разрезом Китой-1 (4.01‰).

Значение β наиболее выражено по модулю в точке Онот-2 (–2.8), в точках Онот-1 и Китой-1 оно составило –2.5 и –2.4 соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экологические факторы изменчивости состава стабильных изотопов углерода. В целом исследуемые буроземы являются одними из наиболее изотопно-легких почв Байкальского региона [11]. Основываясь на факте наибольшей дискриминации ^{13}C в ходе фотосинтеза, нежели чем в ходе последующих процессов [42, 45], и учитывая ранее выявленную региональную зависимость состава стабильных изотопов углерода ПОВ от влагообеспеченности [12], данное обстоятельство в наибольшей степени связано с благоприятными условиями увлажнения для растительности, формирующей органическое вещество почв.

По составу стабильных изотопов углерода исследуемые почвы отличаются незначительно. Одной из причин этого можно считать относительную схожесть климатических условий. Стоит отметить, что факт сходства величин $\delta^{13}\text{C}$ в почвах с различным органическим веществом, формирующихся при этом в сходных гидротермических условиях, отмечался ранее [12].

Несмотря на слабое проявление, различия присутствуют. Так, в подстилочных горизонтах отмечаются вариации значений $\delta^{13}\text{C}$ в пределах 1‰. С учетом достаточного увлажнения на всех площадках логично предположить влияние других факторов на фракционирование изотопов углерода в исследуемых почвах.

В основном углерод подстилки формируется за счет углерода растительного опада, поэтому частично подобные различия можно объяснить субстратной неоднородностью изотопного состава растительности. При близких средних значениях $\delta^{13}\text{C}$ для доминирующих видов, изотопный состав углерода видов, составляющих большую часть проективного покрытия на разных участках, различается. Так, осина на площадке Онот-2 ха-

рактируется значением $\delta^{13}\text{C} -29.99\text{‰}$, в то время как $\delta^{13}\text{C}$ для кедр на площадке Онот-1 составляет -29.58‰ .

Дополнительным фактором наблюдаемых изотопных различий ОБ почв исследуемого ряда может служить структура растительных сообществ. Площадки Онот-1 и Онот-2 представляют собой различные сукцессионные стадии темнохвойной тайги. Поэтому кедр принимает заметное участие в сообществах, произрастающих не только в точке Онот-1, но и на площадке Онот-2. Однако на последней он моложе, располагается в более низких ярусах и характеризуется облегченным изотопным составом углерода. Изотопные различия, во-первых, могут быть связаны с эффектом лесного полога, когда в плотных древостоях концентрация ^{13}C в листьях растений имеет выраженный вертикальный градиент [32, 43]. Эффект связан с особенностями фотосинтеза в условиях затенения и с фиксацией растениями обедненной ^{13}C углекислоты, высвобождаемой почвой и подстилкой. Его проявление подтверждается анализом изменений $\delta^{13}\text{C}$ в растениях разных жизненных форм (рис. 5b), а также результатами дисперсионного анализа (тест Краскела–Уоллиса $H = 9.76$, $p = 0.008$), согласно которым между первым древесным и травяно-кустарничковым (без учета папоротника) ярусами есть статистически значимые различия ($p = 0.002$ по критерию Данна). Исключением из описанной закономерности является щитовник распростертый с самыми высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ в листьях (рис. 5b) несмотря на произрастание в нижнем ярусе. В данном случае повышение $\delta^{13}\text{C}$, возможно, связано с повышенной интенсивностью фотосинтеза за счет частичной микогетеротрофии (обогащение микоризными грибами), свойственной папоротникам [41, 54].

Во-вторых, активность ряда физиологических процессов кедр изменяется в зависимости от высоты произрастания. В частности, эффективность использования воды кедром, являющаяся одним из факторов изотопного фракционирования [46, 50], значительно увеличивается с высотой [5]. Вариации данного показателя на исследуемых площадках могут объяснить значительное утяжеление состава стабильных изотопов углерода кедр на площадке Онот-1, находящейся гипсометрически выше.

Внутрипочвенные факторы фракционирования изотопов углерода. Изменение соотношения $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ с глубиной в профилях исследуемых почв существенно по сравнению со степными и лесостепными почвами Байкальского региона [11] и, как правило, превышает 4–5‰. Одними из основных факторов естественных внутрипрофильных вариаций состава стабильных изотопов углерода ПОВ считаются: процессы внутрипрофильного пере-

мещения водорастворимых форм органического вещества [47, 61], различное участие опада/корневых остатков в формировании ПОВ в различных частях профиля [66], фракционирование изотопов в ходе микробной трансформации ПОВ, остаточное накопление в ПОВ устойчивых к разложению компонентов [45, 47, 48].

В таежно-лесной зоне водная миграция является основным механизмом, обуславливающим транспорт и пространственную дифференциацию веществ в почве. В частности, это относится к водорастворимым формам ПОВ [17]. Преимущественно нисходящая миграция гидрофильных веществ, обогащенных ^{13}C , и физико-химическая сорбция гидрофобных соединений, обедненных ^{13}C , может влиять на изотопный профиль почв [47, 61]. Несмотря на то, что некоторая часть таких растворов может теоретически достичь срединной и более глубоких частей профиля при быстром движении влаги по ходам корней или трещинам, все они могут быть отнесены к быстрорастворяемым веществам, время существования которых в растворе составляет не более нескольких месяцев [17]. Согласно данным исследований состава стабильных изотопов углерода различных пулов органического вещества, выявлено, что изотопный состав почвы определяется изотопной подписью органического вещества фракции остатка, представленного органическим веществом микроагрегатов илистых частиц [2]. Согласно микроморфологическим наблюдениям как минеральное, так и органическое вещество в исследуемых почвах остается стабильным: отсутствуют диагностические морфологические признаки его активной межгоризонтной миграции. Это означает, что большая часть ПОВ ниже органо-аккумулятивных горизонтов поступает преимущественно с корневыми остатками. Поэтому при теоретически возможном влиянии данного фактора на изотопный профиль исследуемых буроземов обнаружить его сложно.

Одной из основных закономерностей при формировании органо-профиля лесных почв является различное участие опада/корневых остатков в формировании ПОВ различных частей профиля [7]. Растительный опад, формируя органическое вещество верхних частей профиля, характеризуется облегченным изотопным составом углерода по сравнению с корнями [66], принимающими заметное участие в поступлении ПОВ в срединные и нижние части профиля [1, 31]. В биомассе корней содержится меньшая часть запасов органического вещества (общая масса корней в лесах таежно-лесной зоны составляет до 25% наземной биомассы). Корни в основном многолетние и не рассматриваются как главный источник гумуса в лесных почвах. Более важна роль тонких корней ($d < 1$ мм). Высокая скорость синтеза и

низкая скорость разложения предполагают большое значение тонких корней в формировании запасов ПОВ в профиле лесных почв умеренного пояса [62, 64].

Как правило изотопный состав опада и тонких корней близок. Например, в органах и тканях березы наибольшая дискриминация тяжелого изотопа ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$ до -29‰) отмечена как в листьях, так и в тонких корнях [8]. Несколько более тяжелым составом изотопов отличаются скелетные корни. Такое сходство $\delta^{13}\text{C}$ листьев и тонких корней в результате прямого и быстрого переноса сахаров по флоэме из листьев в корни представляет подпись изотопной дискриминации углерода фотосинтеза как в ходе отложения “свежего” углерода в камбиальной ткани, так и в ходе углеродного питания корневой системы.

В исследуемых почвах отличия состава стабильных изотопов углерода в верхней 20 см толще могут достигать 2–3‰, что явно перекрывает диапазон различий изотопного состава корней и опада [46]. На наш взгляд, различное соотношение в поступлении надземной фитомассы и корней не может считаться существенным фактором наблюдаемых изотопных вариаций. Это логично с позиции того, что почва не может рассматриваться как статичное тело, и процессы физического перемешивания органического вещества с различным изотопным составом [39, 48] отражаются в большей степени в общем изотопном профиле почв, чем вклад отдельных компонентов поступающей биомассы.

Фракционирование изотопов углерода в ходе микробного разложения ПОВ является одной из наиболее распространенных гипотез для объяснения утяжеления изотопного состава углерода ПОВ с глубиной [39, 44, 52]. В ходе большинства биологических реакций происходит дискриминация изотопов, то есть для ферментативных реакций используются более легкие изотопы, оставляя в субстрате более тяжелые. Степень обогащения ПОВ ^{13}C увеличивается по мере увеличения циклов микробной утилизации [66]. Одним из показателей, позволяющих оценить интенсивность данного процесса и его роль в изотопной дифференциации почв, является наклон линейной регрессии (β) между значениями $\delta^{13}\text{C}$ и изменением содержания органического углерода (в логарифмическом масштабе) с глубиной [39, 52, 65]. Несмотря на то, что данный показатель служит хорошим индикатором интенсивности оборота углерода в почвах, формирующихся в широком спектре климатических условий [65], а также в контрастных ландшафтно-климатических условиях [13], в рассматриваемых буроземах значения β оказались практически идентичны. На наш взгляд, это можно связать с относительно однородными климатическими условиями, в которых формиру-

ются почвы. Однако данная трактовка не объясняет сходство значений коэффициента при настолько выраженных различиях в строении органо-профиля почв. Такие различия, безусловно, отражают существенную разницу в условиях поступления и последующей трансформации органического вещества.

Строение органо-профиля почв как фактор изотопных различий. Исходя из морфогенетических различий, прежде всего, строения органо-профилей, очевидно, что процессы метаморфизма органического вещества: биогенной и абиогенной трансформации растительных остатков, гумификации и закрепления *in situ* продуктов гумификации, а также минерализации органического вещества наиболее активно протекают в профиле Китой-1 и меньше в профиле Онот-2. Наименьшей активностью этих процессов характеризуется разрез Онот-1. Можно предположить, что в почвах, где активность трансформации растительных остатков наименьшая в рассматриваемом ряду, продукция CO_2 будет также низкой. Но полученные данные свидетельствуют об обратном: при низкой интенсивности трансформации органического вещества в разрезе Онот-1, продукция CO_2 здесь повышена по сравнению с разрезом Онот-2, где процессы трансформации идут активнее, а CO_2 продуцируется меньше.

Вероятно, именно неоднородное строение органо-профиля вносит основной вклад в наблюдаемую противоречивую картину. Значительная часть органо-профиля разреза Онот-1 представлена нестабилизированным органическим веществом в отличие от преимущественно минерально-ассоциированного относительно стабильного ОВ гумусовых горизонтов в разрезах Онот-2 и Китой-1. Активность минерализации углерода незащищенного ОВ подстилочных горизонтов (определяемая по активности выделения CO_2), больше в 3–5 раз по сравнению с минеральной почвой [24, 53]. При этом под кедром активность минерализации в подстилке оценивается как одна из наиболее высоких [24]. С учетом выявленной повышенной интенсивности продуцирования CO_2 в почве Онот-1 по сравнению с Онот-2 данный фактор может рассматриваться как один из значимых при объяснении повышенных значений $\delta^{13}\text{C}$ в почве Онот-1 и выраженного наклона β , появляющегося даже при наблюдаемой здесь аккумуляции органического вещества в виде подстилки и опада. Расширенное соотношение C : N в органо-генных горизонтах разрезов Онот-2 и Китой-1 также говорит в пользу сниженной интенсивности минерализации ПОВ по сравнению с разрезом Онот-1. Дополнительной причиной активной минерализации ПОВ в подстилке кедрового леса и значительного утяжеления изотопного состава органо-генных горизонтов в точке

Онот-1 может являться деятельностью грибов, обеспечиваемая за счет развития облигатной микоризы у кедра [6] и частичной у папоротника [54, 59].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первичным фактором, обуславливающим изотопную неоднородность почв, являются климатические условия. Достаточное увлажнение на исследуемой территории обеспечивает выраженную дискриминацию ^{13}C в растительных тканях при фиксации углерода. Важно отметить, что в связи с благоприятными условиями увлажнения исследуемые буроземы являются одними из наиболее изотопно-легких почв Байкальского региона.

Модулирующими факторами служат видовые различия, физиологические особенности растений и их ярусное положение. Совокупное влияние перечисленных факторов обеспечивает исходную (субстратную) неоднородность изотопного состава углерода продуцируемого опада. Тем не менее, вариации значений $\delta^{13}\text{C}$ в связи с изменчивостью указанных факторов в исследуемых буроземах не превышают 1%. Наиболее логично связывать такую незначительную вариативность с относительно узким диапазоном климатических условий формирования почв.

Значительные отличия в строении органо-профиля исследуемых почв, отражающие существенные различия в условиях поступления и последующей трансформации органического вещества, не находят отражения в составе стабильных изотопов углерода ПОВ. Это может привести к заключению о слабом влиянии процессов внутрипочвенного фракционирования изотопов углерода на изотопный состав почв. Однако такое заключение противоречит значительному внутрипочвенному градиенту значений $\delta^{13}\text{C}$, превышающему 4–5% и сильно отличающему исследуемые почвы от почв степей и лесостепей Байкальского региона.

Наиболее логичным на данном этапе кажется предположение, что изотопный профиль исследуемых буроземов складывается под влиянием микробной утилизации ОВ, проявляющейся с разной интенсивностью в зависимости от строения органо-профиля. В почвах с преобладанием минеральных горизонтов в органо-профиле (Онот-2, Китой-1) утяжеление изотопного состава углерода происходит за счет прохождения многочисленных циклов микробной утилизации ОВ и его ассоциирования с минеральной фазой. Учитывая невысокие значения коэффициента наклона линейной регрессии (β), интенсивность оборота углерода при этом относительно мала.

Повышенная интенсивность минерализации легкодоступных компонентов растительного материала в верхней части органо-профиля почв с

развитой подстилкой и органо-аккумулятивными горизонтами (Онот-1) может приводить к заметному росту значений $\delta^{13}\text{C}$ и выраженному наклону β , появляющемуся даже при наблюдаемой здесь аккумуляции органического вещества в виде подстилки и опада.

Несмотря на то, что микробная утилизация ОВ рассматривается нами в качестве ведущего фактора в создании внутривершинных вариаций величин $\delta^{13}\text{C}$, существует множество других факторов, которые потенциально могут влиять на состав стабильных изотопов углерода органического вещества исследуемых почв. Определить степень их участия на данном этапе исследования довольно проблематично. Она может быть оценена при анализе изотопного состава углерода отдельных пулов органического вещества.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны к. г. н. Э.П. Зазовской и С.М. Турчинской за организацию и проведение изотопных измерений, к. г. н. Н.Н. Воропай и к. ф.-м. н. Е.А. Дюкареву за помощь в организации микроклиматического мониторинга, д. б. н. В.В. Чепиного и к. б. н. Н.В. Степановой за определение и уточнение таксономической принадлежности отдельных видов растений, к. г. н. М.Ю. Опекуновой за помощь в проведении полевых исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственных заданий АААА-А21-121012190055-7; АААА-А21-121012190056-4 при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-04-00142).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александрова Л.Н.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 288 с.
2. *Артемяева З.С., Данченко Н.Н., Зазовская Э.П., Колягин Ю.Г., Кириллова Н.П., Козут Б.М.* Изотопный состав углерода и химическая структура органического вещества типичного чернозема в условиях контрастного земледелия // Почвоведение. 2021. № 6. С. 686–700.
3. *Байкал.* Атлас. М.: Федеральная служба геодезии и картографии России, 1993. 168 с.
4. *Балсанова Л.Д., Гынинова А.Б., Цыбыкдоржиев Ц.Ц., Гончиков Б.-М.Н., Шахматова Е.Ю.* Генетические особенности почв бассейна озера Котокельское (Восточное Прибайкалье) // Почвоведение. 2014. № 7. С. 781–789.

5. Бендер О.Г., Зотикова А.П., Бендер А.Г. Состояние фотосинтетического аппарата разновозрастной хвой кедр сибирского на южном пределе произрастания в горах Алтая // Лесные биогеоценозы бореальной зоны: география, структура, функции, динамика. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2014. С. 380–383.
6. Вайшла О.Б., Карбышева К.С., Бендер О.Г. Особенности микотрофности *Pinus sibirica* Du Roi в кедровниках Томской области // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2019. Вып. 229. С. 7–22.
7. Ведрова Э.Ф. Интенсивность деструкции органического вещества серых почв в лесных экосистемах южной тайги Центральной Сибири // Почвоведение. 2008. № 8. С. 973–982.
8. Воронин П.Ю., Мухин В.А., Веливецкая Т.А., Игнатьев А.В., Кузнецов Вл.В. Изотопный состав углерода и азота в органах и тканях *Betula pendula* // Физиология растений. 2017. Т. 64. № 2. С. 127–132.
9. Воронай Н.Н., Киселев М.В., Черкашина А.А. Мониторинг температуры почв на многолетнемерзлых породах в естественных и антропогенно нарушенных условиях Тункинской котловины // Лед и снег. 2019. Т. 59. № 4. С. 517–528. <https://doi.org/10.15356/2076-6734-2019-4-421>
10. Герасимова М.И., Губин С.В., Шоба С.А. Микроморфология почв природных зон СССР. Пушино: Пушкинский научный центр РАН, 1992. 214 с.
11. Голубцов В.А. Состав стабильных изотопов углерода органического вещества позднелепесточеновых и голоценовых почв Байкальского региона // Почвоведение. 2020. № 6. С. 673–690.
12. Голубцов В.А., Вантеева Ю.В., Воронай Н.Н. Влияние влагообеспеченности на состав стабильных изотопов углерода органического вещества почв Байкальского региона // Почвоведение. 2021. № 10. С. 1182–1194.
13. Голубцов В.А., Вантеева Ю.В., Воронай Н.Н., Василенко О.В., Черкашина А.А., Завоская Э.П. Состав стабильных изотопов углерода ($\delta^{13}\text{C}$) как показатель динамики органического вещества в почвах западного побережья озера Байкал // Почвоведение. 2022. № 12. С. 1489–1504. <https://doi.org/10.31857/S0032180X22600597>
14. Государственная геологическая карта Российской Федерации. М-6 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Ангаро-Енисейская. Лист N-48 – Иркутск. Объяснительная записка. СПб.: Картофабрика ВСЕГЕИ, 2009. 574 с.
15. Жуков В.М. Климат // Предбайкалье и Забайкалье. М.: Наука, 1965. С. 91–126.
16. Караваева Н.А., Таргульян В.О., Черкинский А.Е., Целищева Л.К., Грачева Р.Г., Марголина Н.Я., Ильичев Б.А., Горячкин С.В., Александровский А.Л., Хитров Н.Б., Замотаев И.В., Панкова Е.И., Айдаров И.П., Ромашкевич А.И., Черняховский А.Г., Бирина А.Г., Гоголев А.И., Розанов А.Б. Элементарные почвообразовательные процессы. Опыт концептуального анализа, характеристика, систематика. М.: Наука, 1992. 184 с.
17. Караванова Е.И., Золовкина Д.Ф. Влияние состава подстилок на характеристики их водорастворимых органических веществ // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2020. № 2. С. 17–23.
18. Карпачевский Л.О., Киселева Н.К. О методике определения и некоторых особенностях выделения CO_2 из почв под широколиственно-еловыми лесами // Почвоведение. 1969. № 7. С. 32–42.
19. Ковалева Н.О., Ковалев И.В. Лигниновые фенолы в почвах как биомаркеры палеорастительности // Почвоведение, 2015. № 9. С. 1073–1086.
20. Королюк А.Ю. Использование экологических шкал в геоботанических исследованиях // Актуальные проблемы геоботаники. Петрозаводск, 2007. С. 176–197.
21. Кузьмин В.А. Почвенно-экологическое районирование Иркутской области // Почвоведение. 2002. № 12. С. 1436–1444.
22. Ландшафты юга Восточной Сибири [Карты]: [физическая карта] / Авт. В.С. Михеев, В.А. Ряшин, 1 : 1 500 000. М.: ГУГК, 1977. 4 л.
23. Меняйло О.В., Макаров М.И., Ченг Ш.-К. Изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) и азота ($\delta^{15}\text{N}$) в хвое/листьях и почве в модельных древостоях разных пород // Доклады АН. 2014. Т. 456. С. 738–740. <https://doi.org/10.7868/S0869565214180285>
24. Меняйло О.В., Матвиенко А.И., Макаров М.И., Ченг Ш.-К. Положительный отклик минерализации углерода на внесение азота в лесных почвах Сибири // Доклады АН. 2014. Т. 456. № 1. С. 117–120. <https://doi.org/10.7868/S0869565214130271>
25. Мировая коррелятивная база почвенных ресурсов: основа для международной классификации и корреляции почв. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2007. 278 с.
26. Научно-прикладной справочник по климату СССР. Сер. 3. Многолетние данные. Ч. 1–6. Вып. 22. Иркутская область и западная часть Бурятской АССР. Л.: Гидрометеоздат, 1991. 604 с.
27. Прудникова А.Ю., Чепинога В.В. Флора бассейна реки Тойсук (предгорья Восточного Саяна, Иркутская область). Иркутск: Изд-во ИГУ, 2012. 189 с.
28. Пулы и потоки углерода в наземных экосистемах России. М.: Наука, 2007. 315 с.
29. Смоленцев Б.А., Смоленцева Е.Н. Буроземы Кузнецкого Алатау, их свойства и разнообразие // Вестник Том. гос. ун-та. Биология. 2020. № 50. С. 6–27. <https://doi.org/10.17223/19988591/50/1>
30. Сымпилова Д.П., Бадмаев Н.Б. Почвообразование в ландшафтах контакта тайги и степи Селенгинского среднегорья (Западное Забайкалье) // Почвоведение. 2019. № 2. С. 140–151.
31. Титлянова А.А., Булавко Г.И., Мироньчева-Токарева Н.П., Хвоцевская М.Ф. Запасы органического углерода в почвах Западной Сибири // Почвоведение. 1994. № 10. С. 49–53.
32. Тиунов А.В. Стабильные изотопы углерода и азота в почвенно-экологических исследованиях // Известия РАН. Сер. биологическая. 2007. № 4. С. 475–489.

33. Тиходеева М.Ю., Лебедева В.Х. Практическая геоботаника (анализ состава растительных сообществ). СПб.: Изд-во СПбГУ, 2015. 166 с.
34. Убугунова В.И., Цыбжитов Ц.Х., Большаков В.А. Бурье горно-лесные почвы Прибайкалья // Почвоведение. 1985. № 7. С. 15–21.
35. Убугунов Л.Л., Гынинова А.Б., Белозерцева И.А., Доржготов Д., Убугунова В.И., Сороковой А.А., Убугунов В.Л., Бадмаев Н.Б., Гончиков Б.Н. Географические закономерности распределения почв на водосборной территории оз. Байкал (к карте “почвы бассейна оз. Байкал”) // Природа Внутренней Азии. 2018. № 2(7). С. 7–26. <https://doi.org/10.18101/2542-0623-2018-2-7-26>
36. Цыбжитов Ц.Х., Убугунова В.И., Ермакова О.Д. Водно-физические свойства и гидротермический режим буроземов Прибайкалья // Почвоведение. 1989. № 4. С. 65–70.
37. Цыганов Д.Н. Фитоиндикация экологических режимов в подзоне хвойно-широколиственных лесов. М.: Наука, 1983. 198 с.
38. Экологические шкалы и методы анализа экологического разнообразия растений. Йошкар-Ола: Мар. гос. ун-т., 2010. 368 с.
39. Acton P., Fox J., Campbell E., Rowe H., Wilkinson M. Carbon isotopes for estimating soil decomposition and physical mixing in well-drained forest soils // J. Geophys. Res. Biogeosci. 2013. V. 11(4). P. 1532–1545. <https://doi.org/10.1002/2013JG002400>
40. Amundson R. The carbon budget in soils // Annual Rev. Earth Planetary Sci. 2001. V. 29. P. 535–562.
41. Ahulu E.M., Nakata M., Nonaka M. Arum-and Paristype arbuscular mycorrhizas in a mixed pine forest on sand dune soil in Niigata Prefecture, central Honshu, Japan // Mycorrhiza. 2005. V. 15. P. 129–136.
42. Bowling D.R., Pataki D.E., Randerson J.T. Carbon isotopes in terrestrial ecosystem pools and CO₂ fluxes // New Phytologist. 2008. V. 178. P. 24–40. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2007.02342.x>
43. Brooks J.R., Flanagan L.B., Varney G.T., Ehleringer J.R. Vertical gradients in photosynthetic gas exchange characteristics and refixation of respired CO₂ within boreal forest canopies // Tree Physiol. 1997. V. 17. P. 1–12.
44. Brunn M., Spielvogel S., Sauer T., Oelmann Y. Temperature and precipitation effects on δ¹³C depth profiles in SOM under temperate beech forests // Geoderma. 2014. V. 235–236. P. 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.07.007>
45. Camino-Serrano M., Tifafi M., Balesdent J., Hatté C., Peñuelas J., Cornu S., Guenet, B. Including stable carbon isotopes to evaluate the dynamics of soil carbon in the land-surface model ORCHIDEE // J. Adv. Modeling Earth Systems. 2019. V. 11. P. 3650–3669. <https://doi.org/10.1029/2018MS001392>
46. Dawson T.E., Mambelli S., Plamboeck A.H., Templer P.H., Tu K.P. Stable isotopes in plant ecology // Annual Reviews of Ecology and Systematics. 2002. V. 33. P. 507–559. <https://doi.org/10.1146/annurev.ecolsys.33.020602.095451>
47. Dümig A., Rumpel C., Dignac M.F., Kögel-Knabner, I. The role of lignin for the δ¹³C signature in C-4 grassland and C-3 forest soils // Soil Biol. Biochem. 2013. V. 57. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.06.018>
48. Ehleringer J.R., Buchmann N., Flanagan L.B. Carbon isotope ratios in belowground carbon cycle processes // Ecol. Appl. 2000. V. 10. P. 412–422.
49. Eswaran H., Reich P.F., Kimble J.M., Beinroth F.H., Padmanabhan E.M.P. Global carbon stocks // Global Change and Pedogenic Carbonate. CRC Press, Boca Raton, FL, 2000. P. 15–25.
50. Farquhar G.D., Ehleringer J.R., Hubick K.T. Carbon isotope discrimination and photosynthesis // Annual Review Plant Physiology and Plant Molecular Biology. 1989. V. 40. P. 503–537.
51. Flanagan L.B., Kubien D.S., Ehleringer J.R. Spatial and temporal variation in the carbon and oxygen stable isotope ratio of respired CO₂ in a boreal forest ecosystem // Tellus B: Chem. Phys. Meteorol. 1999. V. 51(2). P. 367–384. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v51i2.16306>
52. Garten C.T., Cooper L.W., Post W.M., Hanson P.J. Climate Controls on Forest Soil C Isotope Ratios in the Southern Appalachian Mountains // Ecology. 2000. V. 81(4). P. 1108–1119.
53. Garten C.T., Post W.M., Hanson P.J., Cooper L.W. Forest soil carbon inventories and dynamics along an elevation gradient in the southern Appalachian Mountains // Biogeochemistry. 1999. V. 45. P. 115–145.
54. Giesemann P. Understanding plant-fungal nutritional strategies using stable isotopes. Bayreuth, 2021. 165 p.
55. Hammer Ø., Harper D.A.T., Ryan P.D. Past: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis // Palaeontologia Electronica. 2001. V. 4(1). 4. http://palaeo-electronica.org/2001_1/past/issue1_01.htm
56. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports. № 106. Rome, 2015. 192 p.
57. Kögel-Knabner I., Amelung W. Soil organic matter in major pedogenic soil groups // Geoderma. 2021. V. 384. 114785. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114785>
58. Leifeld J., von Lütow M. Chemical and microbial activation energies of soil organic matter decomposition // Biol Fertl Soils. 2014. V. 50. P. 147–153. <https://doi.org/10.1007/s00374-013-0822-6>
59. Lyu M., Xie J., Giardina C.P., Vadeboncoeur M.A., Feng X., Wang M., Ukonmaanaho L., Lin T-Ch., Kuzyakov Y., Yang Y. Understorey ferns alter soil carbon chemistry and increase carbon storage during reforestation with native pine on previously degraded sites // Soil Biology and Biochemistry. 2019. V. 132. P. 80–92. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2019.02.004>
60. Nadelhoffer K.F., Fry B. Controls on natural ¹⁵N and ¹³C abundances in forest soil organic matter // Soil Sci. Soc. Am. J. 1988. V. 5(6). P. 1633–1640.
61. Nakanishi T., Atarashi-Andoh M., Koarashi J., Saito-Kokubu Y., Hirai K. Carbon isotopes of water-extractable organic carbon in a depth profile of forest soil imply a dynamic relationship with soil carbon // Eur. J.

- Soil Sci. 2012. V. 63(4). P. 495–500.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2012.01465.x>
62. Persson H. The high input of soil organic matter from dead tree fine roots into the forest soil // *Int. J. Forestry Res.* 2012. P. 217402.
<https://doi.org/10.1155/2012/217402>
63. Pregitzer K.S., Euskirchen E.S. Carbon cycling and storage in world forests: biome patterns related to forest age // *Global Change Biol.* 2004. V. 10. P. 2052–2077.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2004.00866.x>
64. Wang C., Chen Z., Brunner I., Zhang Z., Zhu X., Li J., Yin H., Guo W., Zhao T., Zheng X., Wang S., Geng Z., Shen S., Jin D., Li M.-H. Global patterns of dead fine root stocks in forest ecosystems // *J. Biogeography.* 2018. V. 45. P. 1378–1394.
<https://doi.org/10.1111/jbi.13206>
65. Wang C., Houlton B.Z., Liu D., Hou J., Cheng W., Bai E. Stable isotopic constraints on global soil organic carbon turnover // *Biogeosciences.* 2018. V. 15. P. 987–995.
<https://doi.org/10.5194/bg-15-987-2018>
66. Werth M., Kuzyakov Y. ^{13}C fractionation at the root–microorganisms–soil interface: a review and outlook for partitioning studies // *Soil Biol. Biochem.* 2010. V. 42(9). P. 1372–1384.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2010.04.009>

Stable Carbon Isotopic Composition of Organic Matter in Cambisols of Eastern Sayan Foothills

V. A. Golubtsov^{1, *}, Yu. V. Vanteeva¹, M. A. Bronnikova², A. A. Cherkashina¹, and T. I. Znamenskaya¹

¹*Sochava Institute of Geography, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*

²*Institute of Geography, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119017 Russia*

*e-mail: tea_88@inbox.ru

Understanding the variability of stable carbon isotopic composition of organic matter in Cambisols, one of the most widespread soils in the temperate zone, can shed light on the response of forest soils to changes in environmental conditions. The studies were carried out in the foothills of the northeastern macroslope of the Eastern Sayan ridge. For the first time, the formation of Cambisols here was established. Investigated soils are one of the isotopically lightest soils of the Baikal region which is most associated with favorable moistening conditions for the vegetation that forms soil organic matter ($\delta^{13}\text{C}$ values of the dominant species vary from -32.6 to -27.8‰). The variations in $\delta^{13}\text{C}$ values from site to site do not exceed 1‰ (-25.81 ... -26.81‰) for the organic matter of surface soil horizons despite significant differences in the input and subsequent transformation of organic matter. At the same time, there is a significant intrasoil gradient of $\delta^{13}\text{C}$ values (4 – 5‰). An analysis of differences in the intensity of carbon turnover, expressed through the slope of the linear regression (β) between $\delta^{13}\text{C}$ values and log-transformed content of total carbon in the soil, which varies with depth, showed that, most likely, the isotope profile of the studied Cambisols is formed under the influence of microbial utilization of organic matter, which manifests itself with different intensity depending on the composition of organic-rich horizons. The increased intensity of mineralization of labile components of plant material in the upper part of the organic profile of soils with developed litter and organic-accumulative horizons can lead to a noticeable increase in $\delta^{13}\text{C}$ values and a more pronounced β , in contrast to soils with a predominance of mineral horizons in the organic profile.

Keywords: Cambisols, Eastern Sayan region, soil carbon, boreal forest soils

УДК 631.4

УСТОЙЧИВОСТЬ АГРЕГАТОВ ПАХОТНЫХ ПОЧВ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ И НОРМАТИВНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА¹

© 2023 г. Д. А. Ушкова^а, У. А. Конкина^а, И. В. Горепекин^а, Д. И. Потапов^а,
Е. В. Шеин^а, Г. Н. Федотов^а, *

^аФакультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: gennadiy.fedotov@gmail.com

Поступила в редакцию 16.06.2022 г.

После доработки 12.09.2022 г.

Принята к публикации 13.09.2022 г.

Устойчивость почв в современной физике почв распадается на два направления: водоустойчивость и устойчивость к механическим воздействиям: сдавливание, расклинивание. Оба свойства в насыщенной водой почве основаны на разрыве внутриагрегатных межчастичных связей. Однако нормативных физически обоснованных величин для характеристики устойчивости агрегатов не предложено. Цель статьи – обосновать физическое понятие “устойчивости почвенных агрегатов” и предложить единый методический прием количественной оценки устойчивости как нормативной почвенной характеристики. Разработан высокопроизводительный метод, основанный на рассечении линейно расположенных, насыщенных водой агрегатов при помощи лезвий, находящихся под контролируемой нагрузкой. Основными этапами методики являются вакуумирование агрегатов для устранения неконтролируемого влияния заземленного воздуха, насыщение агрегатов в вакууме водой и последующее определение устойчивости агрегатов к проникновению лезвий. Экспериментальные значения устойчивости получены для 17 почв. Это позволило сформировать нормативные диапазоны для горизонта А пахотных суглинистых почв: дерново-подзолистых – 17–19, серых лесных – 27–29, черноземов – 34–37 мН/агр и др. и позволяет применять получаемую величину как почвенную характеристику устойчивости агрегатов. Обсуждается возможность использования величин устойчивости как методической основы мониторинга устойчивости и деградации почв, количественных направлений оценки состояния физических характеристик почвенных агрегатов, прежде всего, их основного параметра – устойчивости. Учитывая высоко корреляционную зависимость предлагаемой характеристики устойчивости от величин водоустойчивости, полученных методом Саввинова (>85%), и высокую производительность метода определения устойчивости (предлагаемый метод примерно в 20 раз производительнее метода Саввинова) обсуждается возможность его использования и получаемых величин устойчивости агрегатов как общезначимой характеристики, так и отдельной величины для количественной оценки водоустойчивости.

Ключевые слова: почвенный агрегат, водоустойчивость, сопротивление расклиниванию

DOI: 10.31857/S0032180X22600834, **EDN:** BJXOGS

ВВЕДЕНИЕ

Одним из ключевых требований при возделывании сельскохозяйственных растений является структурное состояние почв. Наличие агрономически ценной структуры придает почве ряд ценных производственных свойств: рыхлость, облегчающую прорастание семян и развитие растений, благоприятный для растений водно-воздушный и тепловой режимы, противозерозионная устойчивость. Выполнение почвой этих функций возможно только, если ее агрегаты способны проти-

востоять разрушающему действию воды и агротехнологическим механическим воздействиям, то есть обладать водоустойчивостью [4] и устойчивостью к механическим воздействиям [6, 19, 25]. Следует отметить, что и водоустойчивость, и механическая устойчивость определяются количеством и прочностью межчастичных связей, обеспечивающих в определенном диапазоне влажности существование почвенных агрегатов в нераздельном, едином состоянии. По-видимому, оба случая устойчивости почвенных агрегатов определяются, прежде всего, существованием некоторых почвенных “клеев” – веществ органической природы, позволяющих сохранять устойчивость аг-

¹ Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0032180X22600834>.

регатов при водных и механических воздействиях. Действительно, существуют различные гипотезы о природе почвенных клеев [2, 13], в которых главную роль отводят гумусовым веществам (ГВ) [23, 28], содержанию гумуса, с которым для содержания водоустойчивых агрегатов обнаружена линейная корреляционная связь [10, 22], а также со структурообразующими катионами (Ca, Al, Fe) [24, 26]. Однако механизмы возникновения и природа водоустойчивых связей окончательно не установлены. Из литературных данных следует [27], что водоустойчивость почв связана с их гидрофобностью, то есть количеством (плотностью) гидрофобных связей. Согласно предложенному в работах [5, 13] механизму, гидрофильные участки ГВ взаимодействуют с глинистыми минералами, а гидрофобные участки взаимодействуют друг с другом, связывая почвенные частицы в агрегате и обеспечивая как водоустойчивость, так и механическую устойчивость почвенной структуры. Следует отметить, что у этой гипотезы есть недостатки. В ней говорится об абстрактных ГВ, которые не имеют размеров и формы. Они должны входить в состав почвенных гелей, но в каком виде они находятся, какие физические механизмы определяют их положение в гелях, как правило, не рассматривается. Этот недостаток в определенной степени устраняется при рассмотрении почвенных гелей как образований, возникающих (существующих) в почвах на основе фрактальных кластеров размером 100–200 нм из первичных частиц ГВ размером 2–10 нм [9]. Однако четкой концепции о природе устойчивости почвенных агрегатов, доказанной экспериментами, в настоящий момент в почвоведении нет. Соответственно отсутствуют и общепринятые методы определения устойчивости. Так, недостаток четких физически обоснованных представлений о природе устойчивости нашел свое выражение в методах, применяемых для изучения, в частности свойства водоустойчивости почвенных агрегатов. Они отличаются по способу воздействия на агрегаты (как водного, так и механического) в виде качания сит, разрывного действия заземленного воздуха и др., наличие или отсутствию неконтролируемых факторов и методу фиксации результатов. Это характерно и для общеизвестных методов просеивания в стоячей воде (метод Саввинова), оценки скорости распада агрегатов в стоячей воде (метод Андрианова), разрушения агрегатов под ударными воздействиями капель воды [4, 8, 11, 18, 20, 21] и др. Все указанные методы имеют недостатки в виде воздействия неучтенных факторов (интенсивность механического воздействия сит, разрушающее действие заземленного воздуха и др.) и низкую производительность. Кроме того, оцениваемые величины не имеют физической размерности (это либо статистические показатели типа средневзвешенного диаметра, либо про-

цент водоустойчивых агрегатов >0.25 мм, либо их комбинации), что делает невозможным использование этих показателей и результатов анализа в физически обоснованных прогностических математических моделях, они используются только в виде сравнительно-оценочной характеристики. Отметим, что обязательным действующим фактором при определении водоустойчивости является воздействие воды, вызывающее распад почвенных агрегатов на отдельные составляющие (микроагрегаты и почвенные частицы). В большинстве описанных методов определения водоустойчивости наряду с действием воды на агрегаты одновременно происходит и механическое воздействие той или иной природы. При действии только механических сил на агрегаты также происходит их разделение на отдельные части. В обоих случаях расклинивающими действиями воды и механических сил необходимо разорвать связи, удерживающие вместе части агрегатов. Логично предположить, что при механическом воздействии на водонасыщенные агрегаты нужно разорвать в них те же связи между частицами, которые определяют их водоустойчивость. В насыщенном водой состоянии энергия, необходимая для разрыва связей, должна быть близка вне зависимости от применяемого метода разрушения, и может являться характеристикой устойчивости почв. Можно предположить, что свойства водоустойчивости и механической устойчивости водонасыщенных образцов почв могут быть определены одним методическим приемом. С этих позиций перспективной представляется доработка метода Ребиндера, применяемого для выявления прочности связей в почвенных агрегатах [3]. Важно подчеркнуть, что механическая устойчивость (сопротивление сдвиганию или расклиниванию) существенно зависит от влажности почвенного агрегата [14, 15]. В связи с этим методическая проблема определения механической устойчивости должна решаться, как и в случае определения водоустойчивости, в водонасыщенном или близком к насыщению состоянии. Только в этом случае возможно получение общей физически обоснованной характеристики агрегатов в виде их устойчивости. Поэтому одной из задач работы было создание одинаковых с точки зрения состояния влажности условий определения устойчивости.

Цель работы – обоснование физического понятия устойчивости почвенных агрегатов при едином методическом приеме количественной оценки устойчивости как нормативной почвенной характеристики. Задачи работы: разработка высокопроизводительного метода определения устойчивости влагонасыщенных почвенных агрегатов к механическим и водным воздействиям; создание одинаковых с точки зрения состояния влажности условий определения устойчивости;

Таблица 1. Диапазоны устойчивости агрегатов горизонта Апах некоторых почв РФ, мН/агр

Почва	Место отбора, угодье	Количество образцов	Устойчивость агрегатов, мН/агр
Дерново-подзолистая	Московская область, Соколово, поля ФИЦ Немчиновка, озимая пшеница	5	$(17.5-19.3) \pm 1.7$
Серая лесная	Владимирская обл, окрестности г. Суздаль, поля Владимирского НИИСХ, яровая пшеница	1	28.1 ± 2.5
Чернозем выщелоченный	Орловская область, Свердловский район, яровая пшеница	1	36.1 ± 3.6
Чернозем типичный	Курск, Курский заповедник, некосимая степь	2	31.2 ± 0.5
Каштановая	Иловлинский район, Волгоградская область, залежь	1	19.9 ± 1.9
Серозем типичный	Почвенная коллекция Факультета почвоведения МГУ	1	16.2 ± 1.1
Красно-коричневая (красноцветная)	Мыс Мартьян, Крым	3	51.8 ± 1.2
Горно-луговая	Крым, Долгоруковская яйла	1	35.1 ± 1.0
Бурозем	Крым, Долгоруковская яйла	1	39.5 ± 1.1
Бурозем	Краснодарский край, Дагомыс, чайная плантация	1	33.7 ± 1.3

оценка почвенных нормативных диапазонов свойства устойчивости насыщенных водой агрегатов для пахотных горизонтов различных типов; проверка корреляции данных, получаемых этим методом, с водоустойчивостью агрегатов, определяемых классическим методом Саввинова.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования – образцы почв, отобранные из гумусовых горизонтов с учетом различий в водоустойчивости почв, которая была оценена в ходе предварительных экспериментов [7] (табл. 1).

Описание метода определения устойчивости агрегатов. Практически во всех методах определения водоустойчивости почв выполняются обязательные условия – на увлажненные до близкой к полной влагоемкости агрегаты оказываются механические воздействия. Однако управлять этими воздействиями в большинстве применяемых в современном почвоведении методов сложно. Из теории решения изобретательских задач следует, что в соответствии с законами развития техники существует тенденция перехода от менее управляемых воздействий к более управляемым [1].

Одним из необходимых требований к методу определения устойчивости агрегатов являлось проведение высокопроизводительных экспериментов при одновременном определении на большом количестве агрегатов. В качестве воздействия на группу агрегатов выбрали рассечение лезвиями расположенных линейно агрегатов. Схематично установка для определения устойчи-

вости агрегатов изображена на рис. 1 и S1. В дальнейшем, для удобства будем употреблять в отношении этого метода определения устойчивости агрегатов словосочетание “метод лезвий”. Использование двух лезвий снижало вероятность их движения под углом относительно агрегатов. Рассечение близких к водонасыщению агрегатов лезвиями аналогично механизму пенетрации, описанному в литературе [12]. Оно представляет собой вариант определения предельного напряжения сдвига, то есть движение осуществляется по достижении напряжения, разрушающего связи.

При подготовке образцов агрегаты почв полевой влажности просеивали через сито с диаметром ячеек 4.5–5 мм и высушивали до воздушно-сухого состояния. Установлено, что получение агрегатов просевом высушенных или влажных (с последующим высушиванием) образцов значительно не влияет на их устойчивость. Одной из задач данной работы было создание управляемых и стандартизированных по влажности агрегатов условий определения. Эти гидрологические условия должны отвечать условиям проведения эксперимента: (1) быть близкими к насыщению агрегата водой, (2) строго контролируемыми и одинаковыми с точки зрения состояния влаги, (3) меняться при необходимости в контролируемых условиях. Для удовлетворения указанных требований определение проводили на агрегатах, которые были гидравлически связаны со свободной чистой водой хлопчатобумажными фитилями. Так, при длине фитиля 5 см, в агрегате поддерживалось давление почвенной влаги, равное –5 см водного столба. При необходимости можно было либо

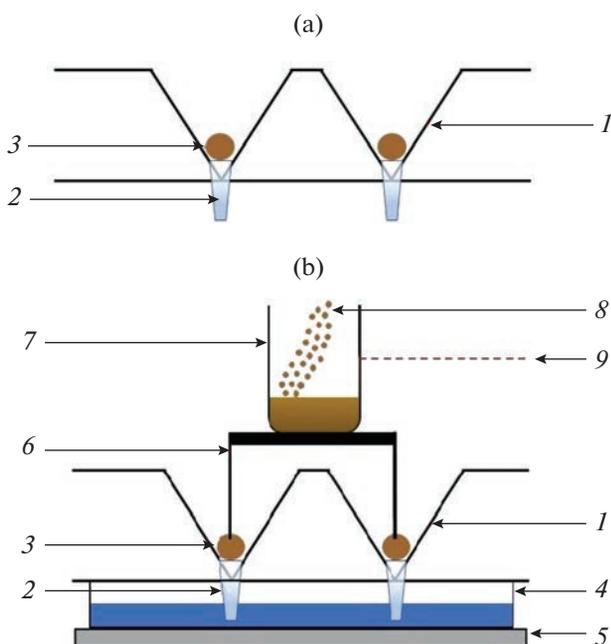


Рис. 1. Схема кассеты с фитилями и агрегатами для определения устойчивости почвенных агрегатов (а) и общая схема определения устойчивости почвенных агрегатов (б): 1 – уголки кассеты; 2 – хлопчатобумажные фитили; 3 – почвенные агрегаты; 4 – емкость с водой; 5 – весы; 6 – площадка с закрепленными на ней лезвиями; 7 – мерный стаканчик с песком; 8 – добавляемый в мерный стаканчик песок; 9 – луч лазера, направленный на мерную шкалу стаканчика.

увеличить, либо уменьшить величину этого “повешенного” давления влаги. Такого рода устройство с хлопчатобумажным фитилем действует в области давлений влаги от 0 до -15 см водного столба (вплоть до давления входа воздуха), которое в суглинистых почвах может варьировать от -15 см водного столба и выше. Это позволяло создавать в агрегатах постоянную влажность, близкую к величине насыщения, или, используя формальное выражение Ван Генухтена, физически строгой величины Θ_s (давление влаги в этом случае будет равно высоте фитиля, который опущен в воду нижним концом, то есть -5 см водного столба). Оно постоянно и может быть установлено. Кривая водоудерживания на этом участке параллельна оси давления влаги и несущественно (до величины давления входа воздуха в современном изображении ван Генухтена) меняет влажность агрегата. Влажность равна величине Θ_s . Это придает стабильность условиям определения, независимость определения от величины влажности/давления влаги и высокую сравнимость полученных результатов при физически строгой величине $-\Theta_s$.

В ходе измерения воздушно-сухие агрегаты помещали в кассету, представляющую собой три пары алюминиевых уголков, закрепленных таким образом, чтобы угол был ориентирован по направлению действия силы тяжести (рис. 1а). В нижней части уголка были размещены фитили из хлопчатобумажной ткани (рис 1а, 2). В алюминиевые уголки на фитили укладывали по 14 почвенных агрегатов² так, чтобы они касались друг друга.

Посредством вакуумирования удаляли из агрегатов воздух в течение 15 мин при разрежении 15 кПа. Условия подобрали в ходе изучения водоустойчивости агрегатов в предварительных экспериментах. В качестве изученных параметров при удалении воздуха из агрегатов выступали время вакуумирования и величина разрежения. Очевидно, что между значением разрежения и временем существует корреляция: чем больше разрежение, тем меньше необходимо времени для удаления воздуха из агрегатов. Проведенные эксперименты показали, что при времени вакуумирования 15 мин и величине разрежения 15 кПа удается минимизировать разрушающее влияние заземленного воздуха, то есть значения водоустойчивости выходят на постоянный уровень.

Кассету с агрегатами в вакуумируемом эксикаторе закрепляли на трех парах магнитов так, чтобы магнитами, находящимися снаружи эксикатора, можно было перемещать кассету внутри эксикатора вверх–вниз. После удаления воздуха из агрегатов кассету перемещали в эксикаторе так, чтобы фитили пришли в контакт с водой, и агрегаты в вакууме через фитили капиллярно увлажнялись до значений, близких к насыщению. Из-за неодинаковой смачиваемости агрегатов различных почвенных типов, для каждого из них время капиллярного увлажнения подбирали индивидуально. Так, для образцов черноземов время увлажнения составило 30 мин, а его увеличение до 60 мин значительно не изменяло водоустойчивость.

После увлажнения агрегатов в вакууме кассету извлекали из эксикатора и помещали в расположенную на весах емкость с водой таким образом (рис. 1б, 4, 5), чтобы фитили под агрегатами обеспечивали сохранение насыщения их водой, достигнутое на этапе вакуумирования.

В связи с тем, что агрегаты были капиллярно насыщены водой и не контактировали со свободной водой, они из-за капиллярного давления без механического воздействия лезвий самопроизвольно не разрушались.

Затем на линейно расположенные агрегаты помещали устройство, представляющее собой два

² Количество агрегатов, укладываемых в уголки, лимитировалось размерами емкости, в которой проводили их вакуумирование.

параллельно расположенных лезвия³, закрепленных на площадке (рис. 1б, 6), на которую устанавливали стаканчик с мерной шкалой (рис. 1б, 7). Использование двух лезвий обеспечивало устойчивость устройства при воздействии на агрегаты, а также увеличивало количество агрегатов, которые одновременно рассекали лезвия. Добавляя песок в стаканчик (рис. 1б, 8), повышали нагрузку на агрегаты, которую фиксировали при помощи весов. Для исключения ошибок на мерную шкалу стаканчика направляли луч лазера (рис. 1б, 9), закрепленный на другом штативе. Это позволяло хорошо контролировать процесс прохождения лезвиями средней части агрегатов⁴.

С целью стандартизации получаемых данных рассчитывали предельное сопротивление разрушения агрегатов. Экспериментально определяемую нагрузку в граммах выражали в миллиньютонах (мН) на агрегат.

Для проверки корректности результатов, полученных предлагаемым методом, измеряли водоустойчивость тех же образцов методом ситового просеивания в стоячей воде по Саввинову (рис. 2).

Статистический анализ. Эксперименты методом лезвий проводили в шестикратной повторности с последующей статистической обработкой результатов с использованием программного обеспечения OriginPro, в котором рассчитывали доверительный интервал, который не превышал 10% при 95% уровне значимости. Эксперименты по определению средневзвешенного диаметра агрегатов проводили в трехкратной повторности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На наш взгляд, основными условиями для решения вопроса о возможности использования метода “лезвий” для определения водоустойчивости должны служить критерии:

1. Использование получаемых величин для характеристики устойчивости агрегатов гумусовых горизонтов почв в качестве критериального нормативного показателя.

2. Использование предлагаемого метода для оценки водоустойчивости, то есть определение соответствия получаемых известными методами результатов по водоустойчивости (метод Саввинова) с результатами, получаемыми методом “лезвий”.

³ В качестве лезвий использовали канцелярские ножи, длина которых соответствовала длине линейно расположенных в кассете агрегатов.

⁴ Установлено, что изменение остроты лезвий не оказывало значимого влияния на предельное сопротивление разрушения агрегатов.

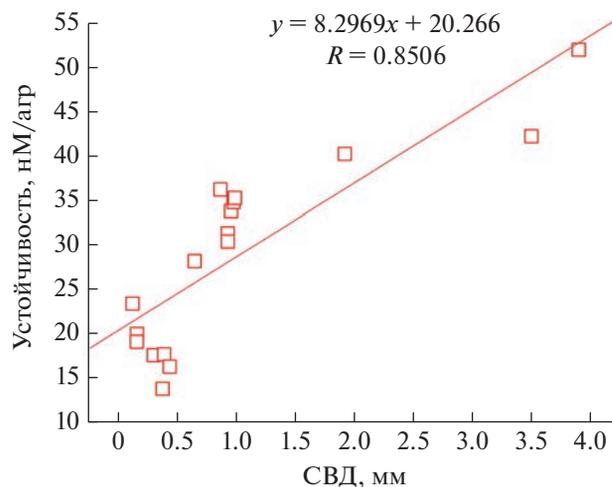


Рис. 2. Зависимость устойчивости агрегатов, исследованной методом “лезвий” (мН/агр), от водоустойчивости (средневзвешенный диаметр, СВД), исследованной методом Саввинова.

3. Оценка стабильности результатов, их воспроизводимости и производительности предлагаемого метода.

В табл. 1 показаны результаты определения устойчивости агрегатов гумусовых горизонтов пахотных почв, где устойчивость приведена в качестве диапазона получаемых в эксперименте величин. Устойчивость агрегатов, определенная методом “лезвий”, существенно различалась в исследованных образцах различных генетических типов почв РФ. Безусловно, трудно представить четкие диапазоны, свойственные разным типам почв, так как эта величина зависит от количества гумуса, его состава, возделываемой культуры и прочих агроусловий. Но очевидны два положительных момента: (1) полученные результаты количественно отражают специфику почвенных условий, различие агрегатов пахотных горизонтов почв разного генезиса и (2) весьма невысокие величины доверительных интервалов, что указывает на хорошую стабильность метода и воспроизводимость результатов определения устойчивости агрегатов. Второй момент понятен — практически все действующие на агрегат силы контролируются и количественно определяются. Стабильна и влажность агрегатов в рамках определения устойчивости для одного типа почв. Указанные моменты позволяют рекомендовать метод для мониторинга плодородия почв, слежения за их деградацией, касающейся, прежде всего, почвенных агрегатов, как важнейшей составляющей почвенного плодородия. Следует отметить высокую производительность предложенного метода “лезвий”, позволяющую заметно увеличить число повторностей и снизить время анализа.

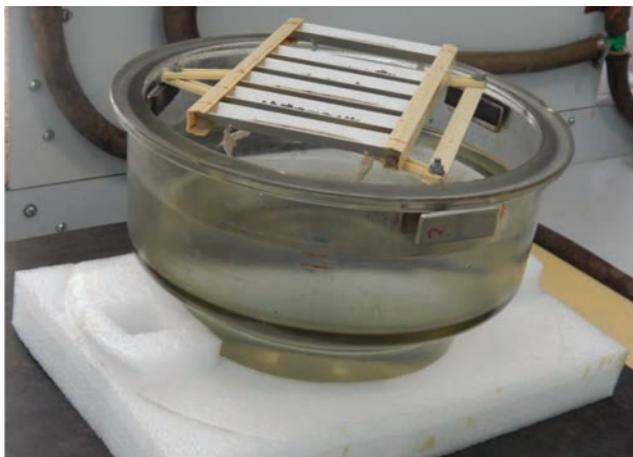


Рис. 3. Фото устройства для определения устойчивости почвенных агрегатов.

Остановимся на проверке соответствия данных, получаемых этим методом, с водоустойчивостью агрегатов, определяемых классическим методом Саввинова. Данный подход, на первый взгляд, кардинально отличается по физике процесса от методов просеивания агрегатов в воде. Однако проведенное при помощи модифицированного метода Саввинова изучение влияния амплитуды колебаний сит на распад агрегатов в воде свидетельствует об обратном [7]. Установлено, что для процесса их разрушения при просеивании в воде существует предельная амплитуда вибрации, превышение которой резко ускоряет процесс распада агрегатов [7]. То есть превышение некой величины ударных воздействий сит на агрегаты заставляет их распадаться [7]. Это подтверждает предположение о том, что распад агрегатов в различных методах ситового анализа [7, 8, 16, 17] и метода “лезвий” определяется энергией, необходимой для разрыва внутриагрегатных связей. Для проверки корреляции данных по механической устойчивости водонасыщенных почвенных агрегатов с данными по водоустойчивости использовали применяемый метод Саввинова. Установлено, что полученные на одних и тех же образцах почв результаты хорошо коррелируют друг с другом. Коэффициент корреляции между определенным по методу Саввинова средневзвешенным диаметром и предельной нагрузкой разрушения по методу “лезвий” превышает 85% (рис. 3). Таким образом, результаты по водоустойчивости, полученные классическим методом распада агрегатов в воде, хорошо коррелируют с данными по предельным напряжениям разрушения агрегатов методом “лезвий” (устойчивости агрегатов), что свидетельствует о возможности использования этого метода как для оценки их устойчивости, так и для оценки их собственно водоустойчивости.

Итак, преимуществами метода “лезвий” при определении устойчивости и водоустойчивости агрегатов являются:

- метод физически обоснован, является размерным методом при строго физическом контроле и стабилизации условий определения;

- устойчивость и водоустойчивость выражаются одним экспериментально определяемым числом, имеющим ясный физический смысл – предельное напряжение разрушения связей в агрегате, измеряемое в ньютонах на агрегат (мН/агр);

- производительность метода на порядок больше (при определении водоустойчивости агрегатов методом Саввинова [3] эксперимент в одной повторности занимает 1 рабочий день; для пятикратной повторности потребуется рабочая неделя; в то же время метод “лезвий” позволяет определять водоустойчивость 4–5 образцов в шестикратной повторности в течение одного рабочего дня или 20–25 образцов в шестикратной повторности в неделю);

- стабильность определений, невысокие величины варьирования ошибки среднего, четкая приуроченность к определенным типам почв РФ позволяют рекомендовать величину устойчивости агрегатов, определенную данным методом, в качестве метода мониторинга плодородия почв, слежения за их деградацией, касающейся, прежде всего, почвенных агрегатов, как важнейшей составляющей почвенного плодородия.

Безусловно, дальнейшие усилия над усовершенствованием метода и введения его результатов в почвенные нормативные параметры, характеризующие физическое состояние устойчивости агрегатов потребуют дальнейших специальных исследований при подборе почв с разными качествами агрегатов, постановки серии экспериментов при различной степени деградации почв.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выдвинуто предположение, что водоустойчивость почвенных водонасыщенных агрегатов и их устойчивость к механическим воздействиям взаимосвязаны, так как отражают разрыв внутриагрегатных связей и могут быть определены одним методическим приемом.

2. Разработана высокопроизводительная методика определения сопротивления водонасыщенных почвенных агрегатов расклиниванию методом “лезвий”, имеющая физическое обоснование при строго контролируемых условиях и воздействующих факторах, дающая экспериментальные результаты по устойчивости агрегатов (мН/агр).

3. Корректность применения разработанной методики для оценки водоустойчивости воздушно-сухих почвенных агрегатов проверена путем сравнения результатов экспериментов с данными

ми, полученными на одних и тех же почвенных образцах методом Саввинова (мокрое просеивание). Коэффициент корреляции >85%.

4. Предложенная величина и ее экспериментальное изучение позволяют характеризовать нормативные диапазоны устойчивости агрегатов различных типов почв РФ, а невысокая величина варьирования средних указывает на возможность использования данной величины и методики ее определения в качестве нормативной и позволяющей применять их при контроле деградации почв и мониторинге физического состояния гумусовых горизонтов различных почв.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность доценту А.П. Шварову, профессору Н.О. Ковалевой, старшему научному сотруднику О.А. Салимгареевой и аспирантке Р.А. Решетниковой Факультета почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова за предоставление почвенных образцов для исследования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке работы РНФ (проект № 22-14-00107).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Альтишуллер Г.С.* Найти идею. Введение в теорию решения изобретательских задач. Новосибирск: Наука, 1986. 209 с.
2. *Антипов-Каратаев И.Н., Келлерман В.В., Хан Д.В.* О почвенном агрегате и методах его исследования. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1948.
3. *Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А.* Методы исследования физических свойств почв. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.
4. *Вершинин П.В.* Почвенная структура и условия ее формирования М.: Изд-во АН СССР, 1958. 188 с.
5. *Милановский Е.Ю.* Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: ГЕОС, 2009. 186 с.
6. *Николаева Е.И.* Устойчивость почвенных агрегатов к водным и механическим воздействиям. Дис. ... канд. биол. наук. М., 2016. 104 с.
7. *Потапов Д.И., Ушкова Д.А., Горепекин И.В., Федотов Г.Н., Батырев Ю.П., Шалаев В.С.* О влиянии амплитуды вибрации на разрушение почвенных агрегатов при определении их водоустойчивости при ситовом анализе // Лесной вестник. 2022. № 2. С. 44–49. <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2022-2-44-49>
8. *Рееут И.Б.* Физика почв. Л.: Колос, 1972. 368 с.
9. *Федотов Г.Н., Добровольский Г.В.* Возможные пути формирования наноструктуры в почвенных гелях // Почвоведение. 2012. № 8. С. 908–920.
10. *Фрид А.С., Кузнецова И.В., Кололева И.Е., Бондарев А.Г., Козут Б.М., Уткаева В.Ф., Азовцева Н.А.* Зонально-провинциальные нормативы изменений агрохимических, физико-химических, физических показателей основных пахотных почв европейской территории России при антропогенных воздействиях. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2010. 176 с.
11. *Хан К.Ю.* Энергетическая характеристика водоустойчивости почвенных агрегатов. Дис. ... докт. биол. наук. Пушино, 2012. 300 с.
12. *Шейн Е.В.* Курс физики почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 432 с.
13. *Шейн Е.В., Милановский Е.Ю.* Роль и значение органического вещества в образовании и устойчивости почвенных агрегатов // Почвоведение. 2003. № 1. С. 53–61.
14. *Шейн Е.В., Русанов А.М., Николаева Е.И., Хайдапова Д.Д.* Параметрическая оценка почвенно-физических функций // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2007. № 2. С. 47–52.
15. *Шейн Е.В., Русанов А.М., Милановский Е.Ю., Хайдапова Д.Д., Николаева Е.И.* Математические модели некоторых почвенных характеристик: обоснование, анализ, особенности использования параметров моделей // Почвоведение. 2013. № 5. С. 595–602.
16. *Almajmaie A., Hardie M., Acuna T., Birch C.* Evaluation of methods for determining soil aggregate stability // Soil Till. Res. 2017. V. 167. P. 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.still.2016.11.003>
17. *Amezketta E., Singer M.J., Le Bissonnais Y.* Testing a new procedure for measuring water-stable aggregation // Soil Sci. Soc. Am. J. 1996. V. 60. № 3. P. 888–894. <https://doi.org/10.2136/sssaj1996.03615995006000030030x>
18. *Cerdà A.* Aggregate stability against water forces under different climates on agriculture land and scrubland in southern Bolivia // Soil Till. Res. 2000. V. 57. № 3. P. 159–166. [https://doi.org/10.1016/S0167-1987\(00\)00155-0](https://doi.org/10.1016/S0167-1987(00)00155-0)
19. *Ghezlbash E., Hossein Mohammadi M., Shorafa M.* Investigation of Soil Mechanical Resistance Threshold Values for Two Wheat Cultivars in a Loamy Sand Soil // J. Soil Sci. Plant Nutrition. 2022. P. 1–12. <https://doi.org/10.1007/s42729-022-00864-2>
20. *Haynes R.J., Swift R.S.* Stability of soil aggregates in relation to organic constituents and soil water content // J. Soil Sci. 1990. V. 41. № 1. P. 73–83. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1990.tb00046.x>
21. *Le Bissonnais Y.* Aggregate stability and assessment of soil crustability and erodibility: I. Theory and methodology // Eur. J. Soil Sci. 1996. V. 47. № 4. P. 425–437. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1996.tb01843.x>
22. *Lu G., Sakagami K.I., Tanaka H., Hamada R.* Role of soil organic matter in stabilization of water-stable aggregates in soils under different types of land use // Soil Sci. Plant Nutrition. 1998. V. 44. № 2. P. 147–155. <https://doi.org/10.1080/00380768.1998.10414435>

23. *Piccolo A.* The supramolecular structure of humic substances // *Soil Sci.* 2001. V. 166. № 11. P. 810–832. <https://doi.org/10.1097/00010694-200111000-00007>
24. *Rowley M.C., Grand S., Verrecchia É.P.* Calcium-mediated stabilisation of soil organic carbon // *Biogeochemistry.* 2018. T. 137. № 1. P. 27–49. <https://doi.org/10.1007/s10533-017-0410-1>
25. *Schjonning P., Lamandé M., Munkholm L.J., Lyngvig H.S., Nielsen J.A.* Soil precompression stress, penetration resistance and crop yields in relation to differently-trafficked, temperate-region sandy loam soils // *Soil Till. Res.* 2016. V. 163. P. 298–308. <https://doi.org/10.1016/j.still.2016.07.003>
26. *Šimanský V., Jonczak J.* Aluminium and iron oxides affect the soil structure in a long-term mineral fertilised soil // *J. Soils Sediments.* 2020. V. 20. № 4. P. 2008–2018. <https://doi.org/10.1007/s11368-019-02556-4>
27. *Vogelmann E.S., Reichert J.M., Prevedello J., Awe G.O., Mataix-Solera J.* Can occurrence of soil hydrophobicity promote the increase of aggregates stability? // *Catena.* 2013. V. 110. P. 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2013.06.009>
28. *Zavarzina A.G., Danchenko N.N., Kogut B.M.* Humic substances: hypotheses and reality (a review) // *Eurasian Soil Sci.* 2021. V. 54. № 12. P. 1826–1854. <https://doi.org/10.1134/S1064229321120164>

Stability of Arable Soil Aggregates: Experimental Determination and Normative Characteristics

**D. A. Ushkova¹, U. A. Konkina¹, I. V. Gorepekin¹, D. I. Potapov¹,
E. V. Shein¹, and G. N. Fedotov^{1, *}**

¹*Faculty of Soil Science of Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: gennadiy.fedotov@gmail.com*

Soil stability in modern soil physics is divided into two directions: water stability and resistance to mechanical influences (compression, wedging). Both soil properties in water-saturated soil are based on the rupture of intra-aggregate interparticle bonds, however, no standard physically justified values have been proposed to characterize the stability of aggregates. The purpose of the article is to substantiate the physical concept of stability of soil aggregates and to propose a single methodological method for quantifying stability as a normative soil characteristic. A high-performance method has been developed based on the dissection of linearly arranged water-saturated aggregates using blades under controlled load. The main stages of the technique are vacuuming of aggregates to eliminate the uncontrolled influence of trapped air, saturation of aggregates in vacuum with water and subsequent determination of the aggregates stability to penetration of blades. Experimental stability values (mN/aggregate) were obtained for 17 soils, which made it possible to form normative ranges for mountainous arable heavy loamy soils: sod-podzolic – 17–19, gray forest – 27–29, chernozems – 34–37 mN/agr and a number of other soils, which makes it possible to apply the obtained value as a soil characteristic of the stability of aggregates. The possibility of using the stability values as a methodological basis for monitoring soil stability and degradation, quantitative directions for assessing the state of physical characteristics of soil aggregates (first their main parameter, their stability) is discussed. Taking into account the highly correlative dependence of the proposed stability characteristic on the water stability values obtained by the Savvinov method (>85%) and the high performance of the stability determination method (the proposed method is about 20 times more productive than the Savvinov method), the possibilities of using the method and the obtained values of the stability of aggregates as a general physical characteristic and a separate well for quantifying water stability are discussed.

Keywords: soil aggregate, water stability, resistance to wedging

УДК 582.2/.3/58.084.2

ЦИАНОБАКТЕРИИ И ВОДОРОСЛИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПОЧВЕННЫХ КОРКОВ ПЯТЕН-МЕДАЛЬОНОВ ГОРНЫХ ТУНДР УРАЛА

© 2023 г. Е. Н. Патова^а, *, И. В. Новаковская^а, М. Д. Сивков^а^аИнститут биологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 Россия

*e-mail: patova@ib.komisc.ru

Поступила в редакцию 02.08.2022 г.

После доработки 15.09.2022 г.

Принята к публикации 16.09.2022 г.

Изучено видовое разнообразие цианобактерий и эукариотных водорослей биологических почвенных корочек, формирующихся на пятнах-медальонах в кустарничково-мохово-лишайниковой и ерниково-лишайниково-моховой пятнистых горных тундрах Урала. Выявлено – 46 видов из пяти отделов: Cyanobacteria – 19, Ohrophyta – 1, Bacillariophyta – 2, Chlorophyta – 22, Charophyta – 2. Основу альгоценозов биологических корок исследованных пятен-медальонов формируют виды: Cyanobacteria: *Stigonema minutum*, *Gloeocapsopsis magma*, *Schizothrix fuscescens*, *Dasygloea* cf. *lamyi*, *Fischerella muscicola*, *Nostoc commune*, *Scytonema hofmannii*; Chlorophyta: *Sporotetras polydermatica*, *Coccomyxa simplex*, *Elliptochloris bilobata*, *E. subsphaerica*, *Lobochlamys culleus*, *Pleurastrum terricola*. Невысокое разнообразие водорослей и цианобактерий связано с экологическими условиями, формирующимися в этом типе местообитаний: нестабильный температурный режим верхних горизонтов почвы, кислые почвы с низкой степенью насыщенности основаниями, а также невысоким содержанием азота, фосфора и других биогенных элементов. Численность клеток цианобактерий и микроводорослей на исследованных пятнах-медальонах составила от 0.03 до 34.19 млн кл./г почвы. Средние скорости азотфиксации, измеренной методом ацетиленовой редукции, на голом грунте пятен-медальонов были в диапазоне от 0.009 до 0.015 мг C₂H₄ м⁻² ч⁻¹, в разных вариантах биологических почвенных корок – от 1.48 до 2.25 мг C₂H₄ м⁻² ч⁻¹. Исследованные пятна планируется использовать для стационарных наблюдений за сукцессионными процессами зарастания криогенных форм рельефа в условиях горных тундр.

Ключевые слова: эукариотные водоросли, комплексы доминантов, азотфиксация, горно-тундровые почвы

DOI: 10.31857/S0032180X22601001, EDN: VJPVDL

ВВЕДЕНИЕ

В горных и высокоширотных регионах биологические почвенные корки (БК) (biological soil crust), которые состоят из цианобактерий, водорослей, грибов, лишайников и мхов, формируют основу сообществ пионерной растительности на оголенных в результате криогенных процессов грунтах – пятнах-медальонах [18–20, 31, 41]. Микроводоросли и цианобактерии являются важным функциональным фототрофным компонентом таких сообществ, оказывают влияние на накопление органического вещества почвы и концентрацию азота, ее гидрологический режим и структуру, влияют на круговорот питательных веществ, микробиологическую активность и газовый режим, участвуют в защите почвы от водной и ветровой эрозии [16, 20, 22, 41, 50]. Сведения о первичном разнообразии криптогамных сообществ на участках криогенных форм рельефа, лишенных растительности, а также долго-

срочные наблюдения за этапами формирования растительности, составление прогнозов их изменения под влиянием наблюдаемых и ожидаемых климатических флуктуаций необходимы для оценки реакции горных экосистем на глобальное изменение климата Земли [38]. Особенно это актуально для высокоширотных и высокогорных районов, которые испытывают более быструю трансформацию почвенно-растительного покрова под влиянием климатических колебаний по сравнению с районами с умеренным климатом [5, 29, 44]. В настоящее время таксономическое разнообразие и экофизиологические показатели БК и их трансформация рассматриваются как индикаторы климатических изменений [40, 41]. Более детально в этом отношении изучены семиаридные области [18, 25]. Активно развиваются исследования по изучению генетического разнообразия и экофизиологии БК зональных сообществ Арктики и Антарктиды [21, 40–42, 45]. Для север-

Таблица 1. Характеристика мест отбора биологических почвенных корочек на стационарных площадках

Тип сообщества	Координаты	Особенности рельефа/ крутизна склона	Высота, м над ур. м.	Площадь, м ² *			
				1	2	3	4
Площадка 1							
Пятнистая кустарничково-мохово-лишайниковая тундра	65°12'17.8" N 60°16'0" E	Верхняя часть склона/до 5°	781	0.23	0.05	0.15	0.03
Площадка 2							
Пятнистая ерниково-лишайниково-моховая тундра	65°13'21" N 60°19'30" E	Нижняя часть склона/выровненный участок	615	0.33	0.12	0.17	0.04

* Площадь исследованных пятен определяли с помощью программы ImagesJ 1.45S. Площадь: 1 – общая для пятна; 2 – серых и черных корочек; 3 – голого грунта; 4 – каменистых участков.

ных регионов России такие исследования малочисленны, направлены в основном на выявление видового богатства водорослей и цианобактерий [7, 23, 24].

Вследствие труднодоступности и удаленности высокоширотных регионов как в России, так и за рубежом, обычно наблюдения за БК ограничиваются разовыми сборами за 1–2 полевых сезона. Длительные временные ряды наблюдений за сукцессионными процессами с участием криптогамных корок при формировании первичных сукцессий на оголенных грунтах для горных территорий единичны [12, 35, 48]. Мало исследованы функциональные показатели БК для разных вариантов пионерных сообществ горной и тундровой растительности, в большей степени в этом отношении изучены арктические тундры на архипелаге Шпицберген [50, 51] и Канадской Арктике [48]. На Урале такие исследования проведены только в северных регионах [39].

Изучение почвенных водорослей в горно-тундровых сообществах Приполярного Урала начато с 2005 г. сотрудниками Института биологии Коми НЦ УрО РАН. Исследованы разнообразие и структура водорослевых сообществ БК, обнаружены новые виды как для науки, так и для европейского северо-востока России, изучено влияние на них различных факторов среды [6, 8, 36], показано, что на высотном градиенте от горных тундр до горно-лесного пояса наблюдается изменение состава водорослей в почвенных БК [37]. В настоящее время в горных тундрах Урала организованы наблюдения за процессами зарастания голого грунта БК с участием почвенных цианобактерий и водорослей.

Цель исследования – изучить разнообразие и структуру сообществ цианобактерий и водорослей на пятнах-медальонах в двух типах горно-тундровых растительных сообществ, оценить азотфиксирующую активность исследованных биологических почвенных корок. Для проведе-

ния наблюдений заложены стационарные площадки, на которых планируются многолетние наблюдения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Характеристика мест отбора проб. Для изучения состава, распределения и азотфиксирующей активности БК с участием цианобактерий и водорослей на северо-западном склоне горы Баркова в июле 2019 г. заложены стационарные пробные площадки в двух вариантах пятнистых горных тундр (табл. 1, рис. 1). Характеристика особенностей рельефа и растительности района работ приведена в монографической сводке [3]. Площадки расположены на пятнах-медальонах, образованных в результате криогенных процессов. На пятнах хорошо выражены участки с голым грунтом без растительности, а также заросшие корочками серого (серо-коричневого) и черного цвета. Характеристика вариантов зарастания пятен дана ранее [6]. Пробные площадки отличаются положением по высоте и крутизне склона, а также характеру тундровой растительности и почв. Площадка 1 заложена в пятнистой кустарничково-мохово-лишайниковой тундре. Такие сообщества чаще всего приурочены к выположенным верхним частям склонов и нагорным террасам гряд [3]. Микрорельеф выровненный, с западинами между пятнами пучения обрамленными камнями и галькой. Почвы – петроземы потечно-гумусовые (Haplic Leptosols) и подзолы иллювиально-гумусовые (Albic Podzols) [8]. БК могут занимать в таких сообществах до 20% от общего проективного покрытия (ОПП) фитоценоза [3]. Площадка 2 заложена в пятнистой ерниково-лишайниково-моховой тундре. Обычно такие сообщества встречаются на хорошо дренированных участках водораздела с глееземами грубогумусированными (Haplic Gleysols) и литоземами перегнойно-темногумусово-потечно-гумусовыми (Humic Leptosols) [7]. Как правило, сообщества сомкнуты, пят-

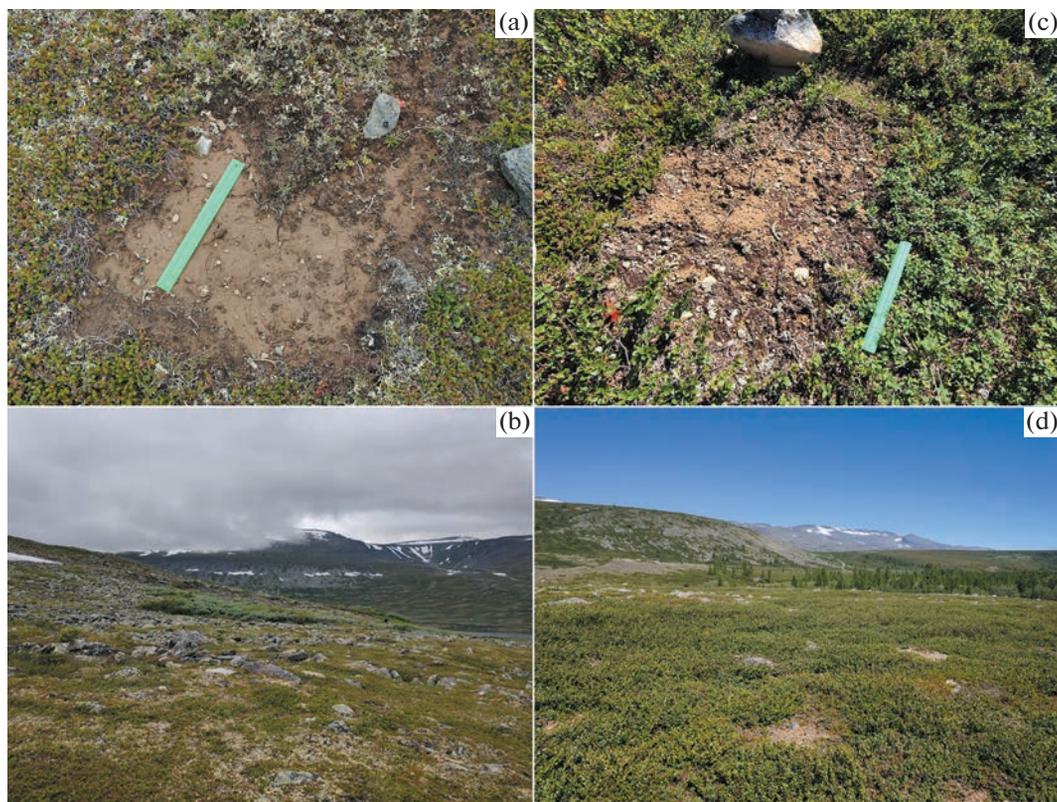


Рис. 1. Объекты исследования — пятна-медальоны голого грунта в горных тундрах. а, б — стационарная площадка 1 в пятнистой кустарничково-мохово-лишайниковой тундре, с, д — стационарная площадка 2 в пятнистой ерниково-лишайниково-моховой тундре.

на медальоны с БК здесь встречаются реже и занимают около 5% от ОПП и приурочены к межбугровым понижениям, где происходит аккумуляция снега [3].

Характеристика климата района исследований. Климат района исследований резко континентальный, с холодной длительной зимой, прохладным летом, коротким вегетационным периодом и с относительно большим количеством осадков, чрезвычайно малыми величинами испарения и избыточным увлажнением [2]. Среднегодовая температура воздуха составляет $-4,4^{\circ}\text{C}$. Средняя температура воздуха самого холодного месяца (января) $-18...-21^{\circ}\text{C}$; самого теплого (июля) $-8-11^{\circ}\text{C}$. Вегетационный период составляет не более 80 дней. Лето в горах прохладное, в июне—июле температура может достигать $20-30^{\circ}\text{C}$, в этот период погода особенно непостоянна. Наиболее увлажненными оказываются наветренные (западные и юго-западные) склоны Урала поскольку вынос влажных атлантических масс воздуха происходит преимущественно в виде западных и юго-западных потоков. В наиболее возвышенных западных склонах выпадает $1000-1500$ мм осадков [2].

Климатические особенности определяют условия развития растительного покрова горных тундр, включая водорослевые группировки БК.

Измерение экологических параметров. Для оценки годовой динамики температуры в поверхностном слое почвы оголенного пятна-медальона на площадке 1 в 2019–2020 гг. измеряли температуру почвы в верхнем $0-1$ см слое с использованием термохрона DS 1922L (Dallas Semiconductor, США). Влажность почвы (объемное содержание воды, %) поверхностных горизонтов пятен-медальонов исследовали с помощью почвенного влагомера Field Scout TDR-100 (Spectrum Technologies, США) в 10-кратной повторности. Измерение фотосинтетически активной радиации (ФАР), температуры ($T_{\text{в}}$) и относительной влажности воздуха выполняли с применением датчиков ФАР S-LIA-M003, температуры/влажности S-TNA-M00 в комплекте со станцией климата НОВО H21-002 (Onset Computer Corporation, США).

Измерение азотфиксации. Активность фиксации молекулярного азота (АРА) измеряли с помощью метода восстановления ацетилена [49]. На мониторинговых площадках пятен-медальонов и рядом на аналогичных пятнах вырезали случайным образом БК или участки голого грунта размером 2×3 см² с минеральным слоем почвы толщиной менее $0,5$ см и помещали в 130 мл стеклянные конические колбы. Колбы закрывали резиновыми пробками с модифицированными перегородками

для отбора проб газовых смесей. Откачивали воздух объемом 13 мл и вводили дополнительно около 13 мл 100% ацетилена для создания в объеме колбы 10% смеси ацетилен/воздух. Измерения выполняли в околополуденное время: первую пробу газовой смеси отбирали спустя 40 мин после ввода ацетилена, вторую пробу – спустя 2 ч, каждый раз отбирали 3 мл пробы и вводили в герметичные 12 мл флаконы Labco Exetainer (Англия). Для контроля температуры корочек использовали дополнительную колбу с БК, в которую ацетилен не вводили, в ней проводили измерение температуры микротермопарой НОВО (Onset Computer Corporation, США).

Анализ этилена во флаконах выполняли в лабораторных условиях на газовом хроматографе Цвет-800 (Россия) с сорбентом Porapak N 80/100 в 2 м металлической колонке. В колонку вводили 0.8 мл газовой смеси, для калибровки использовали стандартные смеси ЛиндеГаз (Россия). Скорость АРА рассчитывали, как количество этилена (мг), произведенного единицей поверхности БК или голого грунта в единицу времени ($\text{мг C}_2\text{H}_4 \text{ м}^{-2} \text{ ч}^{-1}$).

Анализ почвенных образцов. Аналитическую обработку образцов верхних горизонтов почвы, отобранных с глубины 0–5 см по стандартным методам (ГОСТ 17.4.3.01-83), проводили в Экоаналитической лаборатории центра коллективного пользования “Хроматография”, а также отделе почвоведения Института биологии Коми НЦ УрО РАН. Использованные методы и методики для химического анализа описаны ранее [8].

Методы исследования видового разнообразия и количественных показателей водорослей и цианобактерий. Сборы почвенных водорослей выполнены общепринятыми в почвенной альгологии методами [15, 17]. Пробы отбирали на пятнах с криптогамными корками толщиной до 1.5 см. Выявление видового состава водорослей выполняли двумя методами. Активно вегетирующие и доминантные виды определяли методом прямого микроскопирования свежесобранных почвенных образцов. Исследование проводили в полевых условиях с помощью микроскопа Биолам Д-11. Для выделения доминирующих видов учитывали частоту встречаемости видов и количественные показатели. Для оценки частоты встречаемости использовали шкалу Стармаха [47]: “+” – очень редко (вид присутствует в отдельных препаратах); 1 – единично (1–6 экземпляров в препарате); 2 – мало (7–16 экземпляров в препарате); 3 – порядочно (17–30 экземпляров в препарате); 4 – много (31–50 экземпляров в препарате); 5 – очень много, абсолютное преобладание (>50 экземпляров в препарате). К доминирующим отнесены виды, отмеченные с частотой встречаемости 3–5 и преобладающие по численности. Количественные показатели водорослей изучали в свежесо-

бранных образцах голого грунта и БК [14]. Для подсчета количества клеток отобранные образцы растирали в ступке, далее навеску в 5 мг растирали в 1 мл воды. Учет проводили в одной капле (объем 1/26 мл), помещали ее на предметное стекло, накрывали покровным стеклом и просматривали под микроскопом ($\times 400$). Учет проводили в 10 продольных полосах, затем пересчитывали численность на общее число продольных полос на покровном стекле (предварительно было подсчитано). Затем проводили пересчет числа клеток на 1 г почвенного образца. Брали по 10 повторностей для каждой пробы, для оценки численности использовали диапазон полученных значений.

В лабораторных условиях изучали разнообразие цианобактерий и водорослей с использованием накопительных культур с последующим выделением из них монокультур. Выращивание водорослей проводили с применением почвенной вытяжки, а также широко используемых жидких и агаризованных сред 3N-BBM и BG 11 [17] при освещении 40 $\mu\text{моль м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ФАР (фитолампа Uniel ULI-P11 -35 W/SPFR IP40 WHITE, Китай), температуре 20°C и 12-часовом световом периоде. Для получения альгологически чистых культур использовали метод посева штрихом и изоляцию с помощью микропипетки [17]. Водоросли определяли при увеличении до 1000 на микроскопе Nikon Eclipse80i, оборудованного системой дифференциального интерференционного контраста и видеофиксации изображений. Виды идентифицировали с привлечением отечественных и зарубежных определителей [1, 26, 30–32]. Таксономия и номенклатура водорослей приведены по AlgaeBase [28]. Для выявления сходства видового состава использовали коэффициент Сьеренсена–Чекановского [46].

Статистический анализ выполняли с использованием программы Statistica 13.0 (StatSoft, США). Сравнение влажности почвы, химических показателей, значений АРА корочек, численности водорослей в БК выполняли с использованием критерия Манна–Уитни.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Характеристика экологических условий на пятнах-медальонах. В горных тундрах на развитие растительного покрова заметное влияние оказывает температурный режим почвы [51], наиболее резким колебаниям температуры подвержена поверхность оголенных грунтов на пятнах [13].

Результаты измерения в годовом интервале времени среднесуточной температуры на пятне-медальоне в пятнистой кустарничково-мохово-лишайниковой тундре представлены на рис. 2. Количество дней с отрицательными среднесуточными температурами на почве составило 214.

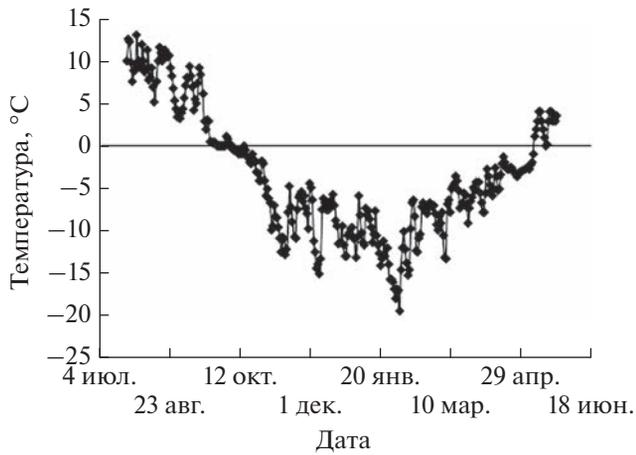


Рис. 2. Годовая динамика среднесуточной температуры поверхностного слоя (0–1 см) почвы пятна-медальона (площадка 1) в 2019–2020 гг.

Устойчивые отрицательные температуры почвы установились поздно для данной местности, в конце первой декады октября. Среднесуточная температура почвы пятна-медальона зимой составила -7.5°C , что значительно выше среднесуточной температуры воздуха -11.4°C . За период измерений минимальная среднесуточная температура почвы составила -19°C , а максимальная $+13.1^{\circ}\text{C}$. Положительные среднесуточные температуры на почве отмечены весной в первой декаде мая.

Выполнены сравнительные сезонные измерения температуры пятен голого грунта на площадках. За вегетационный сезон (измерения выполнены в течение 63 сут) среднесуточные температуры поверхности почвы (0–1 см) на исследованных

пятнах-медальонах не опускались ниже $+5^{\circ}\text{C}$ (рис. 3).

В летний период температура поверхностного горизонта почвы голого грунта на площадке 2 незначительно превышала показатели, измеренные на площадке 1 ($p = 0.054$) (рис. 4). Разница температур была более заметна при относительно высоких значениях температуры и обусловлена, скорее всего, разным положением исследованных пятен в микроландшафте и степенью ветрового воздействия (на выровненном участке ерниковой тундры отмечено значительно меньше воздействие ветра).

В период проведения исследований (третья декада июля) наблюдали высокие для данной местности значения среднесуточных ФАР – $417\text{--}545 \text{ мк моль м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $T_{\text{в}} = 10.3\text{--}14.9^{\circ}\text{C}$. При этом отмечены низкие значения относительной влажности воздуха – $59\text{--}65\%$. В полуденное время было сухо, влажность снижалась до 28% . Максимальные значения ФАР и $T_{\text{в}}$ составили $1900 \text{ мк моль м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ и 26°C соответственно. Ночи были прохладными, $T_{\text{в}}$ опускалась до 1.2°C .

Измерения влажности почвы выполнены только в дни отбора альгологических проб. Диапазон показателей объемного содержания воды в верхнем горизонте площадок был довольно широким – $18.2\text{--}46.5\%$, разница между площадками по данному показателю была статистически незначимой ($p > 0.05$, критерий Манна–Уитни).

Краткая характеристика химических свойств почв верхних горизонтов пятен-медальонов. Для исследованных пятен характерны кислые почвы с низкой степенью насыщенности основаниями, с

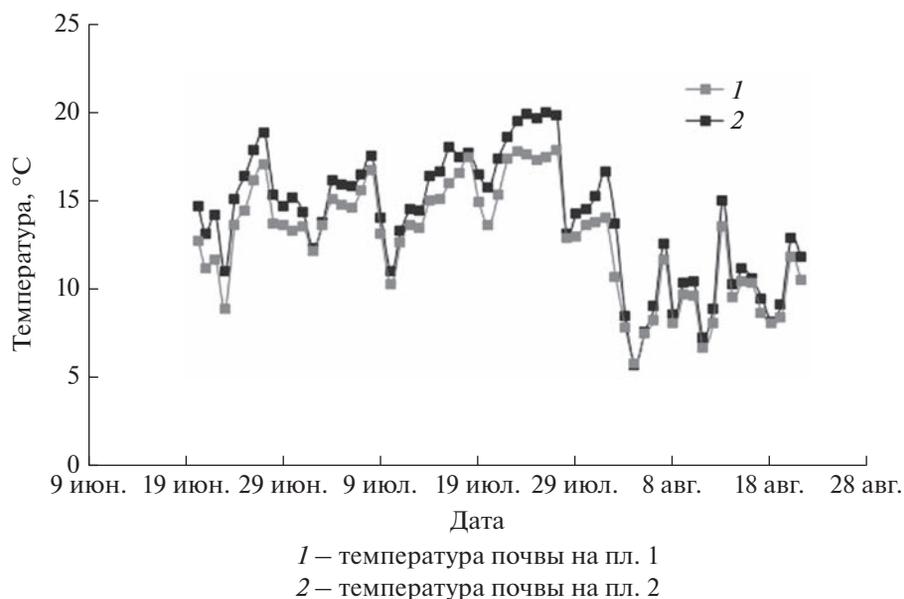


Рис. 3. Сезонная динамика среднесуточных температур верхнего слоя почвы (0–1 см) на стационарных площадках 1 и 2 в течение вегетационного периода.

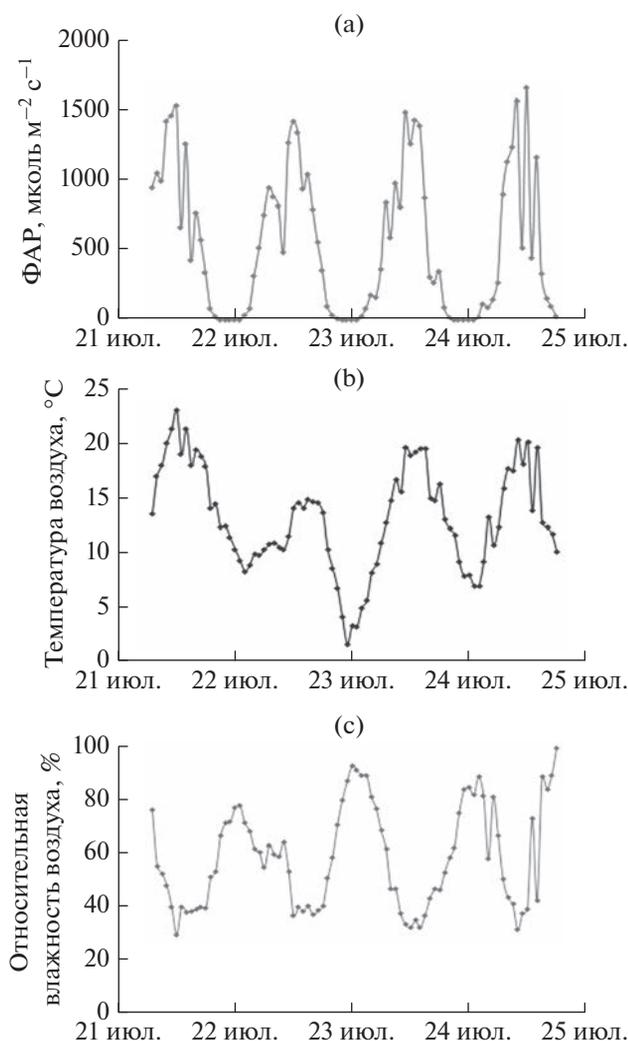


Рис. 4. Климатические показатели в период выполнения работ. а – ФАР, б – температура воздуха, с – относительная влажность воздуха.

невысоким содержанием азота, фосфора и других биогенных элементов (табл. 2). Для площадки 1 отмечено большее содержание углерода, азота, кальция и магния (рис. 5) ($p < 0.05$). Заметных отличий по содержанию остальных изученных элементов не обнаружено. Величина отношения C/N в почвенной толще под исследованными БК находится в пределах 13–14, что свидетельствует об относительно низкой степени обогащенности органического вещества почв азотом в следствие слабой трансформации органических остатков.

Видовой состав цианобактерий и водорослей.

Всего на исследованных пятнах выявлено – 46 видов. Cyanobacteria – 19, Ochrophyta – 1, Bacillariophyta – 2, Chlorophyta – 22, Charophyta – 2 (табл. 3). Видовое богатство и таксономическое разнообразие на сравниваемых пятнах-медальонах было сходным (рис. 6). На стационарной площадке 1 обнаружено 27 видов. На площадке 2 – 38 видов водорослей, на этом участке отмечено большее число видов цианобактерий и зеленых водорослей.

Активно вегетирующие виды, обнаруженные методом прямого микроскопирования свежесобранных почвенных образцов, составили более 50% от общего разнообразия водорослей. Остальные виды выявлены только при культивировании. В лабораторных условиях с использованием питательных сред идентифицирован 21 вид водорослей, что составляет 46% от общего видового богатства. На исследованных пятнах активно вегетирующие виды и доминантные комплексы имеют небольшие различия.

Во всех типах корочек в смешанных культурах на почвенной вытяжке выявлены виды: *Bracteacoccus minor*, *Chlamydocapsa* sp., *Coccomyxa simplex*, *Coelastrella oocystiformis*, *Elliptochloris subsphaerica*, *Fischerella muscicola*, *Myrmecia bisecta*, *Sporotetras polydermatica*, *Schizothrix fuscescens*, *Vischeria magna*.

Таблица 2. Химические свойства горно-тундровых почв (0–5 см горизонт) пятен-медальонов

№ площадки	Влажность почвы, %	C	N	pH		Обменные катионы			P ₂ O ₅	K ₂ O	Pb	Cd	Zn	Ni	Co	Cu	Fe	Mn	Al
		%	H ₂ O	KCl	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	мг/кг	мг/кг										
					мг/кг		ммоль/кг												
		$\frac{\omega}{\pm\Delta}$	$\frac{\omega}{\pm\Delta}$	pH $\pm\Delta$	pH $\pm\Delta$	$\frac{\omega}{\pm\Delta}$	$\frac{\omega}{\pm\Delta}$	$\frac{\omega}{\pm\Delta}$	$\frac{\omega}{\pm\Delta}$	$\frac{\omega}{\pm\Delta}$	$\frac{\omega}{\pm\Delta}$	$\frac{\omega}{\pm\Delta}$	$\frac{\omega}{\pm\Delta}$	$\frac{\omega}{\pm\Delta}$	$\frac{\omega}{\pm\Delta}$	$\frac{\omega}{\pm\Delta}$	$\frac{\omega}{\pm\Delta}$	$\frac{\omega}{\pm\Delta}$	$\frac{\omega}{\pm\Delta}$
1	46.5	$\frac{2.8}{0.4}$	$\frac{0.2}{0.04}$	$\frac{4.08}{0.2}$	$\frac{3.68}{0.2}$	$\frac{72}{14}$	$\frac{24}{5}$	<0.20	$\frac{26}{5}$	$\frac{93}{14}$	$\frac{13}{3}$	$\frac{0.45}{0.23}$	$\frac{37}{7}$	$\frac{13}{5}$	$\frac{8}{3}$	<0.4	>100 (382)	$\frac{22}{3}$	>100 (1007)
2	35.6	$\frac{1.5}{0.3}$	$\frac{0.110}{0.022}$	$\frac{4.26}{0.2}$	$\frac{3.83}{0.2}$	$\frac{37}{7}$	$\frac{12.1}{2.4}$	<0.20	$\frac{8}{2}$	$\frac{57}{8}$	$\frac{12}{3}$	$\frac{0.36}{0.18}$	$\frac{28}{6}$	$\frac{11.2}{2.2}$	$\frac{5.9}{2.4}$	<0.4	>100 (407)	<5.0	>100 (1491)

Примечание. Над чертой – значение показателя, под чертой – $\pm\Delta$ границы интервала абсолютной погрешности при $P = 0.95$, < – результаты ниже предела определения методики измерений.

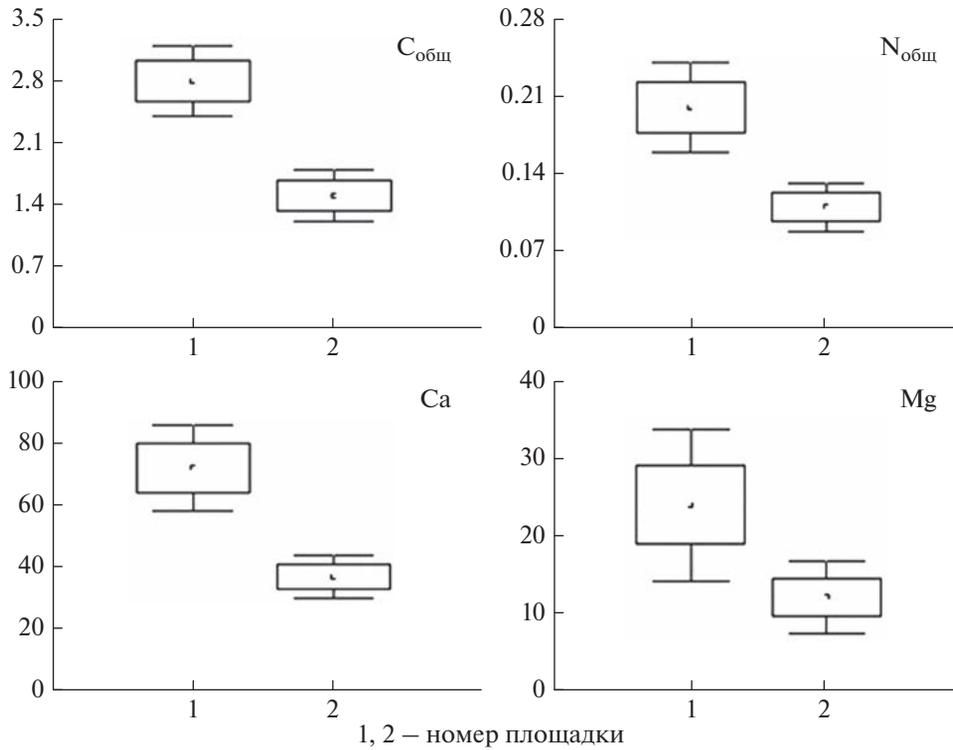


Рис. 5. Попарное сравнение содержания C_{общ}, N_{общ} (%) и обменных оснований Ca²⁺ и Mg²⁺ (мг/кг) в верхних горизонтах исследованных пятен-медальонов. Даны средние значения для показателей, различия для которых статистически значимы. Точка в центре – среднее значение, прямоугольник – стандартная ошибка средней, бары – стандартное отклонение.

Азотфиксаторы представлены 11 видами, из них в комплекс доминантов по частоте встречаемости входят *Stigonema minutum*, *Nostoc commune*, *Fischerella muscicola*, *Tolypothrix tenuis* (табл. 3).

Количественные показатели. Результаты учета численности водорослей на пятах приведены в табл. 4. Основу водорослевых сообществ на пятнах формируют активно вегетирующие в природных условиях цианобактерии и зеленые водоросли, основные из них приведены на рис. 7. На голом грунте пятен численность цианобактерий и водорослей была на несколько порядков ниже, чем в серых и черных БК. Основу альгогруппировок формировали из цианобактерий виды родов *Dasygloea*, *Phormidium*, *Tolypothrix*, *Fischerella*, из зеленых – *Coccomyxa*, *Sporotetras* и *Elliptochloris*, из диатомовых – *Navicula* и *Pinnularia*. В серых корках по показателям численности доминировали из цианобактерий *Stigonema minutum* (80% от численности цианобактерий), из зеленых водорослей – *Coccomyxa simplex*, *Sporotetras polydermatica* и *Elliptochloris bilobata*. В черных корках абсолютным доминантом по численности на обеих площадках была *Stigonema minutum*. Относительно высокую численность имели *Gloeocapsopsis magma*, *Fischerella muscicola*, *Nostoc commune*, *Sporotetras polydermatica*, *Elliptochloris subsphaerica* и *Coccomyxa simplex*. В черных БК площадки 1 количество

зеленых водорослей было значимо ($p = 0.002$) ниже, чем в черных БК площадки 2 (12.2 против 20.5 млн клеток), при этом средние значения численности цианобактерий статистически не отли-

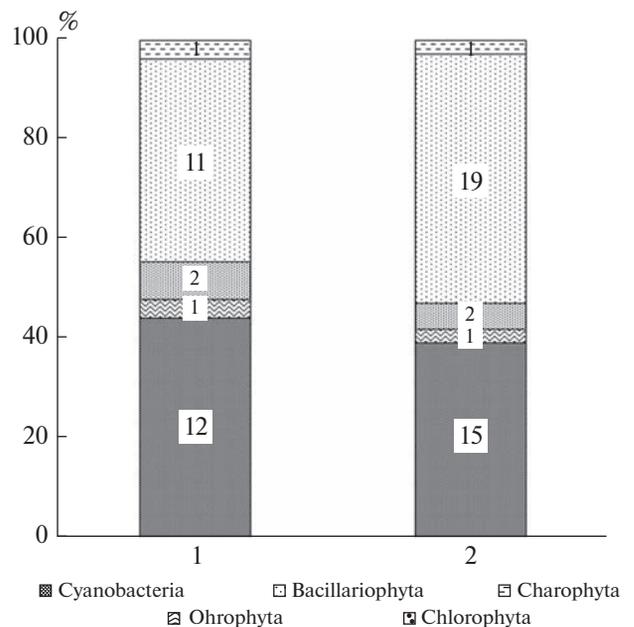


Рис. 6. Таксономический состав водорослей на исследованных пятнах-медальонах.

Таблица 3. Состав и распределение цианобактерий и водорослей на исследованных пятнах-медальонах

Таксон	Площадка					
	1			2		
	голый грунт	серая корка	черная корка	голый грунт	серая корка	черная корка
Сyanobacteria						
<i>Aphanocapsa muscicola</i> (Meneghini) Wille	—	—	2	—	—	—
<i>Aphanocapsa</i> sp.	К	—	—	—	—	К
<i>Calothrix</i> sp.*	—	—	—	—	3	—
<i>Calothrix braunii</i> Bornet et Flahault*	—	—	—	—	—	2, К
<i>Calothrix parietina</i> Thuret ex Bornet & Flahault*	—	—	—	2	—	3
<i>Dasygloea</i> cf. <i>lamyi</i> (Gomont) Senna & Komárek	3, К	—	4, К	—	4, К	—
<i>Gloeocapsopsis magma</i> (Brébisson) Komárek & Anagnostidis ex Komárek	—	2	4	—	4	4
<i>Gloeocapsopsis dvorakii</i> (Nováček) Komárek & Anagnostidis ex Komárek	—	—	3	—	—	—
<i>Fischerella muscicola</i> Gomont*	—	—	—	2, К	3, К	4
<i>Nostoc commune</i> Vaucher ex Bornet & Flahault*	—	—	—	—	К	3, К
<i>Nostoc punctiforme</i> Hariot*	—	—	—	—	К	К
<i>Phormidium corium</i> Gomont	2	—	3	5	2	3
<i>Scytonema hofmannii</i> C. Agardh ex Bornet & Flahault*	К	—	2, К	—	—	—
<i>Schizothrix fuscescens</i> Kutzing ex Gomont	—	К	3, К	К	2, К	3, К
<i>Stigonema minutum</i> Hassall ex Bornet et Flahault*	К	4, К	5, К	2	4	5, К
<i>Stigonema ocellatum</i> Thuret ex Bornet & Flahault*	—	—	—	—	—	2
<i>Synechococcus</i> sp.	К	—	—	—	К	К
<i>Tolypothrix lanata</i> Wartmann ex Bornet & Flahault*	—	—	2	—	—	—
<i>Tolypothrix tenuis</i> Kützing ex Bornet & Flahault*	2	—	—	2	—	—
Ohrophyta						
<i>Vischeria magna</i> (Petersen) Kryvenda, Rybalka, Wolf & Friedl	К	—	—	К	К	К
Bacillariophyta						
<i>Navicula</i> spp.	2	2	—	3	2	—
<i>Pinnularia</i> spp.	2	—	2	2	2	—
Chlorophyta						
<i>Bracteacoccus minor</i> (Schmidle ex Chodat) Petrová	К	—	—	К	К	К
<i>Chlamydomonas hindakii</i> Ettl	—	—	—	—	К	—
<i>Chlamydomonas</i> cf. <i>noctigama</i> Korshikov	—	—	—	—	—	К
<i>Chlamydomonas</i> spp.	—	К	—	—	—	—
<i>Chlamydomonas thomassonii</i> Ettl	—	—	—	К	—	—
<i>Chlamydocapsa</i> sp.	—	—	—	К	К	К
<i>Coccomyxa simplex</i> Mainx	3, К	3, К	3, К	3	3	3, К
<i>Coelastrella oocystiformis</i> (J.W.G. Lund) E. Hegewald & N. Hanagata	—	—	—	К	К	К
<i>Elliptochloris bilobata</i> Tschermak-Woess	2, К	3, К	—	—	3, К	—
<i>Elliptochloris subsphaerica</i> (Reisigl) H. Ettl et G. Gärtner	К	—	2, К	К	3, К	3, К

Таблица 3. Окончание

Таксон	Площадка					
	1			2		
	голый грунт	серая корка	черная корка	голый грунт	серая корка	черная корка
<i>Elliptochloris reniformis</i> H. Ettl et G. Gärtner	—	—	К	—	—	—
<i>Hormidiopsis crenulata</i> (Kützing) Heering	—	—	—	К	—	—
<i>Interfilum terricola</i> (J.B. Petersen) Mikhailyuk, Sluiman, Massalski, Mudimu, Demchenko, Friedl et Kondratyuk	—	—	—	—	К	К
<i>Leptosira polychloris</i> Reisigl	—	—	—	—	К	—
<i>Lobochlamys culleus</i> (Ettl) T. Pröschold, B. Marin, U.W. Schlösser & M. Melkonian	К	—	К	—	—	—
<i>Myrmecia bisecta</i> Reisigl	—	—	—	К	К	К
<i>Neocystis curvata</i> (P.A. Broady) I. Kostikov, T. Darienko, A. Lukesová, & L. Hoffmann	—	—	—	—	К	—
<i>Parietochloris bilobata</i> (Vinatzer) V.M. Andreeva	К	—	К	К	К	—
<i>Pleurastrum terricola</i> (Bristol) D.M. John	К	К	—	К	—	К
<i>Sporotetras polydermatica</i> (Kütz.) Kostikov, Darienko, Lukesová et L. Hoffm	К	—	4, К	3, К	3, К	4, К
<i>Stichococcus</i> sp.	—	—	—	—	—	К
<i>Trebouxia</i> sp.	—	—	2	—	—	2
Charophyta						
<i>Cylindrocystis</i> sp.	—	—	—	3	—	—
<i>Mesotaenium</i> sp.	—	—	1	—	—	—
Всего видов	18	8	18	20	26	25

Примечание. Названия таксонов расположены в таблице по отделам, внутри отделов в алфавитном порядке; * – виды-азотфиксаторы; “—” – вид не обнаружен; цифрами от 1 до 5 отмечена частота встречаемости вида при прямом микроскопировании по шкале Стармаха; К – виды, которые были обнаружены при культивировании на почвенной вытяжке в накопительной культуре и в монокультурах (частоту встречаемости клеток в культуре не отмечали). Большинство зеленых водорослей обнаружено в культуре, так как идентификация до вида возможна только при культивировании водоросли с изучением ее жизненного цикла и морфологических особенностей.

чались ($p = 0.745$). В серых БК площадки 1 наблюдали существенно более высокие ($p = 0.0022$) количества цианобактерий относительно площадки 2 (5.09 и 1.81 млн клеток соответственно). Остальные группы водорослей данного типа корочек показали статистически не достоверные отличия. Сравнение численных значений водорослей в черных и серых корочках показало значимые превышения ($p < 0.012$) средних значений общего количества клеток Cyanobacteria и Chlorophyta в черных БК на обеих площадках.

Азотфиксация на пятнах-медальонах. Скорости азотфиксации для БК и участков голого грунта на пятнах-медальонах приведены в табл. 5. В образцах голого грунта на обеих площадках скорость ацетиленовой редукции была очень низкой – 0.009–0.22 мг C_2H_4 м⁻² ч⁻¹. Обилие азотфиксаторов здесь было невысоким. На площадке 1 на голом грунте из diazotрофов отмечен *Tolypothrix tenuis*, на

площадке 2 – *Fischerella muscicola* и *Tolypothrix tenuis*. В БК азотфиксирующая активность значительно превышала показатели на голом грунте. Средние скорости АРА для БК площадки 2 были выше, чем для площадки 1 – 2.25 и 1.48 мг C_2H_4 м⁻² ч⁻¹ соответственно, хотя не обнаружено статистически значимой разницы между средними скоростями обеих площадок ($p = 0.22$). *Stigonema minutum* вид, определяющий азотфиксацию в БК обоих вариантов пятен-медальонов, доминант и по частоте встречаемости, и по количественным показателям. На площадке 2 кроме этого вида комплекс доминантов из diazotрофов формировали также *Fischerella muscicola* и *Nostoc commune*.

ОБСУЖДЕНИЕ

Почвенные водоросли, несмотря на неблагоприятные климатические условия, характерные

Таблица 4. Количественные показатели развития водорослей на исследованных пятнах-медальонах

Показатель	Средние и диапазон значений численности почвенных водорослей, млн кл./г почвы		
	голый грунт	серая корка	черная корка
Площадка 1			
Общая численность	–	5.68	14.40
min–max	0.03–0.33	1.47–0.2	5.88–28.72
Цианобактерии	–	3.48	12.19
min–max	–	1.26–6.06	3.53–23.39
Зеленые*	–	0.50	1.09
min–max	–	0.07–1.40	0.11–4.41
Диатомовые	–	0.01	0.004
min–max	–	0–0.07	0–0.04
Площадка 2			
Общая численность	–	2.57	20.45
min–max	0.137–0.154	0.22–5.58	12.85–34.19
Цианобактерии	–	1.81	14.17
min–max	–	0–4.19	8.63–21.55
Зеленые*	–	0.48	6.33
min–max	–	0.18–0.88	3.27–9.66
Диатомовые	–	0.01	0
min–max	–	0–0.07	0

Примечание. Прочерк – учет отдельных групп водорослей не проводили, * – учитывали представителей зеленых, охрофитовых и харовых водорослей.

Таблица 5. Активность ацетиленовой редукции биологических почвенных корочек и голого грунта на пятнах-медальонах

Площадка	ARA, мг C ₂ H ₄ м ⁻² ч ⁻¹			Дiazотрофные цианобактерии
	min	max	среднее	
Площадка 1				
БК	0.225	1.48	0.82 ± 0.37	Д: <i>Stigonema minutum</i> ,
Голый грунт	0.009	0.12	0.07 ± 0.02	Сб: <i>Tolypothrix lanata</i> , <i>Scytonema hofmannii</i> П: <i>Tolypothrix tenuis</i>
Площадка 2				
БК	0.015	2.25	1.07 ± 0.75	Д: <i>Stigonema minutum</i> ,
Голый грунт	0.22	0.48	0.34 ± 0.12	<i>Fischerella muscicola</i> , <i>Nostoc commune</i> Сб: <i>Calothrix braunii</i> , <i>C. parietina</i> П: <i>Fischerella muscicola</i> , <i>Tolypothrix tenuis</i>

Примечание. ARA – ацетиленовая редукция, измеренная при температуре 17°C. Д – доминанты по частоте встречаемости и количественным показателям, Сб – субдоминанты, П – виды с невысокой частотой встречаемости.

для Приполярного Урала (низкие среднегодовые температуры, прохладное лето, короткий вегетационный период), активно развиваются в горных тундрах, формируют массовые разрастания на поверхности пятен-медальонов. Период наблюдений в июле 2020 г. характеризовался высокими среднесуточными и максимальными за сутки значениями ФАР, с присущей условиям горной тундры большой амплитудой $T_{в}$, и низкой отно-

сительной влажностью воздуха (рис. 4). Такие условия можно считать относительно благоприятными для развития тундровых растительных сообществ. Необходимо отметить, в разные годы эти климатические показатели могут существенно отличаться, что, несомненно, оказывает влияние на состояние растительного покрова и формирование водорослевых сообществ БК, в частности.

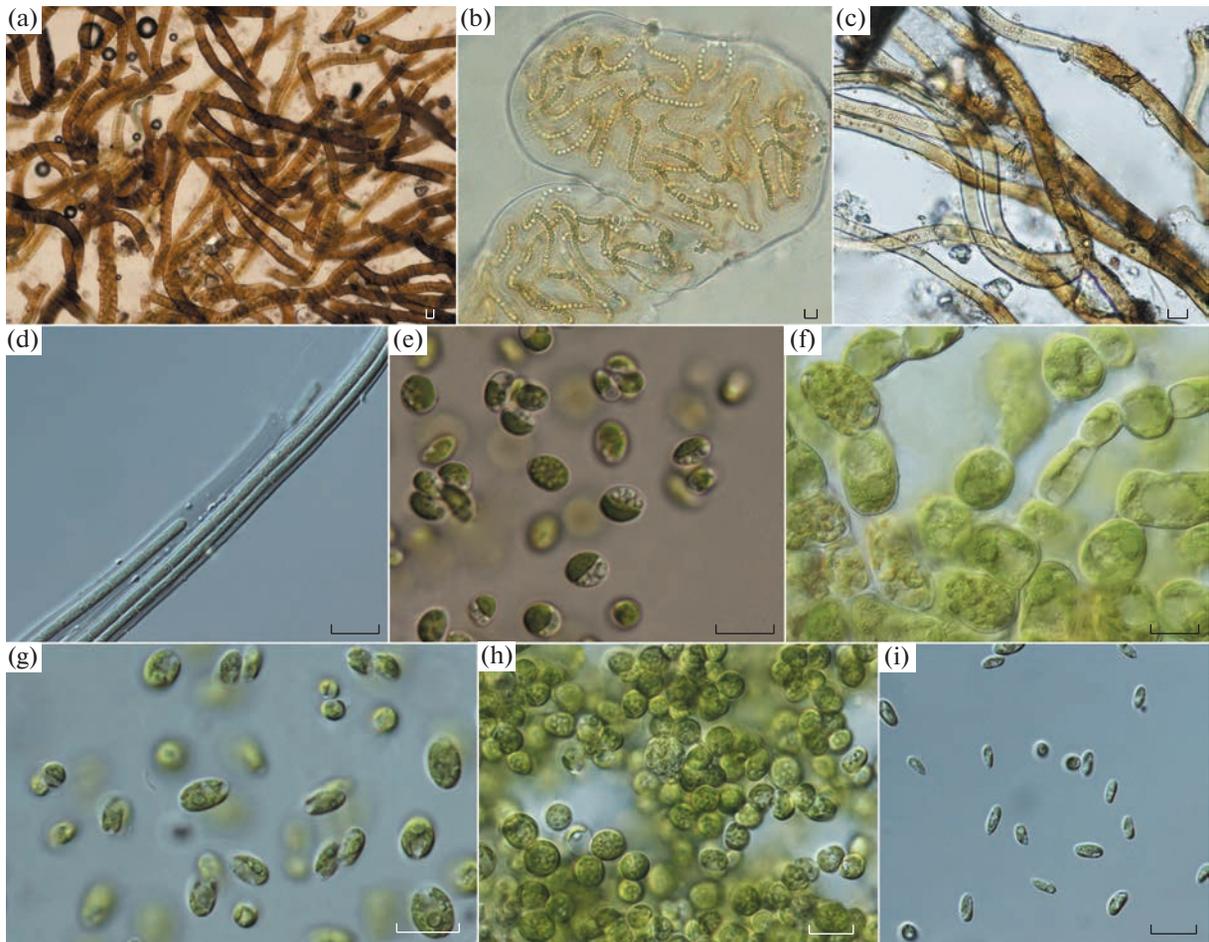


Рис. 7. Виды цианобактерий и эукариотных водорослей, формирующие основу альгоценозов БК пятен-медальонов: а – *Stigonema minutum*, б – *Nostoc commune*, в – *Scytonema hofmannii*, д – *Dasygloea cf. lamyi*, е – *Sporotetras polydermatica*, ф – *Pleurastrum terricola*, г – *Loboichlamys culleus*, h – *Elliptochloris bilobata*, и – *Coccomyxa simplex*.

Разнообразие и структуру водорослевых сообществ БК определяют условия местообитания (температура и влажность почвы, высотный градиент, физико-химические свойства почв, растительное сообщество) [6, 8, 9, 19, 23, 36, 37, 42, 51]. В связи с различным положением в рельефе зарастание пятен БК на исследованных площадках отличается. БК на площадке 1 занимают до 21% от площади пятна, на площадке 2 около 37%. Как показали наблюдения, несмотря на отличие стационарных участков по расположению в рельефе и по типу растительных сообществ, в ерниково-лишайниково-моховых и кустарничково-мохово-лишайниковых пятнистых тундрах на пятнах-медальонах формируются сходные экологические условия. На стационарных площадках в течение всего вегетационного периода отмечены благоприятные температурные условия для развития цианобактерий и водорослей. Разница температур на площадках статистически не достоверна, и была более заметна только в летний период при относительно высоких значениях

температуры воздуха. За сезон среднесуточные температуры поверхности почвы не опускались ниже +5°C. Известно, что при такой температуре у почвенных цианобактерий и водорослей арктических регионов сохраняется функциональная активность – способность к фотосинтезу и азотфиксации (у цианобактерий) [34, 39, 51, 52]. Не отмечено и статистически значимых отличий почвы по показателям влажности и химическому составу. Относительная влажность почвы была в диапазоне, достаточном для поддержания исследованных БК в активном состоянии [19, 39, 52]. Почвенные условия не благоприятны для поселения сосудистых растений, но вследствие снижения конкуренции здесь активно развиваются споровые растения с доминированием водорослей и фиксирующих азот цианобактерий. Сходство экологических условий определяет особенности формирования и распределения видового состава БК на пятнах-медальонах.

Из 46 обнаруженных видов основу альгогруппировок пятен формируют зеленые водоросли (22)

и цианобактерии (19 таксонов). Отмечено увеличение числа видов от голого грунта к черным корочкам. Видовое богатство меньше, чем для пятен южных тундр Таймыра (идентифицировано 118 видов цианобактерий и водорослей) [12] и для архипелага Шпицберген, где в БК обнаружено 102 вида зеленых водорослей [19]. Но необходимо учитывать, что обследовано всего два варианта пятен. В составе альгогруппировок БК Приполярного Урала отмечено много общих видов, характерных для БК арктических и равнинных тундр.

Коэффициент флористического сходства Сьеренсена–Чекановского для исследованных альгогруппировок пятен-медальонов составил 0.55. К активно вегетирующим видам, которые формируют основу водорослевых сообществ БК, относятся Cyanobacteria: *Stigonema minutum*, *Gloeo-capsopsis magma*, *Schizothrix fuscescens*, *Dasygloea* cf. *lamyi*, *Fischerella muscicola*, *Nostoc commune*, *Scytonema hofmannii*; Chlorophyta: *Sporotetras polydermatica*, *Coccomyxa simplex*, *Elliptochloris bilobata*, *E. subsphaerica*, *Lobochlamys culleus*, *Pleurastrum terricola* (рис. 7). Эти виды преобладают по частоте встречаемости в альгогруппировках БК обоих стационарных площадок и по биомассе. Большинство из перечисленных видов входит в состав доминантов БК как в горных и северных, так и в аридных регионах по всему миру [22].

С использованием питательных сред идентифицирован 21 вид водорослей (46%), то есть культуральные методы позволяют выявить скрытое разнообразие водорослей. При этом значение в формировании БК и обилие таких видов в природных условиях оценить довольно сложно.

Численность водорослей в БК была высокой. По количественным показателям преобладают цианобактерии и зеленые водоросли. Полученные значения для обеих площадок сопоставимы, но, на площадке 1 численность водорослей была ниже на участках голого грунта и в черных корочках, в серых корках на этом пятне показатели были выше. Минимальные показатели отмечены для голого грунта на площадке 1 – 0.03 млн кл./г почвы, максимальные для черных корочек площадки 2 – 34.19 млн кл./г почвы. Полученные значения сопоставимы с данными, количественного учета водорослей в равнинных пятнистых тундрах [10], горных районах Хибин [11], Кавказа [16] и Гималаев [43]. По количественным показателям в обоих вариантах корок преобладают азотфиксирующие виды (более 60% от общей численности водорослей), что связано с низкой концентрацией этого элемента в почве пятен-медальонов. Аналогичная тенденция при формировании корочек отмечена для Гималаев [43] и архипелага Шпицберген [42]. На участках голого грунта, наиболее сильно подверженных сезонным колебаниям температуры, общая численность клеток в целом

очень низкая, из азотфиксаторов здесь развивается цианобактерия – *Tolypothrix tenuis*. Известно, что представители данного рода устойчивы к резким колебаниям температуры и влажности почвы [27]. Другие группы водорослей, населяющие голый грунт, представлены в основном одноклеточными зелеными и охрофитовыми водорослями (*Coccomyxa simplex*, *Vischeria magna*, видами из родов *Bracteacoccus*, *Elliptochloris*), а также немногочисленными клетками диатомовых водорослей из родов *Navicula* и *Pinnularia*. В более стабильных условиях на зарастающих участках из зеленых водорослей основу численности формировали: в серых корочках – *Pleurastrum terricola*, *Tribonema* sp.; черных корочках – *Coccomyxa simplex*, *Elliptochloris bilobata*, *Sporotetras polydermatica*. Абсолютный доминант по количественным показателям и по частоте встречаемости – *Stigonema minutum*, цианобактерия определяющая азотфиксацию в БК обоих вариантах пятен-медальонов. На площадке 2 кроме этого вида комплекса доминантов из диазотрофов формировали *Fischerella muscicola* и *Nostoc commune*.

Для исследованных пятен отмечены относительно высокие скорости фиксации молекулярного азота, сопоставимые с показателями, отмеченными для БК других тундровых и горных регионов [39, 48, 52]. Максимальные показатели измерены для черных корочек, минимальные для голого грунта. Для БК площадки 1, сформированной в основном *Stigonema minutum*, скорости азотфиксации ниже, чем в БК площадки 2, где в составе доминантов отмечен *Nostoc commune*. Этот вид фиксирует азот с наиболее высокими скоростями среди цианобактерий [33, 39, 48]. Ранее показано, что стигонемовые корки на Приполярном Урале могут фиксировать до 0.3 г N м⁻² за вегетационный сезон [39].

Накопленное почвенными водорослями органическое вещество и фиксированный цианобактериями азот активно используются споровыми организмами, формирующими БК, а также способствуют развитию на пятнах сосудистых растений [22]. При этом остается открытым вопрос о времени существования и скорости зарастания пятен-медальонов. Известно, что криогенные формы рельефа способны существовать длительное время, радиоуглеродное датирование показало, что возраст таких образований на Приполярном Урале достигает до 450 ± 40 радиоуглеродных лет [4]. Формирование БК на пятнах зависит от многих климатических и эдафических факторов, включая физические свойства почв и их состав, подвижность и степень увлажнения грунтов, ветровую и водную эрозию, глубины сезонного промерзания и др. Наблюдения за БК, включая оценку площади зарастаний, видового состава, количественных показателей, азотфиксирующей активности, могут быть индикаторами изменения скоро-

сти и направленности сукцессионных процессов формирования растительности на пятнах-медальонах в условиях прогнозируемого изменения климата [40–42]. При этом можно ожидать изменений в составе и структуре водорослевых сообществ БК при усилении климатических флуктуаций, как в сторону потепления, так и похолодания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования в БК, формирующихся на пятнах-медальонах выявлено 46 видов цианобактерий и эукариотных водорослей, которые формируют устойчивые альгокомплексы и сохраняют стабильность состава. Основу водорослевых сообществ формируют цианобактерии из родов: *Stigonema*, *Gloeocapsopsis*, *Schizothrix*, *Dasygloea*, *Fischerella*, *Nostoc*, *Scytonema*, и зеленые водоросли: *Sporotetras*, *Coccomyxa*, *Elliptochloris*, *Lobochlamys*, *Pleurastrum*. Численность водорослей на пятнах-медальонах была в диапазоне 0.03–34.19 млн кл./г почвы, максимальные показатели отмечены для черных БК. Доминируют по обилию и количественным показателям азотфиксирующие виды цианобактерий *Stigonema minutum*, *Nostoc commune*, *Tolypothrix tenuis*, *Fischerella muscicola*. Средние скорости азотфиксации, измеренной методом ацетиленовой редукции, на голом грунте были в диапазоне от 0.009 до 0.015, а в разных вариантах БК – от 1.48 до 2.25 мг C₂H₄ м⁻² ч⁻¹.

Изученные пятна-медальоны могут стать удобным стационарным объектом для длительных наблюдений за сукцессионными процессами зарастания криогенных форм рельефа в условиях горных тундр. Организация таких наблюдений на стационарных участках позволит получить новые данные и расширить существующие представления о видовом и функциональном разнообразии фототрофных микроорганизмов и стадиях формирования пространственно-временных рядов пионерных сообществ с участием микроводорослей и цианобактерий в горно-тундровых сообществах. Можно прогнозировать, что альгологические комплексы БК будут менять видовое и структурное разнообразие, это позволит индцировать происходящие изменения на пятнах-медальонах при изменениях климата в горных районах Урала. Для расширения представлений о скрытом разнообразии почвенных водорослей и цианобактерий БК горных регионов Урала планируется привлечение методов метабаркодинга и метагеномики, базирующихся на выделении тотальной ДНК из почвы и последующем ее анализе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при поддержке гранта РНФ № 22-24-00673 <https://rscf.ru/project/22-24-00673/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреева В.М. Почвенные и аэрофильные зеленые водоросли (*Chlorophyta: Tetrasporales, Chlorococcales, Chlorosarcinales*). СПб.: Наука, 1998. 352 с.
2. Атлас Коми Автономной Советской Социалистической Республики / Под ред. С.В. Колесника. М.: ГУГК, 1964. 112 с.
3. Биоразнообразие водных и наземных экосистем бассейна реки Кожым (северная часть национального парка “Югыд ва”) / Под ред. Е.Н. Патовой. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2010. 192 с.
4. Гаранкина Е.В. Эволюция криогенного микрорельефа низкогорий субарктики // Криосфера Земли. 2013. Т. XVII. № 3. С. 3–16.
5. Матвеева Н.В., Заноха Л.Л., Афонина О.М., Потемкин А.Д., Патова Е.Н., Давыдов Д.А., Андреева В.М. и др. Растения и грибы полярных пустынь Северного полушария. СПб.: Марафон, 2015. 317 с.
6. Новаковская И.В., Патова Е.Н., Кулюгина Е.Е. Изменение разнообразия цианопрокариот и водорослей при зарастании пятен-медальонов горно-тундровых сообществ Северного Урала // Бот. журн. 2019. Т. 104. № 4. С. 569–586. <https://doi.org/10.1134/S0006813619040057>
7. Патова Е.Н., Новаковская И.В. Почвенные водоросли северо-востока европейской части России // Новости систематики низших растений. 2018. Т. 52. С. 311–353. <https://doi.org/10.3111/nsnr/2018.52.2.311>
8. Патова Е.Н., Новаковская И.В., Денева С.В. Влияние эдафических и орографических факторов на разнообразие водорослевых сообществ биологических почвенных корочек на пятнах-медальонах Полярного и Приполярного Урала // Почвоведение. 2018. № 3. С. 1–13. <https://doi.org/10.7868/S0032180X1803006>
9. Патова Е.Н., Новаковская И.В., Сивков М.Д., Новаковский А.Б. Влияние экологических факторов на формирование альгогруппировок горно-тундровых почв (Приполярный Урал) // Теоретическая и прикладная экология. 2012. № 2. С. 89–98.
10. Перминова Г.Н., Кабиров Р.Р., Киприянов В.М. Водоросли как продуценты тундровых биогеоценозов // Споровые растения тундровых биогеоценозов. Тр. Коми филиала АН ССР. 1982. № 49. С. 81–94.
11. Ройзин М.Б. Микрофлора скал и примитивных почв высокогорной арктической пустыни // Бот. журн. 1960. Т. 45. № 7. С. 997–1007.
12. Сдобникова Н.В. Почвенные водоросли в южных тундрах Таймыра // Южные тундры Таймыра. Л.: Наука, 1986. С. 68–79.
13. Старцев В.В., Дубровский Ю.А., Жангуров Е.В., Дымов А.А. Пространственная неоднородность свойств почв в зоне распространения островной мерзлоты (Приполярный Урал) // Вестн. Том. гос. ун-та. Биология. 2019. № 48. С. 32–55. <https://doi.org/10.17223/19988591/48/2>

14. *Хазиев Ф.Х., Кабиров Р.Р.* Количественные методы почвенно-альгологических исследований. Уфа: БФАН СССР, 1986. 172 с.
15. *Штина Э.А., Голлербах М.М.* Экология почвенных водорослей М.: Наука, 1976. 144 с.
16. *Штина Э.А., Онипченко В.Г., Разран Л.М.* Почвенные водоросли высокогорных фитоценозов Тебердинского заповедника (Северо-Западный Кавказ) // Альгология. 1995. Т. 5. № 1. С. 17–28.
17. *Andersen R.A.* Algal Culturing Techniques. N.Y., 2005. 589 p.
18. *Belnap J., Lange O.L.* Biological Soil Crusts: Structure, Function, and Management // Ecological Studies. V. 150. Berlin: Springer-Verlag, 2003. 503 p.
19. *Borchhardt N., Baum C., Mikhailuyk T., Karsten U.* Biological Soil Crusts of Arctic Svalbard – Water Availability as Potential Controlling Factor for Microalgal Biodiversity // Front. Microbiol. 2017. V. 8 P. 1–12. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01485>
20. *Borchhardt N., Schiefelbein U., Abarca N., Boy J., Mikhailuyk T., Sipman H.J.M., Karsten U.* Diversity of algae and lichens in biological soil crusts of Ardley and King George islands, Antarctica // Antarctic Science. 2017. V. 29. P. 229–237. <https://doi.org/10.1017/S0954102016000638>
21. *Büdel B., Colesie C., Green T.A., Grube M., Suau R.L., Loewen-Schneider K., Maier S., Peer T., Pintado A., Raggio J., Ruprecht U.* Improved appreciation of the functioning and importance of biological soil crusts in Europe: the Soil Crust International Project (SCIN) // Biodiversity and Conservation. 2014. V. 23. P. 1639–1658.
22. *Büdel B., Dulić T., Darienko T., Rybalka N., Friedl T.* Cyanobacteria and Algae of Biological Soil Crusts // Photosynthetic Adaptation. V. 226. Cham: Springer International Publishing. 2016. P. 55–80.
23. *Davydov D.* Cyanobacterial Diversity of the Northern Polar Ural Mountains. Diversity. 2021. V. 13. P. 607. <https://doi.org/10.3390/d13110607>
24. *Davydov D., Patova E.* The diversity of Cyanoprokaryota from freshwater and terrestrial habitats in the Eurasian Arctic and Hypoarctic // Hydrobiologia. 2018. V. 811. P. 119–137. <https://doi.org/10.1007/s10750-017-3400-3>
25. *Deng S., Zhang D., Wang G., Zhou X., Ye C., Fu T., Ke T., Zhang Y., Liu Y., Chen L.* Biological soil crust succession in deserts through a 59-year-long case study in China: How induced biological soil crust strategy accelerates desertification reversal from decades to years // Soil Biol. Biochem. 2020. V. 141. P. 107665.
26. *Ettl H., Gartner G.* Syllabus der Boden-, Luft- und Flechtenalgen 2. Auflage, 2014. 773 p.
27. *Fritz-Sheridan R.P.* Physiological Ecology of nitrogen fixing blue-green algal crusts in the upper-subalpine life zone // J. Phycol. 1988. V. 24. P. 302–309.
28. *Guiry M.D., Guiry G.M.* AlgaeBase. World-wide electronic publication. National University of Ireland. Galway, 2022. <http://www.algaebase.org>
29. *Karsten U., Holzinger A.* Green algae in alpine biological soil crust communities: acclimation strategies against ultraviolet radiation and dehydration // Biodiversity and Conservation. 2014. V. 23. P. 1845–1858. <https://doi.org/10.1007/s10531-014-0653-2>
30. *Komárek J.* Cyanoprokaryota III: Nostocales, Stigonematales // Süßwasserflora von Mitteleuropa. Berlin, 2013. V. 19/3. 1130 p.
31. *Komárek J., Anagnostidis K.* Cyanoprokaryota I. Teil: Chroococcales // Süßwasserflora von Mitteleuropa. Heidelberg, Berlin, 1998. V. 19/1. 548 p.
32. *Komárek J., Anagnostidis K.* Cyanoprokaryota II. Teil: Oscillatoriales // Süßwasserflora von Mitteleuropa. München, 2005. V. 19/2. 643 p.
33. *Lennihan R., Chapin D.M., Dickson L.G.* Nitrogen fixation and photosynthesis in high arctic forms of Nostoc commune // Can. J. Bot. 1994. V. 72. P. 940–945.
34. *Liengen T.* Environmental factors influencing the nitrogen fixation activity of freeliving terrestrial cyanobacteria from a high arctic area, Spitsbergen // Can. J. Microbiol. 1999. V. 45. P. 573–581.
35. *Matuła J., Pietryka M., Richter D., Wojtun B.* Cyanoprokaryota and algae of Arctic terrestrial ecosystems in the Hornsund area, Spitsbergen // Polish Polar Res. 2007. V. 28. P. 283–315.
36. *Novakovskaya I.V., Dubrovskiy Y.A., Patova E.N., Novakovskiy A.B., Sterlyagova I.N.* Influence of ecological factors on soil algae in different types of mountain tundra and sparse forests in the Northern Urals // Phycologia. 2020. V. 59. P. 320–329. <https://doi.org/10.1080/00318884.2020.1754736>
37. *Novakovskaya I.V., Patova E.N., Dubrovskiy Y.A., Novakovskiy A.B., Kulyugina E.E.* Distribution algae and cyanobacteria of biological soil crusts along the elevation gradient in mountain plant communities at the Northern Urals (Russian European Northeast) // J. Mountain Sci. 2022. V. 19. P. 637–646. <https://doi.org/10.1007/s11629-021-6952-7>
38. *Patil A., Lamnganbi M.* Impact of climate change on soil health: A review // Int. J. Chem. Studies. 2018. V. 6. P. 2399–2404.
39. *Patova E., Sivkov M., Patova A.* Nitrogen fixation activity in biological soil crusts dominated by cyanobacteria in the subpolar Urals (European North–East Russia) // FEMS Microbiology Ecology. 2016. V. 9. P. 1–9. <https://doi.org/10.1093/femsec/fiw131>
40. *Pietryka M., Richter D., Matuła J.* Arctic ecosystems-relations between cyanobacterial assemblages and vegetation (Spitsbergen) // Ecol. Questions. 2018. V. 29. P. 9–20. <https://doi.org/10.12775/EQ.2018.001>
41. *Pushkareva E., Johansen J.R., Elster J.* A review of the ecology, ecophysiology, and biodiversity of microalgae in Arctic soil crusts // Polar Biology. 2016. V. 39. P. 2227–2240. <https://doi.org/10.1007/s00300-016-1902-5>
42. *Pushkareva E., Wilmotte A., Láška K., Elster J.* Comparison of Microphototrophic Communities Living in Different Soil Environments in the High Arctic // Front. Ecol. Evol. 2019. V. 7. 00393. <https://doi.org/10.3389/fevo.2019.00393>
43. *Řeháková K., Chlumská Z., Doležal J.* Soil cyanobacterial and microalgal diversity in dry mountains of Ladakh, NW Himalaya, as related to site, altitude, and vegetation // Microbial Ecology. 2011. V. 62. P. 337–346. <https://doi.org/10.1007/s00248-011-9878-8>

44. Rogora M., Frate L., Carranza M.L., Freppaz M., Stanisci A., Bertani I., Bottarin R. et al. Assessment of climate change effects on mountain ecosystems through a cross-site analysis in the Alps and Apennines // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 624. P. 1429–1442.
45. Rousk K., Sorensen P.L., Michelsen A. What drives biological nitrogen fixation in high arctic tundra: Moisture or temperature? // *Ecosphere.* 2018. V. 9. P. e02117.40.
46. Sorensen T. A method of establishing groups of equal amplitude in plant sociology based on similarity of species and its application to analyses of the vegetation on Danish commons // *Biol. Skr. K. Danske Vidensk. Selsk.* 1948. V. 5. P. 1–34.
47. Starmach K. *Metody badania planktonu.* Warszawa: PWN, 1955. 135 p.
48. Stewart K.J., Lamb E.G. Coxson D.S., Siciliano S.D. Bryophyte cyanobacterial associations as key factor in N₂-fixation across the Canadian Arctic // *Plant Soil.* 2011. V. 344. P. 335–346.
<https://doi.org/10.1007/s11104-011-0750-x>
49. Stewart W.D., Fitzgerald G.P., Burris R.H. In situ studies on N₂ fixation using the acetylene reduction technique // *Proceed. N. Acad. Sci. USA.* 1967. V. 58. P. 2071–2078.
50. Weber B., Belnap J., Büdel B., Antoninka A.J., Barger N.N., Chaudhary V.B. et al. What is a biocrust? A refined, contemporary definition for a broadening research community // *Biological Rev.* 2022.
<https://doi.org/10.1111/brv.12862>
51. Yoshitake S., Uchida M., Koizumi H., Kanda H., Nakatsubo T. Production of biological soil crusts in the early stage of primary succession on a High Arctic glacier foreland // *New Phytologist.* 2010. V. 186. P. 451–460.
<https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2010.03180.x>
52. Zielke M., Solheim B., Spjelkavik S., Olsen R.A. Nitrogen fixation in the high arctic: role of vegetation and environmental conditions // *Arctic, Antarctic, Alpine Res.* 2005. V. 37. P. 372–378.
[https://doi.org/10.1657/1523-0430\(2005\)037\[0372:NFITHA\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1657/1523-0430(2005)037[0372:NFITHA]2.0.CO;2)

Cyanobacteria and Algae in Biological Soil Crusts of Frost Boils in the Mountain Tundra of the Urals

E. N. Patova^{1,*}, I. V. Novakovskaya¹, and M. D. Sivkov¹

¹*Institute of Biology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar, 167982 Russia*

**e-mail: patova@ib.komisc.ru*

Diversity of cyanobacteria and eukaryotic algae was recovered from biological soil crusts formed on bare spots in tundras of the Ural mountains. The research was carried out in two typical tundra types, dominated by shrub-moss-lichen and dwarf birch-lichen-moss communities. In total, 46 species belonging to five divisions were identified: Cyanobacteria (19), Ochrophyta (1), Bacillariophyta (2), Chlorophyta (22), Charophyta (2). Core species of the biological crusts come from Cyanobacteria (*Stigonema minutum*, *Gloeocapsopsis magma*, *Schizothrix fuscescens*, *Dasygloea* cf. *lamyi*, *Fischerella muscicola*, *Nostoc commune*, *Scytonema hofmannii*) and Chlorophyta (*Sporotetrax polydermatica*, *Coccomyxa simplex*, *Elliptochloris bilobata*, *E. subsphaerica*, *Lobochlamys culleus*, *Pleurastrum terricola*). The low diversity of algae and cyanobacteria results from harsh environmental conditions of their habitat: extreme fluctuation of upper ground temperatures, acidic soils with low base content, and reduced levels of nitrogen, phosphorus and other crucial biogenic elements. The total number of cyanobacterial and algal cells per g of soil was estimated at 0.03 to 34.19 million. Based on the acetylene reduction method, the average nitrogen fixation rates in biological crusts ranged from 0.009 to 0.015 mg C₂H₄ m⁻²h⁻¹. The activity varied between soil crust types from 1.48 to 2.25 mg C₂H₄ m⁻²h⁻¹. In future, regular observations are planned on the studied sites to reconstruct and predict succession processes in cryogenic landscapes under mountain tundra conditions.

Keywords: eukaryotic algae, complexes of dominants, nitrogen fixation, mountain tundra soils

АГРОХИМИЯ
И ПЛОДОРОДИЕ ПОЧВ

УДК 546.74:581.192:631.484:633.11

ПОЧВЕННО-АГРОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕМЕДИАЦИИ
ЗАГРЯЗНЕННОЙ НИКЕЛЕМ ПОЧВЫ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ
РОСТСТИМУЛИРУЮЩИХ РИЗОСФЕРНЫХ БАКТЕРИЙ

© 2023 г. В. П. Шабает^а, *, В. Е. Остроумов^а

^аИнститут физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН,
ул. Институтская, 2, Московская область, Пушкино, 142290 Россия

*e-mail: vpsh@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.07.2022 г.

После доработки 30.08.2022 г.

Принята к публикации 07.09.2022 г.

В вегетационных опытах изучено влияние внесения стимулирующих рост растений ризосферных бактерий на урожай и химический состав яровой пшеницы при выращивании на искусственно загрязненном водорастворимым соединением никеля гумусовом горизонте агросерой почвы (Luvic Retic Greyzemic Phaeozems (Loamic)). Применение бактерий *Pseudomonas fluorescens* 20, *P. fluorescens* 21 и *P. putida* 23 повысило устойчивость растений к повышенным концентрациям никеля и увеличило урожай, значительно уменьшая или полностью устраняя фитотоксичность тяжелого металла. Устойчивость растений, подвергнутых никелевому стрессу, при применении бактерий обусловлена: а) стимуляцией роста корней и увеличением накопления никеля в корневой системе, б) улучшением минерального питания растений — увеличением выноса ими биофильных элементов из загрязненной почвы вследствие увеличения урожая, в целом без существенных изменений содержания большинства элементов в растениях, в том числе в зерне. Применение бактерий увеличило вынос никеля надземными органами растений из почвы, тем самым усилило фитоэкстракцию — очистку от тяжелого металла и, следовательно, ремедиацию почвы. Установлено распределение никеля в почве во фракциях, выделенных методом последовательных селективных экстракций. В первой половине вегетационного периода внесение бактерий увеличило содержание никеля в почве, главным образом, в обменной и специфически сорбированной фракциях и, в меньшей мере, во фракциях, связанных с органическим веществом и с железистыми минералами, и уменьшило содержание металла в остаточной фракции. Увеличение накопления никеля в растениях при внесении бактерий соответствовало повышенному содержанию тяжелого металла в почве в составе соединений, связанных с обменной и специфически связанной фракциями. При полной спелости растений не обнаружено значимых изменений в фракционном составе никеля в почве. Применение бактерий может быть рекомендовано при разработке стратегий ремедиации загрязненных никелем почв на основе экологически безопасных технологий.

Ключевые слова: *Pseudomonas*, *Triticum aestivum* L., агросерая почва, Luvic Retic Greyzemic Phaeozems (Loamic), химический состав растений, фракции Ni в почве

DOI: 10.31857/S0032180X22600925, **EDN:** BJOXNM

ВВЕДЕНИЕ

Избыток никеля (Ni) в растительной продукции представляет серьезную опасность для человека и животных. Основными источниками загрязнения почв опасными тяжелыми металлами (ТМ), являются: аэральные выпадения из стационарных источников и средств передвижения, гидрогенное загрязнение от поступления промышленных сточных вод, осадки сточных вод, органические и минеральные удобрения, средства защиты растений и различные отвалы [2]. При повышенном содержании ТМ в почве происходит угнетение роста и развития растений и особенно восприимчивы к

ТМ почвенные микроорганизмы [2]. Последние годы все шире исследуются стимулирующие рост растений ризосферные бактерии (plant growth promoting rhizobacteria — PGPR), в том числе на загрязненных ТМ почвах [1, 6, 19, 20, 26, 29]. Рассматривается применение PGPR в сельском хозяйстве XXI в. и дорожная карта коммерциализации технологии, основанной на использовании этих бактерий [13]. В условиях современного загрязнения биосферы токсичными ТМ особую актуальность приобретает разработка высокоэффективных и экономически выгодных технологий ремедиации почв на основе применения

биологических средств [20]. Ремедиация почв наряду с восстановлением изначальных свойств почв при ликвидации последствий загрязнения или ослаблением воздействия на окружающую среду включает уменьшение стресса или токсичности от ТМ [20, 26, 28, 34]. Среди PGPR особое внимание привлекают представители рода *Pseudomonas* благодаря широкой распространенности в окружающей среде и присущей им совокупности полезных для роста растений свойств [16, 30]. Разрабатываются биопрепараты на основе PGPR, в том числе состоящие из бактерий рода *Pseudomonas*, для увеличения урожайности сельскохозяйственных культур [23]. Получены биопрепараты на основе бактерии *P. putida* BS9 и ее биосурфактант (биосурфактанты – поверхностно-активные биомолекулы, продуцируемые бактериями), которые могут быть использованы для повышения продуктивности сельскохозяйственных культур и позволяющие минимизировать применение агрохимикатов [28]. Применение PGPR рода *Pseudomonas* значительно уменьшало фитотоксичность Ni и стимулировало рост растений при загрязнении ТМ [1, 17, 18, 24, 25, 31]. В настоящее время, несмотря на имеющиеся данные, свидетельствующие о значительной стимуляции роста растений под влиянием PGPR, исследований, направленных на изучение растительных и почвенных механизмов ремедиации загрязненных ТМ почв, в том числе Ni, недостаточно.

Цель работы – изучение влияния PGPR рода *Pseudomonas* на урожай и химический состав яровой пшеницы, включая поступление в растения Ni, и определение форм нахождения Ni в почве как возможной основы для разработки экологически безопасной технологии ремедиации загрязненной Ni агросерой почвы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводили при выращивании яровой пшеницы *Triticum aestivum* L., сорта Злата (Московский НИИСХ “Немчиновка”) в вегетационных опытах при искусственном загрязнении агросерой почвы (Luvic Retic Greyzemic Phaeozems (Loamic)) юга Московской области водорастворимым соединением Ni. Для опытов использовали пахотную, среднесуглинистую агросерую почву (слой 0–20 см), на которой в предшествующий год выращивали ячмень. Испытывали влияние 20-го штамма бактерии *P. fluorescens*, 21-го штамма бактерии *P. fluorescens* и 23-го штамма бактерии *P. putida* на рост и химический состав растений, включая содержание Ni, и фракционный состав Ni в почве. Бактерии стимулировали рост и повышали урожай зерновых, бобовых, корнеплодных культур и ярового рапса [9]. В контрольном варианте растения выращивали

без внесения Ni и бактерий, во втором варианте – с внесением Ni без бактерий, в остальных вариантах на фоне загрязнения почвы Ni – с внесением каждой из вышеупомянутых бактерий. Подробная схема опытов представлена в табл. 1. При посеве стерилизованные, пророщенные семена раскладывали на почву и инокулировали водными суспензиями чистых культур бактерий в водопроводной воде из расчета 10^8 клеток на растение и засыпали слоем 3 см почвы. В вариантах без инокуляции бактериями применяли аналогичным образом адекватное количество автоклавированных бактериальных суспензий. В почву за 10 дней до посева семян вносили раствор $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, на фоне внесения солей NPK из расчета по 100 мг каждого элемента на 1 кг почвы в виде NH_4NO_3 , K_2HPO_4 и K_2SO_4 , все соли были квалификации “х. ч.” (Реахим, Россия). Влажность почвы в сосудах в течение вегетационного периода поддерживали поливами на уровне не ниже 60% полной полевой влагоемкости (21% мас. %).

Опыт 1. В сосудах диаметром 10 см и высотой 11 см, содержащих 800 г почвы, выращивали по 10 растений до фазы трубкования в течение 26 дней при внесении из расчета 300 мг Ni/кг почвы, что в 7.5 раз превышало ориентировочно допустимую концентрацию для аналогичных почв. Почва имела следующие показатели: pH_{KCl} 6.34, $\text{C}_{\text{орг}}$ – 1.7%, $\text{N}_{\text{вал}}$ – 136 мг, Ca и Mg (1 М KCl) – 13.4 и 1.7 смоль(экв)/кг, $\text{N}-\text{NH}_{\text{обм}}$ и $\text{N}-\text{NO}_3$ (0.1 н. Na_2SO_4) – 0.6 и 0.4 мг, подвижные P_2O_5 и K_2O (0.2 М HCl) – 14.7 и 23.5 мг/100 г почвы соответственно. Почва характеризовалась следующим гранулометрическим составом фракций, %: 1–0.25 мм – 2.6, 0.25–0.05 мм – 14.3, 0.05–0.01 мм – 45.6, 0.01–0.005 мм – 9.1, 0.005–0.001 мм – 12.0, <0.001 мм – 16.4. Плотность твердой фазы почвы – 2.63 г/см³. Повторность опыта пятикратная.

Опыт 2. В сосудах, содержащих 5 кг почвы, выращивали по 13 растений до полного созревания в течение 118 дней при внесении из расчета 200 мг Ni/кг почвы, что в 5 раз превышало ориентировочно допустимую концентрацию для аналогичных почв. Почва имела следующие показатели: pH_{KCl} 5.62, $\text{C}_{\text{орг}}$ – 1.3%, $\text{N}_{\text{вал}}$ – 142 мг, Ca и Mg (1 М KCl) – 12.7 и 1.7 смоль(экв)/кг, $\text{N}-\text{NH}_{\text{обм}}$ и $\text{N}-\text{NO}_3$ (0.1 н. Na_2SO_4) – 0.5 и 0.6 мг, подвижные P_2O_5 и K_2O (0.2 М HCl) – 20.2 и 12.9 мг/100 г почвы соответственно. Почва характеризовалась следующим гранулометрическим составом фракций, %: 1–0.25 мм – 0.6, 0.25–0.05 мм – 4.6, 0.05–0.01 мм – 54.4, 0.01–0.005 мм – 12.1, 0.005–0.001 мм – 12.1, <0.001 мм – 16.2. Плотность твердой фазы почвы – 2.60 г/см³. Повторность опыта четырехкратная.

Вегетативную массу (листья и стебли), зерно, солому (вместе с половой) и корни после среза растений высушивали при 70°C до постоян-

Таблица 1. Масса растений яровой пшеницы

Вариант	Масса растений (сухое вещество), г/сосуд						
	в фазе выхода в трубку (опыт 1)			при полной спелости (опыт 2)			
	вегетативная масса	корни	сумма	зерно	солома	корни	сумма
Без Ni и внесения бактерий – контроль	2.44	1.08	3.52	23.4	30.4	3.6	57.4
Ni без внесения бактерий	1.20	0.43	1.63	20.0	24.4	2.1	46.5
Ni + <i>P. fluorescens</i> 20	2.00	0.73	2.73	24.4	32.2	3.1	59.7
Ni + <i>P. fluorescens</i> 21	1.73	0.80	2.53	24.2	29.0	3.3	56.5
Ni + <i>P. putida</i> 23	1.76	0.50	2.26	23.8	29.3	3.7	56.8
HCP ₀₅	0.37	0.12	0.60	3.3	4.9	1.1	9.8

ной массы и взвешивали. Корни отмывали от почвы водопроводной, затем дистиллированной водой. После сжигания растительного материала (0.1 г) в разбавленной серной кислоте (1 : 2) с катализатором (K_2SO_4 : Zn : Se : $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 100 : 24 : 2 : 0.2) определяли содержание валового азота в растворах феноловым методом. Растительный материал (0.5 г) после сжигания в смеси концентрированных кислот HNO_3 : $HClO_4$ (2 : 1) анализировали на содержание Ni и других зольных элементов в растворах. После выращивания растений определяли pH почвенной суспензии в вытяжке 1 М KCl (почва : раствор 1 : 2.5) [7] – на pH-метре pH 325-B (WTW, Германия). После срезания растений в фазе трубкования в опыте 1 и при полной спелости растений в опыте 2 фракционировали соединения Ni в почве методом последовательных селективных экстракций [7]. Выделяли следующие фракции Ni: водорастворимую, обменную (экстрагент $Ca(NO_3)_2$), специфически сорбированную, связанную с карбонатами (CH_3COOH), связанную с органическим веществом ($K_4P_2O_7$) и связанную с железистыми минералами (реактив Тамма). Содержание Ni в остаточной фракции, прочно связанной с глинистыми минералами, определяли по разности между внесенным в почву количеством ТМ и его суммой во фракциях, выделенных указанными выше экстрагентами. Содержание Ni и других зольных элементов (кроме калия) в растворах определяли методом эмиссионно-оптической спектроскопии индуктивно-связанной плазмы на спектрометре ICP OES Optima 5900 DV (Perkin Elmer, США). Калий определяли методом пламенной фотометрии на пламенном фотометре BWB XP 2011 (BWB, Великобритания). Статистическую обработку полученных данных проводили с использованием пакета MS Excel 2010.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При загрязнении почвы Ni установлено ингибирование роста яровой пшеницы в фазе трубкования в опыте 1. Это выразалось в уменьшении более, чем вдвое, массы вегетативных органов (суммы листьев и стеблей) и целых растений относительно контроля – варианта без загрязнения ТМ и бактериальных инокуляций. В условиях Ni стресса масса корней уменьшилась более, чем вдвое. Применение всех бактерий уменьшило токсическое действие ТМ на растения и стимулировало их рост. При внесении бактерий *P. fluorescens* 20 вегетативная масса растений, подвергнутых Ni стрессу, была в 1.5 раза больше по сравнению с вариантом с загрязнением ТМ без бактериальных инокуляций. При этом растения, инокулированные *P. fluorescens* 21 и *P. putida* 23, имели на 44–47% большую вегетативную массу. Внесение бактерий в условиях Ni стресса также способствовало лучшему росту корневой системы загрязненных ТМ растений. Масса корней, подвергнутых загрязнению ТМ, при инокуляции *P. fluorescens* 21 увеличилась на 86%, а при инокуляции *P. fluorescens* 20 и *P. putida* 23 – на 70 и 16% соответственно. При применении наиболее эффективной бактерии *P. fluorescens* 20 вегетативная масса растений достигала 82%, остальных двух бактерий – 71–72% от контрольного варианта. Корневая масса растений, инокулированных *P. fluorescens* 20 и *P. fluorescens* 21, составила соответственно 68 и 74%, при инокуляции *P. putida* 23 – 46% относительно контроля.

При загрязнении почвы Ni без внесения бактерий в опыте 2 также установлено токсическое действие ТМ на растения яровой пшеницы при полной спелости, которое выразалось в уменьшении надземной массы растений – зерна на 14%, соломы – на 20% по сравнению с контролем. Масса корней в условиях Ni-стресса уменьши-

Таблица 2. Содержание Ni в растениях яровой пшеницы

Вариант	Содержание Ni в растениях, мг/кг сухой массы				
	в фазе выхода в трубку (опыт 1)		при полной спелости (опыт 2)		
	вегетативная масса	корни	зерно	солома	корни
Без Ni и внесения бактерий – контроль	8	0.02	2	2	5
Ni без внесения бактерий	254	0.12	12	6	142
Ni + <i>P. fluorescens</i> 20	265	0.13	14	7	166
Ni + <i>P. fluorescens</i> 21	325	0.14	13	7	171
Ni + <i>P. putida</i> 23	395	0.14	13	7	199

Примечание. Содержание Ni в корнях в опыте 1 дано в процентах. Ошибки определения содержания Ni по вариантам опыта не превышали 15%.

лась в 1.7 раза. Повышенные концентрации Ni оказывали негативное влияние на прорастание семян, рост корней и вегетативной органов растений, ингибируя физиологические процессы в растениях, в том числе фотосинтез [5, 12, 21]. Внесение всех бактерий в загрязненных условиях оказывало примерно одинаковое действие и увеличило массу зерна на 19–22%, соломы – на 19–32%. Бактерии при загрязнении Ni также способствовали лучшему росту корневой системы. Масса корней, загрязненных ТМ растений, при инокуляции бактериями увеличилась в 1.5–1.8 раза. На фоне достоверного уменьшения урожая неинокулированных растений под влиянием Ni по сравнению с контролем – вариантом без внесения ТМ и бактериальных инокуляций, применение всех бактерий в загрязненных условиях обеспечило получение такого же урожая, в том числе зерна, как и на контроле. Массы корней и соломы растений, подвергнутых Ni стрессу и инокулированных бактериями, были сопоставимы с таковыми в контрольном варианте. Проведенные исследования показали, что применение ростстимулирующих бактерий *P. fluorescens* 20, *P. fluorescens* 21 и *P. putida* 23 значительно уменьшило токсическое действие Ni на растения яровой пшеницы и увеличило урожай в фазе трубкования и полной спелости при загрязнении почвы ТМ. При этом установлено увеличение как надземной биомассы, так и корней в загрязненных условиях. Инокулянты, состоящие из бактерий рода *Pseudomonas*, обеспечивали увеличение массы растений нута в вегетационном опыте при концентрации 2 мМ Ni [33]. Применение *Pseudomonas* sp. A3R3 значительно увеличило биомассу горчицы сарептской (*Brassica juncea*) при выращивании на загрязненной Ni почве [25]. Инокуляция ростстимулирующими псевдомонадами, в том числе обладающими способностью мобилизовать Ni в почве, значительно увеличила массу надземной части и корней двух видов растений рода *Brassica* [24]. При загрязнении Ni из расчета 200 мг/кг агросерой почвы и внесении бактерий в опыте 2 не установлено ток-

сического действия ТМ на растения яровой пшеницы в фазе полной спелости. Ранее в результате проведения вегетационных опытов при загрязнении агросерой почвы из расчета 200 мг Pb и 10 мг Cd/кг почвы установлено, что внесение бактерий рода *Pseudomonas* полностью устраняло токсическое действие ТМ на растения ячменя и обеспечивало получение такой же биомассы растений, в том числе зерна, как и выращенных без загрязнения ТМ [10, 11]. Инокуляция бактериями при загрязнении Ni из расчета 300 мг/кг почвы в опыте 1, несмотря на значительное уменьшение негативного эффекта ТМ, не устраняла его полностью в отличие от опыта 2, в котором применяли 200 мг Ni/кг. Вероятно, это связано с использованием большей дозы Ni в опыте 1.

Внесение бактерии *P. fluorescens* 20 практически не оказало влияния на содержание Ni в вегетативной массе в фазе трубкования в опыте 1, тогда как в варианте с *P. fluorescens* 21 этот показатель увеличился на 28%, в варианте с *P. putida* 23 – до 49% (табл. 2). Содержание Ni в корневой системе растений под влиянием инокуляции бактерией *P. fluorescens* 20 также существенно не изменилось, а при внесении *P. fluorescens* 21 и *P. putida* 23 – увеличилось на 16%. При этом в корнях содержалось в 4–5 раз больше Ni, чем в вегетативной массе. При применении бактерий не обнаружено значимых изменений содержания Ni в зерне и соломе в опыте 2. Значения этого показателя в корневой системе при полной спелости при инокуляции бактериями, напротив, были в 1.2–1.4 раза больше, чем у неинокулированных растений. В корневой системе вне зависимости от применения бактерий содержалось больше, чем на порядок Ni, чем в зерне и соломе.

Загрязнение почвы Ni значительно увеличило количество ТМ в растениях (в пересчете на их массу) или вынос Ni растениями из почвы (табл. 3). Применение бактерий увеличило вынос Ni (мкг/сосуд) вегетативной массой в фазе трубкования в 1.7–2.3 раза из загрязненной почвы в

Таблица 3. Вынос Ni растениями яровой пшеницы

Вариант	Вынос Ni растениями, мкг/сосуд						
	в фазе выхода в трубку (опыт 1)			при полной спелости (опыт 2)			
	вегетативная масса	корни	сумма	зерно	солома	корни	сумма
Без Ni и внесения бактерий – контроль	следы	216	216	47	61	18	126
Ni без внесения бактерий	305	516	821	240	146	298	684
Ni + <i>P. fluorescens</i> 20	530	949	1479	342	225	515	1082
Ni + <i>P. fluorescens</i> 21	562	700	1362	315	203	564	1082
Ni + <i>P. putida</i> 23	695	798	1493	309	205	736	1250
НСР ₀₅	205	121	164	63	45	100	185

опыте 1, в наибольшей степени – при инокуляции *P. putida* 23. При применении бактерии *P. fluorescens* 20 этот показатель увеличился вследствие увеличения массы растений, без существенных изменений содержания Ni в вегетативных органах и корневой системе. В отличие от *P. fluorescens* 20 под влиянием инокуляции бактерией *P. fluorescens* 21 или *P. putida* 23 аккумуляция Ni в вегетативных органах увеличилась как вследствие увеличения массы растений, так и роста содержания в них Ni. Количество ТМ в корнях при внесении бактерий увеличилось в 1.4–1.8 раза и было в несколько раз больше по сравнению с вегетативными органами. Применение бактерий в опыте 2 увеличило вынос Ni из загрязненной почвы зерном, соломой и суммарной надземной биомассой в 1.3–1.5 раза. При этом накопление Ni в корнях при внесении бактерий увеличилось в 1.7–2.5 раза и было в среднем в 2 раза больше, чем в зерне и соломе. Под влиянием бактерии *P. putida* 23 в несколько большей степени увеличился вынос ТМ корнями и суммарным урожаем при полной спелости, как и вегетативной биомассой в фазе трубкования. Корни являются первым барьером при транспорте в растения ТМ из почвы, в корнях происходит их аккумуляция и детоксикация [8]. Проведенные исследования показали, что применение бактерий усилило барьер по отношению к поступлению Ni в растения на границе надземные органы – корневая системы. Количество Ni в зерне, соломе и корнях в большей степени увеличилось вследствие увеличения массы инокулированных растений, нежели чем изменения содержания в них ТМ. Другими исследователями также получены неоднозначные результаты по влиянию бактерий рода *Pseudomonas* на поступление Ni в растения. Так, внесение стимулирующей рост растений бактерии *Pseudomonas* sp. А3R3 увеличило биомассу и аккумуляцию Ni горчицей сарептской (*Brassica juncea*), не влияя на содержание ТМ в растениях на загрязненной почве [25]. Инокуляция индийской горчицы бактерией *Pseudomo-*

nas Ps29C, устойчивой к Ni и стимулирующей рост растений, защищала растения от ТМ, внесенного в различных концентрациях в почву, не влияя при этом на аккумуляцию Ni в побегах и корнях [31]. В наших исследованиях внесение бактерий увеличило вынос Ni из загрязненной почвы вегетативными органами растений в фазе выхода в трубку и надземной биомассой при полной спелости, тем самым, усилило фитоэкстракцию – очистку почву от ТМ. Таким образом, применение испытанных бактерий, наряду с повышением устойчивости растений к токсическому действию Ni, усилило ремедиацию загрязненной Ni почвы. Эффективность фиторемедиации в условиях загрязнения ТМ можно усилить с помощью, стимулирующих рост растений бактерий, которые увеличивают растворимость и биодоступность ТМ вследствие образования низкомолекулярных органических соединений – сидерофоров, органических кислот и других соединений [34].

В табл. 4 представлены данные по содержанию биофильных элементов в растениях яровой пшеницы в фазе выхода в трубку после завершения опыта 1. Внесение бактерий на фоне загрязнения почвы Ni не оказало существенного влияния на содержание изученных макро- и микроэлементов в вегетативных органах в фазе трубкования по сравнению с вариантом без бактериальных инокуляций в загрязненных условиях. Относительно контрольного варианта при загрязнении почвы Ni, как при внесении, так и без внесения бактерий установлены другие закономерности. В вегетативной массе загрязненных ТМ растений вне зависимости от инокуляции бактериями установлено примерно одинаковое увеличение содержания Mg – более, чем в 3 раза, Zn и Cu – до 2 раз, фосфора – до 1.5 раза по сравнению с контролем. Содержание Fe и Mn при этом увеличилось в меньшей степени – до 15 и 36% соответственно. Напротив, в отличие от вышеупомянутых элементов концентрация K и Ca в вегетативных ор-

Таблица 4. Содержание биофильных элементов в растениях яровой пшеницы в фазе выхода в трубку (опыт 1)

Вариант	N	P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu
	%				мг/кг				
	Вегетативная масса								
Без Ni и внесения бактерий – контроль	3.90	0.40	0.41	0.47	215	159	42	22	12
Ni без внесения бактерий	4.05	0.60	0.36	0.19	685	180	54	45	22
Ni + <i>P. fluorescens</i> 20	4.10	0.59	0.38	0.20	710	179	57	45	23
Ni + <i>P. fluorescens</i> 21	4.30	0.60	0.34	0.22	694	183	45	38	25
Ni + <i>P. putida</i> 23	4.30	0.63	0.31	0.22	684	175	50	38	28
	Корни								
Без Ni и внесения бактерий – контроль	3.11	0.58	2.12	0.54	663	0.23	277	89	14
Ni без внесения бактерий	3.09	0.69	2.10	1.72	1380	0.39	333	103	14
Ni + <i>P. fluorescens</i> 20	2.61	0.60	2.02	1.68	1380	0.42	420	99	16
Ni + <i>P. fluorescens</i> 21	2.91	0.70	1.78	1.90	1458	0.47	367	121	16
Ni + <i>P. putida</i> 23	2.78	0.73	2.10	1.96	1590	0.47	378	110	17

Примечание. Содержание Fe в корнях дано в процентах. Средние из пяти повторностей опыта. Ошибки определений макро- и микроэлементов по вариантам опыта не превышали соответственно 5 и 15%.

ганах в загрязненных условиях вне зависимости от внесения бактерий уменьшилась соответственно на 7–24% и до 2.1–2.5 раз. В корневой системе, как и в вегетативной массе загрязненных Ni растений вне зависимости от внесения бактерий, установлено значительные до 2 раз и более увеличение содержания Mg по сравнению с контролем. При этом в отличие от надземных органов в условиях загрязнения Ni для Ca по всем вариантам опыта, в том числе без бактерий, в корнях обнаружено увеличение концентрации этого элемента более, чем втрое. Кроме того, в корнях при загрязнении ТМ более существенно, в 1.7–2 раза, чем вегетативных органах увеличилась концентрация Fe по сравнению с контролем. Содержание фосфора, Zn и Cu в корнях загрязненных Ni растений, как и при бактериальных инокуляциях увеличились менее существенно, а Mn – примерно в одинаковой степени, как и в надземной биомассе. Содержание K в корнях, как и в вегетативных органах под влиянием загрязнения Ni изменялось менее значительно. При загрязнении почвы Ni в надземной части растений, как без применения, так и при бактериальных инокуляциях установлено некоторое увеличение содержания азота, при некотором уменьшении его содержания в корнях инокулированных бактериями растений. Увеличение содержания большинства биофильных элементов в вегетативной массе, за исключением N, K и Cu в фазе трубкования при загрязнении почвы Ni без внесения бактерий, соответствовало значительному уменьшению массы обоих органов растений по сравнению с контролем. Эта закономерность была выражена в растениях в наибольшей степени для Mg, а в корнях для Ca и Fe.

Известно, что уменьшение массы растений сопровождается увеличением в них концентраций питательных элементов, в противоположность “биологическому” разведению – уменьшению этого показателя при увеличении массы растений. Кроме того, увеличение содержания биофильных элементов в растениях, вероятно, связано с ответной протекторной реакцией растений на загрязнение почвы Ni.

В опыте 2 под влиянием внесения бактерий на фоне загрязнения почвы Ni содержание большинства биофильных элементов в зерне, соломе и корнях не изменялось по сравнению с инокулированным вариантом с загрязнением ТМ, а для отдельных элементов этот показатель в различных органах растений или увеличивался, или уменьшался в виде тенденции (табл. 5). По сравнению с контролем при загрязнении Ni вне зависимости от бактериальных инокуляций содержание элементов в растениях при их полной спелости изменялось в меньшей степени, чем в вегетативной биомассе в фазе трубкования. При этом исключения касались и Ca, содержание которого в корнях инокулированных бактериями растений при загрязнении ТМ значительно уменьшилось.

Без внесения бактерий в опыте 1 в фазе выхода в трубку уменьшение массы растений при загрязнении почвы Ni сопровождалось значительным уменьшением выноса вегетативной массой и целыми растениями из почвы практически всех питательных элементов, за исключением увеличения этого показателя для Mg (табл. 6). При этом накопление Mg в растениях увеличилось за счет увеличения в них содержания этого элемента, несмотря на уменьшение массы вегетативных орга-

Таблица 5. Содержание биофильных элементов в растениях яровой пшеницы при полной спелости (опыт 2)

Вариант	N	P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	
	%					мг/кг				
Зерно										
Без Ni и внесения бактерий – контроль	1.88	0.18	0.23	0.08	0.24	124	13	60	4	
Ni без внесения бактерий	2.06	0.20	0.30	0.07	0.24	159	18	74	5	
Ni + <i>P. fluorescens</i> 20	2.02	0.24	0.30	0.05	0.25	164	21	74	5	
Ni + <i>P. fluorescens</i> 21	2.14	0.26	0.30	0.05	0.28	136	24	72	4	
Ni + <i>P. putida</i> 23	2.04	0.23	0.34	0.05	0.29	133	25	70	4	
Солома										
Без Ni и внесения бактерий – контроль	0.36	0.07	2.12	0.94	0.28	161	21	34	6	
Ni без внесения бактерий	0.40	0.07	2.20	0.83	0.32	206	27	37	7	
Ni + <i>P. fluorescens</i> 20	0.32	0.07	2.24	0.77	0.34	247	32	42	7	
Ni + <i>P. fluorescens</i> 21	0.36	0.06	2.26	0.77	0.37	371	41	37	8	
Ni + <i>P. putida</i> 23	0.31	0.07	2.20	0.78	0.37	371	38	43	7	
Корни										
Без Ni и внесения бактерий – контроль	1.14	0.02	0.33	1.25	0.32	1.20	140	98	9	
Ni без внесения бактерий	1.33	0.04	0.43	0.58	0.40	1.33	170	107	9	
Ni + <i>P. fluorescens</i> 20	1.20	0.05	0.38	0.45	0.48	1.35	177	98	10	
Ni + <i>P. fluorescens</i> 21	1.20	0.05	0.37	0.53	0.42	1.41	171	115	11	
Ni + <i>P. putida</i> 23	1.20	0.06	0.39	0.56	0.42	1.36	162	125	11	

Примечание. Содержание Fe в корнях дано в процентах. Средние из четырех повторностей опыта. Ошибки определений макро- и микроэлементов по вариантам опыта не превышали соответственно 5 и 15%.

Таблица 6. Вынос биофильных элементов растениями яровой пшеницы в фазе выхода в трубку (опыт 1)

Вариант	N	P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	
	мг/сосуд					мкг/сосуд				
Вегетативная масса										
Без Ni и внесения бактерий – контроль	95	10	10	12	549	388	103	54	29	
Ni без внесения бактерий	49	7	4	2	822	216	65	54	26	
Ni + <i>P. fluorescens</i> 20	82	12	8	4	1420	358	114	90	46	
Ni + <i>P. fluorescens</i> 21	75	10	6	4	1201	317	78	62	43	
Ni + <i>P. putida</i> 23	77	11	6	4	1204	308	88	64	49	
HCP ₀₅	8	2	2	1	132	66	32	11	3	
Целое растение										
Без Ni и внесения бактерий – контроль	129	16	33	18	1265	2885	402	150	63	
Ni без внесения бактерий	62	9	16	9	1415	1906	208	98	43	
Ni + <i>P. fluorescens</i> 20	101	16	23	16	2427	3993	382	162	78	
Ni + <i>P. fluorescens</i> 21	98	16	18	14	1930	2641	262	123	71	
Ni + <i>P. putida</i> 23	91	15	18	11	2110	3011	304	127	77	
HCP ₀₅	12	4	2	2	283	381	45	20	18	

Таблица 7. Вынос биофильных элементов растениями яровой пшеницы при полной спелости (опыт 2)

Вариант	N	P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu
	мг/сосуд					мкг/сосуд			
	Зерно								
Без Ni и внесения бактерий – контроль	440	42	54	19	56	2902	304	1404	94
Ni без внесения бактерий	412	40	60	14	48	3180	360	1480	100
Ni + <i>P. fluorescens</i> 20	492	59	73	12	61	4002	512	1806	122
Ni + <i>P. fluorescens</i> 21	518	63	73	12	68	3291	581	1742	97
Ni + <i>P. putida</i> 23	486	55	81	12	69	3165	595	1666	95
HCP ₀₅	70	11	11	2	10	827	108	175	25
	Целое растение								
Без Ni и внесения бактерий – контроль	590	64	711	350	153	7849	1446	2791	308
Ni без внесения бактерий	538	58	606	229	134	8234	1376	2608	290
Ni + <i>P. fluorescens</i> 20	632	83	806	274	186	12007	2091	3462	378
Ni + <i>P. fluorescens</i> 21	659	81	740	253	189	14097	2334	3195	365
Ni + <i>P. putida</i> 23	621	77	740	262	190	14085	2327	3389	341
HCP ₀₅	81	12	109	22	28	2470	482	523	44

нов и корней. Увеличение аккумуляции Mg в надземных органах пшеницы при загрязнении почвы Ni отмечалось и в других исследованиях [35]. Внесение бактерий в загрязненных условиях в опыте I значительно увеличило вынос (мг/сосуд и мкг/сосуд) всех исследованных макро- и микроэлементов вегетативными органами и суммарной биомассой в фазе трубкования по сравнению с вариантом с загрязнением Ni без бактериальных инокуляций. Увеличение выноса биофильных элементов инокулированными бактериями растениями из загрязненной почвы при их выращивании до фазы выхода в трубку происходило в основном вследствие стимуляции роста растений, в целом без существенных изменений содержания большинства элементов в растениях.

В табл. 7 представлены данные по выносу из почвы биофильных элементов зерном и суммарной биомассой при полной спелости после завершения опыта 2. Применение бактерий на фоне загрязнения Ni увеличило количество всех исследованных элементов в суммарной биомассе. При этом наибольшее увеличение, в 1.4–1.7 раза, было для Mg, Fe и Mn. Аналогичная закономерность установлена для выноса большинства элементов зерном, за исключением того, что этот показатель в зерне существенно не изменялся для Ca, Fe и Cu в некоторых вариантах опыта. Внесение бактерий в целом примерно в одинаковой степени увеличило вынос биофильных элементов растениями при полной спелости из загрязненной почвы. При загрязнении почвы Ni без применения бактерий вынос почти всех элементов суммарной

биомассой и зерном по сравнению контролем уменьшился или изменялся в виде тенденции, за исключением достоверного уменьшения этого показателя для Ca в целых растениях и некоторого увеличения количества Mn в зерне. Вынос биофильных элементов инокулированными бактериями растениями из загрязненной почвы при их выращивании до полной спелости, так же как до фазы выхода в трубку, происходило из-за увеличения урожая без существенных изменений содержания большинства элементов в растениях.

Таким образом, внесение бактерий увеличило вынос всех исследованных биофильных элементов урожаем из загрязненной почвы Ni, тем самым, улучшило минеральное питание растений. Увеличение в фазе трубкования и при полной спелости массы растений, подвергнутых никелевому стрессу, при внесении ризобактерий, было обусловлено улучшением минерального питания растений вследствие увеличения выноса ими биофильных элементов, в том числе Mg, который входит в состав хлорофилла и непосредственно участвует в процессе фотосинтеза. PGPR обладают стимулирующими свойствами, включая солибилизацию фосфора, азотфиксацию, образование фитогормонов и других соединений, что увеличивает биомассу растений и поглощение ими TM, и в свою очередь способствует фиторемедиации [34]. Микробы, ассоциированные с растениями, могут стимулировать их рост, увеличивая вынос питательных элементов биомассой, оказывают положительное влияние на минеральное питание растений [15, 30] и, как показывают ре-

Таблица 8. Реакция почвенной среды после выращивания растений

Вариант	pH _{KCl}
Опыт 1, трубкование	
Без Ni и внесения бактерий – контроль	6.50 ± 0.07
Ni без внесения бактерий	6.42 ± 0.11
Ni + <i>P. fluorescens</i> 20	6.32 ± 0.08
Ni + <i>P. fluorescens</i> 21	6.30 ± 0.10
Ni + <i>P. putida</i> 23	6.31 ± 0.09
Опыт 2, полная спелость	
Без Ni и внесения бактерий – контроль	6.20 ± 0.01
Ni без внесения бактерий	6.26 ± 0.04
Ni + <i>P. fluorescens</i> 20	6.25 ± 0.04
Ni + <i>P. fluorescens</i> 21	6.26 ± 0.04
Ni + <i>P. putida</i> 23	6.29 ± 0.03

Примечание. Средние из 4–5 повторностей опытов ± отклонение от средней.

зультаты, при загрязнении почвы Ni. Увеличение выноса элементов минерального питания яровой пшеницей в фазе трубкования и при полной спелости при инокуляции бактериями происходило в целом без существенных изменений содержания большинства элементов в вегетативных органах и в зерне. Внесение бактерий увеличило аккумуляцию питательных элементов растениями на загрязненной Ni почве вследствие стимуляции роста и увеличения массы растений.

В обоих опытах в вариантах с инокуляцией бактериями после срезания растений в фазе трубкования и при полной спелости при загрязнении Ni не установлено значимых изменений реакции почвенной среды по сравнению с вариантом с загрязнением почвы без внесения бактерий (табл. 8). Некоторое уменьшение величины pH_{KCl} (на 0.18–0.20 ед.) при применении бактерий в загрязненных условиях отмечено в фазе трубкования в опыте 1 только относительно контроля. Загрязнение почвы Ni без бактериальных инокуляций также не оказывало значимого влияния на данный показатель в этом опыте. Следовательно, увеличение аккумуляции Ni в растениях под влиянием бактерий происходило без существенных изменений реакции почвенной среды и, вероятно, было обусловлено продуцируемыми бактериями органическими экзометаболитами – сидерофорами, свойственным флуоресцирующим видам *Pseudomonas* [16, 34]. Ризосферные бактерии увеличивали поступление Ni в растения, увеличивая его доступность в почве, вследствие образования сидерофоров [32, 34]. Бактериальные сидерофоры способны влиять на подвижность и биодоступность металлов в результате процессов подкисления, комплексобразования, осаждения и восстановления [27]. В зависимости от состава и концентрации продуцируемых сидерофоров ризосферными

микроорганизмами, а также свойств металла, возможно как увеличение, так и уменьшение его подвижности. Установлено, что продуцируемый бактериями *Pseudomonas* сидерофор – тиокарбонная кислота образует растворимые комплексы с Ni, но осаждает токсичные металлы и металлоиды, такие как Cd, Pb, As и другие из раствора [36].

Фракционный состав соединений Ni в почве при определении методом последовательных селективных экстракций в фазе трубкования примерно через месяц после роста растений в опыте 1 при загрязнении ТМ представлен в табл. 9. Анализ распределения по фракциям показал, что Ni был обнаружен во всех выделенных фракциях. В модельном эксперименте при внесении NiNO₃ в дерново-подзолистую почву и чернозем Ni был представлен во всех фракциях, выделенных указанным выше методом, что объясняется высоким сродством данного элемента ко всем основным почвенным компонентам вне зависимости от типа почв [4]. В фазе трубкования в опыте 1 вне зависимости от применения бактерий в водорастворимой фракции содержалось всего ≈3% от внесенного количества Ni. Основное количество Ni в почве было сосредоточено в остаточной фракции, связанной с глинистыми минералами, составляя по вариантам 44–57% от внесенного количества. Фракционный состав Ni в почвах отличался значительным преобладанием остаточной фракции над подвижными фракциями [3, 4]. Остаточный Ni был преобладающей фракцией в аллювиальных почвах и достигал 64% от валового содержания ТМ [14].

Внесение бактерий оказывало существенное влияние на распределение Ni в почве, кроме водорастворимой фракции. Под влиянием бактерий примерно через месяц роста растений было

Таблица 9. Фракционный состав соединений Ni в почве в фазе выхода в трубку и при полной спелости растений яровой пшеницы

Вариант	Фракция Ni					
	водорастворимая	обменная	специфически сорбированная	связанная с органическим веществом	связанная с железистыми минералами	остаточная (связанная с глинистыми минералами)
Опыт 1, трубкование						
Ni без внесения бактерий	$\frac{9}{3.0}$	$\frac{32}{10.7}$	$\frac{25}{8.3}$	$\frac{25}{8.3}$	$\frac{38}{12.7}$	$\frac{171}{57.0}$
Ni + <i>P. fluorescens</i> 20	$\frac{9}{3.0}$	$\frac{56}{18.7}$	$\frac{36}{12.0}$	$\frac{28}{9.3}$	$\frac{40}{13.3}$	$\frac{131}{43.7}$
Ni + <i>P. fluorescens</i> 21	$\frac{10}{3.3}$	$\frac{71}{23.7}$	$\frac{40}{13.3}$	$\frac{32}{10.7}$	$\frac{49}{16.3}$	$\frac{98}{32.7}$
Ni + <i>P. putida</i> 23	$\frac{11}{3.7}$	$\frac{50}{16.7}$	$\frac{29}{9.7}$	$\frac{31}{10.3}$	$\frac{41}{13.7}$	$\frac{138}{46.0}$
Опыт 2, полная спелость						
Ni без внесения бактерий	$\frac{3}{1.5}$	$\frac{13}{6.5}$	$\frac{38}{19.0}$	$\frac{35}{17.5}$	$\frac{30}{15.0}$	$\frac{81}{40.5}$
Ni + <i>P. fluorescens</i> 20	$\frac{3}{1.5}$	$\frac{16}{8.0}$	$\frac{40}{20.0}$	$\frac{39}{19.5}$	$\frac{32}{16.0}$	$\frac{70}{35.0}$
Ni + <i>P. fluorescens</i> 21	$\frac{3}{1.5}$	$\frac{12}{6.0}$	$\frac{35}{17.5}$	$\frac{34}{17.0}$	$\frac{29}{14.5}$	$\frac{87}{43.5}$
Ni + <i>P. putida</i> 23	$\frac{3}{1.5}$	$\frac{11}{5.5}$	$\frac{36}{18.0}$	$\frac{36}{18.0}$	$\frac{27}{13.5}$	$\frac{87}{43.5}$

Примечания. Над чертой – мг/кг почвы, под чертой – % от внесенного количества. Ошибки определений содержания Ni не превышали 15%.

обнаружено максимальное, в 1.6–2.2 и 1.2–1.6 раза, увеличение содержания ТМ соответственно в обменной фракции и в специфически сорбированной или связанной с карбонатами фракции по сравнению с контролем. При применении бактерий доля Ni в обменной фракции увеличилась с 11 до 17–24%, в специфически сорбированной – с 8 до 13% от внесенной дозы ТМ относительно контроля. Эта закономерность была выражена в наибольшей степени при внесении *P. fluorescens* 21. Под влиянием этой бактерии также больше всего, в 1.3 раза, увеличилось содержание Ni во фракциях, связанной с органическим веществом и с железистыми минералами. В вариантах с *P. fluorescens* 20 и *P. putida* 23 эти показатели не изменились или изменились незначительно. При внесении всех бактерий доля Ni во фракциях, связанных с органическим веществом и железистыми минералами, увеличилась менее существенно, соответственно от 8 до 11% и от 13 до 16% от внесенного количества. Доля ТМ в остаточной фракции уменьшилась от 57 на контроле до 33–46% при применении бактерий. При внесении бактерии *P. fluorescens* 21 обнаружено минимальное содержание Ni в остаточной фракции след-

ствие максимального нахождения ТМ в подвижных фракциях, за исключением водорастворимой. В вариантах с *P. fluorescens* 20 и *P. putida* 23 в остаточной фракции содержалось 44–46% Ni. Уменьшение доли Ni в остаточной фракции при ее увеличении в обменной и в меньшей степени в специфически сорбированной фракции наблюдалось с увеличением количества внесенного NiNO₃ в почву [4]. Проведенные исследования показали, что при загрязнении почвы Ni, применение бактерий оказывало существенное влияние на распределение ТМ в почве в фазе трубкования по всем почвенным фракциям, кроме водорастворимой. Внесение бактерий в наибольшей степени увеличило содержание Ni в составе обменной и в специфически сорбированной фракции и в меньшей степени – во фракциях, связанных с органическим веществом и железистыми минералами и, тем самым, уменьшило долю ТМ в остаточной связанной с глинистыми минералами фракции. Больше накопление Ni в растениях при применении бактерий, а, следовательно, усиление фитоэкстракции, вероятно, было обусловлено увеличением биодоступности ТМ вследствие увеличения его содержания в подвижных, прежде

всего, в обменной и специфически сорбированной фракциях. Количество Ni в обменной форме оказывало наибольшее влияние на содержание ТМ в растениях люпина и овса [22]. Нахождение Ni в почве в составе относительно подвижных обменной и специфически сорбированной фракций при внесении исследуемых бактерий рода *Pseudomonas*, вероятно, можно объяснить продуцированием бактериальных сидерофоров, которые образуют растворимые комплексы с Ni [36]. Ранее установлено, что под влиянием этих бактерий происходило увеличение содержания Pb и Cd в почве во фракции, связанной с органическим веществом [10, 11].

При полной спелости растений в опыте 2 в отличие от фазы трубкования в опыте 1 вне зависимости от внесения бактерий обнаружено примерно одинаковое распределение Ni по всем выделенным фракциям в почве, в том числе в остаточной фракции, связанной с глинистыми минералами. Следовательно, бактерии оказывали влияние на фракционный состав соединений Ni в почве только в первой половине вегетационного периода. В фазе полной спелости растений содержание Ni в водорастворимой и обменной фракциях по вариантам в опыте 2 было в несколько раз меньше, чем в опыте 1 в фазе трубкования. Напротив, содержание ТМ в специфически сорбированной и органической фракциях по вариантам было почти в 2 раза больше при полной спелости растений, чем в фазе выхода в трубку. Доля Ni во фракции, связанной с железистыми минералами, была примерно на одном уровне в обоих опытах. Эти результаты показывают, что от фазы выхода в трубку к моменту полной спелости растений вне зависимости от внесения бактерий происходило уменьшение подвижности Ni в почве вследствие уменьшения доли водорастворимой и обменной форм ТМ и увеличения доли специфически сорбированных и связанных с органическим веществом форм Ni.

ВЫВОДЫ

1. Внесение PGPR *P. fluorescens* 20, *P. fluorescens* 21 и *P. putida* 23 повышало устойчивость яровой пшеницы к токсическому действию Ni при искусственном загрязнении агросерой почвы ТМ в количестве 200 и 300 мг/кг почвы. Применение культуры бактерий увеличило массу вегетативных органов, зерна, соломы и корней, значительно уменьшая токсическое действие никеля в фазе трубкования растений и полностью устраняя фитотоксичность ТМ при полной спелости растений.

2. Внесение бактерий усилило фитоэкстракцию — очистку почвы от Ni, увеличивая его вынос надземными органами растений и способствовало ремедиации загрязненной ТМ почвы, не изменяя или увеличивая содержание Ni в вегетатив-

ных органах, без значимых его изменений в зерне и соломе.

3. Устойчивость растений к токсическому действию Ni при применении бактерий была обусловлена: а) стимуляцией роста корневой системы и увеличением накопления ТМ в корнях — усилением барьера на границе надземные органы растений — корни, б) улучшением минерального питания инокулированных бактериями растений — увеличением выноса ими из загрязненной почвы биофильных элементов.

4. Увеличение выноса биофильных элементов растениями из загрязненной почвы при применении бактерий происходило вследствие стимуляции роста и увеличения массы растений, в целом без существенных изменений содержания большинства элементов в растениях, том числе в зерне.

5. Установлено распределение Ni в почве во фракциях, выделенных методом последовательных селективных экстракций. Основное количество ТМ было сосредоточено в остаточной фракции, связанной с глинистыми минералами. В первой половине вегетационного периода (в фазе трубкования) при применении бактерий происходило максимальное увеличение содержания Ni в обменной и специфически сорбированной фракциях, в меньшей мере — во фракциях, связанных с органическим веществом и с железистыми минералами, при значительном уменьшении доли ТМ в остаточной фракции. Изменения в фракционном составе Ni в наибольшей степени были выражены при внесении бактерии *P. fluorescens* 21.

6. Увеличение поступления Ni в растения в фазе выхода в трубку при применении бактерий было связано с уменьшением закрепления ТМ в почве в составе соединений, прочно связанных с глинистыми минералами, и увеличением в основном в составе обменной и специфически сорбированной фракций.

7. При полной спелости растений по сравнению с фазой трубкования обнаружено уменьшение содержания Ni в водорастворимой и обменной фракциях в почве и увеличение содержания ТМ в составе специфически сорбированной и связанной с органическим веществом фракциях без значимых изменений в фракционном составе Ni в почве под влиянием бактерий.

8. Увеличение поступления Ni и биофильных элементов в растения из загрязненной почвы при внесении бактерий происходило без изменений реакции почвенной среды и, вероятно, было обусловлено образованием бактериальных сидерофоров.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят ЦКП ИФХиБПП РАН за определение зольных элементов в растворах, химических и физических свойств исходных образцов почв.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзаданий 121041500050-3 и 121040800142-5.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что конфликты интересов отсутствуют.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анохина Т.О., Сиунова Т.В., Сизова О.И., Захарченко Н.С., Кочетков В.В. Ризосферные бактерии рода *Pseudomonas* в современных агробиотехнологиях // *Агрохимия*. 2018. № 10. С. 54–66. <https://doi.org/10.1134/S0002188118100034>
2. Водяницкий Ю.Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами и металлоидами и их экологическая опасность (аналитический обзор) // *Почвоведение*. 2013. № 7. С. 872–881. <https://doi.org/10.7868/S0032180X130501171>
3. Ладонин Д.В., Карпунин М.М. Фракционный состав соединений никеля, меди, цинка и свинца, загрязненных оксидами и растворимыми солями металлов // *Почвоведение*. 2011. № 8. С. 953–965.
4. Ладонин Д.В. Фракционный состав тяжелых металлов в почвах, загрязненных оксидами и легкорастворимыми солями в модельном эксперименте // *Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах*. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2019. 312 с.
5. Серегин И.В., Кожевникова А.Д. Физиологическая роль никеля и его токсическое действие на высшие растения // *Физиология растений*. 2006. Т. 53. № 2. С. 285–308.
6. Соколова М.Г., Белоголова Г.А., Гордеева О.Н., Акимова Г.П. Влияние ризосферных бактерий на рост растений и накопление ими тяжелых металлов на техногенно загрязненных почвах // *Агрохимия*. 2014. № 2. С. 73–80.
7. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Л.А. Воробьевой. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
8. Титов А.Ф., Казнина Н.М., Таланова В.В. Тяжелые металлы и растения. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН. Ин-т биологии, 2014. 194 с.
9. Шабает В.П. Микробиологическая азотфиксация и рост растений при внесении ризосферных микроорганизмов и минеральных удобрений // *Почвенные процессы и пространственно-временная организация почв*. М.: Наука, 2006. С. 195–211.
10. Шабает В.П. Почвенно-агрохимические аспекты ремедиации загрязненной свинцом почвы при внесении стимулирующих рост растений ризосферных бактерий // *Почвоведение*. 2012. № 5. С. 601–611.
11. Шабает В.П., Бочарникова Е.А., Остроумов В.Е. Ремедиация загрязненной кадмием почвы при применении стимулирующих рост растений ризобактерий и природного цеолита // *Почвоведение*. 2020. № 6. С. 738–750. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20060118>
12. Ameen N., Amjad M., Murtaza B., Abbas G., Shahid M., Imran M., Naeem M A., Niazin N.K. Biogeochemical behavior of nickel under different abiotic stresses: toxicity and detoxification mechanisms in plants. Review // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2019. V. 26. № 11. P. 10496–10514. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04540-4>
13. Backer R., Roken J.S., Pangumaran G., Lamont J., Praslickova D., Ricci E., Subramanian S. Smith D.L. Plant growth-promoting rhizobacteria: context, mechanisms of action, and roadmap to commercialization of biostimulants for sustainable agriculture. Review article // *Front. Plant Sci.* 2018. <https://doi.org/10.3389/fpls.2018.01473>
14. Barman M., Datta S.P., Rattan R.K., Meena M.C. Chemical fractions and bioavailability of nickel in alluvial soils // *Plant Soil Environ.* 2015. V. 61. № 1. P. 17–22. <https://doi.org/10.17221/613/2014-PSE>
15. Chandel A.K., Chen H., Sharma H.Ch., Adhikari K., Gao B. Beneficial Microbes for Sustainable Agriculture // *Microbes for Sustainable Development and Bioremediation*. Raton: CRC Press, 2020. 386 p. <https://doi.org/10.1201/9780429275876>
16. Dorjey S., Dolkar D., Sharma R. Plant growth promoting rhizobacteria *Pseudomonas*: A review // *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* 2017. V. 6. № 7. P. 1335–1344. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2017.607.160>
17. Farwell A.J., Vesely S., Nero V., Rodrigues H., McCormack K., Shah S., Dixon D.G., Glick B.R. Tolerance of transgenic canola plants (*Brassica napus*) amended with plant growth-promoting bacteria to flooding stress at a metal-contaminated field site // *Environ. Pollut.* 2007. V. 147. № 3. P. 540–545. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.10.014>
18. Farwell A.J., Vesely S., Nero V., Rodriguez H., Shan S., Dixon D.G., Glick B.R. The use of transgenic canola (*Brassica napus*) and plant growth-promoting bacteria to enhance plant biomass at a nickel-contaminated field site // *Plant Soil.* 2006. V. 288. № 1–2. P. 309–318. <https://doi.org/10.1007/s11104-006-9119-y>
19. Gupta G., Parihar S.S., Ahirwar N.K., Snehi S.K., Singh V. Plant growth promoting rhizobacteria (PGPR): Current and future prospects for development of sustainable agriculture // *J. Microb. Biochem. Technol.* 2015. V. 7. № 2. P. 96–102. <https://doi.org/10.4172/1948-5948.1000188>
20. Handsa A., Kumar V., Anshumali A., Usmani Z. Phytoremediation of heavy metals contaminated soil using plant growth promoting rhizobacteria (PGPR): A cur-

- rent perspective // *Recent Res. Sci. Technol.* 2014. V. 6. № 1. P. 131–134.
<http://recent-science.com/>
21. Hassan M.U., Chattha M.U., Khan I., Chattha M.B., Aamer M., Nawaz M., Ali. A., Khan M.A.U., Khan T.A. Nickel toxicity in plants: reasons, toxic effects, tolerance mechanisms, and remediation possibilities – a review // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019. V. 26. № 13. P. 12673–12688.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-04892-x>
 22. Jakubus M., Graczyk M. Availability of nickel in soil evaluated by various chemical extractants and plant accumulation // *Agronomy.* 2020. V. 10. № 11. 1805.
<https://doi.org/10.3390/agronomy10111805>
 23. Kalita M., Bharadwaz M., Dey T., Gogoi K., Dowarah P., Unni B.G., Ozah D., Saikia I. Developing novel bacterial based bioformulation having PGPR properties for enhanced production of agricultural crops // *Ind. J. Exp. Biol.* 2015. V. 53. № 1. P. 56–60.
 24. Ma Y., Rajkumar M., Freitas H. Isolation and characterization of Ni mobilizing PGPB from serpentine soils and their potential in promoting plant growth and Ni accumulation by Brassica spp // *Chemosphere.* 2009. V. 75. № 6. P. 719–725.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.056>
 25. Ma Y., Rajkumar M., Luo Y., Freitas H. Inoculation of endophytic bacteria on host and non-host plants-effects on plant growth and Ni uptake // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 195. P. 230–237.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.034>
 26. *Microbes for Sustainable Development and Bioremediation* / Eds. R. Chandra, R.C. Sobti. Boca Raton: CRC Press, 2020. 386 p.
<https://doi.org/10.1201/9780429275876>
 27. Mishra J., Singh R., Arora N.K. Alleviation of heavy metal stress in plants and remediation of soil by rhizosphere microorganisms. Mini review article. // *Front. Microbiol.* 2017.
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01706>
 28. Mishra I, Fatima T., Egamberdieva D., Arora N.K. Novel bioformulations developed from *Pseudomonas putida* BSP9 and its biosurfactant for growth promotion of *Brassica juncea* (L.) // *Plants (Basel).* 2020. V. 9. № 10. 1349.
<https://doi.org/10.3390/plants9101349>
 29. Mitra D., Anđjelković S., Panneerselvam P., Chauham M., Senapati A., Vasić T., Ganeshamurthy A.N., Verma D., Arya P., Radha T.K., Jain D. Review paper: Plant growth promoting microorganisms helping in sustainable agriculture: current perspectives // *Int. J. Agr. Sci. Vet. Med.* 2019. V. 7. № 2. P. 50–74.
 30. Pattnaik S., Mohapatra B., Gupta A. Plant growth-promoting microbe mediated uptake of essential nutrients (Fe, P, K) for crop stress management: microbe–soil–plant continuum. Review // *Front. Agron.* 2021.
<https://doi.org/10.3389/fagro.2021.689972>
 31. Rajkumar M., Freitas H. Effects of inoculation of plant-growth promoting bacteria on Ni uptake by Indian mustard // *Bioresour. Technol.* 2008. V. 99. № 9. P. 3491–3498.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.07.046>
 32. Seraj F., Rahman T. Heavy metals, metalloids, their toxic effect and living systems // *Am. J. Plant Sci.* 2018. V. 9. № 13. P. 2626–2643.
<https://doi.org/10.4236/ajps.2018.913191>
 33. Tank N., Saraf M. Enhancement of plant growth and decontamination of nickel-spiked soil using PGPR // *J. Basic Microbiol.* 2009. V. 49. № 2. P. 195–204.
<https://doi.org/10.1002/jobm.200800090>
 34. Ullah, A., Heng S., Munis M.F.H., Fahad S., Yang X. Phytoremediation of heavy metals assisted by plant growth promoting (PGP) bacteria: A review // *Environ. Exp. Bot.* 2015. V. 117. P. 28–40.
<https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2015.05.001>
 35. Wang Y., Wang S., Nan Z., Ma J., Zang F., Chen Y., Li Y., Zhang Q. Effects of Ni on the uptake and translocation of Ni and other mineral nutrition elements in mature wheat grown in sierozems from northwest of China // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2015. V. 22. № 24. P. 19756–19763.
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-5153-8>
 36. Zawadzka A.M., Paszczyński A.J., Crawford R.L. Transformations of toxic metals and metalloids by *Pseudomonas stutzeri* strain KC and its siderophore pyridine-2,6-bis (thiocarboxylic acid) // *Advances in Applied Bioremediation (Soil Biology 17)*. Berlin: Springer-Verlag, 2009. P. 221–238.
https://doi.org/10.1007/978-3-540-89621-0_12

Soil-Agrochemical Aspects of Remediation of Nickel-Contaminated Soil Using Growth-Promoting Rhizosphere Bacteria

V. P. Shabayev^{1, *} and V. E. Ostroumov¹

¹*Institute of Physicochemical and Biological Problems in Soil Science RAS, Pushchino, 142290 Russia*

^{*}*e-mail: vpsh@rambler.ru*

In pot experiments, the effect of introducing rhizospheric bacteria promoting plant growth on the yield and chemical composition of spring wheat when grown in humus horizon of the *Luvic Retic Greyzemic Phaeozems (Loamic)* soil artificially contaminated with a water-soluble nickel compound was studied. Application of *P. fluorescens* 20, *P. fluorescens* 21, and *P. putida* 23 bacteria increased plant resistance to elevated nickel concentration and increased yields, significantly reducing or completely eliminating heavy metal phytotoxicity.

The resistance of plants to impact of nickel stress when using bacteria is due to: a) stimulation of root growth and an increase in the accumulation of nickel in the root system, b) improvement in the mineral nutrition of plants – an increase in uptake of biophilic elements from contaminated soil due to an increase in yield, in general, without significant changes in the content of the most elements in plants, including grain. Application of bacteria increased uptake of nickel from the soil by above-ground organs of plants, thereby enhancing phytoextraction – purification from heavy metal and, consequently, soil remediation. The distribution of nickel in soil in fractions isolated by the method of consecutive selective extractions has been established. In the first half of the growing season, application of bacteria increased the content of nickel in the soil, mainly in the exchangeable and specifically sorbed fractions and, to a lesser extent, in fractions associated with organic matter and ferruginous minerals, and decreased content of the metal in the residual fraction. Increase of nickel accumulation in plants in application of bacteria corresponded to increased heavy metal content in soil, mainly in the composition of compounds associated with exchangeable and specifically bound fractions. At full maturity of plants, no significant changes were found in fractional composition of Ni in the soil. Application of bacteria can be recommended in the development of strategies for remediation of nickel-contaminated soils based on environmentally friendly technologies.

Keywords: *Pseudomonas*, *Triticum aestivum* L., Luvic Retic Greyzemic Phaeozems (Loamic), NiCl₂ 6H₂O, chemical composition of plants, fractions of Ni in soil

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ
И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 614.76631.423.4

ГЕПТИЛ И ПРОДУКТЫ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ В ПОЧВАХ:
ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ, ДИАГНОСТИКА, ПОВЕДЕНИЕ,
ТОКСИЧНОСТЬ И РЕМЕДИАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕННЫХ
ТЕРРИТОРИЙ (ОБЗОР)¹

© 2023 г. Т. В. Королева^а, И. Н. Семенов^{а, *}, С. А. Леднев^а, О. С. Солдатова^б

^аМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^бАО «ЦЭНКИ»-КЦ «Южный», ул. Школьная, 1, Байконур, 468320 Казахстан

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

Поступила в редакцию 01.08.2022 г.

После доработки 27.09.2022 г.

Принята к публикации 07.10.2022 г.

В контексте почв обсуждаются вопросы экологической безопасности использования синтетического высокотоксичного органического вещества — гептила, или несимметричного диметилгидразина (НДМГ), проведен сравнительный анализ российских методик измерений его массовой доли, охарактеризовано поведение и взаимодействие с компонентами экосистем и обобщен существующий опыт детоксикации возникшего загрязнения. Несмотря на длительное использование НДМГ, аналитические методы его определения в почве далеки от совершенства, имеют ряд существенных недостатков и требуют дальнейшего развития. Возможность обратного синтеза НДМГ из продуктов трансформации при использовании щелочного или кислотного гидролиза при пробоподготовке требует учета всего разнообразия форм его существования в почвах для надежной оценки скорости трансформации и степени опасности для экосистем и человека. Загрязнение окружающей среды гептилом при штатной эксплуатации ракет-носителей в настоящее время незначительно. Однако большие количества гептила могут поступать в экосистемы в результате аварий при пусках ракет-носителей. В кислых торфяных почвах (Histosols) на штатных местах падения первых ступеней ракет-носителей в Архангельской области загрязнение гептилом сохраняется как минимум в течение 10 лет, а в щелочных почвах (Arenosols, Gypsisols, Solonetz) районов падения отработавших ступеней в Улытауской области Казахстана за счет быстрого испарения и трансформации — не более одного года. Существующие в России технологии очистки загрязненных почв можно разделить на термические, сорбционные, биологические и др., часть которых основана на окислении гептила с образованием огромного количества дериватов, свойства и токсичность которых мало изучены.

Ключевые слова: загрязнение почв, органические поллютанты, ракетное топливо, нормативы качества, риск здоровья человека

DOI: 10.31857/S0032180X22600998, EDN: VJFRPB

ВВЕДЕНИЕ

Гептил (1,1-диметилгидразин, несимметричный диметилгидразин, НДМГ), относимый к классу предельных гидразинов, — компонент высококипящего ракетного топлива, авторское свидетельство на который получено Государственным институтом прикладной химии в 1949 г. [18]. Являясь веществом первого класса опасности [91], НДМГ с высокой вероятностью обладает свойствами канцерогенности (95.6%), мутагенности (76.2%), тератогенности (68.9%) и эмбриотоксичности (67.2%) [113]. Кроме ракетно-космической

деятельности НДМГ применяют при производстве регуляторов роста растений и фотографических химикатов, в химическом синтезе и в качестве поглотителя кислых газов и стабилизирующей присадки для топлива [67, 92, 136].

За счет высокой реакционной способности из НДМГ в почве формируется широкий спектр дериватов, идентификации которых уделяется все возрастающее внимание [1, 4, 12, 38, 61, 62, 68–71, 79, 80, 84, 85, 98, 113, 117, 119], что обусловлено их возможной токсичностью и опасностью для окружающей среды и здоровья человека, а также влиянием на природный цикл N.

Экологическая опасность ракетно-космической деятельности, в частности использование

¹ К статье имеются дополнительные материалы, доступные для авторизованных пользователей по <https://doi.org/10.31857/S0032180X22600998>.

НДМГ, долгие годы остается дискуссионным вопросом. В последнее время появилось много обзорных работ в международных изданиях [96, 103, 111, 121] по экологическим последствиям российской ракетно-космической деятельности, в которых отсутствуют результаты полевых исследований российских и казахстанских ученых, противоречащие теории формирования “зон экологического бедствия” [107], якобы формирующихся в результате деятельности российских космодромов. Особую обеспокоенность населения, проживающего вблизи районов падения ступеней, вызывают аварии ракет-носителей (РН), когда в окружающую среду поступают десятки тонн НДМГ и для ускорения естественного самоочищения экосистем [7, 19, 88, 90, 123, 129] требуется детоксикация почвы.

Цель работы – анализ современных представлений о НДМГ и продуктах его трансформации, источниках поступления в окружающую среду, аналитических методах диагностики этих органических веществ и их опасности для экосистем и человека с особым вниманием к почве, как наименее изученной в этом контексте среде (относительно вод и воздуха) и являющейся депонирующей средой для поллютантов. Так как в Российской Федерации и Республике Казахстан наиболее активно сталкиваются с НДМГ и продуктами его трансформации вследствие частого использования сухопутных районов падения ступеней РН и нескольких аварий с серьезными экологическими последствиями [123], то в настоящем обзоре сделали упор на российские методики количественного химического анализа и детоксикации почв.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕПТИЛА И ПРОДУКТОВ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ

Получают гептил нитрозированием диметиламина с последующим восстановлением нитроздиметиламина (диметилнитрозамина, **НДМА**) водородом [38]. НДМГ характеризуется следующими химическими свойствами [10, 28, 29, 31, 57, 60–62, 80, 82, 117–119, 125, 126, 156]:

- хорошо растворяется в воде, образуя слабое основание, и высоко гигроскопичен;
- активно восстанавливает органические соединения, содержащие карбоксильную группу с образованием гидразонов, способных конденсироваться с карбонильными соединениями;
- активно окисляется O_2 воздуха и другими окислителями с образованием промежуточных продуктов трансформации за счет разрыва связи N–N;
- сравнительно термостабилен при нагревании без контакта с воздухом;
- в воздушной среде, содержащей CO_2 , образует водорастворимые соли алкилгидразинкарбонной кислоты.

Данные о мутагенности НДМГ противоречивы, что объясняется его нестабильностью и образованием дериватов под действием света и кислорода окружающего воздуха [74]. Например, при оценке токсичности НДМГ зачастую не контролируют содержание НДМА. То есть показываемое мутагенное действие НДМГ в отдельных случаях может быть вызвано [78] примесью НДМА – известного супермутагена [94].

Преобразование НДМГ и продуктов его окисления представляет собой серию параллельных и конкурирующих реакций, протекание которых определяют концентрация O_2 , температура, продолжительность окисления и наличие каталитически активных металлов и их солей [10]. Кроме того, реакция ускоряется на свету [29]. В газовой фазе НДМГ трансформируется с образованием многочисленных низкомолекулярных продуктов (H_2O , N_2 , формальдегид, оксиды углерода, CH_4 , NH_3) [29], среднемолекулярных (ди- и триметиламин, НДМА, диметилформамид (**ДМФА**), производные триазола, метильные производные гуанидина) и относительно высокомолекулярных типа “черного осмола” [9]. По данным [152] главными продуктами окисления НДМГ считаются диметилгидразон формальдегида (**ДМГФ**, метилдиметилгидразин), H_2O , N_2 , а также образующиеся в небольших количествах НДМА, диметиламин, диазометан. В экспериментальных работах по обоснованию предельно допустимой концентрации НДМГ в почве установлено, что NH_3 является его основным (95%) конечным продуктом трансформации. На долю НДМА, тетраметилтетразена (**ТМТ**) и диметиламина приходится 0.5, 1.25 и 1.8% соответственно [87]. Развитая поверхность молекулы НДМГ ускоряет окисление, которое теоретически может проходить до безопасных соединений при условии контакта с атомарным кислородом [140].

Безусловно, воздействие высокорекреационного НДМГ на окружающую среду и здоровье человека необходимо оценивать с учетом всего спектра продуктов его трансформации. Но все эти вещества сначала должны быть надежно идентифицированы, а степень их токсичности впоследствии необходимо подтвердить экспериментально. По совпадению полученных спектров с обнаруженными в библиотеке National Institute of Standards and Technology методом газовой хромато-масс-спектрометрии (**ХМС**) предположительно идентифицировано 27 соединений, образующихся при трансформации НДМГ в почвах [119]. Но синтезирован и достоверно идентифицирован по времени удерживания и масс-спектру стандарта только диметилгидразид муравьиной кислоты (**ДМГМК**), что снижает достоверность корректной диагностики большинства новых веществ. Этим методом в работе [117] на местах загрязнения НДМГ иден-

тифицировано 54 вещества. Из предполагаемых на настоящий момент более 300 его дериватов [126] лишь 13 считаются надежно идентифицированными [61, 62, 71, 142]. Идентификация продуктов трансформации НДМГ методом газовой ХМС, имеющей ограничения по летучести и термостабильности веществ, по библиотекам масс-спектров без дополнительных подтверждающих экспериментов с применением стандартов считается недостоверной [71]. Тем не менее, среди детектируемых веществ абсолютное большинство относится к гетероциклическим с двумя атомами N (табл. S1).

Особенно стоит отметить, что среди диагностированных продуктов трансформации НДМГ отсутствуют специфические вещества, то есть образующиеся исключительно из него. Так, НДМА обнаруживают в лекарствах, загрязненных в ходе производства [139, 154], или дезинфекции питьевых вод [110, 132, 146, 153], а также в продуктах питания [116, 138] и косметических средствах [130]. При наличии прекурсоров НДМА способен образовываться в сточных водах [155]. Его также обнаруживают в крови людей, не связанных с ракетно-космической деятельностью [134]. Синтез 1-метил-1Н-1,2,4-триазола возможен при взаимодействии формальдегида N-метил-N-тозилгидразона с аммиаком [50]. Диметиламин способен синтезировать бактерии рода *Micrococcus* [148]. Диметиламин и диаэтиламин образуются в почвах при деградации пестицидов [147]. Диметиламин обнаруживали также в продуктах питания, произведенных вне зоны воздействия ракетно-космической техники [95].

В Российской Федерации (РФ), Республике Казахстан и США нормируется содержание НДМГ и отдельных продуктов его трансформации в почве (табл. 1), воздухе и воде (табл. S2).

РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ КАК ОСНОВНОЙ ИСТОЧНИК ПОСТУПЛЕНИЯ ГЕПТИЛА В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

НДМГ используют в качестве реактивного топлива в паре с тетраоксидом азота (N_2O_4) в двигателях Международной космической станции, РН, космических кораблей, разгонных блоков и спутников в России, США, Европейском Союзе, Китае и Индии. В настоящее время в России на космодромах Байконур и Плесецк из “гептильных” РН эксплуатируют “Протон-М” и “Рокот” соответственно. Помимо РН, в России НДМГ используют в пилотируемых кораблях “Союз”, грузовых кораблях “Прогресс”, разгонных блоках “Бриз”, “Фрегат” и “Волга”, спутниках и баллистических ракетах [38].

При производстве и применении НДМГ может попадать в воздух при нарушении герметичности аппаратуры и оборудования, насосов, проведении пуско-наладочных и ремонтно-профилактических работ, операциях стыковки и расстыковки и утилизации ракетного топлива из отслуживших срок баллистических ракет. НДМГ легко сорбируется поверхностями строительных конструкций и впоследствии может вторично загрязнять воздух [23].

Причиной загрязнения окружающей среды НДМГ являются выбросы при пуске и остановке двигателей, сбросе дренажных газов и сточных вод без очистки, а также при сливно-наливных операциях с ракетных комплексов и на складах горючего, при аварийных ситуациях и разливах [23]. Из-за многоступенчатости “гептильных” РН отработавшие ступени отделяются от РН и падают в специально отведенные для этого районы, которые для космодромов, эксплуатируемых Россией, расположены в Центральном и Северном Казахстане, Западной Сибири, Алтае-Саянском регионе, Архангельской области. Сухопутные районы падения отработавших ступеней РН помимо России и Казахстана есть в Китае. Районы падения отработавших ступеней РН большинства космодромов мира находятся в Мировом океане [123]. В штатном режиме эксплуатации РН некоторое количество НДМГ (гарантийный запас) остается в двигательных установках и баках горючего отработавших ступеней, может поступать в окружающую среду и загрязнять экосистемы на расстоянии до нескольких метров от упавших на землю крупных фрагментов ступени РН [40, 41, 43, 66, 122, 141]. В результате аварий ракетно-космической техники наблюдается более масштабное загрязнение экосистем НДМГ, которое минимизируют в ходе специальных мероприятий [123].

Гептил и продукты его трансформации в почвах районов падения первой ступени РН. В районах падения ступеней РН, запускаемых с космодрома Байконур, после каждого пуска контролируется состояние компонентов экосистем с отбором проб почв и при наличии в зоне предполагаемого воздействия – снега, поверхностных вод и вегетирующих растений, поэтому в контексте уровней содержания НДМГ и его дериватов эти территории Центрального Казахстана и Алтае-Саянского региона являются наиболее изученными в мире. Им посвящено абсолютное большинство научных публикаций по воздействию ракетно-космической деятельности на окружающую среду. Причем если в районах падения первой ступени в Центральном Казахстане НДМГ и продукты его трансформации обнаруживаются в непосредственной близости от мест падения крупных фрагментов РН “Протон”, то в районах падения второй ступени эти вещества ни разу не обнаружены за весь период многолетних наблюдений.

Таблица 1. Предельно допустимые концентрации НДМГ и продуктов его трансформации в почвах, мг/кг

Вещество	Россия (СанПиН 1.2.3685-21)	Казахстан (Приказ Министра национальной экономики Республики Казахстан № 168 от 28.02.2015 г.)	На основе оценок по влиянию на биологические свойства почв и фитотоксичность [37]	США [108]		
				СЗ	ИЗ	SSL
НДМГ	0.1	0.1	0.1	0.01	0.02	0.000000093
НДМА	–	0.05	0.01	0.002	0.034	0.000000027
Диметиламин	–	0.2	0.2	–	–	–
Тетраметилтетразен	–	0.1	0.1	–	–	–
Формальдегид	7.0	7.0	–	11.0	50.0	0.000078
Гидразин	–	0.05	0.05	0.03	0.14	0.00000022
ДМФА	–	1.0	1.0	260	1500	0.0012
Триметиламин	–	1.0	–	–	–	–
МТ	–	10.0	10	–	–	–

Примечание. Прочерк – норматив отсутствует. СЗ – почвы селитебной зоны. ИЗ – почвы индустриальной зоны. SSL – почвенное отборочное значение, основанное на оценке риска, для TR = 10⁻⁶ и THQ, равного 0.1 и 1.0.

Почвы гумидных ландшафтов. На разновозрастных местах падения первой ступени РН, стартующих с космодрома “Плесецк”, в Архангельской области, почвы, воды поверхностные и растения загрязнены НДМГ и продуктами его трансформации [35, 79, 81, 150, 151]. Через 11 лет после пуска в поверхностных горизонтах почвы центра места падения ступени обнаружено 240 мг/кг НДМГ. Более низкие концентрации выявляли до глубины 150 см [151]. Помимо НДМГ в пробах диагностировали 8 продуктов его трансформации (метилгидразин, гидразин, ДМГФ, ацетальдегид, НДМА, формальдегид, МТ, ДМГМК), не обнаружив ТМТ и фуральдегид ДМГФ. Если максимальные концентрации НДМГ выявлены на расстоянии до 2 м от воронки в центре места падения и постепенно снижаются до 10 м от воронки, то продукты его трансформации в значимых количествах выявлены на удалении 2–10 м от него [150, 151]. Далее 10 м концентрация НДМГ в почве существенно уменьшается вплоть до значений ниже предела обнаружения. В контрольных точках на удалении 100 м от воронки НДМГ и продукты его трансформации не обнаружены. В воде из воронки на месте падения ступени содержание НДМГ ниже предела обнаружения, а из восьми контролируемых продуктов его трансформации в значимых количествах обнаружены НДМА, ДМФА, ДМГМК и 1-метил-1,2,4-триазол (МТ).

Почвы семиаридных ландшафтов. В Центральном Казахстане сразу после падения ступени РН почвы загрязнены в центре места падения и зоне разброса крупных фрагментов, образовавшихся в результате взрыва при ударе о землю [14, 15, 30, 34, 39–42, 52, 117, 137]. Осенью 1991 г. в одном из районов падения Центрального Казахстана ото-

брано 777 поверхностных (0–15 см) проб почв, среди которых НДМГ обнаружен только в 5.4% в концентрациях 0.05–0.6 мг/кг, приуроченных исключительно к разновозрастным местам падения ступени [42]. Максимальные концентрации НДМГ в месте его разлива из баков горючего первой ступени РН “Протон-К”, эксплуатируемой до 2012 г., достигали 218 мг/кг, резко снижаясь за его пределами до 1.0 мг/кг [42]. На разновозрастных местах падения загрязнение почвы было приурочено к центру места падения и как и в случае с местами падения в Архангельской области не распространялось далее 10 м от него [52, 117]. Глубина загрязнения почвы в центре места падения ступени РН достигала 150 см [52, 117]. Помимо НДМГ в почве обнаруживали широкий спектр продуктов его трансформации. Однако наличие этой информации не помешало сформулировать бездоказательное утверждение о формировании зоны экологического бедствия площадью 7.7 млн км² в результате ракетно-космической деятельности на космодроме Байконур [107], которая впоследствии стала цитироваться во многих работах, например, в [100, 121].

После введения в эксплуатацию в 2001 г. РН “Протон-М” с дренажом остатков топлива из баков сразу после отделения первой ступени от РН [39] НДМГ в почве на местах падения первой ступени обнаруживается редко, как правило, ранней весной или поздней осенью, когда он медленно трансформируется, попадая в почву из ракетных двигателей [122]. При этом топливо, которое дренируется из баков во время падения ступени, не долетает до поверхности земли. В литературе имеются данные о моделировании загрязнений компонентами ракетного топлива в результате падения ступеней РН [3, 5, 6, 51, 86]. Большин-

ство авторов считают, что после разрушения ступени РН на большой высоте попадание капель НДМГ на поверхность Земли крайне маловероятно, но теоретически возможно зимой [2].

В абсолютном большинстве проанализированных проб с мест падения первой ступени РН “Протон-М” в Центральном Казахстане НДМГ выявляют именно в снеге [43, 66, 141]. Максимальные значения (2200 мг/дм^3) характерны для снега с мест проливов топлива. Диаметр пятен проливов НДМГ составляет 10–200 см. Так как у первой ступени РН “Протон-М” по 6 топливных бака и двигателя, то на одном месте падения ступени обнаруживается несколько пятен загрязнения [1, 122]. В 11% образцов почвы и 46–56% проб снега присутствует НДМА [122, 141]. При повторном опробовании участков мест падения первой ступени, где почва была загрязнена НДМГ, следующим летом НДМГ не обнаруживался в концентрации более 0.05 мг/кг [122], соответствующей нижнему пределу чувствительности использованного метода. Через 2–3 года после загрязнения почвы на местах падения РН “Протон-М” обнаружено 28 продуктов трансформации НДМГ [117].

Таким образом, загрязнение НДМГ и продуктами его трансформации экосистем районов падения первой ступени РН носит локальный и мозаичный характер и приурочено к местам удара ступени о землю. При штатном режиме эксплуатации РН площадное загрязнение НДМГ и продуктами его трансформации в районах падения первой ступени и на сопредельных территориях при проведении полевых обследований в литературе ни разу не отмечали.

Экологическая обстановка по содержанию гептила и его дериватов в районах падения второй ступени РН. В районах падения второй ступени РН, находящихся в гумидных ландшафтах, с 2000 г., когда начался мониторинг состояния экосистем, загрязнение НДМГ и НДМА почвы, снега и поверхностных вод ни разу не установлено [44, 45, 59, 66, 122, 141]. Это объясняется тем, что вторая ступень отделяется на высоте более 100 км и разрушается на высоте около 30–50 км. Большая часть образовавшихся фрагментов сгорает, а оставшиеся падают, существенно разлетаясь по району падения. Остатки топлива сгорают при термическом разогреве или рассеиваются в атмосфере, не достигая поверхности земли [45, 122]. По многим параметрам, в том числе уровням концентрации N-содержащих веществ, районы падения второй ступени, расположенные в Западной Сибири и горах Алтая, можно считать фоновыми территориями [44, 45, 66].

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА НДМГ И ПРОДУКТОВ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ

Изучение поведения НДМГ и продуктов его трансформации в окружающей среде напрямую связано с использованием аналитических методик, включающих отбор и транспортировку компонентов экосистем, пробоподготовку для выделения, очистку и предварительное концентрирование целевых соединений из различных матриц для дальнейшего количественного определения.

Пробоподготовка. Так как НДМГ является высоко реакционным соединением, то принципиально важно отобранные пробы почв максимально быстро доставить в лабораторию, чтобы минимизировать его разложение и формирование дериватов, соблюдая температурный режим в пределах $+2...+5^\circ\text{C}$. Причем определение интересных показателей должно быть выполнено не позднее, чем через 3 сут после пробоотбора [90].

Почва представляет собой многофазную матрицу со сложными сорбционными характеристиками, поэтому извлечение из нее целевых компонентов является важной и зачастую определяющей в процедуре достоверного и воспроизводимого анализа поллютантов. Традиционные методы подготовки проб для определения НДМГ и продуктов его трансформации детально описаны в обзоре [113] и включают простые в эксплуатации, но низкоселективные [113] экстракции растворителем [61, 125] или методом в аппарате Сокслета [69, 83, 118, 156], паровую дистилляцию [82, 124]. Ультразвуковая и микроволновая экстракции считаются более продвинутыми вариантами пробоподготовки [60, 113, 114]. Высокую эффективность показала микроволновая экстракция НДМА из почвы [114]. Еще одним современным и быстрым методом извлечения НДМГ и продуктов его трансформации из почвы является жидкостная экстракция под давлением, или ускоренная экстракция растворителем [93, 127]. Экстракция горячей водой под давлением используется для извлечения N-содержащих соединений, включая НДМА [133].

Методы диагностики. К настоящему времени достигнут существенный прогресс в методах определения НДМГ (табл. 2, S3), которые можно разделить на прямые (аналитический сигнал продуцирует сам НДМГ) и с предварительной дериватизацией (превращение НДМГ в другие соединения).

В этом разделе не будем подробно останавливаться на детальной характеристике методов, так как она имеется в многочисленных обзорах, например [113], а кратко охарактеризуем их преимущества и недостатки в контексте почвенной матрицы.

Спектрофотометрические методы. Поскольку НДМГ практически не поглощает излучение, то

Таблица 2. Преимущества и недостатки методов измерений массовых концентраций НДМГ в почве

Метод	Преимущество	Недостаток
Фотоколориметрия	Аттестована (МУК 4.1.056-16)	Низкая селективность, дериватизация
Газовая хроматография	Низкий предел обнаружения	Трудоемкая пробоподготовка, дериватизация
Жидкостная хроматография (ионная с амперометрическим детектированием)	Аттестована (МВИ №109-08), без дериватизации	Низкий ресурс колонок

прямое его детектирование невозможно, и требуется использовать химические реакции, в результате которых образуются окрашенные продукты [74, 79]. Наиболее широко применяют подходы, основанные на получении гидразонов, скорость образования которых зависит от температуры, pH среды и продолжительности взаимодействия. В России для определения НДМГ в качестве стандартизованной используется методика спектрофотометрического определения после дериватизации 4-нитробензальдегидом [90].

Существенным недостатком спектрофотометрических методов является низкая селективность, так как многие азотистые соединения, в том числе амины, мочевина, гидроксилламин, образуют с карбонильными соединениями производные с близкими максимумами поглощения в УФ-спектре. В результате спектрофотометрические методы дают неудовлетворительные результаты при анализе реальных объектов, например, завышение при определении НДМГ в почвах [74], особенно высокогумусных. Помимо спектрофотометрии, используется и флуориметрическое определение НДМГ в водных объектах с предварительной экстракцией получаемых гидразонов [75, 76].

Несмотря на имеющуюся возможность определения гидразинов, при использовании фотометрии высока вероятность завышения результатов при анализе сложных объектов [64] вследствие неспецифичности реакции альдегидов с гидразинами. Кроме того, данные методы не позволяют одновременно определять широкий круг соединений [83] и низкоселективны из-за сложной матрицы и сопутствующих продуктов трансформации НДМГ.

Использование неподходящего метода идентификации НДМГ приводило к получению абсолютно ошибочных выводов [48]. Например, фоновый почвенно-геохимический мониторинг в населенных пунктах Республики Алтай в конце 1990-х гг. с использованием спектрофотометрии показал наличие НДМГ в большинстве проб. В результате анализа полученных результатов было предположено, что пробы, отобранные в сельских населенных пунктах, содержали природные

амины и продукты жизнедеятельности домашних животных, идентифицируемые как НДМГ. Повторное обследование через год в тех же точках с выполнением более селективного хроматографического метода показало полное отсутствие НДМГ в окружающей среде Республики Алтай.

Газовая хроматография. Основные недостатки прямой газохроматографической идентификации НДМГ обусловлены его высокой реакционной способностью и склонностью к взаимодействиям с поверхностью капиллярной колонки, что искажает форму хроматографических пиков [144]. Напротив, продукты трансформации НДМГ, не содержащие свободных аминогрупп (гидразоны, триазолы, ДМФА, НДМА и др.), эффективнее разделяются методом газовой хроматографии [115, 120]. Кроме того, газохроматографические методики требуют трудоемкой и длительной пробоподготовки по замене матрицы пробы с водной на органическую и очистки экстракта.

Для детектирования НДМГ и продуктов его трансформации применяли термоэнергетический, пламенно-ионизационный, электроннозахватный, азотно-фосфорный, масс-спектрометрический детекторы и детектор теплопроводности [63]. Наиболее эффективной для детектирования гидразинов признают масс-спектрометрию [79]. Газовая ХМС применяется не только для определения НДМГ, но и продуктов его трансформации [11], в том числе в модельных сорбентах [13, 17].

Повышение чувствительности и селективности анализа таких сложных матриц, как экстракты почв с высоким содержанием органического вещества, возможно за счет применения тандемной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии высокого разрешения [79, 157].

Жидкостная хроматография. Широко распространенным методом определения гидразинов и некоторых продуктов их окислительной трансформации является жидкостная хроматография. Несмотря на высокую чувствительность, достигаемую с применением реакционной хроматографии, данный подход имеет ряд трудностей, в первую очередь связанных с появлением дополнительных операций пробоподготовки, усложня-

ющих и увеличивающих продолжительность анализа, а также повышающих вероятность потери целевых компонентов.

Ионную хроматографию для разделения гидразинов применяют с 80-х гг. XX в. [109]. Позднее появилась методика, используемая вооруженными силами США для определения гидразина, метилгидразина и НДМГ в объектах окружающей среды [128]. Наибольших успехов в данной области удалось добиться специалистам Аналитического центра Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова [27, 58, 72, 142].

Высокой чувствительностью определения НДМГ обладает ион-парная хроматография, применение которой, несмотря на достигнутые результаты разделения и низкие пределы обнаружения, имеет ряд недостатков, связанных в первую очередь с длительным уравниванием хроматографической системы, сложностью удаления ион-парного реагента с сорбента и отсутствием возможности градиентного элюирования [101, 105]. Учитывая перечисленные недостатки ион-парного режима, доминирующее положение при определении НДМГ и продуктов его трансформации сегодня занимает ионная хроматография [79]. Для ион-хроматографического определения НДМГ и продуктов его трансформации прямыми методами возможны кондуктометрическое, амперометрическое и масс-спектрометрическое детектирование. Кондуктометрический детектор предполагает использование косвенного режима регистрации сигнала, что существенно снижает чувствительность определения. Амперометрическое детектирование чувствительнее кондуктометрического за счет возможности прямого ввода пробы без предварительного концентрирования и перевода гидразинов в другие соединения [48].

Особое внимание в настоящее время уделяется применению высокочувствительного и высокоселективного масс-спектрометрического детектирования. Разработан ряд подходов к ХМС определению НДМГ и продуктов его трансформации [11, 60, 144]. Оригинальным является сочетание жидкостной хроматографии с МАЛДИ (лазерная десорбционная ионизация в присутствии матрицы)-масс-спектрометрией для определения НДМГ в воде в виде производных с изотиоцианатами [55].

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ И ПОВЕДЕНИЕ ГЕПТИЛА В ПОЧВАХ

Поступление в почву НДМГ может подщелачивать среду, формировать более восстановительную обстановку, увеличить содержание С, N и продуктов его трансформации. Механизмы взаимодействия НДМГ с грунтами, его миграцию и стабильность в почвах экспериментально изучают с 1970-х гг.

Формы нахождения. В почвах НДМГ находится в различных формах. В основе их выделения существуют два подхода, основанных на связи с определенными почвенными компонентами и возможностью отдельных дериватов НДМГ превращаться в исходное соединение (табл. S4) за счет наличия гидразинового фрагмента N–N в структуре молекулы.

Можно выделить следующие формы НДМГ [61, 71, 90]: водорастворимая связанная (водорастворимые соединения, имеющие в своем составе фрагмент молекулы НДМГ и способные при щелочном гидролизе выделять молекулярную форму НДМГ), обменная (НДМГ в ионообменной форме и переходящий в солевую вытяжку в молекулярной или ионной форме), обменносвязанная (НДМГ в составе твердой фазы почв в ионообменной форме и переходящий в солевую вытяжку в составе химических соединений, имеющих в составе фрагмент молекулы НДМГ и способных при щелочном гидролизе выделять молекулярную форму НДМГ) и трудногидролизуемая (НДМГ, прочно закрепленный в составе химических соединений в твердой фазе почв).

Также в почвах можно выделить свободный НДМГ, который еще не подвергся трансформации и не вступил во взаимодействие с почвенными компонентами. В составе водорастворимой связанной формы соединений, способных обратно превращаться в НДМГ, выделяют ДМГМК, 1,5,5-триметилформазан, ДМГФ и предположительно диметилгидразокарбовую кислоту [61]. К хемосорбционно связанной с почвенным поглощающим комплексом форме НДМГ можно отнести гидразоны, гидразиды, формазаны и иные группы веществ, порождающие при гидролизе исходное вещество [61, 71]. При таком подходе трудногидролизуемый НДМГ может быть рассмотрен в составе хемосорбционно связанной формы как наиболее прочно удерживаемый почвенными компонентами.

Возможность обратного синтеза НДМГ при щелочном и кислотном гидролизе [71] выводит проблему надежного определения НДМГ в почвах на новый уровень, так как игнорирование этого явления завышает содержание гептила и занижает содержание его отдельных дериватов.

Взаимодействие с почвой. Характер поглощения НДМГ по горизонтам почв, прежде всего, зависит от концентрации исходного раствора. Так, при нагрузке 1 мг/кг дифференциация поглощенного НДМГ по почвенному профилю отсутствовала, по-видимому, за счет быстрого окисления малых количеств гептила, например, Fe³⁺ или их связывания в недоступные формы соединений. При увеличении концентрации поглощение НДМГ почвами повышалось с усилением зависимости количества поглощенного гептила от свойств почв [47].

Будучи восстановителем, НДМГ активнее поглощается в окислительных условиях, чем восстановительных. При обработке почвы H_2O_2 образующиеся окисленные соединения при малых концентрациях НДМГ поглощали его необменно из раствора за счет окисления [48].

НДМГ сорбируется органической и минеральной частями почвы с различной кинетикой сорбции [46]. Минеральная часть почвы слабо удерживает НДМГ за счет физической сорбции [71]. Отдельно стоит отметить, что НДМГ, физически сорбированный неорганической частью почвы, может легко взаимодействовать с органическими соединениями, образуя гидраты и другие соединения [69, 80, 119]. За счет взаимодействия с карбоксильной группой органических кислот и угольной кислотой НДМГ закрепляется главным образом в органогенных горизонтах почв [48].

Поглощение НДМГ почвой значимо зависит от содержания органического вещества, с которым он прочно связывается: чем больше содержание органического вещества, тем лучше поглощение [22]. Однако данное влияние наиболее ярко проявляется в кислых почвах [46]. Поступившие в почву электронейтральные молекулы НДМГ при контакте с кислым веществом почвы переходят в катионную форму, что увеличивает его поглощение отрицательно заряженными почвенными коллоидами. Причем чем ниже величина рН, тем больше НДМГ поглощается. Максимальное поглощение НДМГ установлено в наиболее кислых органических горизонтах с рН 4.4–4.6 и, по-видимому, обусловлено физико-химической сорбцией. В кислой среде катионная форма НДМГ способна вытеснить катионы из поглощающего комплекса и закрепляться в нем. Следовательно, можно предположить, что поглощение НДМГ почвой напрямую зависит от катионообменной способности почвы. В нейтральной и щелочной среде его поглощение существенно меньше из-за неблагоприятных условий для формирования катионной формы, поэтому, оставаясь электронейтральным, НДМГ мигрирует в водном растворе.

При этом возможна только его физическая сорбция органическими и минеральными компонентами, поэтому в почвах легкого гранулометрического состава возможно его перемещение вглубь профиля в составе водорастворимых и обменных соединений, а в тяжелых он концентрируется на сорбционном геохимическом барьере в поверхностных горизонтах [48]. Почвы тяжелого гранулометрического состава поглощают больше НДМГ, чем песчаные. Сорбция НДМГ глинами и песчаными почвами составляет 76–90 и 2–46% соответственно [65]. После поступления его концентрация снижается неравномерно, резко уменьшаясь в первые 5 дней за счет поглощения и образования дериватов, концентрация ко-

торых в первые сутки после начала экспериментов увеличилась в 2 раза [65]. Из глины и песка вымывается около 3 и 30% НДМГ соответственно. Низкая десорбция НДМГ обусловлена высокой степенью его окисления при сорбции или с высокой силой связи с почвой. В песчаной и суглинистой почвах концентрация НДМГ снижалась до 0.5% от первоначальной нагрузки через 90–100 дней [61, 117]. В торфяной почве содержание продуктов его трансформации уменьшалось с 25 до 1 мг/кг через 60 дней [80].

Таким образом, наибольшей поглотительной способностью по отношению к НДМГ характеризуются кислые почвы с высоким содержанием органического вещества и тяжелым гранулометрическим составом.

Как минимум на 1 ед. увеличивалась величина рН в щелочной почве (серо-бурая пустынная; Calcisols) при нагрузках НДМГ от 5 г/кг, а в кислой (дерново-подзолистая; Luvisols) — от 1 г/кг. В обеих обследованных почвах окислительно-восстановительный потенциал снижался как минимум на 250 мВ при внесении от 1 г/кг НДМГ. При этом статистически значимые различия и по величине рН, и окислительно-восстановительного потенциала проявлялись на нагрузках от 0.01 и 1 г/кг в серо-бурой пустынной и дерново-подзолистой почве соответственно [48].

Экспериментальное изучение деградации НДМГ в почвах. По оценкам остаточных количеств НДМГ в дерново-подзолистой среднесуглинистой (Luvisols), серо-бурой пустынной легкосуглинистой (Calcisols) и песчаной пустынной (Arenosols) почвах в рамках смоделированных разливов чистого НДМГ (нагрузка 36 г/кг, или 4 кг/м², аналогичная наблюдаемой на местах падения ступеней РН) содержание НДМГ на протяжении всего годового срока оставалось максимальным в наиболее обогащенных органическим веществом верхних 15 см почвы. Через сутки после начала эксперимента общее количество НДМГ, обнаруженное в почвах экспериментальных участков, составило 2–4% от внесенного. Далее оно постепенно снижалось со временем, достигнув через год в дерново-подзолистой и пустынных почвах соответственно 0.02 и 0.1% от внесенного. Такая дифференциация могла быть обусловлена большей скоростью биологической деструкции НДМГ в таежной зоне по сравнению с пустынной [31].

Накопление загрязнителя также возможно в иллювиальных горизонтах с высоким содержанием илистой фракции. Глубина фронтального проникновения НДМГ составила 30–40 см и определялась сорбционными свойствами почв. На глубины более 40 см он проникал, в основном, по каналам миграции: трещинам, корням растений, ходам червей [31].

ТОКСИЧНОСТЬ НДМГ И ПРОДУКТОВ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ

В связи с наличием широкого спектра продуктов трансформации НДМГ для адекватной оценки его воздействия на природные экосистемы принципиально важно понимание степени токсичности всего спектра его дериватов. Продукты трансформации НДМГ по токсичности на организм человека ранжировали на основе расчетных методик, применяя готовые программные продукты, предназначенные для поиска биологически активных соединений. Используемые модели присваивали наибольшую токсичность производным НДМГ, имевшим гидразиновую структуру молекулы (три- и тетраметилгидразины, ДМГМК), гидразону формальдегида и ацетальдегиду [97–99]. Однако необходимо учитывать, что расчетные модели не всегда оказываются корректными к новым веществам. Позднее модельные расчеты среднеэффективных концентраций острой токсичности для НДМГ и ДМГМК опровергли результаты биотестирования на дафниях и зеленых водорослях [71, 73].

Экспериментально установлено, что экосистемы способны нейтрализовать токсический эффект поступления НДМГ в нагрузках до 1 мг/кг без выраженных изменений в свойствах абиотических и биотических компонентов (табл. 3). Благодаря прочному закреплению и неспособности к миграции, НДМГ, связанный с почвенным поглощающим комплексом, менее токсичен по сравнению со свободным [71]. Начиная с 1.0 мг/кг, поступление НДМГ значительно снижало интенсивность почвенного дыхания, нитрификацию и активность целлюлазы, повышая активность протеазы [87], хотя ранее отмечалось [21], что концентрации НДМГ до 10 мг/кг заметно не влияли на аммонификацию и нитрификацию.

Почвенный микробоценоз противостоит дозам НДМГ до 20 мг/кг [8]. При двухнедельных нагрузках НДМГ более 200 мг/кг активность почвенного микробоценоза полностью подавлялась. НДМГ при нагрузке 100 мг/кг угнетает почвенных сапрофитов, кишечную палочку и почвенные грибы [87].

В экспериментах по биодеградации НДМГ [102] показано отсутствие существенного накопления в почве НДМА и способность почвенных бактерий, дрожжей и микромицетов не только оставаться жизнеспособными, но и использовать НДМГ в качестве источника N и C. Наиболее чувствительными к НДМГ являются актиномицеты, которые рекомендовано использовать как тест-микрорганизмы на уровне 1.0 мг/кг [87].

При внесении в дерново-подзолистую почву НДМГ в дозах от 1 до 18 г/кг (0.1–2 кг/м²) состав почвенных водорослей постепенно менялся на уровне отделов при сохранении высокого обще-

видового разнообразия за исключением лишь самой высокой (45 г/кг, или 5 кг/м²) дозы [90]. Относительно незагрязненной почвы при дозе 1 г/кг (0.1 кг/м²) менялся комплекс доминирующих видов при сохранении видового состава. При высоких (4.5–18 г/кг, или 0.5–2 кг/м²) дозах исчезали некоторые виды и появлялись новые.

Вероятно, НДМА обладает меньшей острой токсичностью по результатам фито- и биотестирования из-за наличия у него отсроченных отдаленных эффектов. В то же время известно, что аналог ДМГМК – диметилгидразид янтарной кислоты (даминозид) – не обладает хронической токсичностью, мутагенностью и не воздействует на репродуктивную функцию [104]. По мнению авторов [71], сравнение с веществом-аналогом позволяет надеяться на отсутствие негативного воздействия и у ДМГМК по всему спектру возможных эффектов. Агентство по охране окружающей среды США (US EPA) относит даминозид к потенциально возможным канцерогенам за счет наличия в его молекуле фрагмента НДМГ.

Считается, что НДМГ в умеренных дозах не токсичен для растений и может быть источником N. Дозы до 1.0 г/кг оказывали стимулирующий эффект на их рост, развитие и продуктивность; от 1.0 до 10 г/кг – снижали отдельные показатели роста и продуктивности, увеличивая сроки развития. При содержании в почве 10–50 г/кг НДМГ заметно ухудшалось состояние растений, а при 100 г/кг они погибали [20, 54]. По результатам эксперимента на фитотоксичность почвы, загрязненной НДМГ, через 10 сут после внесения дозы 1 г/кг тимофеевка *Phleum pratense* и люцерна *Medicago sativa* дали дружные всходы, а при дозах 9, 18 и 45 г/кг растения не взошли вовсе. При внесении дозы 4.5 г/кг единичные пожелтевшие всходы обоих видов растений полностью погибли в течение месяца [90].

На примере панцирных клещей выделяется несколько уровней реакции на поступление НДМГ в почву. При внесении 0.045 г/кг НДМГ значительно снизилась численность орибатид с сохранением их разнообразия и фаунистической структуры. При дозе 5.5 г/кг в полевом эксперименте существенно сократилось видовое разнообразие панцирных клещей и деградировала фаунистическая структура [26].

ДЕТОКСИКАЦИЯ ПОЧВЫ, ЗАГРЯЗНЕННОЙ НДМГ

Существующие в России технологии очистки загрязненных НДМГ почв, поверхностных вод и разнообразных конструкций можно разделить на биологические, термические, сорбционные, глубокого окисления НДМГ до простых веществ и использования водных растворов активных ве-

Таблица 3. Пороговые уровни содержания НДМГ для компонентов экосистем

Компонент экосистемы		Показатель	Концентрация, г/кг	Источник
Почва		Угнетение самоочищающей способности	>0.01	[87]
		Потемнение поверхности аридных почв на местах падения первых ступеней в Центральном Казахстане	36*	[88]
Почвенный ценоз	Микробоценоз в целом	Устойчивое функционирование	<0.02	[8]
		Полное подавление деятельности	>0.2	[8]
	Актиномицеты, биохимическая активность	Жизнеспособность	0.001	[87]
		Микрофлора	Угнетающее действие	>0.1
	Водоросли	Изменение состава доминирующих видов	1–4.5	[90]
		Изменение состава	4.5–18	[90]
		Уменьшение количества	45	[90]
Орибатида	Уменьшение количества	0.045	[26]	
Панцирные клещи	Сокращение видового разнообразия и деградация фаунистической структуры	5.5	[26]	
Растения		Стимуляция роста, развития и продуктивности	<1	[20, 54]
		Снижение отдельных показателей роста и продуктивности, увеличение сроков развития	1–10	[20, 54]
		Ухудшение состояния	10–50	[20, 54]
		Гибель	>9	[90]
Снег			100	[20, 54]
		Максимально допустимая добавка в снег Центрального Казахстана, чтобы после его таяния не была превышена ПДК в почвах	0.06**	[141]

* Расчетная величина. ** В мг/м².

ществ, переводящих НДМГ в нерастворимые или малорастворимые комплексы либо разлагающих его до более простых соединений (табл. S5). Большая часть методов детоксикации основана на окислении НДМГ [61].

Первоначально для детоксикации почв, загрязненных НДМГ, использовали NaClO и Ca(ClO)₂, токсичность которых и образование большого количества НДМА впоследствии послужили причиной прекращения их употребления [149]. Позднее стали применять KMnO₄, H₂O₂, соли переходных металлов и их различные комбинации [24]. В настоящее время наиболее широко используют H₂O₂, довольно низкоэффективную, которой увеличивают за счет катализаторов на основе Cu, Fe, Mn [149]. Например, под действием реактива Фентона (Fe²⁺ и H₂O₂) концентрация НДМГ быстро снижалась до уровня ниже предела обнаружения методом ионной хроматографии с амперометрическим детектированием [24]. В результате 93% исходного НДМГ минерализовалось с

образованием муравьиной и уксусной кислот и нитрометана [92, 135], а также НДМА, ТМТ, ДМГМК и МТ, устойчивых к действию реактива Фентона [24].

В 2013 г. для детоксикации почв, загрязненных НДМГ в результате аварийного падения РН “Протон-М” на космодроме Байконур, использован раствор комплексоната железа (номер CAS 15708-41-5) и H₂O₂ [77], позволивший снизить на 2–3 математических порядка концентрацию НДМГ в почве уже через 10 сут [24]. Несмотря на это, как и в случае с реактивом Фентона, в почве обнаруживали остаточные количества ТМТ и МТ. До сих пор образование большого количества слабо изученных продуктов трансформации является основным ограничением использования разработанных методов детоксикации почв НДМГ.

В патенте RU 2424020 предложена детоксикация НДМГ путем обработки почвы водным раствором глиоксаля (щавелевый диальдегид; номер CAS 107-22-2) с концентрацией от 10 до 40 об. %.

Гидразины и альдегиды взаимодействуют быстро и полно [53]. При этом глиоксаль быстро конденсируется с простейшими гидразинами, образуя гидразоны. В случае НДМГ – это моно-диметил-гидразон глиоксаль, влияние которого на экосистему и человека недостаточно изучено.

Более экологичной считается адсорбция НДМГ. Торф как источник гидролизного лигнина используется для обеззараживания проливов НДМГ сорбентом с карбоксильными группами (патент RU 2529999). Лигногуминовые вещества в качестве сорбента НДМГ используются в работах [36, 68]. В патенте RU 2201285 для локализации и нейтрализации поверхностей от токсичных химических веществ предложен сорбент, на основе торфа с содержанием солей фосфорной и щавелевой кислот переходных металлов (Co, Ni, Mn, Mo, Fe) и их ферритов. Еще одним сорбентом для детоксикации НДМГ может выступать пористый углеродсодержащий сорбент с добавками пероксидов щелочных и щелочноземельных металлов (патент RU 2397791). В качестве сорбентов могут выступать древесный уголь, синтетические угли с развитой поверхностью (более 100 м²/г) либо углеродсодержащие материалы, например, шунгит (патент RU 2253520). Кроме того, шунгит катализирует разложение НДМГ [16], в частности для детоксикации почв различных климатических регионов предложен каталитически активный сорбент на основе шунгита, не только накапливающего, но и разрушающего НДМГ и токсичные продукты его трансформации [56]. Шунгит, модифицированный с использованием FeCl₃ и MnO₂, разрушал 98.8% НДМГ и его дериватов [106].

Особый интерес вызывает биоремедиация НДМГ с использованием бактерий *Comamonas* sp. P4 [131], *Pseudomonas*, *Acinetobacter* и *Proteus* spp., а также грибов из родов *Aspergillus* и *Fusarium* [112] как наиболее экологичный и экономичный подход. Но пока его использование весьма ограничено [113].

Действие зарегистрированных в России патентов RU 2174553 и RU 2236453 с предложениями по биодеструкции НДМГ было прекращено. На сегодняшний день действует патент RU 2650864, в котором предложено применять экобиопрепарат “Центрум-ММС” на основе аэробных бактерий *Pseudomonas fluorescens* ВКМ В-6847 и *Rhodococcus erythropolis* АС-1769, способных использовать НДМГ в качестве единственного источника С и N. Но даже при высокой эффективности использования микроорганизмов природно-климатические условия Казахстана, где происходили наиболее крупные аварии РН, неблагоприятны для предложенных микроорганизмов, что крайне ограничивает применение биологических методов очистки почвы, загрязненной НДМГ [1].

Относительно недавно предложен способ обезвреживания грунта от НДМГ посредством одновременного воздействия электронным пучком и механическими акустическими колебаниями (патент RU 2601568). Еще одним новым направлением является детоксикация НДМГ в почве галоидными алкилами, в качестве которых используют бромистый или хлористый метил (патент RU 2123397).

ВЫВОДЫ

1. НДМГ широко используют в двигателях ракетно-космической техники. Даже при отказе от использования “гептильных” РН, его еще долго будут применять в жидкостных двигателях космических аппаратов.

2. Так как при пробоподготовке некоторые дериваты НДМГ, сохраняющие гидразиновый фрагмент N-N в структуре молекулы, способны превращаться в исходное соединение, то объективная оценка скорости его трансформации и степени опасности для экосистем и человека возможна лишь при учете всего разнообразия форм его существования в почвах, то есть максимально полного спектра продуктов трансформации.

3. В наземных районах падения первой ступени РН загрязнение НДМГ и продуктами его трансформации обнаруживается только непосредственно на месте падения отработавшей ступени из баков горючего и ракетных двигателей. Площади таких загрязнений не превышают нескольких квадратных метров. В районах падения второй ступени РН загрязнение НДМГ и продуктами его трансформации не обнаружено. Отсутствует достоверная информация, подтверждающая загрязнение поверхности земли аэрозолями НДМГ после пусков РН. То есть подтрассовые территории, находящиеся под маршрутом пролета РН, не загрязнены гептилом.

4. В кислых органогенных почвах районов падения, расположенных в Архангельской области, НДМГ обнаруживается более чем через 10 лет после загрязнения, а в щелочных малогумусных почвах районов падения в Центральном Казахстане (на местах падения первой ступени РН “Протон-М”) за счет быстрого испарения и трансформации, он исчезает в течение одного года.

5. Достоверно подтверждено существование в почвах около двух десятков продуктов трансформации НДМГ из трехсот дериватов, диагностированных по косвенным признакам. Существование остальных продуктов трансформации НДМГ пока надежно не подтверждено экспериментально с применением стандартов.

6. Степень токсичности продуктов трансформации НДМГ однозначно не определена как для

почв, так и для биоты. Имеющиеся материалы исследований весьма противоречивы.

7. Наиболее широко применяются в случае аварийных разливов НДМГ окислительные методы детоксикации почвы приводят к ее долговременному загрязнению продуктами трансформации НДМГ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках госбюджетной темы кафедры геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова № 1.4 “Антропогенная геохимическая трансформация компонентов ландшафтов” и поддержано Междисциплинарной научно-образовательной школой МГУ им. М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

К статье имеются дополнительные материалы, доступные для авторизированных пользователей по <https://doi.org/10.31857/S0032180X22600998>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абилев М.Б.* Ремедиация почв, загрязненных продуктами трансформации 1,1-диметилгидразина. Дис. ... докт. философии. Алматы, 2014.
2. *Адам А.М., Архипов В.А., Бурков В.А., Плеханов И.Г., Ткаченко А.С.* Влияние метеорологических условий на распространение аэрозольного облака жидких ракетных топлив // *Оптика атмосферы и океана*. 2008. Т. 21. № 6. С. 504–509.
3. *Александров Э.Л.* Поведение жидких ракетных топлив в атмосфере // *Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую среду* / Под ред. В.В. Алдушина, С.И. Козлова, А.В. Петрова М.: АНКЦИЛ, 2000. 600 с.
4. *Алимжанова М.Б., Кенесов Б.Н., Батырбекова С.Е., Наурызбаев М.К.* Трансформация несимметричного диметилгидразина в водных экстрактах почв // *Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Сер. химическая*. 2009. № 1. С. 87–92.
5. *Архипов В.А., Березиков А.П., Козлов Е.А., Третьяков Н.С., Шереметьева У.Н.* Моделирование техногенных загрязнений при отделении ступеней ракет-носителей // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2005. Т. 48. № 11. С. 5–9.
6. *Архипов В.А., Жаров И.К., Козлов Е.А., Ткаченко А.С.* Прогнозирование экологических последствий распространения облака токсичных аэрозолей в районах падения отработанных ступеней ракет-носителей // *Оптика атмосферы и океана*. 2015. Т. 28. № 1. С. 89–93.
7. *Бисариева Ш.С., Жубатов Ж.К., Бекешев Е.А., Степанова Е.Ю., Агапов О.А.* Экологическая оценка последствий аварийного падения РКН РС-20 “Днепр” в Кызылординской области // *Гидрометеорология и экология*. 2012. № 2. С. 108–116.
8. *Благодатская Е.В., Ананьева Н.Д.* Оценка устойчивости микробных сообществ в процессе разложения поллютантов в почве // *Почвоведение*. 1996. № 11. С. 1341–1346.
9. *Большаков Г.Ф.* Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива. Л.: Химия, 1983. 256 с.
10. *Братков А.А., Серегин Е.П., Горенков А.Ф.* Химтология ракетных и реактивных топлив. М.: Химия, 1987. 304 с.
11. *Буряк А.К., Сердюк Т.М.* Хромато-масс-спектрометрия в ракетно-космической отрасли // *Успехи химии*. 2013. Т. 82. № 4. С. 369–392.
12. *Буряк А.К., Сердюк Т.М., Ульянов А.В.* Исследование продуктов взаимодействия несимметричного диметилгидразина с перманганатом калия методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии // *Химическая технология*. 2009. № 11. С. 690–694.
13. *Буряк А.К., Татаурова О.Г., Ульянов А.В.* Исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на модельных сорбентах методом газохроматографии/масс-спектрометрии // *Масс-спектрометрия*. 2004. Т. 1. № 2. С. 147–152.
14. *Ворожейкин А.П., Касимов Н.С., Королева Т.В., Проскураков Ю.В.* Геохимическое воздействие ракетно-космической техники на окружающую среду // *Геохимия ландшафтов и география почв*. М.: Ойкумена, 2002. С. 223–242.
15. *Ворожейкин А.П., Касимов Н.С., Королева Т.В., Проскураков Ю.В.* Факторы миграции и концентрации несимметричного диметилгидразина в ландшафтах // *Геохимические барьеры в зоне гипергенеза*. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2002. С. 266–278.
16. *Голуб С.Л.* Хромато-масс-спектрометрия продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на поверхности шунгитового материала. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2007.
17. *Голуб С.Л., Ульянов А.В., Буряк А.К., Луговская И.Г., Ануфриева С.И., Дубинчук В.Т.* Хромато-масс-спектрометрическое и термодесорбционное исследование продуктов взаимодействия несимметричного диметилгидразина с шунгитовым материалом // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2006. Т. 6. № 5. С. 855–868.
18. *Губанов Б.И.* Триумф и трагедия “Энергии”: Размышления главного конструктора. Нижний Новгород: НИЭР, 2000. Т. 1. Летящий огонь. 419 с.

19. *Епифанов И.К., Кондратьев А.Д., Дорошина С.В.* Экологический ущерб при аварии ракет-носителей на активном участке полета // Национальные интересы: приоритеты и безопасность. 2009. Т. 24. № 57. С. 53–57.
20. *Ермаков Е.И., Попова Г.Г., Петрова З.М., Остапенко Н.С., Бойцова Л.В.* Влияние несимметричного диметилгидразина на состояние почвенно-растительной системы // Экологические аспекты воздействия компонентов жидких ракетных топлив на окружающую среду. СПб.: РНЦ Прикладная химия, 1996. С. 15–19.
21. *Еронин Ф.Т.* Влияние НДМГ на процессы аммонификации и нитрификации в почве // Бюл. токсикологии и гигиены ракетных топлив. 1974. № 20. С. 88–91.
22. *Еронин Ф.Т.* Зависимость стабильности несимметричного диметилгидразина в почве от ее химического состава. Дис. ... докт. хим. наук. Л., 1970.
23. Жидкие ракетные топлива. Справочник. М.: Ин-т биофизики, 1991. 263 с.
24. *Жубатов Ж., Кенесов Б.Н., Товасаров А.Д., Козловский В.А., Батырбекова С.Е.* Система экологического нормирования ракетно-космической деятельности космодрома Байконур / Под ред. М.К. Наурызбаева. Алматы, 2017. 146 с.
25. *Жубатов Ж.К., Наурызбаев М.К., Товасаров А.Д., Алексеева Д.С., Бисариева Ш.С.* Анализ методики технологий детоксикации почв, загрязненных компонентами ракетного топлива // Вестник Казахского нац. тех. ун-та им. К.И. Сатпаева. 2010. № 1. С. 186–191.
26. *Зайцев А.С., Гонгальский К.С., Горшкова И.А., Кречетов П.П., Королева Т.В.* Влияние ракетного топлива (несимметричного диметилгидразина) на почвенную фауну // Доклады АН. 2011. Т. 440. № 2. С. 262–265.
27. *Затираха А.В., Смоленков А.Д., Елфимова Я.А., Шпигун О.А.* Высокочувствительное ионохроматографическое определение 1,1-диметилгидразина // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 4. С. 545–556.
28. *Зрелов В.Н., Серегин Е.П.* Жидкие ракетные топлива. М.: Химия, 1975. 320 с.
29. *Иоффе Б.В., Кузнецов М.А., Потехин А.А.* Химия органических производных гидразина. Л.: Химия, 1978. 224 с.
30. *Касимов Н.С., Гребенюк В.П., Королева Т.В., Проскураков Ю.В.* Поведение ракетного топлива в почвах, водах и растениях // Почвоведение. 1994. № 9. С. 110–121.
31. *Касимов Н.С., Кречетов П.П., Королева Т.В.* Экспериментальное изучение поведения ракетного топлива в почвах // Доклады АН. 2006. Т. 408. № 5. С. 668–670.
32. *Кенесов Б.Н.* Идентификация летучих продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах методом парофазного извлечения в сочетании с хромато-масс-спектрометрией // Известия Национальной АН Республики Казахстан. Сер. Химическая. 2008. № 5. С. 48–53.
33. *Кенесов Б.Н.* Идентификация продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с хромато-масс-спектрометрией // Доклады Национальной АН Республики Казахстан. 2009. № 2. С. 43–47.
34. *Кенесов Б.Н., Батырбекова С.Е.* Актуальные направления изучения экологических последствий проливов ракетного топлива на основе высокотоксичного 1,1-диметилгидразина // Вестник КазНУ. Сер. Химическая. 2012. № 2. С. 124–131.
35. *Кожевников А.Ю., Косяков Д.С., Боголицын К.Г., Копытов А.А., Бырька А.А.* Оценка экологического воздействия ракетно-космической деятельности на торфяные слои почв Европейского Севера РФ // Вестник МГОУ. Сер. Естественные науки. 2011. № 1. С. 95–101.
36. *Кожевников А.И., Ульяновская С.Л., Семушина М.П., Покрышкин С.А., Ладесов А.В., Пиковской И.И., Косяков Д.С.* Модификация сульфатного лигнина периодатом натрия с целью получения сорбента 1,1-диметилгидразина // Журн. прикладной химии. 2017. Т. 90. № 4. С. 416–422.
37. *Козловский В.А., Аширбеков Г.К., Позднякова А.П., Бариева Б.Ш., Джусибеков У.Ж., Кидирбеков К.А., Ратникова И.А.* Гигиеническое нормирование некоторых продуктов химической трансформации несимметричного диметилгидразина в почве // Вестник Алматинского гос. ин-та усовершенствования врачей. 2014. № 4. С. 17–23.
38. *Колесников С.В.* Окисление несимметричного диметилгидразина (гептила) и идентификация продуктов его превращения при проливах. Новосибирск: СибАК, 2014. 110 с.
39. *Кондратьев А.Д., Королева Т.В.* Жидкие ракетные топлива: контроль и оценка экологической опасности // Экология и промышленность России. 2017. Т. 21. № 2. С. 45–51.
40. *Кондратьев А.Д., Кречетов П.П., Королева Т.В.* Обеспечение экологической безопасности при эксплуатации районов падения отделяющихся частей ракет-носителей. М.: Пеликан, 2007. 80 с.
41. *Кондратьев А.Д., Кречетов П.П., Королева Т.В., Черницова О.В.* Космодром “Байконур” как объект природопользования. М.: Пеликан, 2008. 176 с.
42. *Королева Т.В.* Ландшафтно-геохимический анализ загрязнения несимметричным диметилгидразином районов падений первых ступеней космических ракет. Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. М., 1995. 22 с.
43. *Королева Т.В., Кречетов П.П., Семенов И.Н., Шарипова А.В., Кондратьев А.Д.* Трансформация химического состава снега в местах падения первой ступени ракет-носителей “Протон” в Центральном Казахстане // Метеорология и гидрология. 2016. № 8. С. 90–99.

44. Королева Т.В., Черницова О.В., Шарипова А.В., Кречетов П.П., Пузанов А.В., Горбачев И.В. Почвенно-геохимическая характеристика горно-тундровых ландшафтов районов падения отделяющихся частей ракет-носителей // Сибирский экологический журн. 2014. № 2. С. 183–191.
45. Королева Т.В., Шарипова А.В., Кречетов П.П. Химический состав снега на территориях, подверженных воздействию ракетно-космической деятельности (Республика Алтай) // Гигиена и санитария. 2017. Т. 96. № 5. С. 432–437.
46. Кречетов П.П., Касимов Н.С., Королева Т.В. Почвенно-геохимические факторы миграции ракетного топлива в ландшафте // Доклады АН. 2015. Т. 464. № 6. С. 712–715.
<https://doi.org/10.7868/S0869565215300209>
47. Кречетов П.П., Касимов Н.С., Королева Т.В., Черницова О.В. Экспериментальное изучение буферности почв к воздействию несимметричного диметилгидразина // Доклады АН. 2014. Т. 455. № 3. С. 337–341.
<https://doi.org/10.7868/S0869565214090217>
48. Кречетов П.П., Королева Т.В., Кондратьев А.Д. Несимметричный диметилгидразин как фактор воздействия на окружающую природную среду при осуществлении ракетно-космической деятельности. М.: Пеликан, 2008. 63 с.
49. Кушнев В.С., Горшкова Р.Б. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ. М.: ИздАТ, 1999. С. 195–202.
50. Махова Н.Н., Трифонова Н.В., Хмельницкий Л.И., Новиков С.С. Синтез 1-метил-1Н-1,2,4-триазола // Известия АН. Сер. химическая. 1979. № 28. С. 1513–1514.
51. Мороков Ю.Н. Моделирование падения в атмосфере остатков ракетного топлива // Вычислительные технологии. 2008. Т. 12. № 2. С. 52–59.
52. Наурызбаев М.К., Батырбекова С.Е., Тасибеков Х.С., Калугина С.М. Исследование динамики проведения КРТ в объектах окружающей среды, подверженных воздействию ракетно-космической деятельности, и оценка экологических последствий запусков РН в районах падения ОЧ РН // Итоги выполнения программ по оценке влияния запусков ракет-носителей с космодрома Байконур на окружающую среду и здоровье населения. Караганда, 2006. С. 80–88.
53. Одрит Л., Огг Б. Химия гидразина. М.: Издательство, 1954. 237 с.
54. Панова Г.Г. Влияние компонентов ракетного топлива на почвенно-растительную систему. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. СПб., 1997. 16 с.
55. Парамонов С.А., Ульянов А.В., Буряк А.К. Анализ 1,1-диметилгидразина в виде производных с изотиоцианатами методом офф-лайн ВЭЖХ–МАЛ-ДИ–МС // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 3. С. 440–449.
56. Полушин К.Е., Ульянов А.В., Полушина И.А., Буряк А.К. Применение шунгита для нейтрализации токсичных компонентов гидразинового горючего // Журн. прикладной химии. 2020. Т. 93. С. 861–872.
57. Пономаренко В.К. Ракетные топлива. СПб.: ВИКА им. А. Ф. Можайского, 1995. 620 с.
58. Пономаренко С.А., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Определение 1,1-диметилгидразина и продуктов его разложения методом ион-парной хроматографии // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2, химия. 2009. Т. 50. № 3. С. 185–193.
59. Пузанов А.В., Горбачев И.Н., Архипов И.А. Оценка воздействия РКД на экосистемы Алтае-Саянской горной страны (1998–2010 гг.) // Мир науки, культуры, образования. 2010. № 5. С. 262–264.
60. Родин И.А., Ананьева И.А., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Определение продуктов окислительной трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2009. Т. 6. № 4. С. 302–306.
61. Родин И.А., Москвин Д.Н., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Превращения несимметричного диметилгидразина в почвах // Журн. физ. химии. 2008. № 6. С. 1039–1044.
62. Родин И.А., Смирнов Р.С., Смоленков А.Д., Кречетов П.П., Шпигун О.А. Трансформация несимметричного диметилгидразина в почвах // Почвоведение. 2012. № 4. С. 439–444.
63. Савчук С.А., Бродский Е.С., Формановский А.А., Руденко Б.А. Применение капиллярной газовой хроматографии с селективным детектированием для определения несимметричного диметилгидразина в почве // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 7. С. 759–763.
64. Самсонов Д.П., Первунина Г.И., Борновалова Г.В., Жирюхина Н.П. Хромато-масс-спектрометрическое определение N,N-диметилгидразина в почве // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 2. С. 191–194.
65. Седова Г.И., Коваленко И.В. К вопросу о стабильности НДМГ в подзолистой супесчаной почве // Бюл. токсикологии, гигиены и профпатологии ракетных топлив. 1976. № 23. С. 163.
66. Семенов И.Н., Шарипова А.В., Королева Т.В., Клинк Г.В., Кречетов П.П., Леднев С.А. Азотсодержащие вещества в снеге районов падения ступеней ракеты-носителя Протон в 2009–2019 гг. // Лед и снег. 2021. Т. 61. № 2. С. 301–310.
<https://doi.org/10.31857/S2076673421020090>
67. Семенова О.Н., Тарабара А.В., Батракова Г.М., Берзин И.А., Худякова О.М., Сотникова М.В. Эколого-гигиеническое сопровождение вывода из эксплуатации и ликвидации шахтных пусковых установок межконтинентальных баллистических ракет / Под ред. А.С. Самойлова. М.: Комментарий, 2022. 256 с.
68. Семушина М.П. Сорбция несимметричного диметилгидразина, как высокотоксичного компонента

- ракетного топлива, лигногуминовыми веществами. Дис. ... канд. химии. наук. Архангельск, 2015. 111 с.
69. Смирнов Р.С., Родин И.А., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 1295–1301.
70. Смирнов Р.С., Смоленков А.Д., Болотник Т.А., Шпигун О.А. Предколonoчная дериватизация с глиоксалем как новый подход к высокочувствительному ВЭЖХ-УФ-определению несимметричного диметилгидразина // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 9. С. 923–930.
71. Смоленков А.Д. Новые подходы к хроматографическому определению гидразинов и их производных в объектах окружающей среды. Дис. ... докт. химии. наук. М., 2014. 362 с.
72. Смоленков А.Д., Пономаренко С.А., Шпигун О.А. Закономерности удерживания 1,1-диметилгидразина и продуктов его разложения на силикагелях с привитыми алкильными группами в режиме ион-парной хроматографии // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 3. С. 565–574.
73. Смоленков А.Д., Попутникова Т.О., Смирнов Р.С., Родин И.А., Шпигун О.А. Сравнительная оценка токсичности несимметричного диметилгидразина и продуктов его трансформации методами биотестирования // Теоретическая и прикладная экология. 2013. № 2. С. 85–90.
74. Смоленков А.Д., Смирнов Р.С., Родин И.А., Татаурова О.Г., Шпигун О.А. Влияние условий пробоподготовки на определение валовой концентрации несимметричного диметилгидразина в почвах // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 1. С. 9–16.
75. Темердашев З.А., Киселева Н.В., Струков В.Ю. Флуориметрическое определение несимметричного диметилгидразина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 3. С. 3–6.
76. Темердашев З.А., Киселева Н.В., Струков В.Ю., Кошиин В.В. Влияние свойств альдегидов на аналитические характеристики определения НДМГ в форме его гидразонов // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2006. № 10. С. 34–42.
77. Технологический регламент на детоксикацию почв, загрязненных несимметричным диметилгидразином и продуктами его химической трансформации комбинированным методом. Алматы, 2012. 16 с.
78. Томилин Н.В., Филько О.А., Храброва А.В., Соловьева Н.Е., Утсаль В.А., Краснов К.А. Генотоксическое и цитотоксическое действие несимметричного диметилгидразина при остром и субхроническом введении // Современные вопросы биомедицины. 2018. Т. 2. № 4. С. 178–185.
79. Ульяновский Н.В. Методология нецелевого скрининга и определения 1,1-диметилгидразина и азотсодержащих продуктов его трансформации в объектах окружающей среды. Дис. ... докт. химии. наук. Архангельск, 2020. 326 с.
80. Ульяновский Н.В., Боголицын К.Г., Кожевников А.Ю., Косяков Д.С. Динамика связывания 1,1-диметилгидразина торфяной почвой, характерной для европейского севера РФ // Экология и промышленность России. 2012. № 4. С. 32–35.
81. Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Боголицын К.Г., Кожевников А.Ю., Фалев Д.И. Оценка загрязненности ракетным топливом мест падения отработанных частей ракет-носителей на севере Российской Федерации // Экология и промышленность России. 2013. № 3. С. 63–66.
82. Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Боголицын К.Г., Фалев Д.И., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Особенности пробоподготовки при хроматографическом определении 1,1-диметилгидразина и *n*-нитрозодиметиламина в торфяных почвах // Вестник Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2015. Т. 56. № 2. С. 78–84.
83. Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Попов М.С., Пиковской И.И., Хорошев О.Ю. Применение неподвижной фазы на основе пористого графитизированного углерода для определения продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина методом жидкостной хроматографии–масс-спектрометрии // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 4. С. 338–347. <https://doi.org/10.31857/S0044450220040155>
84. Халиков И.С., Ванеева Л.В., Савин Ю.И. Изучение устойчивости продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в воде с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии // Проблемы гидрометеорологии и мониторинга окружающей среды. Обнинск: ГУ “ВНИИГМИ-МЦД”, 2010. Т. II. С. 300–305.
85. Хмелева М.В. Экологические аспекты химической активности несимметричного диметилгидразина в инертной среде, в присутствии кислоты, воды, атмосферного воздуха и при воздействии электрического разряда. Дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород, 2015. 145 с.
86. Шереметьева У.М. Моделирование процессов распространения токсичных компонентов топлив при эксплуатации жидкостных ракет: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 2006. 149 с.
87. Шкаева И.Е., Радилов А.С., Дулов С.А., Николаев А.И., Кузнецова Т.А., Никулина О.С., Хрусталева В.С., Антонов Ю.П., Барышева О.В. Обоснование гигиенического стандарта безопасности (ПДК) несимметричного диметилгидразина в почве // Мир науки, культуры, образования. 2010. № 5. С. 267–271.
88. Экологическая безопасность деятельности космодрома “Байконур” / Под ред. Ж. Жубатова. Алматы, 2011. 555 с.
89. Экологическая безопасность ракетно-космической деятельности / Под ред. Н.С. Касимова. М.: Спутник, 2015. 280 с.
90. Экологический мониторинг ракетно-космической деятельности. Принципы и методы / Под

- ред. Н.С. Касимова, О.А. Шпигуна. М.: Рестарт, 2011. 472 с.
91. 1,1-Dimethylhydrazine // IARC Monographs. V. 71. On the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon, 1999. P. 1425–1436.
92. *Angaji M.T., Ghiaee R.* Decontamination of unsymmetrical dimethylhydrazine waste water by hydrodynamic cavitation-induced advanced Fenton process // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2015. V. 23. P. 257–265. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.09.007>
93. *Aragon M., Marce R.M., Borrul F.* Determination of N-nitrosamines and nicotine in air particulate matter samples by pressurised liquid extraction and gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry // *Talanta*. 2013. V. 115. P. 896–901. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.07.010>
94. *Barnes J., Magee P.* Some toxic properties of dimethylnitrosamine // *British J. Industrial Medicine*. 1954. V. 11. P. 167–174. <https://doi.org/10.1136/oem.11.3.16>
95. *Bassir O., Maduagwu E.N.* Occurrence of nitrate, nitrite, dimethylamine, and dimethylnitrosamine in some fermented Nigerian beverages // *J. Agricultural Food Chem.* 1978. V. 26. № 1. P. 200–203. <https://doi.org/10.1021/jf60215a052>
96. *Byers M., Byers C.* Toxic splash: Russian rocket stages dropped in Arctic waters raise health, environmental and legal concerns // *Polar Rec (Gr Brit)*. 2017. V. 53. № 6. P. 580–591. <https://doi.org/10.1017/S0032247417000547>
97. *Carlsen L.* The interplay between QSAR/QSPR studies and partial order ranking and formal concept analyses // *Int. J. Mol. Sci.* 2009. V. 10. № 4. P. 1628–1657. <https://doi.org/10.3390/ijms10041628>
98. *Carlsen L., Kenessov B.N., Batyrbekova S.Y.* A QSAR/QSTR study on the environmental health impact by the rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine and its transformation products // *Environ. Health Insights*. 2008. V. 1. P. 11–20. <https://doi.org/10.4137/ehi.s889>
99. *Carlsen L., Kenessov B.N., Batyrbekova S.Y.* A QSAR/QSTR study on the human health impact of the rocket fuel 1,1-dimethyl hydrazine and its transformation products. Multicriteria hazard ranking based on partial order methodologies // *Environ. Toxicol Pharmacol.* 2009. V. 27. № 3. P. 415–423. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2009.01.005>
100. *Carlsen L., Kenessov B., Batyrbekova S., Naurzybayev M.* On the space activities at the Baikonur cosmodrome: An approach to an integrated environmental assessment // *Int. J. Environ. Sci.* 2010. V. 1. № 1. P. 55–64.
101. *Cecchi T.* Ion-pair chromatography and related techniques. Analytical Chemistry Series. N.Y.: CRC Press, 2009. 215 p.
102. *Chugunov V.A., Martovetskaya I.I., Mironova R.I., Fomchenkov V.M., Kholodenko V.P.* Microbiological degradation of asymmetric dimethylhydrazine, a toxic rocket fuel ingredient // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2000. V. 36. №. 6. P. 544–549. <https://doi.org/10.1023/A:1026632220151>
103. *Dallas J.A., Raval S., Alvarez Gaitan J.P., Saydam S., Dempster A.* The environmental impact of emissions from space launches: a comprehensive review // *J. Clean. Prod.* 2020. V. 255. P. 120209. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120209>
104. Daminozide: reregistration eligibility decision (RED) fact sheet. US EPA, Washington, DC, 1993. 6 p. <http://www.epa.gov/oppsrrdl/REDs/factsheets/0032fact.pdf>
105. *Dolan J.W.* Ion pairing – blessing or curse? // *LCGC Europe*. 2008. V. 21. № 5. P. 258–263.
106. *Efremov S., Nechipurenko S., Tokmurzin D., Kaiaidarova A., Kalugin S., Tassibekov Kh.* Remediation of soil contaminated by toxic rocket fuel components using modified carbon–mineral adsorbing material produced from shungite rock modified with Mn⁴⁺ and Fe³⁺ // *Environ. Technol. Innovat.* 2021. № 24. P. 101962.
107. Environment and Development Nexus in Kazakhstan // A series of UNDP publication in Kazakhstan. Almaty: LEM Printhouse, 2004. 185 p.
108. Environmental Protection Agency. Risk Assessment. 2022. <https://www.epa.gov/risk>.
109. *Fiala E.S., Kulakis C.* Separation of hydrazine, monomethylhydrazine, 1,1-dimethylhydrazine and 1,2-dimethylhydrazine by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection // *J. Chromatography A*. 1981. V. 214. P. 229–233.
110. *Gao M., Jiang Z., Liao X., Qi H., Zhao L., Chen C., Westerman D.* NDMA formation during ozonation of DMAPA: Influencing factors, mechanisms, and new-pathway exploration // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 825. P. 153881. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153881>
111. *Giles J.* Study links sickness to Russian launch site // *Nature*. 2005. V. 433. P. 95. <https://doi.org/10.1038/433095a>
112. *Hajizadeh Y., Amin M.-M., Ebrahim K., Parseh I.* Bio-deterioration of 1,1-dimethylhydrazine from air stream using a biofilter packed with compost-scoria-sugarcane bagasse // *Atmos. Pollut. Res.* 2018. V. 9. № 1. P. 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.06.007>
113. *Hu C., Zhang Y., Zhou Y., Liu Z., Feng X.* Unsymmetrical dimethylhydrazine and related compounds in the environment: recent updates on pretreatment, analysis, and removal techniques // *J. Hazardous Mater.* 2022. V. 432. P. 128708. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128708>
114. *Jurado-Sanchez B., Ballesteros E., Gallego M.* Comparison of microwave assisted, ultrasonic assisted and Soxhlet extractions of N-nitrosamines and aromatic amines in sewage sludge, soils and sediments // *Sci. Total Environ.* 2013. V. 463–464. P. 293–301. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.002>
115. *Jurado-Sánchez B., Ballesteros E., Gallego M.* Gas Chromatographic determination of N-Nitrosamines, aro-

- matic amines, and melamine in milk and dairy products using an automatic solid-phase extraction system // *J. Agricult. Food Chem.* 2011. V. 59. P. 7519–7526. <https://doi.org/10.1021/jf2013919>
116. *Kaban G., Polat Z., Sallan S., Kaya M.* The occurrence of volatile N-nitrosamines in heat-treated sucuk in relation to pH, aw and residual nitrite // *J. Food Sci. Technol.* 2022. V. 59. № 5. P. 1748–1755. <https://doi.org/10.1007/s13197-021-05186-2>
117. *Kenessov B., Alimzhanova M., Sailaukhanuly Y., Baimatova N., Abilev M., Batyrbekova S., Carlsen L., Tulegenov A., Nauryzbayev M.* Transformation products of 1,1-dimethylhydrazine and their distribution in soils of fall places of rocket carriers in Central Kazakhstan // *Sci. Total Environ.* 2012. V. 427–428. P. 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.017>
118. *Kenessov B., Batyrbekova S., Nauryzbayev M., Bekbassov T., Alimzhanova M., Carlsen L.* GC-MS determination of 1-methyl-1H-1,2,4-triazole in soils affected by rocket fuel spills in central Kazakhstan // *Chromatographia.* 2008. V. 67. P. 421–424. <https://doi.org/10.1365/s10337-008-0535-4>
119. *Kenessov B.N., Koziel J.A., Grotenhuis T., Carlsen L.* Screening of transformation products in soils contaminated with unsymmetrical dimethylhydrazine using headspace SPME and GC-MS // *Analytica Chimica Acta.* 2010. V. 674. № 1. P. 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.05.040>
120. *Kim H.J., Shin H.S.* Simple and automatic determination of aldehydes and acetone in water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry // *J. Separation Sci.* 2011. V. 34. P. 693–699. <https://doi.org/10.1002/jssc.201000679>
121. *Kopack R.A.* Rocket Wastelands in Kazakhstan: scientific authoritarianism and the Baikonur cosmodrome. *Ann Am Assoc Geogr.* 2019. V. 109. P. 556–567. <https://doi.org/10.1080/24694452.2018.1507817>
122. *Koroleva T.V., Krechetov P.P., Semenov I.N., Sharapova A.V., Lednev S.A., Karpachevskiy A.M., Kasimov N.S., Kondratyev A.D.* The environmental impact of space transport // *Transportation Research Part D: Transport and Environment.* 2018. V. 58. P. 54–69. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2017.10.013>
123. *Koroleva T.V., Semenov I.N., Sharapova A.V., Krechetov P.P., Lednev S.A.* Ecological consequences of space rocket accidents in kazakhstan between 1999 and 2018 // *Environ. Poll.* 2021. V. 268. P. 115711. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115711>
124. *Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Ul'yanovskii N.V., Kozhevnikov A.Y.* Direct determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine by zwitterionic hydrophilic interaction liquid chromatography with amperometric detection // *J. Environ. Analyt. Chem.* 2017. V. 97. № 4. P. 313–329. <https://doi.org/10.1080/03067319.2017.1309036>
125. *Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Bogolitsyn, K.G., Shpigun, O.A.* Simultaneous determination of 1,1-dimethylhydrazine and products of its oxidative transformations by liquid chromatography–tandem mass spectrometry // *J. Environ. Analyt. Chem.* 2014. V. 94. № 12. P. 1254–1263. <https://doi.org/10.1080/03067319.2014.940342>
126. *Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Pikovskoi I.I., Kenessov B., Bakaikina N.V., Zhubatov Z., Lebedev A.T.* Effects of oxidant and catalyst on the transformation products of rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine in water and soil // *Chemosphere.* 2019. V. 228. P. 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.141>
127. *Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Pokryshkin S.A., Lakhmanov D.E., Shpigun, O.A.* Rapid determination of 1,1-dimethylhydrazine transformation products in soil by accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography–tandem mass spectrometry // *Int. J. Environ. Analyt. Chem.* 2015. V. 95. № 14. P. 1321–1337. <https://doi.org/10.1080/03067319.2015.1090569>
128. *Larson S.L., Strong A.B.* Ion chromatography with electrochemical detection for hydrazine quantitation in environmental samples. Technical Report IRRP-96-3, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg. 1996.
129. *Lednev S.A., Koroleva T.V., Semenov I.N., Klink G.V., Krechetov P.P., Sharapova A.V., Karpachevskiy A.M.* The natural regeneration of desert ecosystem vegetation at the 2013 crash site of a Proton-M launch vehicle, Republic of Kazakhstan // *Ecological Indicators.* 2019. № 101. P. 603–613. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.01.045>
130. *Li Y., Hecht S.S.* Metabolic activation and DNA interactions of carcinogenic N-nitrosamines to which humans are commonly exposed // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. P. 4559. <https://doi.org/10.3390/ijms23094559>
131. *Liao Q., Feng C., Wang L.* Biodegradation of unsymmetrical dimethylhydrazine in solution and soil by bacteria isolated from activated sludge // *Appl. Sci.* 2016. V. 6. № 4. P. 95. <https://doi.org/10.3390/app6040095>
132. *Liu D., Rao L., Shi X., Dua J., Chen C., Sun W., Fu M.-L., Yuan B.* Comparison of the formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from algae organic matter by chlor(am)ination and UV irradiation // *Scie. Total Environ.* 2022. V. 838. P. 156078. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156078>
133. *Llop A., Borrull F., Pocurull E.* Pressurised hot water extraction followed by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry for the determination of N-nitrosamines in sewage sludge // *Talanta.* 2012. V. 88. P. 284–289. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.10.042>
134. *Luo Z., Wang H., Lin S., Liao L., Cai L., Tan Y., Shen M.* Study on the levels of N-nitrosamine compounds and untargeted metabolomics in patients with colorectal cancer // *Analyt. Bioanalyt. Chem.* 2022. V. 414. № 11. P. 3483–3496. <https://doi.org/10.1007/s00216-022-03969-w>

135. *Makhotkina O.A., Kuznetsova E.V., Preis S.V.* Catalytic detoxification of 1,1-dimethylhydrazine aqueous solutions in heterogeneous Fenton system // *Appl. Catalysis B: Environ.* 2006. V. 68. № 3–4. P. 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.07.008>
136. *Minin V.V., Ostrovskaya V.M., Avdeeva V.V., Ugolkova E.A., Shchepilov D.O.* Radical indicator reaction for determination of 1,1-dimethylhydrazine // *Talanta.* 2019. V. 195. P. 599–603. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.095>
137. *Nayryzbaev M., Batyrbekova S., Kenesov B., Tassibekov Kh., Vorozheikin A., Proskuryakov Yu.* Ecological problems of Central Asia resulting from space rocket debris // *History and Society in Central and Inner Asia.* Toronto, 2005. P. 327–349.
138. *Niklas A.A., Herrmann S.S., Pedersen M., Jakobsen M., Duedahl-Olesen L.* The occurrence of volatile and non-volatile N-nitrosamines in cured meat products from the Danish market // *Food Chem.* 2022. V. 378. P. 132046. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132046>
139. *Ruepp R., Frötschl R., Bream R., Filancia M., Girard T., Spinei A., Weise M., Whomsley R.* The EU Response to the Presence of Nitrosamine Impurities in Medicines // *Front. Med.* 2021. V. 8. P. 782536. <https://doi.org/10.3389/fmed.2021.782536>
140. *Schmidt W.E., Wiley J.* Hydrazine and its derivatives, properties, application. N.-Y., 1984. 1059 p.
141. *Sharapova A.V., Semenov I.N., Koroleva T.V., Krechetov P.P., Lednev S.A., Smolenkov A.D.* Snow pollution by nitrogen-containing substances as a consequence of rocket launches from the Baikonur cosmodrome // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 709. P. 136072. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136072>
142. *Smolenkov A.D., Krechetov P.P., Pirogov A.V., Koroleva T.V., Bendryshev A.A., Shpigun O.A., Martynova M.M.* Ion chromatography as a tool for the investigation of unsymmetrical hydrazine degradation in soils // *J. Environ. Analyt. Chem.* 2005. V. 85. № 14. P. 1089–1100. <https://doi.org/10.1080/03067310500191454>
143. *Smolenkov A.D., Rodin I.A., Shpak A.V., Shpigun O. A.* 1-Formyl-2,2-dimethylhydrazine as a new decomposition product of 1,1-dimethylhydrazine // *Int. J. Environ. Analyt. Chem.* 2007. V. 87. № 5. P. 351–359. <https://doi.org/10.1080/03067310601068882>
144. *Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Direct liquid chromatographic determination of hydrazines: a review // *Talanta.* 2012. V. 102. P. 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.07.005>
145. Some aromatic amines, hydrazine and related substances, N-nitroso compounds and miscellaneous alkylating agents // *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to man.* Lyon: International Agency for Research on Cancer (IARC), 1974. V.4. 287 p.
146. *Song Y., Feng S., Qin W., Li J., Guan C., Zhou Y., Gao Y., Zhang, Z., Jiang J.* Formation mechanism and control strategies of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 823. P. 153679. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153679>
147. *Tate R.L., Alexander M.* Formation of dimethylamine and diethylamine in soil treated with pesticides // *Soil Science.* 1974. V. 118. № 5. P. 317–321.
148. *Tate III R.L., Alexander M.* Microbial formation and degradation of dimethylamine // *Appl. Environ. Microbiol.* 1976. V. 31. № 3. P. 399–403. <https://doi.org/10.1128/aem.31.3.399-403>
149. *Thiem T.L., Brown J., Kiel J., Holwitt E., O'Brien G.J.* The chemical and biochemical degradation of hydrazine. Final report. Department of Chemistry, USAF Academy. Colorado, 1997. P. 32.
150. *Ul'yanovskii N.V., Lakhmanov D.E., Pikovskoi I.I., Fa-lev D.I., Popov M.S., Kozhevnikov A.Yu., Kosyakov D.S.* Data on the spatial distribution of 1,1-dimethylhydrazine and its transformation products in peat bog soil of rocket stage fall site in Russian North // *Data Brief.* 2020. V. 30. P. 105614. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.105614>
151. *Ul'yanovskii N.V., Lakhmanov D.E., Pikovskoi I.I., Fa-lev D.I., Popov M.S., Kozhevnikov A.Yu., Kosyakov D.S.* Migration and transformation of 1,1-dimethylhydrazine in peat bog soil of rocket stage fall site in Russian North // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 726. P. 138483. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138483>
152. *Urry W.H., Olsen A.Z., Kruze A.W.* Autooxidation of 1,1-dimethylhydrazine. California: US Naval Ordnance Test Station., 1965. 57 p.
153. *Vizoli B.D.C., Hantao L.W., Montagner C.C.* Drinking water nitrosamines in a large metropolitan region in Brazil // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021. V. 28. P. 32823–32830. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12998-4>
154. *Vogel M., Norwig J.* Analysis of genotoxic N-nitrosamines in active pharmaceutical ingredients and market authorized products in low abundance by means of liquid chromatography – tandem mass spectrometry // *SSRN Electron. J.* 2022. V. 219. P. 114910. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4031756>
155. *Zhang X., Kim D., Karanfil T.* Effect of activated sludge treatment on the formation of N-nitrosamines under different chloramination conditions // *J. Environ. Sci.* 2022. V. 117. P. 242–252. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.04.048>
156. *Zhubatov Z.K., Kenessov B., Bakaikina N.V., Bimaganbetova A.O., Akynbayev N., Bakhytkyzy I.* Fast determination of 1-methyl-1H-1,2,4-triazole in soils contaminated by rocket fuel using solvent extraction, isotope dilution and GC–MS // *Chromatographia.* 2016. V. 79. P. 491–499. <https://doi.org/10.1007/s10337-016-3054-8>
157. *Zhuoling A., Pengfei L., Xi Z., Lihong L.* Simultaneous determination of hydrazine, methylhydrazine and 1,1-dimethylhydrazine in rat plasma by LC–MS/MS // *J. Liquid Chromatography Related Technologies.* 2014. V. 37. № 9. P. 1212–1225. <https://doi.org/10.1080/10826076.2012.745147>

Heptyl and Its Transformation Products in Soils: Sources, Diagnosis, Behavior, Toxicity and Remediation of Polluted Territories (Review)

T. V. Koroleva¹, I. N. Semenkov^{1, *}, S. A. Lednev¹, and O. S. Soldatova²

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

²*Center for Operation of Space Ground Based Infrastructure, Senter 'Yuzhniy', Baikonur, 468320 Kazakhstan*

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

Highlighting the context of soils, we discussed the issues of environmental safety of using a synthetic highly toxic organic substance – heptyl (or unsymmetric dimethylhydrazine, UDMH), carried out a comparative analysis of Russian methods for its identification, characterized the behavior and interaction with ecosystem components, and summarized the existing experience in soil detoxification. Despite the long-term use of UDMH, analytical methods for its determination in soil are far from perfect, have a number of uncertainties and require further improvement, since the possibility of its reverse synthesis from transformation products during sample preparation does not let assess the degree of danger to ecosystems and humans unambiguously and objectively. Environmental pollution by heptyl during normal operation of launch vehicles is currently negligible. However, large amounts of heptyl can enter ecosystems due to launch vehicle accidents. In acidic peat soils (Histosols) at the regular falling sites of the first stages of launch vehicles in the Arkhangelsk region, heptyl pollution persists for at least 10 years. And in alkaline soils (Arenosols, Gypsisols, Solonetz) at the falling sites in the Ulytau region of Kazakhstan, due to rapid evaporation and transformation, it preserves no more than one year. In Russia, the existing soil remediation techniques can be grouped into thermal, sorption, biological, and others, some of which are based on the oxidation of heptyl with the formation of a number of derivatives, the properties and toxicity of which are poorly understood.

Keywords: soil pollution, organic pollutants, rocket and space technology, propellants, quality standards, human health risk assessment, Proton launch vehicle

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.4

ЭРОЗИЯ ПОЧВ НА СРЕДНЕРУССКОЙ ВОЗВЫШЕННОСТИ (ОБЗОР)¹

© 2023 г. А. П. Жидкин^а, М. А. Комиссаров^б *, Е. Н. Шамшурина^с, А. В. Мищенко^а

^аПочвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжевский пер., 7, стр. 2, Москва, 119017 Россия

^бУфимский институт биологии УФИЦ РАН, пр-т Октября, 69, Уфа, 450054 Россия

^сМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mkomissarov@mail.ru

Поступила в редакцию 09.07.2022 г.

После доработки 12.09.2022 г.

Принята к публикации 27.09.2022 г.

В настоящем литературном обзоре проанализировано более 100 публикаций об эрозии почв на Среднерусской возвышенности – одном из самых эрозионно-опасных регионов России. Выборка научных трудов осуществлялась из открытых web-ресурсов, отечественных и международных баз цитирования. Проанализирован следующий ряд параметров: время, географическое положение, масштаб и методы исследований, почвенные и геоморфологические особенности, противоэрозионные мероприятия, тип эрозии и темпы смыва/намыва почв, библиографические сведения о публикации. Отмечен дефицит работ на мелкомасштабном и среднемасштабном уровнях. Выявлена приуроченность крупномасштабных исследований к основному водоразделу Среднерусской возвышенности. Отмечаются расхождения в оценках эрозии почв разными авторами, в особенности на разных масштабных уровнях. Анализ изменений эрозии почв во времени свидетельствует о снижении темпов эрозии почв в целом на Среднерусской возвышенности, преимущественно за счет изменения климата и сокращения площади пашни. Выявлен дефицит исследований ливневой, механической и ветровой эрозии почв на данной территории.

Ключевые слова: анализ публикаций, масштаб и методы исследований, пространственно-временные изменения, талый смыл, ливневая эрозия, Тульская область, Орловская область, Курская область

DOI: 10.31857/S0032180X22600901, EDN: BIXICF

ВВЕДЕНИЕ

Эрозия почв признана одной из самых серьезных угроз педосферы в планетарном масштабе [111]. Эрозия в значительной мере ухудшает свойства почв, перемещает почвенное вещество по различным элементам рельефа, нарушает сложившиеся функциональные связи между компонентами ландшафтов. В отличие от многих других процессов деградации почв, эрозия представляет собой направленный процесс, при котором плодородный почвенный слой утрачивается безвозвратно.

С середины XX в. в мире происходит активное изучение проявлений эрозии почв и способов ее снижения. В настоящее время накоплено достаточное количество отдельных публикаций. Систематизация разрозненных данных достаточно трудоемка. Тем не менее, обобщенные сведения представляют высокую ценность и приобретают особую актуальность в условиях изменения климата и социально-экономических перемен. В за-

рубежной литературе распространены обобщения исследований по эрозии почв [88, 89, 93, 99, 101]. В России количество литературных обзоров малочисленно, зачастую они проводятся на уровне района, области/республики [24, 31, 68, 87]. Некоторые обобщения встречаются во введениях к специализированным статьям и диссертациям, но не в виде предметно опубликованных работ, что затрудняет их поиск и использование для широкого круга исследователей.

Одной из наиболее эрозионно-опасных территорий России признана Среднерусская возвышенность [33, 49]. Высокая интенсивность денудации связана с расчлененным рельефом и высокой степенью сельскохозяйственного использования земель. Протягиваясь с севера на юг, Среднерусская возвышенность охватывает зону широколиственных лесов, лесостепь и степь с соответствующим изменением зональных типов и подтипов почв. Высокое разнообразие природных и антропогенных факторов обуславливает различный характер и интенсивность развития эрозионно-аккумулятивных процессов на данной территории. Обобщения литературных данных об эрозии почв на

¹ Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0032180X22600901>.

всей территории Среднерусской возвышенности в настоящее время отсутствуют.

Цель работы – сбор, анализ и обобщение литературной информации об эрозии почв на Среднерусской возвышенности, выявление пространственных региональных особенностей и трендов изменения этих процессов во времени.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Среднерусская возвышенность расположена в пределах Восточно-Европейской равнины от широтного отрезка долины р. Оки на севере до Донецкого кряжа на юге. Площадь составляет ~480000 км² (длина около 1000 км, ширина до 500 км). Рельеф характеризуется как эрозионный: овражно-балочно-долинный, с густотой расчленения до 1.3–1.7 км на 1 км² и глубиной от 50 до 100–150 м, местами развит карст. В целом на Среднерусской возвышенности преобладают черноземы типичные (Haplic Chernozems [102]), выщелоченные (Luvic Chernozems) и оподзоленные (Luvic Greyzemic Chernic Phaeozems), большую площадь занимают серые лесные (Luvic Retic Greyzemic Phaeozems) и дерново-подзолистые почвы (Albic Retisols). Возвышенность находится в области умеренно-континентального климата (*Dfb* согласно классификации Коппен-Гейгера [113]) с теплым летом (+20...+25°C), мягкой зимой (–8...–15°C), среднее количество осадков 500–550 мм/год. Снежный покров сохраняется с декабря до начала марта, его высота не более 30–45 см. Климатические особенности способствуют развитию как ливневой, так и талой эрозии. Среднерусская возвышенность расположена в следующих административных субъектах Российской Федерации (РФ): полностью охватывает Тульскую, Орловскую, Курскую и Белгородскую области, частично включает территории Московской, Калужской, Брянской, Рязанской, Липецкой и Воронежской областей.

Основой базы данных стал литературный обзор эрозии почв в Белгородской области, проведенный ранее [31]. В дальнейшем площадь исследования была увеличена для всей Среднерусской возвышенности. Сбор информации проводили преимущественно в сети интернет. В основном, для русскоязычных изданий были использованы сайты: <https://elibrary.ru> и <https://yandex.ru>, а для англоязычных изданий <https://www.researchgate.net>, <https://www.google.com>, <https://scholar.google.ru>, в том числе базы данных международных индексов научного цитирования Scopus (<https://www.scopus.com>) и Web of Science (<https://www.webof-science.com>). Для исключения дублирования русскоязычных статей с их переводными версиями в анализе использовали только первоисточник (на русском языке).

Анализировали следующие поисковые запросы: “эрозия почв”, “темпы эрозии”, “смыв почвы”, “твердый смыв”, “объем смытой почвы”, “ливневый смыв”, “талый смыв”, “эрозионное событие”, “модели эрозии” с добавлением региональной привязки (Среднерусская возвышенность, Белгородская область, Тульская область, Курская область, Орловская область, Воронежская область).

Были просмотрены специализированные рубрики, посвященные “Эрозии, деградации и охране почв” в журналах “Почвоведение”, “Геоморфология”, “Земледелие”, “Вестник Московского университета. Сер. 17. Почвоведение”, “Вестник Московского Университета. Сер. 5. География”, труды “ВНИИ земледелия и защиты почв от эрозии”.

На этапе сбора данных уделяли пристальное внимание следующим критериям: проверка соответствия научных работ целям исследования, запись и извлечение информации для каждой соответствующей статьи.

База данных об эрозии почв на Среднерусской возвышенности обобщена в виде таблицы в программе Microsoft Excel. В таблицу занесена следующая информация: авторы и год выпуска статьи, полная ссылка на статью, год/период проведения исследования, положение объекта исследования (область, район, населенный пункт/привязка), описание объекта (масштаб исследования, площадь, тип почвы, угодье, наличие противоэрозионных мероприятий), данные об эрозии почв или эродированности почв (тип эрозии почв: общая, ливневая, талая), методы исследования (модели эрозии/эксперимент). При наличии в интернете открытого доступа публикации добавляли URL-ссылку на скачивание. В случае, когда сообщалось о применении нескольких методов или площадках исследования, создавали несколько отдельных строк записей в базе данных. Для удобства коллективного заполнения таблицы использовали онлайн ресурс Google. По завершению заполнения форм корректность и полнота информации была повторно проверена всеми участниками. Сводная таблица доступна в дополнительных материалах к статье (табл. S).

Возможно, часть работ не была найдена в связи с несовершенством методики поиска. Тем не менее, представленный список демонстрирует публикации, которые в настоящее время наиболее доступны. В случае обнаружения литературы, не представленной в данном обзоре, авторы будут признательны читателям за дополнения, которые можно прислать по почте корреспондирующего автора.

Отметим, что в литературе имеются работы, опосредованно связанные с тематикой данного обзора: методические (в том числе по разработке и методике использования противоэрозионных мероприятий), концептуальные, а также репосты



Рис. 1. Распределение работ по изданиям/журналам РИНЦ.

и обобщения почвенно-эрозионных обследований 1970–1980-х гг. и агрохимических обследований. В случае если в работе отсутствовали данные о темпах эрозии почв или новые (авторские) данные об эродированности почвенного покрова они не включались в анализ за исключением нескольких работ, относящихся к анализу факторов эрозии почв. Такие работы преимущественно приурочены к Белгородской области [35, 50, 51, 55, 62, 106]. В связи с многочисленностью не могли оставить их без внимания и отобрали наиболее репрезентативные для включения в данный обзор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Библиографический анализ. Исследования эрозии почв на Среднерусской возвышенности в основном опубликованы на русском языке (76%) в отечественных изданиях. Причем основная доля представлена в виде статей в журналах, а оставшаяся часть почти равномерно распределена на книги, материалы конференций и диссертации. В структуре опубликованных работ в журналах, наибольшее число приходится на профильные, высокорейтинговые (индексируются в ядре РИНЦ, а переводные версии статей – в Scopus и Web of Science) издания: “Почвоведение” (15 статей) [6, 9, 11, 12, 16, 17, 19, 30, 41, 42, 49, 52, 53, 66, 86] и “Геоморфология” (7 статей) [15, 29, 34, 44, 45, 56] (рис. 1). Остальные публикации равномерно распределены (по ~3% или 1 статье) в журналах агрономической и сельскохозяйственной направлен-

ности. В 90-х гг. XX в. результаты исследований начали появляться и в иностранных изданиях, но наибольшая их доля приходится на последнее десятилетие. 20% иностранных публикаций (4 шт.) приходится на тематический сборник “IOP Conference Series: Earth and Environmental Science” [94, 107, 117, 118], но встречаются работы и в журналах с высокими библиометрическими индексами, например: “Catena” [105], “Geomorphology” [112, 100] и “Geoderma” [95].

Количественные оценки эрозии почв на разных масштабных уровнях. В настоящей работе публикации условно разделены на три масштабных уровня в соответствии с площадью объектов исследования. К крупномасштабным отнесены исследования объектов площадью менее 10 тыс. га. Данные участки отображаются на детальных и крупномасштабных почвенных картах масштабом 1 : 10000 и крупнее. К среднемасштабным отнесены исследования объектов площадью от 10 до 200 тыс. га. Такие участки изображаются на картах 1 : 50000–1 : 100000, что по меркам почвенной картографии относится к среднему масштабу. К мелкомасштабным отнесены исследования объектов площадью более 200 тыс. га.

Среди анализируемых работ наименьшую долю занимают исследования эрозии почв на Среднерусской возвышенности в мелком и среднем масштабе. В XX в. оценка деградации почв для такой обширной территории осуществлялась преимущественно на основе данных почвенно-эрози-

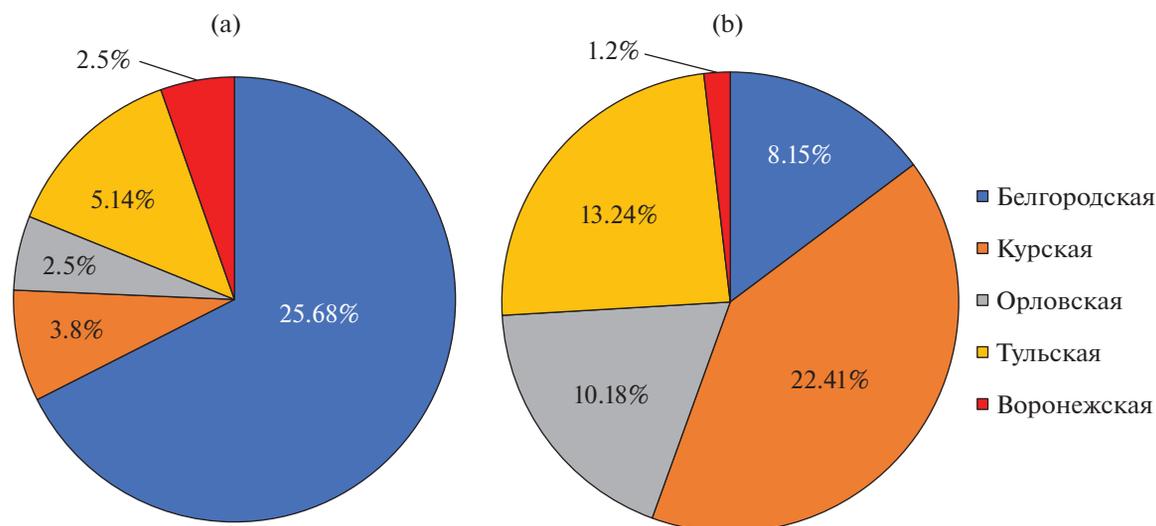


Рис. 2. Распределение (количество (шт.) и доля (%)) работ по субъектам РФ в границах Среднерусской возвышенности: среднемасштабные (а) и крупномасштабные (б) исследования.

онных обследований, а в последние десятилетия с помощью эрозионных моделей. С укрупнением масштаба исследований возрастает и количество публикаций. Среднемасштабные исследования проводили с использованием более широкого арсенала методов, в частности почвенно-морфологическим, дешифрированием аэрофотоснимков и использованием ГИС, а также различных моделей эрозии. Наибольшее количество исследований выполнено в крупном масштабе. Данные работы характеризуются наиболее разнообразным набором методов исследований. Ниже приведем описание по каждому масштабу более подробно.

Мелкомасштабные оценки. Оценка степени деградации почв от эрозии на основе полевых работ по картографированию почвенного покрова была проведена по всей стране в 1970–1980-х гг. [22]. Доля эродированных земель от площади пашни в это время уже была очень высокой: в Белгородской области – 40.6%, в Орловской – 39.7%, в Тульской – 24.3%, в Курской – 22.6% [49, 63].

Согласно общероссийским оценкам на основе математических моделей водной эрозии почв [48], средние темпы эрозии почв в Тульской области составляют 7.1 т/(га год), в Орловской – 4.6, в Курской – 4.5, в Белгородской – 5.1. Согласно Почвенно-эрозионной карте России 1 : 5000000 [59], Тульская и Орловская области характеризуются темпами смыва 10–20 т/(га год), Курская и Белгородская в большей части находятся в диапазоне 5–10 т/(га год). Согласно [52], на европейской территории России потенциальные темпы эрозии распаханых почв на севере Тульской области оцениваются >25 т/(га год), а в остальной части 10–25 т/(га год); в Орловской и Курской областях преимущественно в диапазоне 10–25 т/(га год);

в Белгородской области преобладают земли с темпами смыва >25 т/(га год). Согласно анализу данных раstra темпов эрозии в планетарном масштабе [90], потери почв в Тульской области составляют 0.5 т/(га год), в Орловской – 0.6, в Курской – 0.8, в Белгородской – 0.7. Отметим, что в работе [90] представлены средненные оценки для территории в целом, включающие сельскохозяйственные земли, а также овражно-балочную сеть, заповедники, селитебные территории и т.д. Отчетливо видны расхождения в оценках темпов эрозии почв, полученные разными авторами, которые обусловлены в первую очередь разными методами количественной оценки эрозии почв.

Среднемасштабные оценки. Наибольшее количество работ по среднемасштабным оценкам эрозионно-аккумулятивных процессов приходится на Белгородскую область (рис. 2а). Исследования проведены в следующих районах: Алексеевском, Белгородском, Вейделевском, Грайворонском, Красногвардейском, Новооскольском, Прохоровском, Ровеньском. Большинство работ было направлено на изучение общей эрозии на пашне или эродированности почв (черноземов типичных, обыкновенных, южных (Calcic Chernozems [102]) и выщелоченных) в регионе. Согласно оценкам авторов, темпы эрозионно-аккумулятивных процессов в области варьируют в пределах от 1.3 до 21.5 т/(га год) и до 70% пашни эродировано [35, 47, 50, 51, 54, 62, 65, 67, 70–72, 78, 79, 91, 92, 104, 106–110, 116–118]. Стоит отметить, что во всех работах учтен только суммарный смыв или только ливневая эрозия почв. Немногочисленные среднемасштабные работы в Курской области проведены на основе эрозионного моделирования. Среднеголетние темпы эрозии почв по мнению разных ав-

торов варьируют от 4.2 [36] до 8–12 т/(га год) [64] в различных частях Курской области, а в целом по области составляют 1–2.5 мм/год [76]. В Орловской области была изучена эрозия на распахиваемых серых лесных почвах всего в двух районах (Орловском и Кромском) путем дешифрирования снимков, радиоцециевым [82] и почвенно-морфологическим методами [57]. Темпы эрозии почв, согласно почвенно-морфологическому методу по сравнению с радиоцециевым, показали меньшие значения (4.1–17.8 против 28.8–63.8 т/(га год)). В Тульской области в среднем масштабе был изучен только Плавский район [14, 43, 100] с использованием эрозионных моделей и радиоцециевого метода. Темпы эрозионно-аккумулятивных процессов составили 2–8 т/(га год). Стоит отметить, что радиоцециевый метод при среднемасштабных оценках эрозии почв в вышеупомянутых работах зачастую применяли для дополнительной верификации результатов. По части Воронежской области в пределах Среднерусской возвышенности встретилась единственная работа в среднем масштабе [53], выполненная в бассейне р. Ведуги на черноземах типичных и выщелоченных в условиях пара. Результаты исследований и расчеты по эрозионной модели (USLE и ГГИ в модификации Ларионова) показали, что наблюдается сокращение площадей распахиваемых склонов на 3.8%, со значениями темпов смыва почв до 5 т/(га год), но происходит увеличение доли пахотных земель, на которых смыв превышает 50 т/(га год).

Крупномасштабные оценки. Исследования по административным единицам (субъектам РФ) выполнены равномерно (рис. 2b) и пропорционально доли/площади каждой области. Большинство крупномасштабных исследований проведено по линии главного водораздела Среднерусской возвышенности (рис. 3). В основном, исследования проводили вблизи от крупных городов или населенных пунктов, а также они приурочены к автомагистралям и асфальтовым/грунтовыми дорогам. Наибольшее количество работ (21%) приурочено к г. Курск и его окраинам (до 30 км). Исследования на данной территории выполнены рядом авторов [4, 7, 13, 15, 19, 20, 28, 32, 43, 56, 77, 83, 85] и покрывают большой временной интервал (1974–2020 гг.), что, вероятно, обусловлено близостью научно-исследовательской базы Института Географии РАН. Эти исследования выполняли преимущественно на основе натуральных наблюдений, а в последние годы с использованием моделей эрозии. Также большое количество исследований (17% от всех крупномасштабных работ) выполнено в Плавском районе Тульской области. В основном их проводили коллективы авторов под руководством либо с участием В.Н. Голосова на основе применения радиоцециевого метода, который на данной территории особенно актуален из-за наличия “Плавского радиоактивного пят-

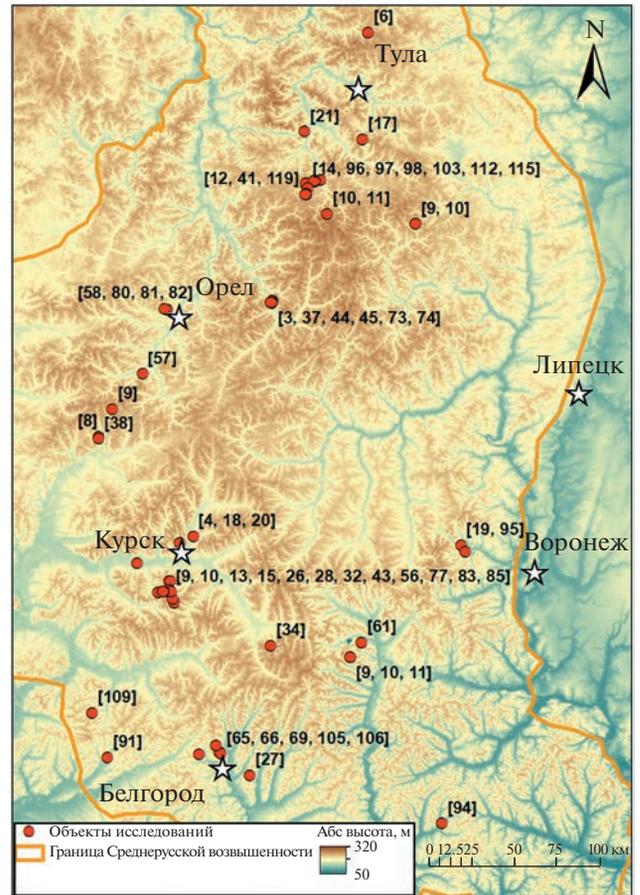


Рис. 3. Местоположение детальных и крупномасштабных объектов изучения эрозии почв в пределах Среднерусской возвышенности (нумерация соответствует списку литературы).

на”, образованного вследствие аварии на Чернобыльской АЭС [5, 14, 16, 21, 96–98, 100, 103, 112, 115, 119]. Еще одна группа исследований (13% от крупномасштабных работ) приурочена к г. Белгород [46, 65, 66, 69, 105, 106]. Процессы эрозии здесь изучали с использованием почвенно-морфологического метода и ГИС. Стоит отметить локальную группу исследований (10% от крупномасштабных работ), выполненных в Орловской области на стоковых площадках Новосильской зональной агролесомелиоративной опытной станции им. А.С. Козменко (ЗАГЛОС). Исследования на станции проводили с 1950-х гг. видные ученые-эрозиоведы (А.С. Козменко, Г.П. Сурмач, А.Т. Барабанов и др.) [3, 37, 73, 74, 86], к сожалению с 2007 г. отмечается уменьшение исследовательской/публикационной активности. Остальные исследования (39%) разрознены и встречаются единично в северной, юго-западной и юго-восточной части Среднерусской возвышенности, причем работы ранних лет по изучению эрозии выполнены на основе натуральных наблюдений, а

последние – в большей степени с использованием ГИС и моделей эрозии [58, 80, 81]. Для крупномасштабных исследований была выявлена отличительная положительная особенность – использование различных (в том числе комбинации) методов оценки, как общей эрозии, так и с разделением на талую и ливневую. В целом, значения и оценки темпов эрозии тут несколько ниже мелко- и среднемасштабных исследований и не превышают 30 т/(га год).

Изменения эрозии почв во времени. Данные работы малочисленны, а исследования такого рода на Среднерусской возвышенности единичные и почти не обобщены. Важно отметить, что результаты таких исследований, в особенности мониторинговых наблюдений: охватывают короткий или прерывистый период исследований; проведены на определенных типах почв, угодьях и уклонах; имеют слабую географическую распространенность; характеризуются малым количеством исследований, в частности на фоне продолжающегося (с 1990 г.) сокращения сети гидропостов, почвенных стационаров и водно-балансовых станций. Тем не менее, проведенный анализ свидетельствует о наличии направленного тренда снижения суммарной эрозии почв в целом на Среднерусской возвышенности, однако он проявился в разной степени для различных ее частей. Найденные публикации об изменении эрозии почв во времени были разделены по методам на три группы: мониторинговые наблюдения, полевые оценки и расчеты по моделям эрозии почв.

Мониторинговые наблюдения. Наиболее систематически наблюдения за талым стоком проводили на территории Орловской области на Новосильской ЗАГЛОС, в Курской области на Стационарах Института географии РАН (Опытное хозяйство Всероссийского научно-исследовательского института земледелия и защиты почв от эрозии, Курская зональная опытно-мелиоративная станция), в Белгородской области на Опытном поле Центрально-Черноземного филиала Всероссийского научно-исследовательского института Агротехники им. Д.Н. Прянишникова, в Тульской области на Гидрологическом стационаре Почвенного института им. В.В. Докучаева в период 1960–1980 гг.

Впервые мониторинговые наблюдения на территории Среднерусской возвышенности начали в Орловской области на Новосильской ЗАГЛОС (бассейн р. Зуши, серые лесные почвы) еще в 1923 г. под руководством А.С. Козменко [37]. Они были приостановлены из-за начала Великой Отечественной войны в 1941 г., возобновлены в 1958 г. [73, 74] и продолжают до сих пор (последние данные за 2016 г.) с небольшими перерывами.

Результаты, полученные до Великой Отечественной войны, не были дифференцированы по

отдельным видам пашни (зябь/уплотненная пашня). В довоенный период, вследствие более мелкой пахоты, а также небольшого мелиоративного влияния еще молодых лесонасаждений средние значения весеннего стока были значительно выше [73]. До войны (с 1937 по 1940 г.) также изучались условия формирования и показатели стока на оподзоленном тяжелосуглинистом черноземе Орловской области (Моховское опытное лесничество) [84].

Регулярные мониторинговые исследования в Курской области [1, 13, 19, 23, 32, 56, 85, 86] показали, что сток, формирующийся на черноземах (оподзоленных и/или выщелоченных), намного слабее, чем на серых лесных почвах, особенно на полях с зяблевой пахотой. Это объясняется более благоприятными водно-физическими свойствами черноземов, а в более южных районах также и большей сухостью климата.

Мониторинговые наблюдения свидетельствуют о значительном изменении величины талого стока и, как следствие, эрозии почв при снеготаянии. Обобщенные данные по ЗАГЛОС [2] за период 1959–2016 гг. показали, что поверхностный сток на серых лесных почвах в значительной степени изменяется по годам, и наблюдается явная тенденция его устойчивого уменьшения, особенно в последнее время. В период с 1975 по 2000 гг. сток происходил регулярно (повторяемость бессточных лет – раз в три года). С начала 2000-х гг. и по 2016 г. сток талых вод наблюдался только однажды в 2003 г.

Основная причина современных изменений весеннего стока на водосборах – изменение метеорологических условий, выражающееся в первую очередь в повышении температуры воздуха в холодный период года (с ноября по март). Если судить по данным метеостанции Поныри (Курская область, Поныровский район) в лесостепи, температура воздуха за последние декады (1981–2015 гг.) увеличилась в среднем на 1.2–1.4°C (по сравнению с периодом до 1981 г.); значительно уменьшилась глубина промерзания почвогрунтов зоны аэрации (в 2 раза), участились оттепели. В то же время осадки за весь холодный период, зафиксированные на метеостанциях, изменились по территории Русской равнины не столь однозначно. Они уменьшились на 1.5–8% в Новосильском районе Орловской области [40].

Полевые оценки. В работе [16] на типичных склонах различных частей лесостепной зоны Среднерусской возвышенности, расположенных в Тульской, Курской и Белгородской областях, были выявлены пространственно-временные особенности перераспределения наносов на основе использования метода разновозрастных трассиров (магнитного и радиоцезиевого). Выявлен отчетливый тренд уменьшения интенсивности смыва

почв в последние 20–25 лет по сравнению со средними темпами за последний 140–150-летний период распашки.

В работе [25] использовано пять методов оценок эрозионно-аккумулятивных процессов на противоположных склонах ключевого участка в Курской области. Почвенно-морфологический метод характеризовал период 1857–2007 гг., метод магнитного трассера – 1868–2007 гг., метод радиоцезиевого трассера – 1986–2007 гг., физико-статистическая модель – 1950–1990 гг., модель LISEM 1950–1980 гг. Результаты оценок эрозионно-аккумулятивных процессов, полученные разными методами существенно различались, при этом была выявлена неплохая сходимость внутри двух групп методов. Первая группа методов – почвенно-морфологический и магнитного трассера дает оценки за длительные периоды времени 140–150 лет. Вторая группа (радиоцезиевый метод и эрозионные модели) оценивает среднесрочные периоды за 20–40 лет. Внутри этих групп темпы эрозии и аккумуляции, доля внутрисклоновой аккумуляции наносов, расчетные эрозионные потери наиболее близки между собой. Помимо количественных показателей выявлено значительное сходство эрозионно-аккумулятивных кривых, характеризующих пространственные проявления смыва и намыва почвенного вещества.

Несколько иной подход использован в работе [27]. На основе одного метода (магнитного трассера) были проведены сравнительно-географические сопоставления темпов эрозии почв на склонах с различной длительностью сельскохозяйственного использования в Белгородской области. Выявлено уменьшение среднегодовой скорости эрозии почв и аккумуляции наносов на относительно молодых пашнях (100-летнего использования) по сравнению со староосвоенными территориями (150-летнего использования). Этот эффект проявился как для южных, так и для катен северных склонов.

Следует учитывать, что каждый из методов имеет свои недостатки, поэтому при оценках перераспределения наносов на склонах предпочтительнее одновременно использовать несколько методов во избежание грубых ошибок.

Таким образом, имеющиеся литературные данные полевых оценок эрозионно-аккумулятивных процессов свидетельствуют, что, начиная с 1980-х гг., формируется вероятный тренд уменьшения темпов эрозии почв на Среднерусской возвышенности в связи с потеплением климата и резким сокращением поверхностного стока в период весеннего снеготаяния, а также возможным изменением состава сельскохозяйственных культур. Авторы отмечают, что в дальнейших исследованиях следует обратить особое внимание на изучение вклада экстремальных эрозионных собы-

тий в среднемноголетние темпы смыва почв, поскольку флуктуации, вызванные экстремальными событиями, потенциально могут “маскировать” динамические тренды, оцениваемые за средне- и долгосрочные периоды [25].

Модельные расчеты. Согласно литературным данным, в настоящее время на Среднерусской возвышенности отмечаются противоречивые тренды изменения интенсивности эрозионно-аккумулятивных процессов под влиянием социально-экономических преобразований в АПК и изменения климата. В северной части Среднерусской возвышенности, в Тульской области, площадь распаханых земель сократилась почти вдвое, что оказало влияние на снижение эрозии почв, так как выведенные из оборота земли быстро зарастают естественной растительностью, которая защищает почву от смыва. За счет потепления климата участились зимние оттепели, а глубина промерзания почвы резко уменьшилась, что привело к сокращению талого стока и эрозии почв в период весеннего снеготаяния [2]. Аналогичные результаты по снижению эрозии почв при снеготаянии отмечены в Предуралье [39] и на юге западной Сибири [114]. Объемы смываемой почвы в Тульской области за последние три десятилетия снизились на 51.5% относительно 1980-х гг., согласно оценкам по математическим моделям [48]. Данный тренд сокращения эрозии почв характерен в целом для Нечерноземья.

С 1980 г. по 2012–2014 гг. в центральной части Среднерусской возвышенности, в Орловской и Курской областях, сокращение площади обрабатываемой пашни было относительно небольшим (18.2% в Орловской области и 15.6% в Курской области), как и снижение эрозионных потерь (16.6 и 14.2%). При этом изменение состава севооборотов привело даже к некоторому увеличению современных темпов эрозии почв на обрабатываемых в настоящее время землях [49]. За этот же период в южной части Среднерусской возвышенности, в Белгородской области, площадь обрабатываемой пашни сократилась лишь на 6.2%, а темпы эрозионных потерь снизились на 9.5% [49]. В последние годы в центральной и южной частях Среднерусской возвышенности происходит расширение площадей посевов сои, кукурузы, свеклы и других пропашных культур (<https://rosstat.gov.ru>), что способствует увеличению темпов эрозии почв. Важно отметить, что количество осадков и интенсивность их выпадения в лесостепи европейской территории России увеличивается, таким образом, возрастают риски возникновения сильных эрозионных событий, сопровождающихся значительным ливневым смывом почв. Данные тенденции проявляются пока в небольшой степени, однако их возможное развитие в средней и долгосрочной перспективе может привести к су-

шественной интенсификации эрозионной деградации почв в данном регионе [49].

Количественные оценки эрозии почв разных механизмов формирования. Наибольшее количество исследований посвящено оценкам суммарной среднесуточной эрозии почв (41 публикация, 45%). В данных работах использовали различные методы: почвенно-морфологический, радиоцезиевый и магнитных трассеров, анализа космических снимков, а также математического моделирования эрозии почв. В ряде работ (9 публикаций, 9%) одновременно использовали комплекс методов оценок эрозии почв. Отметим, что большая часть работ по оценкам суммарного смыва была проведена с применением математического моделирования эрозии (28 публикаций, 30%). При этом каждая третья работа с использованием моделей эрозии (10 публикаций, 10%) была проведена в сочетании с другими методами, и данные моделирования эрозии почв сопоставлены с оценками полевыми методами.

Значительная часть работ посвящена исследованиям талого смыва (17 публикаций, 18%). В основном это мониторинговые наблюдения, а также натурные наблюдения за формированием линейных эрозионных форм (водороин) в период весеннего снеготаяния.

Очень мало работ посвящено оценкам ливневой эрозии (4 публикации), что объяснимо сложностью организации таких исследований. В частности, две работы посвящены натурным наблюдениям [14, 44], другие – эксперименту по дождеванию [77] и разработке модели дождевого стока [75].

Обобщения по сравнению интенсивности талого и ливневого смыва почти отсутствуют в литературе. В работе [14] обобщенные данные для серых лесных почв и черноземов в Курской, Орловской и Воронежской областях показывают, что среднесуточные величины смыва с зяби и озимых наиболее типичных агрофонов на период снеготаяния, сравнительно невелики и примерно в 5 раз ниже темпов ливневого смыва (0.75 против 3.5 т/га).

Отметим, что не удалось обнаружить ни одной публикации, посвященной механической и ветровой эрозии почв на Среднерусской возвышенности. Очевидно, что данные виды эрозии должны давать некоторый вклад в перераспределение почвенного вещества на склонах Среднерусской возвышенности и данный научный “пробел” требует внимания исследователей.

На фоне работ, посвященных исследованиям процесса эрозии почв, относительно небольшую долю занимают публикации, посвященные оценкам эродированности почвенного покрова (16 публикаций, 17%). Данные работы преимущественно проведены на основе применения почвенно-морфологического метода [4, 41, 71] в сочетании с ис-

пользованием ГИС [35, 46, 54, 62, 65, 78, 79, 94, 108], данных дистанционного зондирования Земли [47, 107], а также математического моделирования эрозии [30, 36].

Эрозия почв в разных условиях землепользования. Почти все исследования эрозии почв были проведены на пашне. В редких случаях (10 публикаций, 10%) анализировали “разноуголья”, как правило, малые водосборы, включающие как пашню, так и нераспахиваемые борта и днища овражно-балочной сети. Исследования эрозии почв в различных условиях землепользования представлены в единичных работах [10, 11]. Отметим несколько специфических исследований эрозии почв: на пойме (1 публикация, 1%) [21], в садах (1 публикация, 1% [60]), а также на отвалах (3 публикации, 3%). Актуальность исследований эрозии почв отвалов связана с наличием железорудного бассейна Курской магнитной аномалии на территории Среднерусской возвышенности. Исследования разных авторов свидетельствуют о высоких темпах эрозии почв отвалов 2–65 т/(га год) [38, 61]. В некоторых случаях возможно формирование эрозии селевого типа [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Среднерусская возвышенность в целом характеризуется высокими темпами эрозии почв в связи с расчлененным рельефом и высокой степенью сельскохозяйственного использования земель. К настоящему моменту по данному вопросу опубликовано более ста работ. Изучение эрозии почв на Среднерусской возвышенности проводилось в разном масштабе и с использованием различных методов. Отмечается отсутствие единой для Среднерусской возвышенности концепции исследований. Полученные результаты практически не обобщены в литературе.

В ходе анализа выявлен сильный “перевес” исследований на ключевых участках в детальном и крупном масштабе над средне- и мелкомасштабными исследованиями. Крупномасштабные исследования относительно равномерно распределены по областям, однако преимущественно приурочены к главному водоразделу, а также к крупным населенным пунктам. Среднемасштабные оценки эрозии почв и эродированности почвенного покрова в основном проведены в Белгородской области.

Данные об изменениях эрозии почв во времени очень малочисленны и также практически не обобщены. Тем не менее, выявляется тренд снижения суммарной эрозии почв за счет сокращения площади пашни (в особенности в северной части Среднерусской возвышенности) и климатических изменений (сокращения талого стока и

смыва почв в весенний период) в последние десятилетия.

Исследования проведены преимущественно на пашне и слабо охватывают другие виды землепользования. В основном работы направлены на оценку суммарной среднесуточной эрозии почв. Обнаружено очень мало работ по оценкам ливневой эрозии, а также отсутствие работ по механической и ветровой эрозии почв. В проанализированных исследованиях акцент смещен на изучение процесса эрозии почв, в то время как “результат” – эродированность почвенного покрова, изучен в меньшей степени.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-17-00071, <https://rscf.ru/project/22-17-00071/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S. Сводные данные научных трудов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксенов П.И. Регулирование склонового стока в лесостепных районах европейской части СССР для использования его в сельском хозяйстве. Автореф. дис. ... канд. техн. н. М., 1965. 23 с.
2. Барабанов А.Т., Долгов С.В., Коронкевич Н.И., Панов В.И., Петелько А.И. Поверхностный сток и инфильтрация в почву талых вод на пашне в лесостепной и степной зонах Восточно-Европейской равнины // Почвоведение. 2018. № 1. С. 62–69. <https://doi.org/10.7868/S0032180X18010069>
3. Барабанов А.Т., Тубольцев Е.Я. О стокорегулирующей и противозерозионной эффективности мульчирования зяби на серых лесных почвах Орловской области // Теоретические основы противозерозионных мероприятий. Мат-лы Всес. конф. Одесса, 1979. С. 65–66.
4. Батраченко Е.А., Долгополова Н.В. Изменение физико-химических свойств почв при эрозионных процессах // Тренды современной географии и географического образования. Мат-лы Всерос. науч.-пр. конф. Курск, 2020. С. 14–16.
5. Безухов Д.А., Голосов В.Н., Панин А.В. Оценка коэффициента доставки наносов малых водосборов в лесостепных и степных районах Восточно-Европейской равнины // Известия РАН. Сер. географическая. 2019. № 4. С. 73–84. <https://doi.org/10.31857/S2587-55662019473-84>
6. Брауде И.Д. Природа пятнистости пахотных почв на склонах и их мелиорация // Почвоведение. 1991. № 12. С. 89–97.
7. Брауде И.Д. Эрозия почв, засуха и борьба с ними в ЦЧО. М.: Наука, 1965. 140 с.
8. Бурькин А.М. Условия почвообразования в техногенных ландшафтах в связи с их рекультивацией (на примере КМА) // Науч. тр. Воронежского СХИ. 1980. Т. 108. С. 11–42.
9. Геннадиев А.Н., Жидкин А.П. Типизация склоновых сопряжений почв по количественным проявлениям смыва-намыва вещества // Почвоведение. 2012. № 1. С. 21–31.
10. Геннадиев А.Н., Жидкин А.П., Олсон К.Р., Качинский В.Л. Эрозия и потери органического углерода при распашке склонов // Вестник Московского университета. Сер. 5, география. 2010. № 6. С. 32–38.
11. Геннадиев А.Н., Жидкин А.П., Олсон К.Р., Качинский В.Л. Эрозия почв в различных условиях землепользования: оценка методом магнитного трассера // Почвоведение. 2010. № 9. С. 1126–1134.
12. Геннадиев А.Н., Кошовский Т.С., Жидкин А.П., Ковач Р.Г. Латеральная миграция твердофазного вещества почв в пределах ландшафтно-геохимической арены (метод магнитного трассера) // Почвоведение. 2013. № 10. С. 1–12. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13100043>
13. Герасименко В.П. Некоторые закономерности эрозионно-аккумулятивных процессов на пашне // Научно-технический бюллетень по проблеме “Защита почв от эрозии”. Курск, 1985. № 1. С. 48–52.
14. Голосов В.Н. Эрозионно-аккумулятивные процессы в речных бассейнах освоенных равнин. М.: ГЕОС, 2006. 296 с.
15. Голосов В.Н., Беляев В.Р., Маркелов М.В., Шамиурова Е.Р. Особенности перераспределения наносов на малом водосборе за различные периоды его земледельческого освоения (водосбор Грачева Лощина, Курская область) // Геоморфология. 2012. № 1. С. 25–35. <https://doi.org/10.15356/0435-4281-2012-1-25-35>
16. Голосов В.Н., Геннадиев А.Н., Олсон К.Р., Маркелов М.В., Жидкин А.П., Чендев Ю.Г., Ковач Р.Г. Пространственно-временные особенности развития почвенно-эрозионных процессов в лесостепной зоне Восточно-Европейской равнины // Почвоведение. 2011. № 7. С. 861–869.
17. Голосов В.Н., Иванов М.М., Цыленков А.С., Иванов М.А., Вакияма Ю., Коноплев А.В., Константинов Е.А., Иванова Н.Н. Эрозия как фактор трансформации радиоактивного загрязнения почв на водосборе Щекинского водохранилища (Тульская область) // Почвоведение. 2021. № 2. С. 247–260. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21020064>
18. Голосов В.Н., Иванова Н.Н. Некоторые причины митрирования речной сети в условиях интенсивного сельскохозяйственного освоения земель // Водные ресурсы. 1993. Т. 20. № 6. С. 684–689.
19. Голосов В.Н., Иванова Н.Н., Гусаров А.В., Шарифуллин А.Г. Оценка тренда деградации пахотных почв на основе изучения темпов формирования стратоземов с использованием ¹³⁷Cs в качестве хрономаркера // Почвоведение. 2017. № 10. С. 1238–1252. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17100033>
20. Голосов В.Н., Кужкина Л.В., Иванов М.М., Фролова Н.Л., Иванова Н.Н., Беляев В.Р. Оценка перераспреде-

- ления ^{137}Cs в пойменных отложениях реки Упы (Тульская область) после аварии на Чернобыльской АЭС // Известия РАН. Серия географическая. 2020. № 1. С. 114–126.
<https://doi.org/10.31857/S2587556620010082>
21. *Голосов В.Н., Кумани М.В., Иванова Н.Н., Беляев В.Р., Шамишурина Е.Н.* Заиление малого водохранилища в условиях климатических изменений и урбанизации водосбора (Поповский пруд, г. Курск) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, география. 2020. № 6. С. 51–62.
 22. Государственная почвенно-эрозионная карта России и сопредельных стран (европейская часть). Масштаб 1 : 2500000 / Под ред. А.Н. Каштанова и Л.Л. Шишова. М.: Евро-Азиатская Ассоциация “Экологическое равновесие (ЭКОР)”, 1999.
 23. *Грин А.М.* Динамика водного баланса Центрально-Черноземного района. М.: Наука, 1965. 145 с.
 24. *Грошева О.А.* Основные этапы изучения эрозии почв степной зоны // Известия Оренбургского гос. аграрного ун-та. 2018. № 4. С. 12–15.
 25. *Жидкин А.П.* Количественная оценка изменений эрозионно-аккумулятивных процессов во времени // Маккавеевские чтения – 2016. Мат-лы конференции. М., 2017. С. 4–9.
 26. *Жидкин А.П.* Оценка эрозионных процессов методом магнитного трассера в почвах малого водосбора (Курской области) // География и природные ресурсы. 2010. № 1. С. 149–156.
 27. *Жидкин А.П., Геннадиев А.Н., Кошовский Т.С., Чендев Ю.Г.* Пространственно-временные параметры латеральной миграции твердофазного вещества почв (Белгородская область) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, география. 2016. № 3. С. 9–17.
 28. *Жидкин А.П., Голосов В.Н., Добрянский А.С.* Оценка применимости цифровых моделей рельефа для моделирования эрозии почв (на примере малого водосбора в Курской области) // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2021. Т. 18. № 5. С. 133–144.
<https://doi.org/10.21046/2070-7401-2021-18-5-133-144>
 29. *Жидкин А.П., Голосов В.Н., Светличный А.А., Пяткова А.В.* Количественная оценка перераспределения наносов на пахотных склонах на основе использования полевых методов и математических моделей // Геоморфология. 2015. № 2. С. 41–53.
<https://doi.org/10.15356/0435-4281-2015-2-41-53>
 30. *Жидкин А.П., Смирнова М.А., Геннадиев А.Н., Луккин С.В., Заздравных Е.А., Лозбенев Н.И.* Цифровое моделирование строения и степени эродированности почвенного покрова (Прохоровский район Белгородской области) // Почвоведение. 2021. № 1. С. 17–30.
<https://doi.org/10.31857/S0032180X21010159>
 31. *Жидкин А.П., Чендев Ю.Г.* Обзор существующих представлений об эрозии почв в Белгородской области // Научные ведомости Белгородского гос. ун-та. Сер. Естественные науки. 2014. № 23(194). С. 147–155.
 32. *Здоровцов И.П.* Влияние почвоводоохранного земледелия на эрозионно-гидрологические процессы и продуктивность агроландшафтов в ЦЧР // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. 2012. № 7. С. 53–54.
 33. *Иванов А.Л., Савин И.Ю., Столбовой В.С., Аветян С.А., Шишконокова Е.А., Каштанов А.Н.* Карта агрогенной эродированности почв России // Доклады РАН. Науки о Земле. 2020. Т. 493. № 2. С. 99–102.
<https://doi.org/10.31857/S2686739720080095>
 34. *Иванов В.Д.* Смыв почвы с пахотных склонов по геоморфологическим районам Центрально-Черноземных областей // Геоморфология. 1983. № 4. С. 80–83.
 35. *Кириленко Ж.А.* Определение зависимости степени эродированности почв в агроландшафтах от рельефной функции // Структура и морфогенез почвенного покрова в условиях антропогенного воздействия. Мат-лы Междунар. науч.-пр. конф. Минск, 2013. С. 116–119.
 36. *Козлов Д.Н., Жидкин А.П., Лозенев Н.И.* Цифровое картографирование эрозионных структур почвенного покрова на основе имитационной модели смыва (северная лесостепь Среднерусской возвышенности) // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2019. № 100. С. 5–35.
<https://doi.org/10.19047/0136-1694-2019-100-5-35>
 37. *Козменко А.С., Ивановский А.Д.* Режим поверхностного стока в центральной лесостепи // Гидротехника и мелиорация. 1953. № 1. С. 3–18.
 38. *Колков П.Н.* Особенности формирования стока и смыва на рекультивированных землях // Науч. тр. Воронежского СХИ. 1980. Т. 108. С. 126–130.
 39. *Комиссаров М.А., Габбасова И.М.* Эрозия почв при снеготаянии на пологих склонах в Южном Предуралье // Почвоведение. 2014. № 6. С. 734–743.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X14060057>
 40. *Коронкевич Н.И., Георгиади А.Г., Долгов С.В., Барбанова Е.А., Кашутина Е.А., Милокова И.П.* Изменение стока снегового половодья на южном макросклоне Русской равнины в период 1930–2014 гг. // Лед и Снег. 2018. № 58(4). С. 498–506.
<https://doi.org/10.15356/2076-6734-2018-4-498-506>
 41. *Кошовский Т.С., Жидкин А.П., Геннадиев А.Н., Иванова Н.Н.* Диагностика, генезис и локализация педоседиментов в пределах малого водосбора (Среднерусская возвышенность) // Почвоведение. 2019. № 5. С. 529–543.
<https://doi.org/10.1134/S0032180X19050058>
 42. *Кузнецов М.С., Абдулханова Д.Р.* Допустимые пределы эрозионных потерь почв Центрально-черноземной области Европейской территории России // Почвоведение. 2013. № 7. С. 882–889.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X13050092>
 43. *Кузнецов М.С., Демидов В.В.* Эрозия почв лесостепной зоны Центральной России: моделирование, предупреждение и экологические последствия. М.: ПОЛТЕКС, 2002. 183 с.
 44. *Кузнецова Ю.С., Беляев В.Р., Маркелов М.В., Иванова Н.Н.* Анализ пространственно-временной неоднородности эрозионно-аккумулятивных процессов на пахотном склоне (часть 1) // Геоморфология. 2007. № 1. С. 71–84.
<https://doi.org/10.15356/0435-4281-2007-1-71-84>
 45. *Кузнецова Ю.С., Беляев В.Р., Маркелов М.В., Иванова Н.Н.* Анализ пространственно-временной неоднородности эрозионно-аккумулятивных процессов на пахотном склоне (часть 2) // Геоморфо-

- логия. 2007. № 2. С. 60–69.
<https://doi.org/10.15356/0435-4281-2007-2-60-69>
46. *Лебедева Д.С.* Геоморфологические предпосылки формирования почв на эрозионной катене // Фундаментальные исследования. 2013. № 8. С. 1125–1129.
47. *Лисецкий Ф.Н., Марциневская Л.В.* Оценка развития линейной эрозии и эродированности почв по результатам аэрофотосъемки // Землеустройство, кадастр и мониторинг земель. 2009. № 10. С. 39–43.
48. *Литвин Л.Ф.* География эрозии почв сельскохозяйственных земель России. М.: ИКЦ Академкнига, 2002. 255 с.
49. *Литвин Л.Ф., Кирюхина З.П., Краснов С.Ф., Добровольская Н.Г.* География динамики земельной эрозии почв на европейской территории России // Почвоведение. 2017. № 11. С. 1390–1400.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X17110089>
50. *Мальшев А.В.* Зависимость эрозионных процессов от количества склоновых земель на территории Белгородской области // Вестник современных исследований. 2018. № 9.3(24). С. 55–60.
51. *Мальшев А.В., Голусов П.В.* Критическое значение фактора рельефа и эрозионная опасность агроландшафтов Белгородской области // Научные ведомости Белгородского гос. ун-та. Сер. Естественные науки. 2019. Т. 43. № 1. С. 63–75.
<https://doi.org/10.18413/2075-4671-2019-43-1-63-75>
52. *Мальцев К.А., Ермолаев О.П.* Потенциальные эрозионные потери почвы на пахотных землях европейской части России // Почвоведение. 2019. № 12. С. 1502–1512.
<https://doi.org/10.1134/S0032180X19120104>
53. *Мальцев К.А., Иванов М.А., Шарифуллин А.Г., Голосов В.Н.* Изменения темпов смыва почвы в речных бассейнах южного мегасклона европейской части России за последние 30 лет // Почвоведение. 2019. № 6. С. 755–766.
<https://doi.org/10.1134/S0032180X19060091>
54. *Марциневская Л.В.* Ландшафтно-экологическое обоснование землепользования в условиях проявления водной эрозии почв. Автореф. дис. ... канд. геогр. н. Воронеж, 2004. 23 с.
55. *Марциневская Л.В.* Определение допустимых эрозионных потерь почвы для уровня административных районов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2011. № 10(1). С. 10–13.
56. *Миронова Е.А., Козлова А.Е.* Некоторые результаты стационарных исследований овражной эрозии и смыва почву в Курской области // Геоморфология. 1974. № 1. С. 78–86.
57. *Мордвинцев М.М., Кумани М.В., Голосов В.Н.* Современные тенденции изменения и методы регулирования стока наносов и загрязняющих веществ на малых реках сельскохозяйственной зоны России // Межвузовский научно-координационный совет по проблеме эрозионных, русловых и устьевых процессов при МГУ им. М.В. Ломоносова. М., 2015. С. 98–117.
58. *Морозенко А.А., Туманов Д.А., Муравьева А.В.* Космические снимки, радиоцевиный метод и ГИС при изучении потерь почвы в ручьях, сформировавшихся в развальных бороздах на распаханых склонах // Теория и практика современных географических исследований. Мат-лы междунар. конф. М., 2017. С. 323–332.
59. Национальный атлас почв Российской Федерации. М.: Астрель, 2011. 632 с.
60. *Петелько А.И.* Агроресомелиорация в адаптивно-ландшафтном земледелии в лесостепи Центрального Нечерноземья. Автореф. дис. ... докт. с.-х. н. Волгоград, 2012. 39 с.
61. *Пигорев И.Я., Альменко Ю.В., Солошенко В.М.* Эрозионные процессы на отвалах вскрышных пород при весеннем снеготаянии (в условиях Стойленского горно-обогатительного комбината) // Вестник Курской гос. с.-х. академии. 2012. № 1. С. 78–80.
62. *Половинко В.В.* Ландшафтно-экологические основы оптимизации землепользования на разных иерархических территориальных уровнях его организации. Автореф. дис. ... канд. геогр. н. Белгород, 2010. 23 с.
63. *Рожков А.Г.* О среднемноголетней величине смыва почв с пашни в ЦЧЗ // Научно-технический бюллетень по проблеме “Защита почв от эрозии”. Курск, 1977. № 4. С. 13–18.
64. *Рожков А.Г., Медведев Н.В., Захарченко Л.Я.* Расчет величины твердого стока на склоновых землях // Научно-технический бюллетень по проблеме “Защита почв от эрозии”. Курск, 1973. № 1. С. 6–11.
65. *Рудик Н.И., Савин И.Ю., Голованов Д.Л., Габдуллин Б.С.* Тенденции изменения почв на Юго-Западе Белгородской области // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2019. № 96. С. 47–63.
<https://doi.org/10.19047/0136-1694-2019-96-47-63>
66. *Рындыч Л.П., Явтушенко В.Е.* Смыв питательных веществ из выщелоченного чернозема в почвозащитном севообороте // Почвоведение. 1987. № 4. С. 117–123.
67. *Серикова Е.В.* Мониторинг содержания органического вещества в пахотных почвах при ландшафтно-экологическом землеустройстве в Центральной лесостепи. Автореф. дис. ... канд. геогр. н. Белгород, 2010. 23 с.
68. *Сидаренко Д.П.* Интенсивность проявления эрозионных процессов в Ростовской области. // Экология и водное хозяйство. 2020. № 2(5). С. 86–102.
<https://doi.org/10.31774/2658-7890-2020-2-86-102>
69. *Смирнова Л.Г., Нарожная А.Г., Шамарданова Е.Ю.* Сравнение двух методов расчета смыва почвы на водосборах с применением ГИС-технологий // Достижения науки и техники АПК. 2012. № 9. С. 10–12.
70. *Смирнова М.А., Жидкин А.П., Лозбенев Н.И., Заздравных Е.А., Козлов Д.Н.* Цифровое картографирование степени эродированности почв с использованием моделей фактор – свойство и фактор – процесс – свойство (юг Среднерусской возвышенности) // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2020. № 104. С. 158–198.
<https://doi.org/10.19047/0136-1694-2020-104-158-198>
71. *Соловichenko В.Д.* Почвенный покров Центрально-Черноземного региона и воспроизводство плодородия почв. Автореф. дис. ... докт. с.-х. н. Белгород, 2011. 42 с.

72. *Спесивый О.В., Лисецкий Ф.Н.* Оценка интенсивности и нормирование эрозионных потерь почвы в Центральном-Черноземном районе на основе бассейнового подхода // Научные ведомости Белгородского гос. ун-та. Сер. Естественные науки. 2014. № 10(181). С. 125–132.
73. *Сурмач Г.П.* Водная эрозия и борьба с ней. М.: Гидрометеиздат, 1976. 253 с.
74. *Сурмач Г.П.* Рельефообразование, формирование лесостепи, современная эрозия и противоэрозионные мероприятия. Волгоград, 1992. 175 с.
75. *Сухановский Ю.П., Пискунов А.Н., Прущик А.В.* Компьютерная модель водной эрозии на пахотных гетерогенных склонах ЦЧР (черноземы, гидрология) // Вестник Курской гос. с./х. академии. 2018. № 8. С. 74–78.
76. *Сухановский Ю.П., Прущик А.В., Санжарова С.И., Соловьева Ю.А.* Модифицированный метод прогнозирования эрозии почвы и ее последствий // Земледелие. 2016. № 2. С. 29–32.
77. *Сухановский Ю.П., Санжаров А.И., Санжарова С.И., Горин В.Б., Азарков В.А., Чуян Г.А., Карпинец Т.В., Виноградов Ю.А.* Метод дождевания в почвенно-эрозионных исследованиях. Курск: Юмекс, 1999. 68 с.
78. *Тарасова Ю.В.* Закономерности распространения сильноосмытых почв на склоновых землях Новоскольского района // Структура и морфогенез почвенного покрова в условиях антропогенного воздействия. Мат-лы Международной науч.-пр. конф. Минск, 2013. С. 148–150.
79. *Тарасова Ю.В.* Исследование закономерностей распределения эрозии почв на меловых породах с применением ГИС-технологий // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 3. С. 784.
80. *Трофимец Л.Н., Паниди Е.А., Миленцев В.Н.* Полевые экспериментальные исследования склонового смыва в зоне распространения палеокриогенеза и морфометрический анализ рельефа // Ученые Записки Орловского гос. ун-та. 2014. № 3(59). С. 311–318.
81. *Трофимец Л.Н., Паниди Е.А., Чаадаева Н.Н., Санкова Е.А., Иванеха Т.Л., Тяпкина А.П., Сараева А.М., Александрова А.П., Баркалов А.О., Степанова В.И., Лаврусевич А.А.* Применение радиоцезиевого метода и морфометрических показателей рельефа к расчету интенсивности смыва почвы на распахиваемых склонах в бассейне реки сухая Орлица // ИнтерКарто. ИнтерГИС, 2021. Т. 27. № 4. С. 135–149. <https://doi.org/10.35595/2414-9179-2021-4-27-135-149>
82. *Трофимец Л.Н., Паниди Е.А., Чаадаева Н.Н., Санкова Е.А., Иванеха Т.Л., Петелько А.И.* Оценка величины потерь почвы в тальвегах ручьев, сформированных ливневыми осадками в развальных бороздах на распахиваемых склонах: применение спутниковых снимков, ГИС и радиоцезиевого метода // ИнтерКарто. ИнтерГИС, 2019. Т. 25. № 2. С. 217–231. <https://doi.org/10.35595/2414-9179-2019-2-25-217-231>
83. *Фирсенкова В.М.* Морфодинамика антропогенного рельефа. М., 1987. 200 с.
84. *Харитонов Г.А.* Водорегулирующая и противоэрозионная роль леса в условиях лесостепи. М.—Л.: Гослесбумиздат, 1950. 76 с.
85. *Чернышев Е.П.* Особенности эрозии и выноса питательных веществ в Центральной лесостепи // Известия АН СССР. Сер. географическая. 1968. № 1. С. 118–126.
86. *Чернышев Е.П., Иванова Н.Б.* Потери органических и минеральных веществ почвами центра и юга Русской равнины при снеготаянии // Почвоведение. 1993. № 2. С. 73–84.
87. *Шамигурина Е.Н., Комиссаров М.А., Жидкин А.П.* Эрозия почв в Республике Башкортостан: исторический обзор, современное состояние и перспективы дальнейших исследований // Вестник Башкирского гос. аграрного ун-та. 2019. Т. 52. № 4. С. 60–69. <https://doi.org/10.31563/1684-7628-2019-52-4-60-69>
88. *Bezak N., Mikos M., Borrelli P., Alewell C., Alvarez P., Anache J.A.A., Baartman J., Ballabio C. et al.* Soil erosion modelling: A bibliometric analysis // Environ. Res. 2021. V. 197. P. 111087. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111087>
89. *Borrelli P., Alewell C., Alvarez P., Anache J.A.A., Baartman J., Ballabio C., Bezak N. et al.* Soil erosion modelling: A global review and statistical analysis // Sci. Total Environ. 2021. V. 780. P. 146494. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146494>
90. *Borrelli P., Robinson D.A., Fleischer L.R., Lugato E., Ballabio C., Alewell C., Meusburger K. et al.* An assessment of the global impact of 21st century land use change on soil erosion // Nature Commun. 2017. V. 8. P. 2013. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02142-7>
91. *Buryak Z., Grigoreva O.* A project-based approach to reduce the risk of soil erosion in agricultural landscapes of small river basins using GIS technologies // 19th International Multidisciplinary Scientific Geo-Conference SGEM 2019. P. 19–26. <https://doi.org/10.5593/sgem2019/5.2/S20.003>
92. *Buryak Z., Marinina O.* Using GIS technology for identification of agricultural land with an increased risk of erosion // E3S Web of Conferences. 2020. V. 176. P. 04007. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202017604007>
93. *Garcia-Ruiz J.M.* The effects of land uses on soil erosion in Spain: A review // Catena. 2010. V. 81(1). P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2010.01.001>
94. *Goleusov P., Lisetskii F.* Variants of post-agrogenic soil reproduction in agrolandscapes (A case study in Belgorod region) // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2021. V. 862. P. 012096. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/862/1/012096>
95. *Golosov V.N., Collins A.L., Dobrovolskaya N.G., Bazhenova O.I., Ryzhov Yu V., Sidorchuk A. Yu.* Soil loss on the arable lands of the forest-steppe and steppe zones of European Russia and Siberia during the period of intensive agriculture // Geoderma. 2021. V. 381. P. 114678. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114678>
96. *Golosov V.N., Panin A.V., Markelov M.V.* Chernobyl ¹³⁷Cs redistribution in the small basin of the Lokna river, Central Russia // Phys. Chem. Earth (A). 1999a. V. 24(10). P. 881–885. [https://doi.org/10.1016/S1464-1895\(99\)00130-1](https://doi.org/10.1016/S1464-1895(99)00130-1)

97. Golosov V.N., Walling D.E., Panin A.V., Stukin E.D., Kvasnikova E.V., Ivanova N.N. The spatial variability of Chernobyl-derived ¹³⁷Cs inventories in a small agricultural drainage basin in central Russia // *Appl. Radiation Isotopes*. 1999b. V. 51. P. 341–352. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(99\)00050-0](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(99)00050-0)
98. Golosov V.N., Walling D.E., Panin A.V. Post-fallout redistribution of Chernobyl-derived Cs-137 in small catchments within the Lokna river basin. The role of erosion and sediment transport in nutrient and contaminant transfer (Proceedings of a symposium held at Waterloo, Canada, July 2000) // *IAHS Publication*. 2000. V. 263. P. 49–58.
99. Guerra A.J.T., Fullen M.A., Jorge M.C.O., Bezerra J.F.R., Shokr M.S. Slope processes, mass movement and soil erosion. A review // *Pedosphere*. 2017. V. 27. P. 27–41. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60294-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60294-7)
100. Gusev A.V., Golosov V.N., Ivanov M.M., Sharifullin A.G. Influence of relief characteristics and landscape connectivity on sediment redistribution in small agricultural catchments in the forest-steppe landscape zone of the Russian Plain within European Russia // *Geomorphology*. 2019. V. 327. P. 230–247. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2018.11.004>
101. Holz D.J., Williard K.W.J., Edwards P.J., Schoonover J.E. Soil erosion in humid regions: A review // *J. Contemporary Water Research and Education*. 2015. V. 154. P. 48–59. <https://doi.org/10.1111/j.1936-704X.2015.03187.x>
102. *IUSS Working Group WRB*. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. 2015. FAO, Rome. 182 p.
103. Kvasnikova E.V., Stukin E.D., Golosov V.N., Ivanova N.N., Panin A.V. Caesium-137 behavior in small agricultural catchments on the area of the Chernobyl contamination // *Czechoslovak J. Phys.* 1998. V. 48. P. 109–115. <https://doi.org/10.1007/s10582-999-0025-4>
104. Linkina A.V., Nedikova E.V. Assessment of the State and Management of Modern Agricultural Landscapes in the Central Black Earth Region // *Adv. Engineering Res.* 2019. V. 182. P. 369–373. <https://doi.org/10.2991/ciggg-18.2019.70>
105. Lisetskii F.N., Pichura V.I. Catena linking of landscape-geochemical processes and reconstruction of pedosedimentogenesis: A case study of defensive constructions of the mid- 17th century, South Russia // *Catena*. 2020. V. 187. P. 104300. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104300>
106. Lisetskii F.N., Smirnova L.G., Chepelev O.A., Shaydurova A.G. Regulation of soil erosion intensity in conditions of contour agriculture // *Proceedings of the 10th International Symposium on River Sedimentation*. Moscow, 1–4 August. 2007. V. 6. Management of river sediment formation and transport processes. Land-Sea Interactions: Coastal Environmental Changes. P. 185–191.
107. Makarov O.A., Stokov A.S., Tsvetnov E.V., Abdulkhanova D.R. Approbation of various approaches to environmental and economic assessment of soil and land degradation // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2021. V. 862. P. 012103. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/862/1/012103>
108. Malysheva E.S. Application of geoinformation systems for a complex analysis of data from agrochemical and soil-erosion monitoring of soils // *BIO Web of Conferences*. 2021. V. 36. P. 03016. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20213603016>
109. Marinina O., Grigoreva O., Narozhnyaya A. Multi-factor analysis and agrolandscape land use design // *E3S Web of Conferences*. 2021. V. 282. P. 05002. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202128205002>
110. Marinina O.A., Yermolaev O.P., Maltsev K.A., Lisetskii F.N., Pavlyuk Ya.V. Evaluation of siltation of rivers with intensive economic development of watersheds // *J. Engineer. Appl. Sci.* 2016. V. 11. P. 3004–3013. <https://doi.org/10.1088/10.1016/j.quaint.2014.03.039>
111. Montanarella L. Agricultural policy: Govern our soils // *Nature*. 2015. V. 528. P. 32–33. <https://doi.org/10.1038/528032a>
112. Panin A.V., Walling D.E., Golosov V.N. The role of soil erosion and fluvial processes in the post-fallout redistribution of Chernobyl-derived caesium-137: a case study of the Lapki catchment, Central Russia // *Geomorphology*. 2001. V. 40(3–4). P. 185–204. [https://doi.org/10.1016/S0169-555X\(01\)00043-5](https://doi.org/10.1016/S0169-555X(01)00043-5)
113. Peel M.C., Finlayson B.L., McMahon T.A. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification // *Hydrology and Earth System Sciences*. 2007. V. 11. P. 1633–1644. <https://doi.org/10.5194/hess-11-1633-2007>
114. Tanasienko A.A., Yakutina O.P., Chumbaev A.S. Snowmelt runoff parameters and geochemical migration of elements in the dissected forest-steppe of West Siberia // *Catena*. 2009. V. 78(2). P. 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2009.03.008>
115. Walling D.E., Golosov V.N., Panin A.V., He Q. Use of radiocaesium to investigate erosion and sedimentation in areas with high levels of Chernobyl fallout // *Tracers in Geomorphology*. Chichester (UK): John Wiley&Sons Ltd, 2000. P. 183–200.
116. Yermolaev O.P., Lisetskii F.N., Marinina O.A., Buryak Z.A. Basin and eco-regional approach to optimize the use of water and land resources // *Biosciences Biotechnology Research Asia*. 2015. V. 12. P. 145–158. <https://doi.org/10.13005/bbra/2185>
117. Zatolokina N.M., Kurochkina K.A., Lukashova N.V. Geological Geomorphological Analysis of the Town of Belgorod // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2020. V. 459. P. 04204. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/459/4/042041>
118. Zhidkin A.P. Mapping and forecasting of changes of eroded soils (Central chernozem region of Russia) // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2021. V. 659. P. 012006. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/659/1/012006>
119. Zhidkin A.P., Shamshurina E.N., Golosov V.N., Komissarov M.A., Ivanova N.N., Ivanov M.M. Detailed study of post-Chernobyl Cs-137 redistribution in the soils of a small agricultural catchment (Tula region, Russia) // *J. Environ. Radioactivity*. 2020. V. 223–224. P. 106386. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106386>

Soil Erosion in the Central Russian Upland: A Review

A. P. Zhidkin¹, M. A. Komissarov^{2, *}, E. N. Shamshurina³, and A. V. Mishchenko¹

¹*Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia*

²*Ufa Institute of Biology UFRC RAS, Ufa, 450054 Russia*

³*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: mkomissarov@mail.ru*

This literature review analyzed more than 100 publications on soil erosion in the Central Russian Upland, one of the most erosion-prone regions of Russia. The selection of scientific papers was carried out from open web resources, domestic and international citation databases. The following parameters have been analyzed: time; geographical position; scale and methods of research; soil and geomorphological features; anti-erosion measures; type of erosion and rates of soil washout/accumulation; bibliographic information about the publication. There is a shortage of studies at the small-scale and medium-scale levels. The confinement of large-scale studies to the main watershed of the Central Russian Upland was revealed. There are discrepancies in the estimates of soil erosion by different authors, especially at different scale levels. An analysis of changes in soil erosion over time indicates a decrease in the rate of soil erosion in general on the Central Russian Upland, mainly due to climate change and a reduction in the area of arable lands. A lack of studies of rainfall, mechanical and wind erosion of soils in this area has been revealed.

Keywords: analysis of publications, scale and methods of research, spatiotemporal changes, snowmelt runoff, rainfall erosion, Tula Oblast, Oryol Oblast, Kursk Oblast

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.4:577.4:502.7

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ НУЛЬВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА ПРИ ДЕТОКСИКАЦИИ ТЕХНОГЕННО-ЗАГРЯЗНЕННОЙ ПОЧВЫ

© 2023 г. Ю. Д. Сергеева^а, А. П. Кирюшина^б, В. К. Калеро^с, О. А. Федорова^а, В. А. Терехова^{а, б, *}

^аМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^бИнститут проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, Ленинский пр-т, 33, Москва, 119071 Россия

^сРоссийский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

*e-mail: vterekhova@gmail.com

Поступила в редакцию 18.07.2022 г.

После доработки 24.09.2022 г.

Принята к публикации 27.09.2022 г.

Исследовали безопасность сорбентов на основе нульвалентного железа в форме микро- и наночастиц и их детоксицирующую активность в торфяной эвтрофной почве (Eutric Histosol), загрязненной выбросами медно-никелевого комбината (Кольской п-ов, Россия). Наночастицы железа, как и микрочастицы железа, в дозе 2% оказались нетоксичными по результатам трех стандартных биотестов, основанных на реакциях тест-организмов разной таксономической принадлежности. Токсичность оценивали по изменению длины корней проростков растений *Sinapis alba* L. в незагрязненном торфе, по выживаемости цериодафний *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg и простейших инфузорий *Paramecium caudatum* Ehrenberg в водных экстрактах образцов. Fe-содержащие препараты достоверно снижали экотоксичность почвы, обусловленную высоким содержанием меди (6877 мг/кг) и никеля (2580 мг/кг). Выявлены различия в ремедирующей способности препаратов. По результатам фитотестирования почвы наночастицы железа значительно превосходили детоксицирующий эффект микрочастиц железного порошка. При анализе водной вытяжки превосходство наночастиц в уменьшении токсичности почвы не обнаружено. Оценка детоксицирующей способности наночастиц нульвалентного железа зависит от почвенных свойств и вида растения, которое используется при фитотестировании. В стандартных биотестах с *S. alba* фитозффект наночастиц в 1.5 выше, чем микрочастиц железа (длина корней 117 ± 4.3 и 80 ± 7.6 мм соответственно). При оценке хронической фитотоксичности тех же почв на многолетней культуре райграсса *Lolium perenne* L. различий в добавках микро- и наночастиц нульвалентного железа не выявлено.

Ключевые слова: наносорбенты, экотоксичность, тяжелые металлы, ремедиация, биодоступность, фитотест, цериодафнии, инфузории

DOI: 10.31857/S0032180X22600962, **EDN:** BIUQRA

ВВЕДЕНИЕ

Разработка способов нейтрализации негативного действия тяжелых металлов и металлоидов на почвы и почвенные организмы многие десятилетия остается важной экологической проблемой [1, 2, 4, 10, 50, 52]. Для снижения токсичности разных видов поллютантов широкое применение находят углеродсодержащие продукты, такие как гуминовые препараты различного генезиса [11, 13, 23, 41, 42, 53] и продукты пиролизной обработки древесных и других органических отходов [11, 13, 17, 18, 41, 42, 53].

Большие надежды, связанные с разработкой эффективных сорбентов, возлагаются на нанотехнологии. Нанотехнологии играют все более важную роль в поиске инновационных и эффек-

тивных решений широкого круга экологических проблем. Использование и разработка наноматериалов провозглашаются экологически выгодной технологией. В открытом доступе находится более 1300 нанотехнологических продуктов, идентифицированных производителями, причем новые продукты появляются на рынке со скоростью 3–4 в неделю [21].

В последние годы углеродные нанотрубки и нановолокна, наноразмерное нульвалентное железо (zero-valent iron, **ZVI**) показали эффективность при очистке от различных загрязняющих веществ, включая хлорированные соединения, углеводороды, органические соединения и тяжелые металлы [3, 12, 37, 46]. Установленное преимущество наночастиц перед другими формами сор-

бентов обусловлено их малым размером (<100 нм) и большой удельной поверхностью [34].

В ряде работ, связанных с изучением детоксицирующей способности наночастиц, использовались различные сорбенты на основе железа, в том числе нульвалентного, в которых доказана их высокая эффективность по иммобилизации токсикантов [27, 45]. Большая удельная площадь поверхности увеличивает сорбционную способность наночастиц [28] и дает преимущество по сравнению с микрочастицами [34], однако быстрое окисление наночастиц приводит к резкому уменьшению их адсорбционных свойств [15].

Вместе с тем наночастицы нульвалентного железа могут быть токсичными для организмов, вызывая, в частности, окислительный стресс [51]. Они могут мигрировать в грунтовые воды, создавая дополнительные экологические проблемы [33]. В этой связи решаемые в настоящей работе задачи, а именно, анализ токсичности и почвы, и водных экстрактов из почвенных образцов, напрямую касаются этих проблем.

В попытках обосновать внедрение наносорбентов их эффективностью, вопросам безопасности наночастиц, распространяемых в природных средах, не уделяется должное внимание [12]. Экологические риски, связанные с использованием наноматериалов, оцениваются недостаточно [37, 43].

Проблемы оценки экотоксичности наноматериалов хорошо известны [12, 26], они в большой степени связаны со способностью агрегировать при реализации биотестов. В этой связи исследование экотоксичности наночастиц проводят не в чистом виде, а в композиции с нетоксичными веществами, способными предотвратить слипание и агрегирование частиц, такими как гуминовые продукты, биоуголь, кремнийсодержащие и другие химические компоненты [21, 32].

Поскольку в почвенной матрице наночастицы существенно преобразуются под действием окислительно-восстановительных процессов, взаимодействуя с твердой фазой почвы, почвенными коллоидами, растворенным органическим веществом, оценку экологического риска определенных наноматериалов целесообразно проводить в условиях конкретной почвы [5].

Проведенными ранее исследованиями показано отсутствие достоверных различий в эффектах разных форм железосодержащих материалов, добавленных в почву, загрязненную выбросами медно-никелевого (Cu/Ni) комбината, на вегетативный рост растений в горшках и иммобилизацию катионов металлов [24]. Для более полной сравнительной оценки детоксицирующих свойств препаратов микро- и наночастиц железа следует анализировать не только твердую массу почвы, но и водные экстракты почвенных образцов. Таковы требования стандартов по

обеспечению безопасности почвенных экотехнологий, поскольку водно-миграционный путь — основной при распространении токсикантов и ксенобиотиков в почвах (СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”).

Несмотря на большое количество работ по использованию наночастиц нульвалентного железа для иммобилизации металлов в почве, практически отсутствуют сравнения экотоксичности и сорбционной активности микро- и наночастиц нульвалентного железа (микро- и наночастиц ZVI). В этой связи актуальным представляется анализ биобезопасности и детоксицирующего эффекта микро- и наночастиц ZVI в естественных почвах, загрязненных отходами медно-никелевого промышленного комплекса.

Задачи работы заключались в сравнении детоксицирующей способности добавок на основе железа (микро- и наночастицы ZVI), вносимых в торфяную эвтрофную почву импактной зоны медно-никелевого промышленного комплекса, и оценке экологической токсичности сравниваемых препаратов в незагрязненном торфе методами лабораторного экспресс-тестирования. Ремедиационный эффект и экотоксичность вносимых препаратов оценивали в биотестах с использованием стандартизованных тест-культур, представляющих высшие растения, низшие ракообразные: цериодафнии и инфузории.

Из-за высокой поверхностной энергии наночастицы ZVI склонны агрегировать в почве, что может снизить их эффективность [49, 55]. Чтобы преодолеть эту проблему использовали комбинированный препарат, в котором наночастицы ZVI анализировали исключительно в составе биоугля, полученного путем пиролиза [47]. Чтобы сбалансировать дизайн эксперимента проводили обработку микрочастицами ZVI без биоугля и биоуглем без микрочастиц ZVI.

В последующем обсуждении добавки на основе железа, поставляемые в матрице биоугля, будем называть “микрочастицы ZVI” и “наночастицы ZVI”.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Почва. Для исследования использовали образцы почвы промышленной пустоши в 0.7 км от медно-никелевого (Cu/Ni) комбината (67°55'70" N, 32°51'50" E, подзона северной тайги, Кольский п-ов, Россия) с глубины 0–20 см (горизонт O) в десяти равноудаленных точках на общей площади 400 м². Почва характеризовалась как торфяная эвтрофная (Eutric Histosol [48]). Объединенный образец почвы сушили на воздухе при температуре 20 ± 2°C и измельчали до размера частиц <2 мм.

Для проверки нетоксичности добавленных продуктов использовали незагрязненный коммерческий торф (марка “Пельгорское”, Россия), далее “торф”.

Техногенно-преобразованная почва характеризовалась высокой степенью загрязнения тяжелыми металлами (Cd – 3.5 мг/кг, Co – 77 мг/кг, Cu – 6977 мг/кг и Ni – 2580 мг/кг, Zn – 80 мг/кг) и кислотностью (рН 4.5 ± 0.09) [24]. Суммарные концентрации Cd, Co, Cu и Ni были в несколько раз больше соответствующих фоновых концентраций. При таком условии для нейтрализации и снижения токсичности рекомендуется применять обработку доломитом [30, 31]. С этой целью в почву добавляли доломит – коммерческую доломитовую известь (марка БХЗ, Россия): в загрязненную почву в дозе 3%, в незагрязненный промышленного производства торф, кислотность которого была меньше, добавляли 1.5% доломита.

Во всех обработках применяли универсальное удобрение (“Фертика”, Россия) согласно рекомендациям производителя для видов злаков (0.4 г удобрения на 1 кг субстрата). Удобрение имело следующий состав макро- и микроэлементов (%): $\text{NH}_4\text{-N}$ 6.6, $\text{NO}_3\text{-N}$ 4.4, P_2O_5 12, K_2O 26, MgO 0.4, S 0.7, Ca 0.55, Mn 0.16, Cu 0.08, B 0.09, Fe 0.16, Zn 0.09, Mo 0.008.

Обработку почвенных образцов проводили двумя железосодержащими препаратами: железным порошком и наночастицами нульвалентного железа, которые были включены матрицу биоугля. Препараты вносили в почву в форме порошков, затем тщательно перемешивали.

Железный порошок. В работе использовали коммерчески доступный железный порошок (размером <100 мкм) с минимальным количеством примеси Mn, Ni и Cu (0.03, 0.02 и 0.003% соответственно) [24].

Наночастицы нульвалентного железа (размером <100 нм), включенные в матрицу биоугля, приобретали в компании LAC NanoTech (Židlochovice, Чехия). В дальнейшем этот продукт будем называть “композит наночастиц ZVI/биоуголь” или просто “композит”. Композит готовили из опилок сосны и ели, предварительно обработанных порошком гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), путем пиролиза смеси в атмосфере азота при 700°C [24]. Емкость катионного обмена составляла 15 смоль(+)/кг, $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 11.

Железосодержащие добавки и биоуголь вносили в загрязненную почву в дозе 2% в форме порошков. Почва, не содержащая добавок, служила контролем (необработанная почва). Подготовленные образцы почвы массой 1 кг помещали в контейнер емкостью 5 л, еженедельно увлажняли ~1.5 л дистиллированной воды и оставляли сушиться при комнатной температуре ($20\text{--}25^\circ\text{C}$).

Еженедельные циклы увлажнения–сушки продолжали, чтобы добавленные продукты прореагировали в почве. Экспозицию почвы с добавками продолжали в течение одного месяца.

Концентрацию обменных Cu, Ni, Zn, Mn и Cd определяли с помощью оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES). В качестве экстрагента использовали раствор 0.01 М KNO_3 (соотношение почва : раствор 1 : 25), который в отличие от 0.01 М CaCl_2 не занижает долю обменных катионов из-за осаждения металлов с сильным сродством к растворенному органическому углероду [39]. Полученную суспензию встряхивали в течение 60 мин, а затем фильтровали через беззольную фильтровальную бумагу. рН почвы измеряли в том же 0.01 М экстракте KNO_3 . Содержание органического вещества в почве и промышленном торфе, определенное по потере при прокаливании при 600°C , составило 71 и 90% соответственно.

Оценка экотоксичности методами биотестирования. Загрязненные образцы почв без и с обработкой потенциальными ремедиантами, подвергали оценке острой экотоксичности в трех биотестах, согласно стандартным методикам.

Фитотестирование почв на высших растениях *Sinapis alba*. Для проведения фитотестирования и оценки острой фитотоксичности аппликатным способом использовали твердую массу почв. Тестирование проводили на семенах *Sinapis alba* L. в пластиковых планшетах аппликатным способом согласно методике Фитоскан-2 ФР.1.31.2020.38716 [9]. Увлажненную (60% от полной влагоемкости) почву массой 60 г помещали в нижнюю камеру пластикового двухкамерного планшета, укрывали фильтровальной бумагой, на которую раскладывали семена растений. В каждый планшет помещали 10 семян, каждый вариант имел трехкратную повторность, всего 30 семян на вариант. Учитывали длину корней проростков семян горчицы белой через 96 ч.

Тестирование водных экстрактов почв на гидробионтах. Водные экстракты почвенных образцов (в объеме 0.5 дм^3) готовили в соотношении 1 : 10 (почва : культивационная вода). Образцы помещали в широкогорлые колбы, встряхивали на шейкере 2 ч, отстаивали и отжимали торфяную почву на фильтре “белая лента”. Измеряли рН и минерализацию экстрактов для оценки пригодности пресноводных тест-культур.

Биотестирование на ракообразных. Анализировали доступность токсичных веществ в почве по выживаемости (иммобилизации) низших ракообразных: цериодафний *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg в водных экстрактах образцов согласно стандартной методике. Испытания проводили, согласно ФР.1.39.2007.03221 [7], в соответствии с модифицированной стандартной процедурой

Таблица 1. Влияние различных обработок на длину корней горчицы белой *Sinapis alba*, выращенной на незагрязненном коммерческом торфе. Показаны средние значения и стандартные отклонения ($n = 30$)

Обработка	Длина корней горчицы, мм
Доломит	$48 \pm 13^*$
Доломит + композит наночастиц ZVI/биоуголь	$117 \pm 2^*$

Примечание. Звездочка указывает на статистически значимое различие ($p < 0.05$) между обработками.

OECD (OECD 202 (2004) OECD Guideline for Testing of Chemicals. *Daphnia* sp., Acute Immobilisation Test). Для биотестирования в стандартных лабораторных условиях использовали генетически однородные в основном 24-часовых партеногенетических мальков из третьего поколения от исходной особи *Ceriodaphnia affinis*. Перед началом эксперимента оценивали чувствительность тест-культуры по реакции на модельный токсикант — калий бихромат. Соответствие стандарту оценивали по величине LC_{50} за 24 ч, которая должна находиться в пределах $1.0\text{--}2.5$ мг/дм³.

В сосуды (бакпечатки) с 20 мл испытуемой пробы помещали по 4 цериодафнии, всего 5 повторностей на одну пробу. Суммарно анализируемая выборка рачков для каждого варианта опыта была представлена 20 особями.

Экспозицию проб с цериодафниями проводили в климатостате при оптимальной освещенности (400–600 лк), фотопериоде 16 : 8 свет/темнота и температуре ($23 \pm 1^\circ\text{C}$). Через 48 ч взаимодействия с пробой подсчитывали смертность цериодафний. К погибшим относили иммобилизованных рачков, которые оставались обездвиженными после 30-секундного легкого покачивания пробы. Результаты опыта принимали к обработке при условии, если гибель цериодафний в контроле к концу периода наблюдений не превышала 10% и концентрация растворенного кислорода в тестируемой воде к концу биотестирования составляла не менее 5.0 мг/дм³.

Биотестирование на инфузориях. Определение токсичности образцов проводили по реакции простейших — одноклеточных инфузориях *Paramecium caudatum* Ehrenberg, согласно ФР.1.39.2006.02506/ПНД Ф 14.1:2.3.13-06/16.1:2.3:3.10-06 [8], при микроскопировании проб в лунках иммунологического планшета, куда к объему 0.6 см³ тестируемой пробы помещали по 10 особей в объеме культуральной жидкости, не превышающей 0.02 см³. В сумме выборка инфузорий для каждого варианта насчитывала 30 особей. Планшет с заполненными лунками выдерживали при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$, после чего под микроскопом производили учет выжив-

ших и погибших особей. Выжившими считали инфузорий, которые свободно перемещались в толще воды. Обездвиженных особей относили к погибшим. Острое токсическое действие исследуемой пробы на инфузориях фиксировали по их смертности (летальности) за 24 ч период экспозиции при условии, что в контроле гибель не превышает 10% тест-организмов.

Статистический анализ. Влияние обработок на характеристики почвы и реакцию тест-организмов растений сравнивали с помощью теста Тьюки ($p \leq 0.05$). Статистический анализ проводился с использованием программного обеспечения Microsoft Office Excel 2007.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Биотестирование экологической токсичности микро- и наночастиц нульвалентного железа в незагрязненном торфе

В предварительном эксперименте оценку безопасности добавок доломита и композита наночастиц ZVI/биоуголь на фоне доломита проводили в незагрязненном торфяном почвогрунте промышленного производства.

Фитотестирование. По результатам развития корней проростков семян *Sinapis alba* в варианте с добавлением композита наночастиц железа с биоуглем на фоне доломита наблюдалась заметная стимуляция развития корней — в 2.4 раза от носителя образцов, в которых был добавлен только доломит (табл. 1).

В данном исследовании наночастицы ZVI не проявляли фитотоксичности несмотря на то, что некоторые авторы указывают на возможность окислительного стресса, спровоцированного у организмов их действием [51]. В то же время в других работах показано, что наночастицы железа защищают растения пшеницы от окислительного стресса, в частности, вызванного присутствием кадмия [45].

Тестирование на гидробионтах. Анализ водных экстрактов образцов незагрязненного торфа с доломитом и композитом, проведенный по выживаемости стандартизованных тест-культур цериодафний и инфузорий, подтвердил нетоксичность композита (табл. 2).

Выживаемость цериодафний достоверно не различалась в двух исследованных вариантах торфа, тогда как выживаемость инфузорий в вариантах доломит + композит наночастиц ZVI/биоуголь была больше, чем в варианте только с доломитом.

Таким образом, проверка безопасности ремедиантов в трех тест-системах при внесении в незагрязненный торфяной почвогрунт продемонстрировала, что как микрочастицы, так и наночастицы нульвалентного железа не проявляли токсичности по отношению к примененным тест-организмам.

Таблица 2. Влияние различных обработок на ответные отклики организмов в водной вытяжке из незагрязненного коммерческого торфа. Показаны средние значения и стандартные отклонения

Обработка	Выжившие цериодафний из 4 в начале экспозиции, единицы ($n = 5$)	Выжившие инфузорий из 10 в начале экспозиции, единицы ($n = 3$)
Доломит	$4.3 \pm 0.96^{\text{н.з.}}$	$5.6 \pm 0.58^*$
Доломит + композит наночастиц ZVI/биоуголь	$4.0 \pm 0^{\text{н.з.}}$	$8.3 \pm 0.58^*$

Примечание. Звездочка указывает на статистически значимое различие ($p < 0.05$) между обработками для данного отклика. ^{н.з.} – различие статистически незначимое.

Таблица 3. Влияние различных обработок на pH и концентрации (мг/л) металлов в солевой вытяжке из исследуемой почвы

Обработка	pH	Co	Cu	Mn	Ni	Zn
Контроль	4.6	0.30	4.7	2.1	7.4	0.17
Доломит	5.6	0.046	1.2	0.47	1.1	0.022
Доломит + биоуголь	5.3	0.037	1.2	0.34	0.95	0.021
Доломит + железный порошок	5.3	0.031	1.1	0.28	0.79	0.020
Доломит + биоуголь + железный порошок	5.3	0.031	1.0	0.30	0.75	0.018
Доломит + композит наночастиц ZVI/биоуголь	5.0	0.052	1.2	0.51	1.2	0.033

Примечание. Для экстракции использовали 0.01 н. раствор KNO_3 при соотношении почва : раствор 1 : 25.

Таблица 4. Влияние различных обработок загрязненной почвы на длину корней горчицы белой *Sinapis alba* (средние значения и стандартные отклонения ($n = 30$))

Обработка	Длина корней горчицы белой <i>S. alba</i> , мм
Контроль	$30 \pm 5.1^{\text{a}}$
Доломит	$56 \pm 3.7^{\text{b}}$
Доломит + биоуголь	$68 \pm 2.9^{\text{c}}$
Доломит + железный порошок	$63 \pm 7.3^{\text{d}}$
Доломит + биоуголь + железный порошок	$80 \pm 7.6^{\text{e}}$
Доломит + композит наночастиц ZVI/биоуголь	$117 \pm 4.3^{\text{f}}$

Примечание. Разные буквы указывают на статистически значимые различия ($p < 0.05$) между обработками (тест Тьюки).

Сравнение эффектов микро- и наночастиц железа в загрязненной почве

Химические свойства. Обработка исследуемыми железосодержащими препаратами наножелеза, доломита и биоугля загрязненной почвы оказала влияние на pH и концентрацию катионов металлов в солевой вытяжке (табл. 3). Добавка доломита способствовала небольшому раскислению почвы (с 4.6 до 5.6) и заметному снижению концентрации подвижных форм исследованных металлов (кобальта, меди, никеля, цинка, марганца). Другие добавки на фоне доломита не оказали значимого влияния на pH и концентрацию тяжелых металлов.

Развитие корней растений. Результаты фитотестирования показали, что микро- и наночастицы

железа, как и все другие добавки, в загрязненной почве не угнетали развитие корней растений, а напротив, стимулировали. Во всех вариантах обработанной почвы наблюдалось значимое превышение средней длины корней относительно контроля (необработанной почвы) (табл. 4).

При сравнении двух вариантов обработки почвы с участием наночастиц (композит наночастиц ZVI/биоуголь) и микрочастиц железа (железный порошок) можно говорить о заметном преимуществе наночастиц как ремедиантов загрязненной почвы. Длина корней растений в первом случае (117 ± 4.3 мм) в 1.5 раза выше, чем во втором (80 ± 7.6 мм).

В целом ряд уменьшения ремедиационного эффекта по показателю фитотоксичности для ва-

Таблица 5. Влияние различных обработок загрязненной почвы на ответные отклики тест-организмов (циериодафнии *Ceriodaphnia affinis* и простейшие – инфузории *Paramecium caudatum*) в водных экстрактах из образцов. Показаны средние значения и стандартные отклонения

Обработка	Выжившие цериодафнии из 4 в начале экспозиции, единицы ($n = 5$)	Выжившие инфузории из 10 в начале экспозиции, единицы ($n = 3$)
Контроль	0 ± 0^a	1.3 ± 0.58^a
Доломит	1 ± 0^b	6.3 ± 0.58^c
Доломит + биоуголь	1.5 ± 0.58^b	6.0 ± 0^b
Доломит + железный порошок	4 ± 0^c	6.3 ± 0.58^c
Доломит + биоуголь + железный порошок	4 ± 0^c	7.7 ± 0.58^c
Доломит + композит наночастиц ZVI/биоуголь	4 ± 0^c	8.3 ± 0.58^c

Примечание. Разные буквы указывают на статистически значимые различия ($p < 0.05$) между обработками для данного отклика (тест Тьюки).

риантов обработки можно представить следующим образом: (доломит + композит наночастиц ZVI/биоуголь) > (доломит + биоуголь + железный порошок) > (доломит + биоуголь) > (доломит + железный порошок) > доломит.

Выживаемость гидробионтов в водных экстрактах из почвенных образцов

Результаты оценки проб по реакции гидробионтов в водных экстрактах исследуемых образцов свидетельствуют о высокой токсичности исходной необработанной почвы, поскольку в этом варианте не наблюдалось выживших рачков и заметно (более чем в 7 раз) снизилось число живых особей инфузорий. Обработка доломитом несколько снизила токсичность исходной почвы (табл. 5).

Достоверных различий в уменьшении токсичности, оцененных по критерию Тьюки, между образцами с добавками микро- и наночастиц железа по реакции гидробионтов не выявлено. Нет статистически значимых различий также между этими двумя вариантами и добавкой доломита с железным порошком при биотестировании как на инфузориях, так и на цериодафниях.

ОБСУЖДЕНИЕ

В результате экотоксикологических анализов почв, проведенных в серии биотестов, установлено, что наночастицы нульвалентного железа в композиции с биоуглем (в дозе 2% каждого компонента) являются безопасными для живых организмов исследованных таксономических групп, представляющих продуценты и консументы в трофических сетях биоценозов.

При обработке исследуемыми сорбентами почвы из импактной зоны индустриального комплекса показано достоверное снижение токсич-

ности практически во всех тест-системах. Их заметный ремедирующий эффект на загрязненную почву, оцененный по выживаемости и развитию тест-культур организмов, хорошо согласуется с данными о снижении содержания биодоступных катионов металлов. При этом установлены различия в степени экотоксичности почв, обработанных разными ремедиантами, в отношении разных тест-организмов.

Биотестирование показало, что примененные варианты обработки различаются по степени нейтрализации токсического действия загрязненной почвы. В опытах с *Sinapis alba* наночастицы железа оказали наибольший детоксицирующий эффект, а в опытах с *Paramecium caudatum* и *Ceriodaphnia affinis* размер частиц железа не имел значения.

О влиянии наночастиц на прорастание семян овощных и злаковых культур указывают многие авторы [6, 14, 35]. В ряде работ отмечается стимуляция прорастания и дальнейшего развития проростков нанопорошками или водными суспензиями наночастиц железа [14, 35, 36]. Предпосевная обработка семян сои сверхнизкой дозой нанокристаллов достоверно изменила биологические показатели роста и развития растений: в лабораторных опытах всхожесть семян сои, обработанных нульвалентными Cu, Co и Fe, составила 65, 80 и 80% соответственно, тогда как в контрольном образце наблюдалась всхожесть 55%; в полевом опыте для всех исследованных наноразмерных металлов хлорофилльный индекс увеличился на 7–15%, количество клубеньков – на 20–49% по сравнению с контрольным образцом, а урожайность сои – на 16% [36].

Другими авторами [45], напротив, отмечается ингибирование развития растений наночастицами оксидов металлов [44]. Большое значение имеет среда, в которой происходит оценка токсичности. Наночастицы оксидов металлов катализируют

окисление органических загрязнителей в водных суспензиях, но не всегда вызывают изменения в органическом материале почвы, что отражается на различиях в их токсикометрических показателях в воде и почве [19]. При испытании экологической токсичности наночастиц нульвалентного железа с помощью тестов на прорастание семян райграсса, ячменя и льна ингибирующие эффекты наблюдались в водных суспензиях при 250 мг ZVI/л [45], а в почве при 1000 мг ZVI/кг почвы. Имеет значение и тип почвы, и вид растений. Полное ингибирование в песчаной почве наблюдалось при 750 и 1500 мг/кг для льна и райграсса, соответственно, в то время как для ячменя 13% всхожести все еще наблюдались при 1500 мг/кг. В глинистой почве ингибирование было менее выражено. В целом, наночастицы ZVI в низких концентрациях могут использоваться без вредного воздействия на растения и, таким образом, они подходят для комбинированной реабилитации почв, когда задействованы растения (при фиторемедиации) [45].

Таким образом, в настоящее время доказана зависимость эффектов наночастиц железа на растения как от типа почвы, так и от вида растения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проверка безопасности наночастиц нульвалентного железа при внесении в незагрязненный торфяной субстрат показала их нетоксичность.

При исследовании эффективности Fe-содержащих препаратов по показателям экотоксичности образцов техногенно-загрязненной почвы установлено, что они достоверно уменьшают экотоксичность, обусловленную экстремально высоким содержанием меди (6877 мг/кг) и никеля (2580 мг/кг почвы), превышающим ПДК в 127 и 30 раз соответственно. При сопоставлении детоксицирующей способности исследуемых сорбентов (микро- и наночастиц ZVI) по результатам биотестирования в разных тест-системах на основе реакции растений, ракообразных и инфузорий, выявлены различия в их эффективности снижения уровня экотоксичности почвенных образцов.

Ряд уменьшения фитотоксичности загрязненной почвы под действием разных вариантов обработки можно представить следующим образом: самый эффективный препарат представлен композитом биоугля с наночастицами нульвалентного железа на фоне доломита, меньшая эффективность обнаружена у комбинации (доломит + биоуголь + железный порошок), затем следует (доломит + биоуголь), (доломит + железный порошок) и наименьший эффект дал доломит.

Выживаемость цериодафний и инфузорий при обработке микро- и наночастицами увеличилась

относительно контроля, но размер частиц железа не имел значения.

Можно констатировать, что наночастицы в составе композита с биоуглем не имеют превосходства в снижении острой токсичности почвы (почвенных экстрактов) в биотестах на гидробионтах, при этом выявлены их статистически значимые преимущества перед микрочастицами (железным порошком) при оценке целой почвы в экспресс-тестостях на *Sinapis alba*. При оценке хронической фитотоксичности этих же образцов на других растениях (в вегетационных сосудах на многолетней культуре райграсса *Lolium perenne* L.) различий в добавках микро- и наночастиц нульвалентного железа не выявлено [24]. Это подчеркивает определяющее значение условий тестирования детоксицирующей способности наночастиц нульвалентного железа, в частности, отмеченную ранее зависимость результатов оценки от почвенных свойств и вида растений, которые используются при фитотестировании [45].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы признательны сотрудникам РУДН за предоставление образцов почв, обработанных сорбентами, магистру С.Д. Кузнецовой – за статистическую обработку данных, М.М. Карпухину – за участие в проведении химических анализов, А.А. Неаману – за обсуждение результатов экспериментов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ, грант 20-54-26012 Чехия_а “Эффективность инновационных наносорбентов металлов и металлоидов в почвах, загрязненных выбросами металлургических предприятий: сравнительная оценка на основе геохимических и экотоксикологических параметров”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Водяницкий Ю.Н., Ладонин Д.В., Савичев А.Т.* Загрязнение почв тяжелыми металлами. М., 2012. 304 с.
2. *Ильин В.Б.* Тяжелые металлы в системе почва-растение // Почвоведение. 2007. № 9. С. 112–119.
3. *Ильцова Р.Р., Гайнетдинова Ю.М., Массалимов И.А., Мустафин А.Г.* Изучение сорбционных свойств наночастиц железосодержащего сорбента по отношению к ионам тяжелых металлов // Химическая физика. 2017. Т. 36. № 8. С. 90–93. <https://doi.org/10.7868/S0207401X17080040>
4. *Копчик Г.Н.* Проблемы и перспективы фиторемедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами

- (обзор литературы) // Почвоведение. 2014. № 9. С. 1113–1130.
5. Куликова Н.А. Наночастицы серебра в почве: поступление, трансформация, токсичность (обзор) // Почвоведение. 2021. № 3. С. 304–319.
 6. Маслброд С.Н., Миргород Ю.А., Бородина В.Г., Борщ Н.А. Влияние водных дисперсных систем с наночастицами серебра и меди на прорастание семян // Электронная обработка материалов. 2014. № 4. Р. 103–112.
 7. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости цериодафний. ФР.1.39.2007.03221 (<https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16>)
 8. Методика определения токсичности отходов, почв, осадков сточных вод, сточных, поверхностных и грунтовых вод методом биотестирования с использованием равноресничных инфузорий *Paramecium caudatum* Ehrenberg. ФР.1.39.2006.02506/ПНД Ф 14.1.2:3.13-06/16.1:2.3:3.10-06.
 9. Методика измерений биологической активности почв, субстратов растений, гуминовых веществ методом биотестирования. Фитоскан-2. ФР.1.31.2020.38716.
 10. Плеханова И.О., Золотарева О.А., Тарасенко И.Д. Применение методов биотестирования при оценке экологического состояния почв // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2018. № 4. С. 36–46.
 11. Пукальчик М.А., Терехова В.А., Вавилова В.М., Карпухин М.М. Сравнение элюатных и контактных методов биотестирования при оценке почв, загрязненных тяжелыми металл(иод)ами // Почвоведение. 2019. № 4. С. 507–514. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19040117>
 12. Терехова В.А., Гладкова М.М. Инженерные наноматериалы в почве: проблемы оценки их воздействия на живые организмы // Почвоведение. 2014. № 1. С. 82–90.
 13. Abd El-Azeem S.A.M., Ahmad M., Usman A.R.A., Oh S.E., Lee S.S., Ok Y.S. Changes of biochemical properties and heavy metal bioavailability in soil treated with natural liming materials // Environ. Earth Sci. 2013. V. 70. P. 3411–3420. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2410-3>
 14. Alam M.J., Sultana F., Iqbal M.T. Potential of iron nanoparticles to increase germination and growth of wheat seedling // J. Nanosci. Adv. Technol. 2015. V. 1. № 3. P. 14–20.
 15. Bae J., Li Y., Zhang J., Zhou X., Zhao F. et al. A 3D nanostructured hydrogel-framework-derived high-performance composite polymer lithium-ion electrolyte // Angewandte Chemie. 2018. V. 57(8). P. 2096–2100. <https://doi.org/10.1002/anie.201710841>
 16. Bardos P., Merly C., Kvapil P., Koschitzky H.P. Status of nanoremediation and its potential for future deployment: Risk-benefit and benchmarking appraisals // Remediation J. 2018. V. 28. № 3. P. 43–56.
 17. Beesley L., Jiménez E.M., Eyles J.L.G. Effects of biochar and green waste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil // Environ. Pollut. 2010. V. 158. P. 2282–2287. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.02.003>
 18. Beesley L., Moreno-Jiménez E., Gomez-Eyles J.L., Harris E., Robinson B., Sizmur T. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils // Environ. Poll. 2011. V. 159 № 12. P. 3269–3282. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.023>
 19. Ben-Moshe T., Frenk S., Dror I., Minz D., Berkowitz B. Effects of metal oxide nanoparticles on soil properties // Chemosphere. 2013. V. 90. № 2. P. 640–646. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.018>
 20. Blok C., Persoone G., Wever G. A practical and low cost microbiotest to assess the phytotoxic potential of growing media and soil // ISHS Acta Horticulturae. 2008. V. 779. P. 367–374.
 21. Bondarenko O., Juganson K., Ivask A. et al. Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review // Arch. Toxicol. 2013. V. 87. P. 1181–1200. <https://doi.org/10.1007/s00204-013-1079-4>
 22. Bondarenko L., Terekhova V., Kahru A., Dzhardimalieva G., Kelbysheva E., Tropkaya N., Kydralieva, K. Sample preparation considerations for surface and crystalline properties and ecotoxicity of bare and silica-coated magnetite nanoparticles // RSC Adv. 2021.11. P. 32227–32235.
 23. Borggaard O.K., Holm P.E., Jensen J.K., Soleimani M., Strobel B.W. Cleaning heavy metal contaminated soil with soluble humic substances instead of synthetic polycarboxylic acids // Acta Agric. Scand. 2011. V. 61. P. 577–581. <https://doi.org/10.1080/09064710.2010.515602>
 24. Dovletyarova E.A., Fareeva O.S., Zhikharev A.P. et al. Choose your amendment wisely: Zero-valent iron nanoparticles offered no advantage over microparticles in a laboratory study on metal immobilization in a contaminated soil // App. Geochem. 2022. V. 143. P. 1053–1069.
 25. Galdames A., Ruiz-Rubio L., Orueta M., Sánchez-Arzaluz M., Vilas-Vilela J.L. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Soil and Groundwater Remediation // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2020. V. 17. P. 5817. <https://doi.org/10.3390/ijerph17165817>
 26. Gladkova M.M., Terekhova V.A. Engineered nanomaterials in soil: Sources of entry and migration pathways // Moscow University Soil Science Bulletin. 2013. V. 68. № 3. P. 29–134.
 27. Gong Y., Guo J., Li J., Zhu K. et al. Experimental realization of an intrinsic magnetic topological insulator // Chinese Phys. Lett. 2019. № 36. P. 076801.
 28. Jawed A., Pandey L.M. Application of bimetallic Al-doped ZnO nano-assembly for heavy metal removal and decontamination of wastewater // Water Sci. Technol. 2019. V. 80. № 11. P. 2067–2078.
 29. Komárek M., Vaněk A., Ettler V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review // Environ. Poll. 2013. V. 172. P. 9–22. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.07.045>
 30. Kukier U., Chaney R.L. Remediating Ni-phytotoxicity of contaminated Quarry muck soil using limestone and hydrous iron oxide // Can. J. Soil Sci. 2000. P. 581–593.
 31. Kukier U., Chaney R.L. In situ remediation of nickel phytotoxicity for different plant species // J. Plant Nu-

- trition. 2004. P. 465–495.
<https://doi.org/10.1081/PLN-120028874>
32. *Kydralievа K., Bondarenko L., Terekhova V., Chistyakova N., Patsaeva S., Rabinskiy L., Dzhardimalieva G.* Characterization and bioactivity of magnetite-based nanocomposites // *Materials Today*. 2021. V. 34. P. 317–321.
 33. *Lefevre E., Bossa N., Wiesner M.R., Gunsch C.K.* A review of the environmental implications of in situ remediation by nanoscale zero valent iron (nZVI): behavior, transport and impacts on microbial communities // *Sci. Total Environ*. 2016. V. 565. P. 889–901
 34. *Mueller N.C., Nowack B.* Nanoparticles for Remediation: Solving Big Problems with Little Particles // *Elements*. 2010. V. 6. № 6. P. 395–400.
<https://doi.org/10.2113/gselements.6.6.395>
 35. *Mushtaq Y.K.* Effect of nanoscale Fe₃O₄, TiO₂ and carbon particles on cucumber seed germination // *J. Environ. Sci. Health. A*. 2011. V. 46. № 14. P. 1732–1735.
 36. *Ngo Q.B., Dao T.H., Nguyen H.C., Tran X.T., Van Nguyen T., Khuu T.D., Huynh T.H.* Effects of nanocrystalline powders (Fe, Co and Cu) on the germination, growth, crop yield and product quality of soybean (Vietnamese species DT-51) // *Adv. Natural Sci.: Nanosci. Nanotechnol*. 2014. V. 5. № 1. P. 015016.
 37. *Patil S.S., Shedbalkar U.U., Truskewycz A., Chopade B.A., Ball A.S.* Nanoparticles for environmental clean-up: A review of potential risks and emerging solutions // *Environ. Technol. Innovat*. 2016. V. 5. P. 10–21.
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.11.001>
 38. *Plekhanova I.O., Zolotareva O.A., Tarasenko I.D.* Application of Biotesting Methods at Assessment of Ecological State of Soils // *Moscow University Soil Science Bulletin*. 2018. V. 73. № 4. P. 163–173.
 39. *Prudnikova E.V., Neaman A., Terekhova V.A., Karpukhin M.M., Vorobeichik E.L., Smorkalov I.A., Dovletyarova E.A., Navarro-Villarroel K., Ginocchio R., Peñaloza P.* Root elongation method for the quality assessment of metal-polluted soils: Whole soil or soil-water extract? // *J. Plant Nutrition Soil Sci*. 2020. № 20. P. 2294–2303.
<https://doi.org/10.1007/s42729-020-00295-x>
 40. *Pukalchik M., Kydralievа K., Yakimenko O., Fedoseeva E., Terekhova V.* Outlining the potential role of humic products in modifying biological properties of the soil – a review // *Frontiers Environ. Sci*. 2019. № 7.
<https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00080>
 41. *Pukalchik M., Merc F., Terekhova V.A., Tlustos P.* Biochar, wood ash, and humic substances mitigating trace elements stress in contaminated sandy loam soil: evidence from an integrative approach // *Chemosphere*. 2018. V. 203. P. 228–238.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.181>
 42. *Pukalchik M.A., Terekhova V.A., Karpukhin M.M., Vavilova V.M.* Comparison of Eluate and Direct Soil Bioassay Methods of Soil Assessment in the Case of Contamination with Heavy Metals // *Eurasian Soil Sci*. 2019. T. 52. № 4. C. 464–470.
<https://doi.org/10.1134/S1064229319040112>
 43. *Qian Y., Qin C., Chen M., Lin S.* Nanotechnology in soil remediation – applications vs. implications // *Eco-toxicology and Environmental Safety*. 2020. № 201. P. 110815.
 44. *Rajput V.D., Minkina T.M., Sushkova S.N. et al.* Effects of zinc-oxide nanoparticles on soil, plants, animals and soil organisms: A review // *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*. 2018. V. 9. P. 76–84.
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2017.12.006>
 45. *Rizwan M., Ali S., Ali B., Adrees M., Arshad M., Hussain A., ur Rehman M.Z., Waris A.A.* Zinc and iron oxide nanoparticles improved the plant growth and reduced the oxidative stress and cadmium concentration in wheat // *Chemosphere*. 2019. № 214. P. 269–277.
 46. *Sayali S. Patil, Utkarsha U. Shedbalkar, Adam Truskewycz, Balu A. Chopade, Andrew S. Ball* Nanoparticles for environmental clean-up: A review of potential risks and emerging solutions // *Environ. Technol. Innovat*. 2016. V. 5. P. 10–21.
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.11.001>
 47. *Semerád J., Ševců A., Nguyen N.H.A. et al.* Discovering the potential of an nZVI-biochar composite as a material for the nanobioremediation of chlorinated solvents in groundwater: Degradation efficiency and effect on resident microorganisms // *Chemosphere*. 2021. V. 281. P. 1309–1315.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130915>
 48. *Slukovskaya M.V., Vasenev V.I., Ivashchenko K.V. et al.* Organic matter accumulation by alkaline-constructed soils in heavily metal-polluted area of Subarctic zone // *J. Soils Sediments*. 2021. P. 2071–2088.
<https://doi.org/10.1007/s11368-020-02666-4>
 49. *Sun, Q.H., Horton R.M., Bader D.A., Jones B., Zhou L., Li T.T.* Projections of temperature-related non-accidental mortality in Nanjing, China // *Biomed. Environ. Sci*. 2019. V. 32. № 2. P. 134–139.
<https://doi.org/10.3967/bes2019.019>
 50. *Wuana R.A., Okieimen F.E.* Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation // *ISRN Ecol-ogy*. 2011. P. 1–20.
 51. *Xue W.J., Huang D.L., Zeng G.M., Wan J., Cheng M., Zhang C., Hu C.J., Li J.* Performance and toxicity assessment of nanoscale zero valent iron particles in the remediation of contaminated soil: A review // *Chemosphere*. 2018. № 210. P. 1145–1156.
 52. *Yadav S.K.* Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatin in heavy metal stress tolerance of plants // *S. Afr. J. Bot*. 2010. V. 76. P. 16–179.
 53. *Yakimenko O.S., Terekhova V.A.* Humic preparations and the assessment of their biological activity for certification purposes // *Eurasian Soil Sci*. 2011. V. 44. P. 1222–1230.
<https://doi.org/10.1134/S1064229319070159>
 54. *Yang Q.Q., Li Z.Y., Lu X.N., Duan Q.N., Huang L., Bi J.* A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment // *Sci. Total Environ*. 2018. V. 42.
<https://doi.org/690-70010.1016/j.scitotenv.2018.06.068>
 55. *Zhou H.Y., Ma M.Y., Zhao Y.K., Baig S.A., Hu S.F., Ye M.Y., Wang J.L.* Integrated green complexing agent and biochar modified nano zero-valent iron for hexavalent chromium removal: A characterisation and performance study // *Sci. Total Environ*. 2022. P. 834.

Comparison of the Effectiveness of Micro- and Nanoparticles of Zero-Valent Iron in the Detoxification of Technogenic Polluted Soil

Yu. D. Sergeeva¹, A. P. Kiryushina², V. K. Calero³, O. A. Fedorova¹, and V. A. Terekhova^{1, 2, *}

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

²*Institute of Ecology and Evolution, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia*

³*Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, 117198 Russia*

**e-mail: vterekhova@gmail.com*

We studied the safety of sorbents based on zerovalent iron in the form of micro- and nanoparticles and their detoxifying activity in peat eutrophic soil (Eutric Histosol) polluted by emissions from a copper-nickel (Cu/Ni) plant (Kola Peninsula, Russia). Iron nanoparticles, as well as iron microparticles at a dose of 2%, turned out to be non-toxic according to the results of three standard bioassays based on the reactions of test organisms of different taxonomic affiliation. Toxicity was assessed by the change in the length of the roots of seedlings of plants *Sinapis alba* L. in uncontaminated peat, by the survival of *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg and the protozoan *Paramecium caudatum* Ehrenberg in water extracts of the samples. Fe-containing preparations significantly reduced the ecotoxicity of the soil due to the extremely high content of copper (6877 mg/kg) and nickel (2580 mg/kg). Differences in the remediating ability of the preparations were revealed. According to the results of soil phytotesting, iron nanoparticles significantly outperformed the detoxifying effect of microparticles (iron powder). When analyzing the water extract, the superiority of nanoparticles in reducing soil toxicity was not found. The dependence of the assessment of the detoxifying ability of zerovalent iron nanoparticles on soil properties and the plant species used in phytotesting is discussed.

Keywords: nanosorbents, iron powder, ecotoxicity, heavy metals, remediation, bioavailability