

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА НАКОПЛЕНИЕ Ni, Co, Cu, Cr И Pb В ОРШТЕЙНАХ АГРОТЕМНОГУМУСОВЫХ ПОДБЕЛОВ ЮГА ПРИМОРСКОГО КРАЯ

© 2024 г. Я. О. Тимофеева^а, * (<http://orcid.org/0000-0002-0829-7107>),
Л. Н. Пуртова^а (<http://orcid.org/0000-0001-7776-7419>)

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

*e-mail: timofeeva@biosoil.ru

Поступила в редакцию 02.06.2023 г.

После доработки 14.09.2023 г.

Принята к публикации 15.10.2023 г.

Изучено участие органических соединений в накоплении Ni, Co, Cu, Cr и Pb в Fe–Mn оршштейнах агротемногумусовых подбелов (Planosols) юга Приморского края при различных видах длительного агротехнического воздействия. Внутрипрофильное изменение уровня содержания $C_{\text{общ}}$ в почвах и оршштейнах указывает на активное депонирование органических соединений в оршштейнах нижней части профиля почв залежного и фитомелиративного вариантов опыта. В оршштейнах почв данных вариантов отмечено преобладание фракций фульвокислот в составе гумуса. Длительное внесение органических удобрений животного происхождения способствовало снижению поступления $C_{\text{общ}}$ в оршштейны и возрастанию в оршштейнах относительной доли гуминовых кислот. Оршштейны почв всех исследованных вариантов опыта характеризовались высоким уровнем накопления Co и Pb. Накопление Ni, Cr и Cu было установлено в оршштейнах отдельных горизонтов исследованных почв. Интенсивность накопления микроэлементов в оршштейнах почв различных вариантов опыта варьировала. В оршштейнах почв всех исследованных вариантов опыта установлено участие органических соединений в процессе накопления Cr, Co, Cu и Pb. Накопление Ni в оршштейнах контролировалось Mn-содержащими соединениями. Наиболее активными сорбционными фазами оршштейнов почв с более длительным периодом трансформации органического вещества (залежь, вариант с внесением органических удобрений) являлись Fe-содержащие и органические соединения.

Ключевые слова: Fe–Mn оршштейны, тип гумуса, микроэлементы, агротемногумусовые подбелы (Planosols)

DOI: 10.31857/S0032180X24040023, EDN: WTADOZ

ВВЕДЕНИЕ

Железо-марганцевые оршштейны (ЖМО) являются специфическими почвенными новообразованиями, распространенными в почвах ландшафтов с переменным типом окислительно-восстановительного режима, широкого спектра биоклиматических зон [6, 15, 27, 32, 33, 47]. Специфика строения, состава и свойств ЖМО способствует формированию высокой накопительной способности ЖМО в отношении элементов с переменной валентностью, что позволяет рассматривать ЖМО как своеобразные геохимические микробарьеры в профиле почв [16, 19, 25, 29–32, 39, 51–53].

Особый интерес вызывает накопление в ЖМО микроэлементов, необходимых живым организмам в определенных количествах, формах и соотношениях. При повышенном содержании некоторые микроэлементы оказывают токсичное воздействие и вызывают мутагенные и канцерогенные эффекты [36]. Результаты ряда исследований свидетельствуют о накоплении в ЖМО Co, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni и указывают на варьирование уровней содержания и накопления элементов в ЖМО почв различного типа и почв, формирующихся в зонах с различным уровнем техногенного воздействия [27, 30, 33, 52, 53]. Накопление микроэлементов ЖМО сопровождается снижением подвижности элементов в почвах, ограничением их поступления в почвенный

раствор и объекты окружающей среды [17, 29, 50, 53, 55, 58].

Основными фазами, накапливающими микроэлементы в ЖМО, являются аморфные и в различной степени окристаллизованные Fe- и/или Mn-обогащенные (гидр)оксидные соединения [25, 39, 40, 41, 49, 51, 52]. По уровню межэлементной взаимосвязи микроэлементы в ЖМО разделены на Mn (Co, Zn) и Fe (Cr, Pb) группы [24, 40, 41, 42]. Результаты отдельных исследований указывают на наличие в ЖМО зон, обогащенных углеродом [13, 26, 45, 52]. Органическое вещество ЖМО состоит преимущественно из стабильных ароматических групп и характеризуется большой степенью минерализации и возрастом, по сравнению с органическим веществом вмещающей почвенной массы [26, 45]. В большинстве работ органическое вещество ЖМО рассматривается как “иммобилизованный инертный органический углерод”. Результаты собственных исследований позволили установить, что обогащенные углеродом зоны внутри ЖМО представляют собой активные центры накопления таких элементов, как Fe и Cu [13, 52]. Полученные данные согласуются с результатами, представленными авторами [56], в которых доказана тесная взаимосвязь углерода и оксидов Mn в ЖМО. Учитывая ведущую роль Fe–Mn-обогащенных компонентов в накоплении микроэлементов ЖМО и связь таких компонентов с органическим веществом ЖМО, с большой долей вероятности можно предположить, что органическое вещество ЖМО принимает непосредственное участие в формировании накопительной способности ЖМО. Однако изучение вопросов подобной направленности в настоящее время не получило должного внимания. Проведение таких исследований наиболее актуально для почв агроландшафтов, где использование различных систем агротехнической обработки вносит коррективы в протекание процессов гумусо- и ортштейнообразования и в формирование накопительной способности ЖМО [13, 18, 27]. Вероятно, это также будет отражаться в изменениях группового состава и реакционной активности органического вещества ЖМО.

На территории Приморского края основной объем пахотного фонда представлен агротемногумусовыми почвами с различным уровнем проявления процесса оглеения, контрастным изменением окислительно-восстановительного режима и активным образованием ЖМО в профиле (до 34.4% от веса почвы) [7, 8, 13, 14, 15, 18]. ЖМО пахотных почв Приморского края содержат до 90% от валового содержания в почве Co, от 60 до 75% Mn и Ni, от 35 до 47% Cu, Pb и Mo, от 16 до 20% Cr и до 21% от общего содержания в почве S [13, 18]. Масштаб фиксации элементов в ЖМО оказывает влияние на экологическое состояние пахотных почв региона, продуктивность агроэкосистем и на качество

получаемой сельскохозяйственной продукции [17]. Между тем сведения о влиянии ЖМО на депонирование органического углерода, составе и свойствах органического вещества ЖМО и его влиянии на накопление микроэлементов ЖМО весьма ограничены.

Цель работы – изучение влияния органических соединений на накопительную способность ЖМО пахотных почв в отношении микроэлементов и на взаимосвязь микроэлементов с основными ортштейнообразующими элементами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для оценки содержания органического вещества в ЖМО и исследования его влияния на процессы накопления микроэлементов в ЖМО были заложены полнопрофильные почвенные разрезы на равнинных участках речной депрессии в долине р. Раковка Уссурийского района Приморского края на делянках длительных полевых опытов стационара ФНЦ Агробиотехнологий Дальнего Востока им. А.К. Чайки. Исследованные почвы представлены типичными (Luvic Albic Mollic Planosols (Epiloamic, Endoclayic, Aric)), глееватыми (Luvic Albic Planosols (Loamic, Bathyclayic, Aric)) и глеевыми (Gleyic Luvic Albic Planosols (Loamic, Bathyclayic, Aric)) подтипами агротемногумусовых подбелов [57]. Почвы сформированы на озерно-аллювиальных отложениях тяжелого гранулометрического состава [18].

Отбор образцов ЖМО и вмещающей ЖМО почвенной массы проводили на длительных залежных (85 лет), фитомелиоративных (15 лет) и удобряемых полуперепревшим навозом крупного рогатого скота (62 года) вариантах опыта. На каждом варианте опыта было заложено два полнопрофильных почвенных разреза. Почвы фитомелиоративного варианта введены в опыт после удаления с поверхности участка неорганизованной свалки твердых бытовых отходов. После планировки поверхности участка на протяжении всего периода ведения фитомелиоративного опыта производили посев коостреца безостого (*Bromus inermis*). Почвы варианта опыта с длительным внесением органических удобрений использовали в системе девятипольного севооборота. Отбор образцов осуществляли после 9 полных ротаций севооборота в звене пшеница–соя–пшеница и суммарного внесения 240 т/га навоза. Детальное описание климатических условий региона исследований, местоположения почв исследованных вариантов опыта, морфологическая характеристика и основные физико-химические показатели почв приведены в работе [14].

ЖМО выделяли из генетических горизонтов почв каждого варианта опыта методом мокрого просеивания, с дальнейшим отделением ортштейнов от примесей (осколки минералов, органические остатки) в лабораторных условиях [13,

53]. Для проведения исследований химического состава ЖМО использованы образцы (около 3000 шт. ЖМО), поверхность которых предварительно очищена от тонкодисперсных частиц почвенного мелкозема при помощи 20-минутного погружения в ультразвуковую ванну в спиртовой раствор (50%) согласно рекомендациям [27]. При исследовании распределения элементов внутри ЖМО около 100 образцов были зафиксированы в эпоксидной смоле. В дальнейшем эпоксидные блоки разрезали на две равные части и полировали. Для проведения аналитических работ использовали около 5000 образцов ЖМО.

Из вмещающей ЖМО почвенной массы в лабораторных условиях ЖМО тщательно удаляли, при дальнейшем изложении материала исследований образцы почвенной массы без ЖМО именуется “почва”.

Содержание макроэлементов в образцах ЖМО и почв определяли методом энергодисперсионной рентгенфлуоресцентной спектроскопии на анализаторе EDX 800HS-P (Shimadzu, Япония) с использованием государственных стандартных образцов сравнения (ГСО 901-76, 902-76, 903-76, 2498-83, 2499-83, 2500-83, 2507-83, 2509-83) согласно М-02-0604-2007 [10]. Описание параметров измерения, формата и рабочей среды при проведении анализа приведены в работе [14]. Проверку достоверности измерений осуществляли путем анализа 1 стандартного образца через 10 неизвестных (опытных) образцов. Максимальный уровень отклонения содержания макроэлементов от сертифицированных значений стандартного образца в опытных образцах составлял не более 0.9%.

Содержание микроэлементов (Cu, Cr, Pb, Ni, Co) в образцах ЖМО и почв определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре AA-6800 (Shimadzu, Япония) после полного химического разложения анализируемого материала смесью плавиковой (HF) и азотной (HNO₃) кислот согласно рекомендациям [44]. Контроль качества измерения осуществляли с помощью эталонных образцов AACD1, AACO1, AACU1, AANI1, AAPB1 и AAZN1.

Карты распределения элементов внутри ЖМО получали с помощью электронно-зондового микроанализа с использованием анализатора Electron Probe Microanalyzer JXA-8100, Jeol.

Содержание органического углерода (C_{общ}) в образцах почв и ЖМО определяли по методу Тюрина по стандартной методике, групповой состав гумуса – по методу Кононовой–Бельчиковой [12]. Оценку типа гумуса почв и ЖМО проводили согласно рекомендациям [11]. Показатель цветности гуминовых кислот ЖМО (E₄/E₆) определяли в пирофосфатной вытяжке гуминовых кислот на

спектрофотометре UVmini-1240 (Shimadzu, Япония) при длинах волн 465 (E₄) и 665 (E₆) нм [20].

В работе использовали современное научное оборудование Центров коллективного пользования “Биотехнология и генетическая инженерия” на базе ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН и “Приморский центр локального элементного и изотопного анализа” на базе Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

Коэффициент накопления (EF) элементов в ЖМО, показывающий во сколько раз интенсивность накопления элементов в ортштейнах опережает их накопление во вмещающей почвенной массе (без ортштейнов), рассчитывали согласно методике, рекомендованной в работе [29]: $EF = C_{орт} / C_{почв}$, где C_{орт} и C_{почв} содержание элемента в ортштейнах и почве (без ортштейнов).

Анализ каждого показателя в отдельном опытном образце осуществляли в трехкратной аналитической повторности. Математическую обработку полученных данных (расчет средних арифметических значений, среднеквадратического отклонения, корреляционный анализ) проводили с применением программ Statistica и Microsoft Excel 2007. Различия считали статистически значимыми при $p \leq 0.05$. Оценка степени корреляционной связи проведена в соответствии с градацией, рекомендованной в работе [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно классификации почвенных новообразований, исследованные ЖМО относятся к видам бурых крупных и мелких ортштейнов [6]. Размер выделенных ЖМО варьировал от 1 до 13 мм (рис. 1). Основной объем ортштейнов (75%) представлен фракцией 3–6 мм. Исследование внутреннего строения ЖМО почв всех исследованных вариантов опыта указывает на наличие внешней и внутренней зон, которые различаются по плотности, цвету и химическому составу (рис. 2а, 2с). Внешняя зона ЖМО характеризуется большей плотностью, по сравнению с внутренней зоной, бурой и охристо-бурой окраской и преобладанием Fe-обогащенных соединений. Внутренняя зона имеет более рыхлую структуру, темно-бурую до черной окраску и содержит больше Mn-обогащенных соединений. Конкреции с подобной структурной организацией и дифференциацией Fe и Mn были обнаружены в разных типах почв юга Дальнего Востока [13, 16, 52, 53].

Детальный анализ количественного распределения ЖМО по профилю почв исследованных вариантов опыта приведен ранее [14]. Следует отметить, что содержание ЖМО снижалось в ряду почв: агротемногумусовый подбел типичный (за- лежь) > агротемногумусовый подбел глееватый



Рис. 1. Железо-марганцевые ортштейны разного размера.

(фитомелиоративный опыт) > агротемногумусовый подбел глеевый типичный (опыт с внесением органических удобрений). Уменьшение содержания ЖМО в ряду исследованных почв, прежде всего, обусловлено усилением роли гидроморфизма и проявлением процесса оглеения, препятствующих кристаллизации соединений Fe и Mn в почве.

Содержание $C_{\text{общ}}$ в ЖМО верхних горизонтов почв разных вариантов опыта варьировало от 0.78 до 2.74% и, в целом, соответствовало изменению уровней содержания $C_{\text{общ}}$ в почвах (табл. 1). Специфика гумусообразования и различия в содержании гумуса в почвах исследуемых вариантов опыта приведены ранее [14]. В рамках настоящих исследований следует отметить, что максимальный уровень содержания $C_{\text{общ}}$ характерен для ЖМО почв залежи. Более низкие значения $C_{\text{общ}}$ отмечены в ЖМО почв варианта опыта с длительным внесением органических удобрений. Минимальные показатели $C_{\text{общ}}$ в ЖМО идентифицированы в образцах из почв фитомелиоративного варианта.

В образцах почв и ЖМО всех исследованных вариантов опыта установлено снижение уровня содержания $C_{\text{общ}}$ с продвижением вглубь профиля. В ряде работ отмечено активное накопление углерода в ЖМО (EF от 3.5 до 31) [13, 26, 45]. Однако изученные ЖМО, формирующиеся в верхней части профиля всех вариантов опыта (горизонты PU, PU–ELnn(g)), характеризуются меньшим содержанием $C_{\text{общ}}$ и, соответственно, гумуса по сравнению с вмещающей почвой. В ЖМО, сформированных в нижней части профиля, наоборот, отмечается накопление $C_{\text{общ}}$ или схожее содержание $C_{\text{общ}}$ в ЖМО и вмещающей почве. Отличительной особенностью ЖМО почв залежного варианта является накопление $C_{\text{общ}}$ (EF 16) в ЖМО, сформированных в срединном горизонте ELnn. Этот горизонт является зоной активного образования ЖМО и характеризуется максимальной величиной их содержания с высоким процентом ЖМО крупного размера в общем объеме новообразований [14].

В данном горизонте отмечено резкое уменьшение величины $C_{\text{общ}}$ во вмещающей почве. Подобный резкий уровень снижения $C_{\text{общ}}$ в средней части почвенного профиля характерен для почв природных ландшафтов региона, в которых процесс элювиирования срединного горизонта выражен более контрастно по сравнению с пахотными аналогами и указывает на усиление роли ЖМО в депонировании $C_{\text{общ}}$ в почвах со схожим типом почвообразования.

Анализ взаимосвязи между внутривнутрипрофильным изменением уровня содержания $C_{\text{общ}}$ в почвах и ЖМО показывает участие органических соединений почв в процессе роста и развития ЖМО. Очень тесный уровень корреляционной связи был отмечен в образцах из фитомелиоративного и залежного вариантов опыта. Поступление легкоразлагаемых органических остатков (залежный и фитомелиоративный варианты), основой которых является растительность, способствует более активному поступлению $C_{\text{общ}}$ в ЖМО. Прежде всего, это связано с активизацией почвенной микрофлоры, формированием лабильных, новообразованных, реакционно-активных органических соединений и образованием органо-минеральных комплексов, в том числе с основными ортштейнообразующими компонентами (соединения обогащенные Fe и/или Mn). Преобладание высоко конденсированных органических соединений с меньшей миграционной подвижностью и способностью к комплексообразованию (вариант с длительным внесением органических удобрений) отражаются на уменьшении связи между показателями $C_{\text{общ}}$ в почвах и ЖМО.

Основным отличием типового состава гумуса ЖМО от состава гумуса вмещающих почв является преобладание фракций фульвоксилот. Следует обратить внимание на неоднозначное изменение в типе гумуса почв и ЖМО в разных вариантах опыта, что, в первую очередь, определено неоднозначным влиянием различных приемов

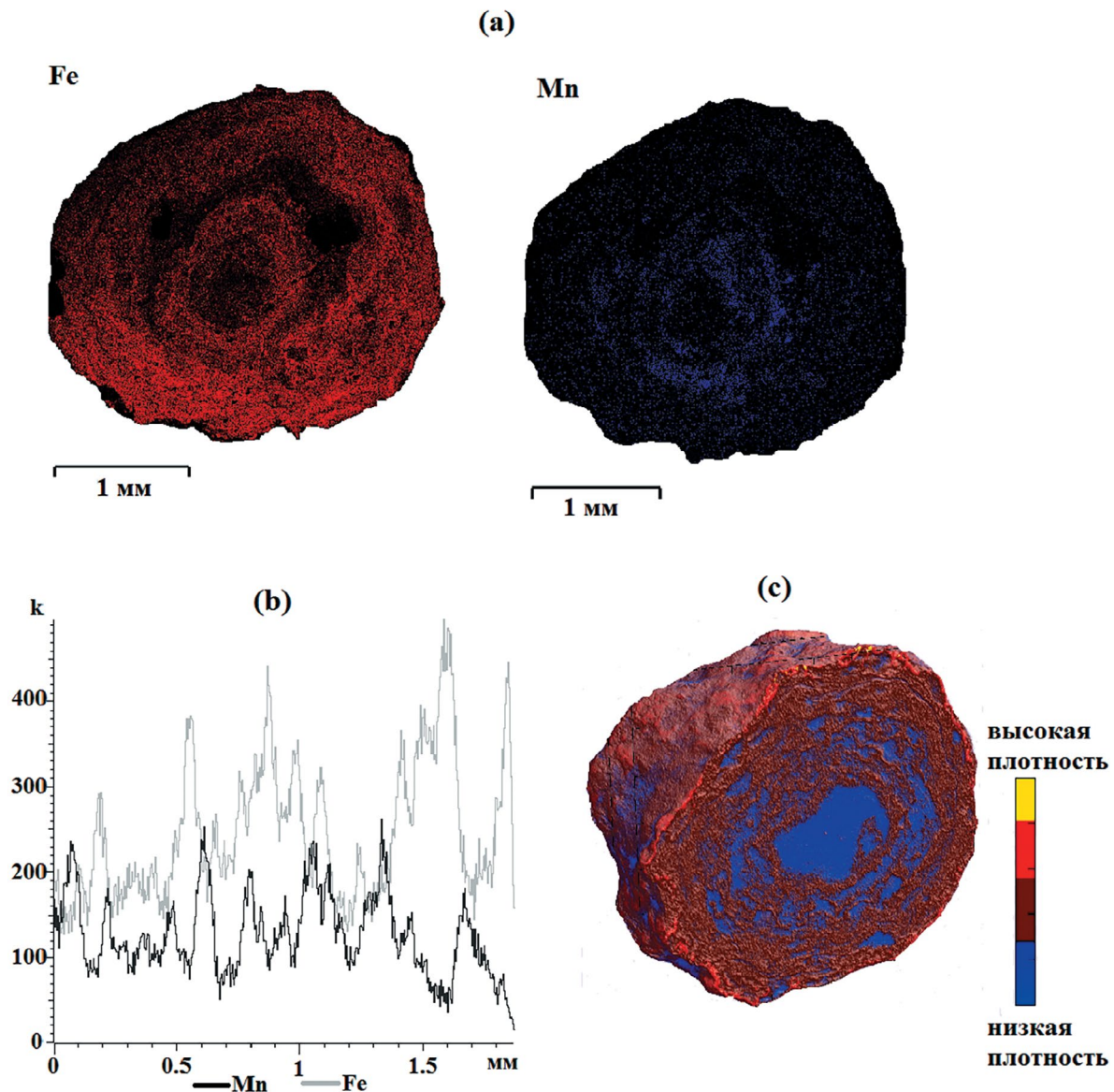


Рис. 2. Распределение основных ортштейнообразующих элементов и строение ортштейнов агротемногумусовых подбелов: а – карты распределения Fe и Mn в ортштейнах, б – изменение концентрации Fe и Mn при осаждении в ортштейнах, с – строение ортштейнов.

агротехнического воздействия на протекание процессов трансформации органического вещества в агротемногумусовых подбелах. В условиях залежного варианта групповой состав гумуса вмещающих почв в пределах 4–35 см (горизонты PU, PU–ELnn) изменялся с гуматного до фульватно-гуматного. В нижележащем горизонте (ELnn) содержание гумуса было очень низким, что сделало невозможным дальнейшее определение группового состава. Анализ профильного изменения группового состава гумуса ЖМО отразил тенденцию к возрастанию количества фульвокислот в ЖМО с продвижением вглубь почвенного профиля

и смене типа гумуса с фульватно-гуматного до гуматно-фульватного и очень фульватного. Схожая закономерность в профильном изменении группового состава гумуса прослеживалась в ЖМО, сформированных в почвах фитомелиоративного варианта опыта. Низкие показатели соотношения $C_{гк}/C_{фк}$ были отмечены ранее в ЖМО луговых подбелов, для которых характерна важная роль лабильных форм гумуса в формировании ортштейнов [15]. Длительное внесение органических удобрений животного происхождения способствовало возрастанию доли гуминовых кислот в составе гумуса вмещающих почв и ЖМО. В отличие от ЖМО

элювиальных горизонтов почв залежного и фитомелиоративного вариантов опыта, ЖМО горизонта ELnn,g почв варианта с длительным внесением органических удобрений имели гуматный тип гумуса. Вероятно, это связано с периодической миграцией гумусовых соединений в результате возникающего

переувлажнения почв, и вхождением таких соединений в состав ЖМО.

Типовые изменения в групповом составе гумуса почв и ЖМО подтверждались изменением показателя цветности гуминовых кислот (E_4/E_6) (рис. 3). Данный показатель характеризует систему сопряженных

Таблица 1. Содержание $C_{\text{общ}}$ и состав гумуса вмещающих почв и оршштейнов (ЖМО), среднее арифметическое значение \pm значение среднеквадратического отклонения

Горизонт	Глубина, см	Объект	$C_{\text{общ}}, \%$	$C_{\text{гк}}$	$C_{\text{фк}}$	Негидролизующий остаток	$C_{\text{гк}}/C_{\text{фк}}$
				% от $C_{\text{общ}}$			
Агротемногумусовый подбел типичный (залежь)							
PU	4–11	Почва	3.18 ± 0.13	21.1 ± 1.0	11.9 ± 0.54	67.0 ± 1.90	1.77
		ЖМО	2.74 ± 0.10	12.0 ± 0.40	10.6 ± 0.49	77.4 ± 3.20	1.13
PU–ELnn	11–35	Почва	2.40 ± 0.03	18.3 ± 0.80	14.6 ± 0.63	67.1 ± 3.00	1.25
		ЖМО	1.03 ± 0.01	25.2 ± 1.20	33.0 ± 1.50	41.8 ± 1.99	0.76
ELnn	35–55	Почва	0.05 ± 0.001	–	–	–	–
		ЖМО	0.80 ± 0.03	8.7 ± 0.29	35.0 ± 1.20	56.2 ± 1.40	0.25
BTnn	55–111	Почва	0.12 ± 0.002	–	–	–	–
		ЖМО	0.14 ± 0.003	–	–	–	–
Агротемногумусовый подбел глееватый (фитомелиоративный опыт)							
PU	0–11	Почва	2.04 ± 0.10	14.7 ± 0.50	15.7 ± 0.50	69.6 ± 2.20	0.94
		ЖМО	0.78 ± 0.03	14.1 ± 0.49	14.1 ± 0.59	71.8 ± 3.00	1.00
PU–ELnn	11–27	Почва	1.56 ± 0.06	24.3 ± 1.11	16.3 ± 0.70	59.0 ± 2.00	1.49
		ЖМО	0.66 ± 0.03	12.1 ± 0.38	13.6 ± 0.30	74.3 ± 3.05	0.89
ELnn	27–49	Почва	0.84 ± 0.04	14.3 ± 0.59	22.6 ± 0.90	63.1 ± 2.10	0.63
		ЖМО	0.44 ± 0.02	11.4 ± 0.50	22.8 ± 0.98	77.2 ± 3.30	0.50
BTnn,g	49–83	Почва	0.005 ± 0.001	–	–	–	–
		ЖМО	0.05 ± 0.001	–	–	–	–
Агротемногумусовый подбел глеевый типичный (опыт с внесением органических удобрений)							
PU	0–27	Почва	2.22 ± 0.09	20.3 ± 1.00	18.5 ± 0.50	61.2 ± 2.50	1.10
		ЖМО	1.30 ± 0.05	10.8 ± 0.44	10.8 ± 0.40	78.4 ± 3.40	1.00
ELnn,g	27–42	Почва	2.15 ± 0.08	13.9 ± 0.50	19.1 ± 0.90	62.4 ± 2.63	0.73
		ЖМО	0.34 ± 0.01	41.2 ± 1.70	20.5 ± 1.00	38.3 ± 1.78	2.00
BTnn,g	42–91	Почва	0.24 ± 0.01	–	–	–	–
		ЖМО	0.23 ± 0.01	–	–	–	–

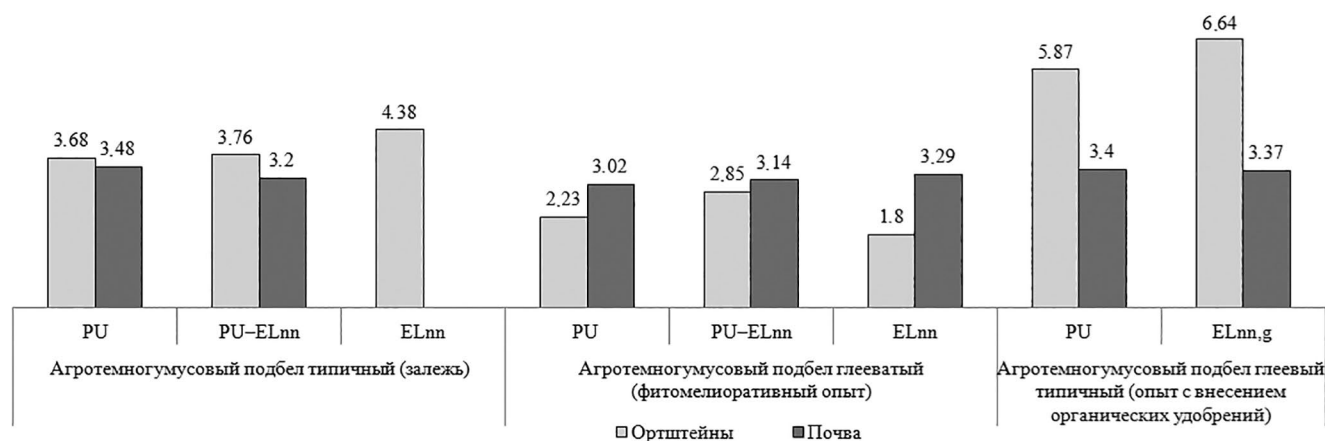


Рис. 3. Величина показателя цветности гуминовых кислот (E_4/E_6) почв и орштейнов.

двойных связей в макромолекулах органического вещества и имеет обратно пропорциональную зависимость с их молекулярными размерами [20]. Резких отличий по величине параметра E_4/E_6 в почвах исследуемых вариантов опыта не установлено. Сравнительный анализ величины параметра E_4/E_6 ЖМО почв разных вариантов опыта свидетельствует о больших молекулярных размерах гумусовых кислот в ЖМО почв залежного и фитомелиоративного вариантов. Отличительной особенностью гумусовых кислот ЖМО почв фитомелиоративного варианта являлось снижение величины параметра E_4/E_6 по сравнению с вмещающей почвой. В ЖМО почв варианта с длительным внесением органических удобрений отмечено возрастание соотношения E_4/E_6 , что указывает на уменьшение молекулярных размеров гуминовых кислот. На основе различий в параметрах E_4/E_6 можно утверждать, что гуминовые кислоты в ЖМО данного варианта опыта, по сравнению с ЖМО почв залежного и фитомелиоративного вариантов, характеризуются пониженным содержанием водорода и азота, увеличением степени окисленности и количества циклических структур [1, 9].

Для оценки влияния $S_{\text{общ}}$ на накопление микроэлементов в ЖМО было изучено валовое содержание Ni, Co, Cu, Cr и Pb (табл. 2). Выбор элементов обоснован высоким уровнем их накопления в ЖМО почв различных регионов мира и в ЖМО почв региона исследования в частности, а также высокими значениями взаимосвязи между содержанием выбранных для исследования элементов и органического вещества в различных типах почв [16, 18, 25, 27, 28, 30, 33, 35, 47, 52, 53]. При сопоставлении величины содержания микроэлементов в исследованных почвах со средним значением в почвах мира [35] отмечается повышенный уровень содержания всех изученных микроэлементов, что отражает специфику элементного состава почв

и почвообразующих пород региона исследований. Для основных микроэлементов пахотных почв Приморского края разработаны кларки, учитывающие региональную специфику почвенного покрова, что отличает их от общемировых значений и позволяет более объективно провести оценку содержания микроэлементов в агротемногумусовых подбелах [4]. При сравнении уровня содержания микроэлементов в почвах с региональными кларковыми концентрациями установлено пониженное содержание Ni в почвах всех вариантов опыта. Содержание Pb в большинстве горизонтов почв ниже регионального кларкового значения, за исключением иллювиальных горизонтов, в которых отмечается накопление элемента и, соответственно, увеличение концентрации до уровня, превышающего региональный кларк от 11 до 27%. Превышение кларковых значений в отдельных горизонтах также отмечено для Co. Содержание Co в почвах варьирует на протяжении почвенного профиля с большой амплитудой колебаний валовой концентрации, наиболее высокий уровень содержания приурочен к верхней и средней части почвенного профиля, где содержание элемента превышает региональный кларк в 1.6–2 раза. Содержание Cu и Cr превышает величину регионального кларка (Cu от 1.4 до 3.5 раз, Cr от 1.2 до 1.6) на протяжении всего почвенного профиля во всех исследованных вариантах опыта. Результаты многочисленных исследований указывают на возникновение признаков угнетения роста растений при повышенном содержании в почве Cu и Cr [2]. Однако растения, произрастающие на исследованных почвах, характеризуются высокой урожайностью и продуктивностью фитомассы и не проявляют признаков нарушения азотистого обмена, что, вероятно, связано с нахождением основной массы Cu и Cr в составе прочносвязанных недоступных для растений соединений. Анализ вертикального распределения Cu и Cr по профилю

Таблица 2. Содержание микроэлементов во вмещающих почвах и оршттейнах (ЖМО), среднее арифметическое значение \pm значение среднеквадратического отклонения, мг/кг

Горизонт	Глубина, см	Объект	Co	Ni	Cu	Cr	Pb
Агротемногумусовый подбел типичный (залежь)							
PU	4–11	Почва	36.79 \pm 0.96	41.14 \pm 1.52	42.35 \pm 1.40	79.37 \pm 2.60	27.62 \pm 0.78
		ЖМО	61.85 \pm 1.73	19.82 \pm 0.54	50.51 \pm 1.96	141.39 \pm 4.93	155.45 \pm 6.60
		EF*	1.68	0.48	1.19	1.96	5.63
PU–ELnn	11–35	Почва	36.59 \pm 0.91	37.05 \pm 1.17	42.04 \pm 1.34	78.82 \pm 2.71	38.01 \pm 1.27
		ЖМО	62.30 \pm 1.66	14.83 \pm 0.41	45.24 \pm 1.52	126.16 \pm 3.80	120.11 \pm 5.22
		EF	1.70	0.40	1.07	1.60	3.16
ELnn	35–55	Почва	37.41 \pm 1.01	24.80 \pm 0.69	48.16 \pm 1.77	78.56 \pm 2.46	29.97 \pm 1.01
		ЖМО	56.29 \pm 1.57	23.51 \pm 0.73	79.63 \pm 2.56	140.47 \pm 4.86	177.50 \pm 8.16
		EF	1.50	0.95	1.65	1.79	5.92
BTnn	55–111	Почва	6.53 \pm 0.23	33.19 \pm 1.08	50.20 \pm 1.84	99.83 \pm 3.39	40.69 \pm 1.45
		ЖМО	41.73 \pm 1.26	35.81 \pm 1.22	18.04 \pm 0.51	108.44 \pm 3.61	291.04 \pm 9.99
		EF	6.39	1.08	0.36	1.08	7.15
BT	111–153	Почва	11.94 \pm 0.39	41.52 \pm 1.47	37.07 \pm 0.75	95.91 \pm 3.28	25.65 \pm 0.67
		ЖМО	29.55 \pm 0.63	327.34 \pm 9.93	12.51 \pm 0.29	119.91 \pm 3.72	439.00 \pm 15.84
		EF	2.48	7.88	0.34	1.25	17.11
C	153–192	Почва	24.26 \pm 0.55	32.28 \pm 0.96	69.00 \pm 2.15	103.01 \pm 3.59	35.15 \pm 1.08
Агротемногумусовый подбел глееватый (фитомелиоративный опыт)							
PU	0–11	Почва	39.77 \pm 1.31	23.12 \pm 0.70	38.85 \pm 1.22	83.93 \pm 3.13	18.53 \pm 0.32
		ЖМО	68.58 \pm 2.06	29.59 \pm 0.92	32.46 \pm 0.90	97.36 \pm 3.51	96.78 \pm 3.17
		EF	1.72	1.28	0.83	1.16	5.22
PU–ELnn	11–27	Почва	41.24 \pm 1.25	35.42 \pm 1.23	34.68 \pm 0.97	83.70 \pm 3.04	24.24 \pm 0.70
		ЖМО	79.23 \pm 2.63	34.37 \pm 1.18	12.49 \pm 0.31	93.93 \pm 3.53	82.85 \pm 2.94
		EF	1.92	0.97	0.36	1.12	3.42
ELnn	27–49	Почва	36.13 \pm 0.99	29.61 \pm 0.98	27.75 \pm 0.72	89.29 \pm 3.42	25.55 \pm 0.68
		ЖМО	98.37 \pm 3.75	27.56 \pm 0.85	16.52 \pm 0.40	82.98 \pm 3.16	85.95 \pm 2.97
		EF	2.72	0.93	0.59	0.92	3.36
BTnn,g	49–83	Почва	10.55 \pm 0.42	31.57 \pm 0.99	43.70 \pm 1.40	103.72 \pm 3.58	28.79 \pm 0.76
		ЖМО	82.90 \pm 2.77	148.68 \pm 6.92	9.79 \pm 0.28	90.37 \pm 3.19	128.02 \pm 5.54
		EF	7.86	4.71	0.22	0.87	4.45
BTg	83–112	Почва	13.58 \pm 0.51	17.56 \pm 0.41	39.94 \pm 1.27	100.20 \pm 3.62	38.62 \pm 1.12
		ЖМО	39.40 \pm 1.14	53.54 \pm 2.03	10.61 \pm 0.44	106.61 \pm 3.87	129.75 \pm 5.55
		EF	2.90	3.05	0.26	1.06	3.36
Cg	112–122	Почва	31.05 \pm 0.73	30.31 \pm 0.94	42.22 \pm 1.26	82.66 \pm 2.94	21.90 \pm 0.56

Окончание табл. 2

Горизонт	Глубина, см	Объект	Co	Ni	Cu	Cr	Pb
Агротемногумусовый подбел глеевый типичный (опыт с внесением органических удобрений)							
PU	0–27	Почва	43.80 ± 1.56	29.29 ± 0.86	36.77 ± 1.05	84.52 ± 3.42	27.12 ± 0.71
		ЖМО	123.41 ± 4.59	22.92 ± 0.64	44.58 ± 1.43	178.63 ± 6.99	131.78 ± 5.73
		<i>EF</i>	2.81	0.78	1.21	2.11	4.85
ELnn,g	27–42	Почва	42.23 ± 1.63	46.18 ± 1.63	41.78 ± 1.25	83.67 ± 3.21	15.61 ± 0.22
		ЖМО	97.55 ± 3.47	15.93 ± 0.47	56.59 ± 1.80	128.11 ± 3.90	161.06 ± 6.01
		<i>EF</i>	2.31	0.34	1.35	1.53	10.32
BTnn,g	42–91	Почва	14.33 ± 0.58	40.25 ± 1.33	65.53 ± 2.40	107.24 ± 3.51	40.94 ± 1.43
		ЖМО	41.36 ± 1.37	39.01 ± 1.24	44.78 ± 1.45	114.75 ± 3.68	131.36 ± 5.59
		<i>EF</i>	2.88	0.97	0.68	1.07	3.21
G	91–132	Почва	24.42 ± 0.70	27.61 ± 0.79	42.88 ± 1.29	97.39 ± 3.16	33.79 ± 0.94
		ЖМО	63.55 ± 1.81	45.28 ± 1.47	21.70 ± 0.63	108.53 ± 3.60	88.01 ± 3.30
CG	132–170	<i>EF</i>	2.60	1.63	0.50	1.14	2.60
		Почва	25.94 ± 0.73	35.46 ± 1.16	61.07 ± 1.99	107.28 ± 3.76	22.30 ± 0.57
Среднее содержание в почвах мира, мг/кг [34]			11.3	29.0	38.9	59.5	27
Региональный кларк в почвах, мг/кг [4]			22	46	20	66	32

* *EF* – коэффициент накопления элементов в ортштейнах.

почв указывает на преимущественное литогенное поступление данных элементов в почвы. Дополнительно внутрипрофильное изменение содержания Cu в почвенном мелкоземе всех исследованных вариантов опыта характеризуется выраженным элювиально-иллювиальным распределением. Схожий тип вертикального распределения отмечен для Ni в профиле почв залежного и фитомелиоративного вариантов опыта. В почвах варианта с длительным внесением органических удобрений наибольшее содержание Ni идентифицировано в средней части профиля и в переходном к почвообразующим породам горизонте.

В ЖМО обнаружен весь набор изученных микроэлементов. Анализ данных по количественному содержанию микроэлементов указывает на варьирование концентрации и интенсивности накопления элементов в ЖМО почв разных вариантов опыта. Основным отличием ЖМО от вмещающей почвы является резкое увеличение содержания Pb и Co до уровней, превышающих значения общемировых и региональных кларков от 3.1 до 16.3 раз для Pb и от 2.6 до 11 раз для Co. По сравнению с вмещающей почвой, для ЖМО, сформированных в нижней части профиля почв, характерно

увеличение содержания Ni. Превышение кларковых величин содержания Ni в ЖМО нижних горизонтов варьирует от 1.4 до 11.3 раз. Наиболее активное обогащение ортштейнов Cu и Cr установлено в верхней и средней частях профиля почв залежи и почв варианта с применением органических удобрений. Максимальное превышение кларковых концентраций для Cr установлено на уровне 1.5 раз в ЖМО почв варианта с длительным внесением органических удобрений, для Cu в 4.0 раза в ЖМО почв залежи. В остальных случаях содержание Ni, Cu и Cr в ЖМО было ниже или незначительно отличалось от уровня содержания элементов в почве.

Профильная дифференциация содержания микроэлементов в ЖМО указывает на схожий с почвенным мелкоземом тип распределения Co во всех исследованных вариантах опыта. Вертикальное распределение Ni в ЖМО почв залежного и фитомелиоративного вариантов соответствует характеру распределения во вмещающей почве. В отличие от характера распределения Ni в почве варианта с внесением органических удобрений, содержания элемента увеличивалось в ЖМО нижней части почвенного профиля. Вертикальное распределение Cu в ЖМО и вмещающей почве всех

исследованных вариантов опыта и Сг в образцах ЖМО и почв залежного варианта и варианта с применением органических удобрений имело обратный пропорциональный характер связи, при которой снижение содержания элемента в почвенном мелкоземе сопровождалось увеличением содержания в ЖМО. Внутривертикальное распределение Сг в ЖМО фитомелиоративного варианта опыта указывает на наличие элювиально-иллювиальной дифференциации. Вертикальное распределение Рb в ЖМО характеризуется увеличением содержания в новообразованиях нижней части профиля почв залежного и фитомелиоративного вариантов опыта. В ЖМО почв варианта опыта с внесением органических удобрений максимальный уровень содержания Рb отмечен в элювиальном горизонте на фоне резкого снижения содержания элемента в почвенном мелкоземе вмещающего горизонта.

Зависимость между содержанием и накоплением изученных микроэлементов в ЖМО и вмещающей почве выражена величиной *EF*, указывающей на активное накопление Со и Рb в ЖМО по всему профилю исследованных почв. Менее интенсивно в ЖМО накапливались Ni, Сг и Cu. Накопление Ni, Сг и Cu в ЖМО характеризовалось наличием ярко выраженной внутривертикальной дифференциации, с увеличением уровня *EF* в отдельных горизонтах профиля. Интенсивность накопления Ni и Со увеличивалась в ЖМО, сформированных в нижней части почвенного профиля. Более активное накопление Сг, наоборот, приурочено к ЖМО гумусово-аккумулятивных горизонтов исследованных почв. Накопление Cu отмечено в ЖМО почв залежного варианта и варианта с применением органических удобрений, в которых наиболее интенсивное накопление элемента обнаружено в элювиальном горизонте. Максимальный уровень накопления Рb в ЖМО почв различных вариантов опыта варьировал и был приурочен к нижней части профиля почв залежи, к пахотному горизонту почв фитомелиоративного варианта и к элювиальному горизонту почв варианта с длительным внесением органических удобрений.

Результаты исследования подтвердили неравноценность в содержании микроэлементов в почвах и ЖМО разных вариантов опыта. По сравнению с залежным вариантом в пахотных горизонтах почв фитомелиоративного варианта и варианта с внесением органических удобрений отмечается незначительное увеличение содержания Со и Сг и снижение содержания Рb, Ni и Cu. При этом сравнение интенсивности накопления микроэлементов в ЖМО почв разных вариантов опыта на основе величины *EF* свидетельствует о более активном накоплении Рb, Ni и Cu ортштейнами почв залежи. Интенсивность накопления Со увеличивалась в ЖМО почв фитомелиоративного варианта. ЖМО пахотного горизонта почв варианта опыта

с длительным внесением органических удобрений отличались более высоким *EF* Сг.

Установленные различия в уровне содержания и интенсивности накопления микроэлементов в ЖМО почв разных вариантов опыта с идентичным направлением основного почвообразующего процесса указывают на возможную активизацию различных реакционно-активных фаз в ЖМО при воздействии различных агротехнических приемов возделывания почв. Такими фазами, прежде всего, являются Fe- и/или Mn-обогащенные соединения и в меньшей степени соединения макроэлементов.

Содержание SiO_2 , Al_2O_3 , MgO и TiO_2 в ЖМО большинства почвенных горизонтов было ниже по сравнению с вмещающими почвами (табл. 3). Характер вертикального распределения содержания макроэлементов в ЖМО соответствовал их распределению в почвенном мелкоземе. Полученные данные подтверждают, что соединения, содержащие макроэлементы, являлись компонентами вмещающей почвенной массы поступившей в состав ЖМО в процессе их роста и развития. Результаты исследования содержания макроэлементов в ЖМО и почвах согласуются с закономерностями, установленными ранее для ЖМО различных типов почв [39, 52, 53, 58].

Содержание Fe_2O_3 и MnO в ЖМО и почвах свидетельствует о количественном различии в уровне содержания и накопления данных элементов в ЖМО почв различных вариантов опыта. При схожей величине содержания Fe_2O_3 во вмещающей почве максимальные уровни содержания и накопления были отмечены в ЖМО почв залежи и варианта с длительным внесением органических удобрений. При увеличении содержания Fe_2O_3 в почвах данных вариантов опыта концентрация Fe_2O_3 в ЖМО снижалась. Взаимосвязи между содержанием MnO в ЖМО и вмещающей почве на данных вариантах опыта не установлено. В ЖМО почв залежи содержание MnO увеличивалось с продвижением от верхней части профиля к нижней. В ЖМО почв варианта с внесением органических удобрений максимальные уровни содержания MnO были установлены в новообразованиях верхней и нижней частей профиля. В почвах фитомелиоративного варианта вертикальное распределение Fe_2O_3 во вмещающей массе и в ЖМО было идентичным и обнаруживало тенденцию к увеличению содержания Fe_2O_3 с продвижением вглубь почвенного профиля. Вмещающий почвенный мелкозем и ЖМО данного варианта отличались более высоким содержанием MnO и характеризовались максимальным уровнем концентрации в средней части профиля.

Для ЖМО исследованных почв отмечена общая тенденция в увеличении накопления Fe_2O_3 в ЖМО, формирующихся в верхней и средней

Таблица 3. Содержание макроэлементов во вмещающих почвах и оршттейнах (ЖМО), среднее арифметическое значение \pm значение среднеквадратического отклонения, %

Горизонт	Глубина, см	Объект	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO
Агротемногумусовый подбел типичный (залежь)								
PU	4–11	Почва	79.72 \pm 2.73	12.08 \pm 0.27	0.61 \pm 0.02	0.94 \pm 0.03	4.00 \pm 0.17	0.09 \pm 0.004
		ЖМО	76.56 \pm 2.30	9.29 \pm 0.20	0.35 \pm 0.01	0.78 \pm 0.03	23.81 \pm 0.88 (5.95*)	0.75 \pm 0.030 (8.33)
PU–ELnn	11–35	Почва	79.81 \pm 2.64	12.18 \pm 0.27	0.65 \pm 0.02	0.99 \pm 0.03	3.91 \pm 0.14	0.10 \pm 0.005
		ЖМО	76.46 \pm 2.25	8.91 \pm 0.17	0.43 \pm 0.01	0.89 \pm 0.03	23.27 \pm 0.87 (5.95)	0.66 \pm 0.026 (6.60)
ELnn	35–55	Почва	80.65 \pm 2.98	10.80 \pm 0.22	0.44 \pm 0.01	1.02 \pm 0.05	3.62 \pm 0.16	0.04 \pm 0.002
		ЖМО	76.82 \pm 2.36	9.79 \pm 0.21	0.41 \pm 0.01	0.97 \pm 0.03	23.46 \pm 0.90 (6.48)	0.87 \pm 0.040 (21.75)
BTnn	55–111	Почва	77.49 \pm 2.79	17.39 \pm 0.54	1.27 \pm 0.06	0.98 \pm 0.05	7.93 \pm 0.34	0.05 \pm 0.001
		ЖМО	76.47 \pm 2.41	11.43 \pm 0.25	0.50 \pm 0.02	0.82 \pm 0.02	17.99 \pm 0.74 (2.27)	1.63 \pm 0.049 (32.60)
BT	111–153	Почва	78.06 \pm 2.83	15.57 \pm 0.68	1.15 \pm 0.04	0.97 \pm 0.05	6.77 \pm 0.27	0.07 \pm 0.003
		ЖМО	77.47 \pm 2.54	11.89 \pm 0.32	0.49 \pm 0.02	0.77 \pm 0.02	11.28 \pm 0.36 (1.77)	4.27 \pm 0.155 (61.00)
C	153–192	Почва	78.10 \pm 2.65	15.70 \pm 0.61	1.15 \pm 0.04	0.99 \pm 0.04	7.04 \pm 0.32	0.13 \pm 0.006
Агротемногумусовый подбел глееватый (фитомелиоративный опыт)								
PU	0–11	Почва	79.59 \pm 2.81	11.98 \pm 0.39	0.58 \pm 0.02	0.91 \pm 0.04	3.67 \pm 0.12	0.12 \pm 0.006
		ЖМО	77.19 \pm 2.20	9.56 \pm 0.24	0.62 \pm 0.02	0.86 \pm 0.03	16.32 \pm 0.61 (4.45)	1.99 \pm 0.047 (16.58)
PU–ELnn	11–27	Почва	79.78 \pm 2.62	12.72 \pm 0.45	0.61 \pm 0.02	0.91 \pm 0.03	3.55 \pm 0.11	0.12 \pm 0.006
		ЖМО	77.15 \pm 2.23	9.71 \pm 0.23	0.51 \pm 0.01	0.87 \pm 0.03	16.15 \pm 0.66 (4.55)	1.99 \pm 0.041 (16.58)
ELnn	27–49	Почва	79.96 \pm 2.78	12.40 \pm 0.48	0.66 \pm 0.02	1.01 \pm 0.05	3.90 \pm 0.13	0.22 \pm 0.011
		ЖМО	76.91 \pm 2.16	10.02 \pm 0.25	0.50 \pm 0.01	0.94 \pm 0.04	16.52 \pm 0.62 (4.24)	2.88 \pm 0.065 (13.09)
BTnn,g	49–83	Почва	77.78 \pm 2.70	16.63 \pm 0.74	1.31 \pm 0.05	0.92 \pm 0.03	7.30 \pm 0.29	0.18 \pm 0.006
		ЖМО	75.60 \pm 1.98	9.98 \pm 0.18	0.58 \pm 0.02	0.92 \pm 0.04	18.42 \pm 0.71 (2.52)	6.11 \pm 0.281 (33.94)
BTg	83–112	Почва	77.38 \pm 2,71	13.90 \pm 0.51	0.96 \pm 0.03	0.94 \pm 0.03	10.29 \pm 0.47	0.08 \pm 0.003
		ЖМО	76.16 \pm 2.08	9.32 \pm 0.16	0.60 \pm 0.02	0.72 \pm 0.02	21.42 \pm 0.77 (2.08)	1.76 \pm 0.039 (22.00)
Cg	112–122	Почва	78.81 \pm 2,83	15.19 \pm 0.59	1.12 \pm 0.04	0.93 \pm 0.04	10.83 \pm 0.38	0.12 \pm 0.007

Горизонт	Глубина, см	Объект	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO
Агротемногумусовый подбел глеевый типичный (опыт с внесением органических удобрений)								
PU	0–27	Почва	80.14 ± 3.17	11.55 ± 0.34	0.44 ± 0.01	0.99 ± 0.04	3.60 ± 0.13	0.05 ± 0.002
		ЖМО	76.61 ± 2.27	8.71 ± 0.19	0.35 ± 0.01	0.76 ± 0.03	23.54 ± 0.88 (6.54)	0.72 ± 0.025 (14.40)
ELnn,g	27–42	Почва	80.86 ± 2.99	11.95 ± 0.37	0.57 ± 0.02	0.94 ± 0.03	3.82 ± 0.14	0.04 ± 0.001
		ЖМО	77.07 ± 2.40	8.50 ± 0.22	0.49 ± 0.01	0.62 ± 0.02	22.32 ± 0.92 (5.84)	0.49 ± 0.011 (12.25)
BTnn,g	42–91	Почва	77.59 ± 2.73	15.65 ± 0.62	0.93 ± 0.04	0.99 ± 0.04	7.43 ± 0.30	0.03 ± 0.001
		ЖМО	77.28 ± 2.36	14.22 ± 0.55	0.93 ± 0.03	0.99 ± 0.04	13.29 ± 0.43 (1.79)	0.54 ± 0.017 (18.00)
G	91–132	Почва	78.25 ± 2.85	15.59 ± 0.68	1.03 ± 0.04	0.99 ± 0.04	6.29 ± 0.25	0.04 ± 0.001
		ЖМО	77.41 ± 2.64	13.98 ± 0.55	1.10 ± 0.04	0.97 ± 0.04	11.23 ± 0.45 (1.78)	0.79 ± 0.027 (19.75)
CG	132–170	Почва	78.50 ± 2.61	15.75 ± 0.70	1.14 ± 0.05	0.96 ± 0.03	6.30 ± 0.26	0.04 ± 0.002

* Коэффициент накопления элементов в ортштейнах.

части профиля (горизонты PU, PU–ELnn (g), ELnn (g)), и усилении интенсивности накопления MnO в ЖМО, формирующихся в нижней части профиля (горизонты BT(nn,g)(g), G). Несмотря на более высокие абсолютные значения содержания Fe₂O₃ в ЖМО, интенсивность накопления MnO ортштейнами была выше. Максимальные уровни EF MnO были отмечены в ЖМО с минимальными величинами EF Fe₂O₃. Некоторый антагонизм в накоплении Fe₂O₃ и MnO в ЖМО также подтверждается распределением элементов внутри ЖМО (рис. 2а, 2б). В исследованных ЖМО Mn локализуется, преимущественно, во внутренней зоне. Распределение Fe указывает на наличие элемента во всех зонах ЖМО. Линейное сканирование поперечного сечения ЖМО позволило выявить пики обогащения ионами Fe во внешней зоне ЖМО и снижение содержания во внутренней зоне. Сканирование поперечного среза ЖМО отразило чередование стадий с увеличением содержания Fe и уменьшением содержания Mn. Результаты работ ряда авторов объясняют различия в элементном составе различных зон конкреций и ортштейнов колебаниями периодов иссушения и увлажнения почвы и, соответственно, сменой окислительно-восстановительных условий [30, 32, 56]. На основании данных результатов было установлено, что внутри конкреций и ортштейнов зоны с более высоким содержанием Mn формируются в засушливые периоды, а зоны с более высоким содержанием Fe – во влажные.

Однако данную закономерность сложно применить к ЖМО исследуемых почв, поскольку ЖМО, более активно накапливающие Mn, были приурочены к нижним горизонтам профиля, имеющим тяжелосуглинистый и глинистый состав, морфологически идентифицируемые признаки процесса оглеения (почвы фитомелиоративного варианта и варианта с длительным внесением органических удобрений), и, следовательно, более затяжной период преобладания восстановительных условий. Вероятно, более активное накопление Mn в ЖМО нижней части профиля связано с высокой подвижностью Mn в широком диапазоне Eh и способностью перемещаться и осажаться в микрizonaх с локальным проявлением окислительных условий (внутренняя зона ЖМО) на фоне общей восстановительной обстановки [30].

На основе корреляционного анализа установлено варьирование взаимосвязи между содержанием и накоплением микроэлементов и содержанием C_{общ}, Fe₂O₃ и MnO в ЖМО почв разных вариантов опыта (табл. 4). Исключением из данной закономерности является Cг. В ЖМО почв всех исследованных вариантов опыта содержание и накопление Cг статистически значимо коррелирует с содержанием соединений Fe в ЖМО и содержанием C_{общ} в ЖМО и вмещающей почве. Уровни коэффициентов корреляции согласуются с результатами работ ряда авторов, указывающих на преимущественную ассоциацию ионов Cг с макромолекулярными

органическими лигандами и с минеральными коллоидами (гидр)оксидов Fe в различных типах почв [22, 36, 37]. Результаты исследования содержания различных форм Cг в почвах региона проведения настоящих исследований со схожей направленностью почвообразовательного процесса подтвердили активное участие гумусовых соединений с высокой молекулярной массой и степенью полимеризации в распределении водорастворимых форм Cг по профилю почв [54]. Вероятно, поступление и накопление Cг в ЖМО исследованных почв определяется как высокой адсорбционной активностью Fe-содержащих и органических соединений по отделимости, так и количеством комплексных Fe-органических соединений, которые присутствуют в почвах и в ЖМО.

Схожий уровень связи между Fe-содержащими соединениями и $C_{\text{общ}}$ установлен в отношении содержания Со в ЖМО почв залежи и варианта опыта с длительным внесением органических удобрений (табл. 4). В ЖМО почв фитомелиоративного варианта величина коэффициента корреляции между этими переменными снижалась или имела отрицательные значения. Несмотря на слабую корреляционную связь между содержанием Со и MnO в ЖМО почв фитомелиоративного варианта, корреляция между Mn-содержащими соединениями ЖМО и накоплением Со была очень тесной. В работах, отражающих специфику избирательного накопления микроэлементов основными ортштейнообразующими компонентами, Со относится как к элементам группы Mn, так и к элементам группы Fe [24, 31, 33, 42, 43, 52]. Возможной причиной активизации Mn-содержащих соединений в накоплении Со ортштейнами почв фитомелиоративного варианта является увеличение содержания Mn в ЖМО и во вмещающей почве и, соответственно, появление дополнительных реакционно-активных Mn-фаз, способных усиливать накопление Со в ЖМО в условиях нейтральной и слабощелочной реакции среды. Результаты, представленные в работе [35], подтверждают увеличение интенсивности сорбции ионов Со оксидами Mn при снижении уровня кислотности среды и указывают на высокую степень ассоциации Со с анионными формами (гидр)оксидов Mn в почвенных Fe—Mn новообразованиях. В ЖМО почв залежного варианта и варианта опыта с применением органических удобрений содержание Со в ЖМО взаимосвязано с Fe-содержащими соединениями и с содержанием $C_{\text{общ}}$ в ортштейнах и вмещающей почве. Поступление и трансформация Со в ЖМО почв таких вариантов опыта может определяться совместным влиянием указанных фаз в результате стимулирования некоторыми органическими лигандами сорбции Со, содержащими Fe соединениями [23].

В ЖМО почв залежи и варианта с применением органических удобрений уровень корреляционной

связи отражает правомерность отнесения Cu к элементам группы Fe. Внесение в почву различных видов органических удобрений сопровождалось увеличением взаимосвязи между величиной $C_{\text{общ}}$ и содержанием и накоплением Cu в ЖМО. Данная закономерность обоснована активизацией образования комплексных соединений свободных ионов Cu с гумусовыми кислотами при дополнительном поступлении органического вещества в почвы [21, 38, 46]. В ЖМО почв варианта с применением органических удобрений содержание $C_{\text{общ}}$ во вмещающей почве характеризовалось очень тесной корреляционной связью с накоплением Cu в ЖМО, что позволяет рассматривать Cu-органические соединения почвенного мелкозема как возможные источники поступления элемента в ЖМО. В почвах фитомелиоративного варианта содержание $C_{\text{общ}}$ в ЖМО и в почвах являлось единственным среди рассматриваемых показателей, тесно коррелирующим с содержанием и накоплением Cu в ЖМО. Длительное поступление в почву легкогидролизующихся органических соединений сопровождается образованием как стабильных, так и подвижных Cu-органических комплексов [54]. Вероятно, подвижные Cu-органические комплексы являются более подходящими для поступления в состав ЖМО. Дальнейшая трансформация таких соединений в ЖМО сопровождается образованием зон совместной локализации $C_{\text{общ}}$ и Cu внутри ЖМО [52].

В исследованных ЖМО содержание и накопление Ni наиболее тесно коррелирует с Mn-обогащенными соединениями. При внесении различных видов органических удобрений отмечается увеличение связи между накоплением Ni и Fe-содержащими фазами ортштейнов. Обогащение почв органическим веществом сопровождается увеличением содержания Ni в почвах, в результате активного комплексобразования ионов Ni с гумусовыми кислотами [35]. Несмотря на дополнительное поступление органического вещества в почвах двух вариантов опыта, статистически значимой положительной взаимосвязи между накоплением Ni и содержанием $C_{\text{общ}}$ в ЖМО не установлено. Активизация Fe-содержащих фаз в отношении Ni в ЖМО почв фитомелиоративного варианта и варианта с длительным внесением органических удобрений может являться результатом влияния дополнительного поступления органических соединений на увеличение количества гидролизированных частиц Fe в почвах и, вероятно, в ЖМО [3].

В исследованных ЖМО характер взаимосвязи Pb с рассматриваемыми фазами-носителями существенно различался. В ЖМО почв залежного варианта содержание и накопление Pb характеризовалось очень тесной корреляционной связью с Mn-содержащими соединениями. В ЖМО почв фитомелиоративного варианта содержание

Таблица 4. Коэффициенты корреляции Пирсона между содержанием $C_{\text{общ}}$ (почвы, оршштейны), Fe_2O_3 (оршштейны), MnO (оршштейны) и содержанием и накоплением микроэлементов в оршштейнах

Элемент	Агрономогумусовый подбел типичный (залежь) ($C_{\text{общ}}$ $n = 24$; MnO , Fe_2O_3 $n = 30$)			Агрономогумусовый подбел глееватый (фитомелиоративный опыт) ($C_{\text{общ}}$ $n = 24$; MnO , Fe_2O_3 $n = 30$)			Агрономогумусовый подбел глеевый типичный (опыт с внесением органических удобрений) ($C_{\text{общ}}$ $n = 18$; MnO , Fe_2O_3 $n = 24$)		
	$C_{\text{общ}}$		MnO	$C_{\text{общ}}$		MnO	$C_{\text{общ}}$		MnO
	почва	Fe_2O_3	MnO	почва	Fe_2O_3	MnO	почва	Fe_2O_3	MnO
Co	+0.63*	+0.71*	-0.93	+0.26	-0.46	+0.42*	+0.95*	+0.80*	+0.14
EF_{Co}^{**}	-0.44	-0.61	+0.17	-0.69	-0.95	+0.96*	-0.44	+0.31	+0.30
Ni	-0.46	-0.58	+0.98*	-0.70	-0.89	+0.89*	-0.92	-0.31	+0.50*
EF_{Ni}	-0.49	-0.78	+0.98*	-0.79	-0.86	+0.75*	-0.71	+0.13	+0.77*
Cu	+0.23	+0.28	+0.81*	+0.78*	+0.71*	-0.38	+0.58*	+0.43	-0.85
EF_{Cu}	+0.34	+0.40	+0.83*	+0.79*	+0.75*	-0.42	+0.93*	+0.41	-0.46
Cr	+0.48*	+0.71*	+0.62*	+0.41*	+0.51*	-0.45	+0.75*	+0.99*	+0.18
EF_{Cr}	+0.64*	+0.79*	+0.77*	+0.72*	+0.93*	-0.81	+0.88*	+0.94*	+0.16
Pb	-0.67	-0.58	-0.98	-0.79	-0.78*	+0.81*	+0.60*	-0.22	-0.85
EF_{Pb}	-0.55	-0.24	-0.94	+0.39	+0.10	+0.26	+0.73*	-0.21	-0.65
$C_{\text{общ}}$	+0.85*	+1	+0.68*	+0.99*	+1	-0.97	+0.61*	+1	+0.95*
$EF_{C_{\text{общ}}}$	-0.60	-0.24	+0.29	-0.84	-0.90	+0.97*	-0.83	-0.05	+0.25

* Статистически значимый ($p \leq 0.05$) коэффициент корреляции Пирсона;

** EF – коэффициент накопления элементов в оршштейнах.

Pb тесно коррелировало как с Mn-, так и с Fe-содержащими соединениями. В ЖМО почв варианта опыта с длительным внесением органических удобрений содержание и накопление в ЖМО Pb статистически значимо взаимосвязано с Fe-содержащими соединениями и с содержанием $C_{\text{общ}}$ в почвах. Полученные результаты подтверждают активизацию формирования комплексных соединений Pb с высокомолекулярными органическими соединениями при внесении в почву органических удобрений животного происхождения в результате хелатирования Pb функциональными группами ароматических колец [3, 34, 48]. В целом, Pb в ЖМО разных почв относится как к элементам группы Mn, так и к элементам группы Fe [20, 53]. По аналогии с накоплением в ортштейнах Ni, внесение различных видов органических удобрений оказывает опосредованное влияние на смену фаз, участвующих в накоплении Pb в ЖМО.

Полученные результаты указывают на совместное участие Fe-содержащих и органических соединений в накоплении изученных микроэлементов ортштейнами. Статистически значимый уровень связи между содержанием Fe_2O_3 и $C_{\text{общ}}$ отмечен в ЖМО почв залежи и почв варианта с внесением органических удобрений. Вероятно, это связано с более длительным периодом трансформации органического вещества и формированием большего количества стабильных Fe-органических соединений, как в почвах, так и в ЖМО данных вариантов опыта. Возможность формирования таких соединений внутри ЖМО пахотных почв подтверждена в работе [13], где было отмечено формирование микрозон локализации C, на которые осаждались ионы Fe. В ЖМО почв фитомелиоративного варианта опыта коэффициент корреляции между содержанием Fe_2O_3 и $C_{\text{общ}}$ имел отрицательное значение, что обусловлено различием в составе поступающих органических остатков, процессах их трансформации и формировании системы гумусовых веществ в почвах разных вариантов опыта. Дополнительно, обратный характер взаимосвязи между этими показателями может быть детерминирован возрастанием конкурирующего влияния ионов других металлов, обладающих высоким сродством к гумусовым кислотам, на закрепление Fe в составе органических соединений. При этом в ЖМО почв фитомелиоративного варианта опыта отмечен очень тесный уровень корреляционной связи между Fe- и Mn-содержащими соединениями и величиной накопления $C_{\text{общ}}$ в ЖМО, что подтверждает активное участие основных ортштейнообразующих компонентов в трансформации органических соединений внутри ортштейнов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлено прямое и опосредованное участие гумусовых веществ в накоплении Ni, Co, Cu, Cr и Pb в ЖМО агротемногумусовых подбелов.

Исследованные ЖМО относятся к бурым крупным и мелким ортштейнам и характеризуются внутренней дифференциацией по плотности, цвету и химическому составу.

Подтверждено депонирование органических соединений в ЖМО. Более активное связывание $C_{\text{общ}}$ ортштейнами отмечено в почвах залежи и фитомелиоративного варианта опыта, что, вероятно, обусловлено поступлением легкоразлагаемых органических остатков. Типовой состав гумуса ЖМО таких почв характеризуется преобладанием фракций фульвокислот. С продвижением вглубь профиля содержание фульвокислот в ЖМО увеличивалось. Формирование высококонденсированных органических соединений в почвах (вариант с длительным внесением органических удобрений) сопровождается снижением поступления $C_{\text{общ}}$ в ЖМО и возрастанием относительной доли гуминовых кислот. Гуминовые кислоты ЖМО почв этого варианта опыта имели меньшие молекулярные размеры, по сравнению с показателями в ЖМО почв залежного и фитомелиоративного вариантов.

Исследованные почвы характеризуются повышенным уровнем содержания Ni, Co, Cu, Cr и Pb по сравнению со средним значением в почвах мира и превышением региональных кларковых значений по содержанию Cu и Cr. В ЖМО отмечено активное накопление Co и Pb, менее интенсивно в ЖМО накапливались Ni, Cr и Cu. Большие уровни накопления Pb, Ni и Cu установлены в ЖМО почв залежи, Co в ЖМО почв фитомелиоративного варианта, Cr в ЖМО почв варианта с длительным внесением органических удобрений. Интенсивность накопления микроэлементов в ЖМО по профилю варьировала.

Отмечена общая тенденция в увеличении накопления Fe_2O_3 ортштейнами верхней и средней частей профиля и в усилении интенсивности накопления MnO в ортштейнах нижней части профиля. Уровень накопления MnO в ЖМО был наибольшим среди изученных элементов.

В ЖМО почв разных вариантов опыта установлено варьирование взаимосвязи между содержанием и накоплением микроэлементов (за исключением Cr) и содержанием $C_{\text{общ}}$, Fe_2O_3 и MnO. Содержание и накопление Cr контролировалось содержанием соединений Fe в ЖМО и содержанием $C_{\text{общ}}$ в ЖМО и вмещающей почве. В ЖМО почв залежи и варианта опыта с длительным внесением органических удобрений Fe-содержащие соединения и $C_{\text{общ}}$ являлись факторами, определяющими уровни содержания и накопления Co. В почвах фитомелиоративного варианта увеличение

содержания MnO во вмещающих почвах и в ЖМО, а также снижение кислотности среды почвенного раствора сопровождалось активизацией соединений Mn в процессе накопления Co. Внесение в почву различных видов органических удобрений усилило влияние $C_{\text{общ}}$ на содержание и накопление Cu в ЖМО, что позволяет рассматривать Cu-органические соединения почвенного мелкозема как возможные источники поступления элемента в ЖМО. Наряду с $C_{\text{общ}}$, на накопление Cu в ЖМО почв залежи и варианта с длительным применением органических удобрений значительное влияние оказывали Fe-содержащие соединения. В ЖМО почв исследованных вариантов опыта Ni относился к элементам Mn-группы. Несмотря на отсутствие статистически значимой положительной корреляционной связи между накоплением Ni и содержанием $C_{\text{общ}}$, в ЖМО почв вариантов опыта с внесением различных видов органических удобрений отмечена активизация Fe-содержащих фаз в накоплении Ni. Содержание и накопление Pb в ЖМО почв залежи определялось соединениями Mn, в ЖМО почв фитомелиоративного варианта совместным влиянием соединений Mn и Fe, в ЖМО почв варианта с длительным внесением органических удобрений Fe-содержащими соединениями и содержанием $C_{\text{общ}}$ в почвах.

Установлено совместное участие Fe-содержащих и органических соединений в накоплении всех изученных микроэлементов в ЖМО. Статистически значимая корреляционная связь между содержанием Fe_2O_3 и $C_{\text{общ}}$ отмечена в ЖМО почв с более длительным периодом трансформации органического вещества и формированием большего количества стабильных Fe-органических соединений (залежь, вариант с длительным внесением органических удобрений).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александрова Л.А.* Органическое вещество почв и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 288 с.
2. *Битюцкий Н.П.* Необходимые микроэлементы растений. СПб.: ДЕАН, 2005. 256 с.
3. *Водяницкий Ю.Н.* Соединения железа и их роль в охране почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2010. 282 с.
4. *Голов В.И.* Круговорот серы и микроэлементов в основных агроэкосистемах Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2004. 315 с.
5. *Дмитриев Е.А.* Математическая статистика в почвоведении. М.: Либроком, 2009. 328 с.
6. *Зайдельман Ф.Р., Никифорова А.С.* Генезис и диагностическое значение новообразований почв лесной и лесостепной зон. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 216 с.
7. *Иванов Г.И.* Почвообразование на юге Дальнего Востока. М.: Наука, 1976. 198 с.
8. *Костенков Н.М.* Окислительно-восстановительные режимы в почвах периодического увлажнения. М.: Наука, 1987. 192 с.
9. *Лиштван И.И., Калуцкий Ф.Н., Абрамец А.М., Янута Ю.Г., Монич Г.С., Алейникова В.Н., Глухова Н.С.* Фракционирование гуминовых кислот как метод получения стандартизированных гуминовых материалов // Вестник БГУ. 2012. Сер. 2. № 2. С. 7–12.
10. М-02-0604-2007 Методика выполнения измерений массовой доли кремния, кальция, титана, ванадия, хрома, бария, марганца, железа, никеля, меди, цинка, мышьяка, стронция, свинца, циркония, молибдена, в порошковых пробах почв и донных отложений рентгеноспектральным методом с применением энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров типа EDX фирмы Shimadzu. СПб., 2007. 17 с.
11. *Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Розанова М.С.* Дополнительные показатели гумусного состояния почв и их генетических горизонтов // Почвоведение. 2004. № 8. С. 918–926.
12. *Орлов Д.С., Гришина Л.А.* Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 287 с.
13. *Пуртова Л.Н., Тимофеева Я.О.* Характеристика мелкозема и ортштейнов агрогенных почв южной части Приморского края: физико-химические, оптические свойства, каталазная и каталитическая активность // Почвоведение. 2021. № 12. С. 1481–1491.
14. *Пуртова Л.Н., Тимофеева Я.О.* Изучение некоторых свойств и активности каталазы агрогенно-гумусовых подбелов при различных видах агротехнического воздействия // Почвоведение. 2022. № 10. С. 1277–1289.
15. *Росликова В.И.* Марганцево-железистые новообразования в почвах равнинных ландшафтов гумидной зоны. Владивосток: Дальнаука, 1996. 291 с.
16. *Тимофеева Я.О.* Накопление и фракционирование микроэлементов в почвенных железо-марганцевых конкрециях различного размера // Геохимия. 2008. № 13. С. 293–301.

17. Тимофеева Я.О. Особенности круговорота микроэлементов в агроэкосистемах в условиях формирования почвенных конкреций // Аграрный вестник Урала. 2018. № 12. С. 14–21.
18. Тимофеева Я.О., Голов В.И. Железо-марганцевые конкреции как накопители тяжелых металлов в некоторых почвах Приморья // Почвоведение. 2007. № 12. С. 1463–1471.
19. Тимофеева Я.О., Голов В.И. Аккумуляция микроэлементов в оршштейнах почв (обзор литературы) // Почвоведение. 2010. № 4. С. 434–440.
20. Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Фарходов Ю.Р., Яшин М.А., Лазарев В.И., Ильин Б.С., Филиппова О.И., Воликов А.Б., Иванов А.Л. Оптические характеристики экстрагируемых фракций органического вещества типичных черноземов в многолетних полевых опытах // Почвоведение. 2020. № 6. С. 691–702.
21. Angelova V.R., Akova V.I., Artinova N.S., Ivanov K.I. The effect of organic amendments on soil chemical characteristics // Bulgarian J. Agricultural Sci. 2013. V. 19(5). P. 958–971.
22. Bavaresco J., Fink J.R., Rodrigues M.L.K., Gianello C., Barron V., Torrent J. Chromium Adsorption in Different Mineralogical Fractions from Subtropical Soils // Pedosphere. 2017. V. 27(1). P. 106–111.
23. Brooks S.C., Herman J.S. Rate and extent of cobalt sorption to representative aquifer minerals in the presence of a moderately strong organic ligand // Appl. Geochem. 1998. V. 13(1). P. 77–88.
24. Cornu S., Cattle J.A., Samouelian A., Laveuf C., Guilherme L.R.G., Alberic P. Impact of redox cyclers on manganese, iron, cobalt, and lead in nodules // Soil Sci. Soc. Am. J. 2009. V. 73. P. 1231–1241. <https://doi.org/10.2136/sssaj2008.0024>
25. Cornu S., Deschatrettes V., Salvador-Blanes S., Clozul B., Hardy M., Branchut S., Le Forestier L. Trace element accumulation in Mn-Fe-oxide nodules of a planosolic horizon // Geoderma. 2005. V. 125. P. 11–24.
26. Elberling B., Breuning-Madsen H., Knicker H. Carbon sequestration in iron-nodules in moist semi-deciduous tropical forest soil // Geoderma. 2013. V. 200–201. P. 202–207. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.03.001>
27. Ettler V., Chren M., Mihaljevic M., Drahotka P., Kribek B., Veselovsky F., Sracek O., Vanek A., Penizek V., Komarek M., Mapani B., Kamona F. Characterization of Fe–Mn concentric nodules from Luvisol irrigated by mine water in a semi-arid agricultural area // Geoderma. 2017. V. 299. P. 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.03.022>
28. Feng J.-L. Trace elements in ferromanganese concretions, gibbsite spots, and the surrounding terra rossa overlying dolomite: their mobilization, redistribution and fractionation // J. Geochem. Explor. 2011. V. 108. P. 99–111. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2010.10.010>
29. Gasparatos D. Sequestration of heavy metals from soil with Fe–Mn concretions and nodules // Environ. Chem. Lett. 2013. V. 11. P. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s10311-012-0386-y>
30. Gasparatos D., Massas I., Godelitsas A. Fe–Mn concretions and nodules formation in redoximorphic soils and their role on soil phosphorus dynamics: Current knowledge and gaps // Catena. 2019. V. 182. P. 104106. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104106>
31. Gasparatos D. Fe–Mn concretions and nodules to sequester heavy metals in soils // Environmental chemistry for a sustainable world, volume 2: remediation of air and water pollution / Eds. Lichtfouse E. et al. Berlin: Springer, 2012. P. 443–474.
32. Huang L. Pedogenic ferromanganese nodules and their impacts on nutrient cycles and heavy metal sequestration // Earth-Sci. Rev. 2022. V. 232. P. 104147. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2022.104147>
33. Huang L., Wang Y., Shao M. Micromorphology, mineralogy, and geochemistry of ferromanganese nodules in tropical soils and their impacts on heavy metal sequestration // J. Cleaner Production. 2023. V. 383. P. 135498. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135498>
34. Jin C.W., Zheng S.J., He Y.F. Lead contamination in the garden soils and factors affecting its bioavailability // Chemosphere. 2005. V. 59. P. 1151–1159.
35. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants. N.Y.: CRC Press, 2011.
36. Kabata-Pendias A., Szteke B. Trace Elements in Abiotic and Biotic Environments. Boca Raton: CRC Press, 2021.
37. Kotas J., Stasicka Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation // Environ. Poll. 2000. V. 107. P. 263–283.
38. Lange B., Faucon M.-P., Meerts P., Shutcha M., Mahy G., Pourret O. Prediction of the edaphic factors influence upon the copper and cobalt accumulation in two metallophytes using copper and cobalt speciation in soils // Plant Soil. 2014. V. 379. P. 275–287.
39. Liu F., Colombo C., Adamo P., He J.Z., Violante A. Trace elements in manganese–iron nodules from a Chinese Alfisol // Soil Sci. Soc. Am. J. 2002. V. 66. P. 661–670. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.6610>
40. Manceau A., Tamura N., Celestre R., Macdowell A., Geoffery N., Sposito G., Padmore H.A. Molecular-scale speciation of Zn and Ni in soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi Basin // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 75–80. <https://doi.org/10.1021/es025748r>
41. Manceau A., Tamura N., Marcus M.A., MacDowell A.A., Celestre R.S., Sublett R.E., Sposito G., Padmore H.A. Deciphering Ni sequestration in soil ferromanganese nodules by combining x-ray fluorescence, absorption, and diffraction at micrometer scale resolution // Am. Mineral. 2002. V. 87. P. 1494–1499.

42. *Neaman A., Waller B., Mouele F., Trolard F., Bourrie G.* Improved methods for selective dissolution of manganese oxides from soils and rocks // *Eur. J. Soil Sci.* 2004. V. 55. P. 47–54.
<https://doi.org/10.1046/j.1351-0754.2003.0545.x>
43. *Palumbo B., Bellanca A., Neri R., Roe M.J.* Trace metal partitioning in Fe–Mn nodules from Sicilian soils, Italy // *Chem. Geol.* 2001. V. 173. P. 257–269.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00284-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00284-9)
44. *Pansu M., Gautheyrou J.* Handbook of soil analysis mineralogical, organic and inorganic methods. Berlin: Springer-Verlag, 2006.
45. *Rennert T., Händelb M., Höschenc C., Lugmeierc J., Steffensc M., Totscheb K.U.* A NanoSIMS study on the distribution of soil organic matter, iron and manganese in a nodule from a Stagnosol // *Eur. J. Soil Sci.* 2014. V. 65. P. 684–692.
46. *Ruqia N., Khan M., Masab M., Ur Rehman H., Ur Rauf N., Shahab S., Ameer N., Sajed M., Ullah M., Rafeeq M., Shaheen Z.* Accumulation of Heavy Metals (Ni, Cu, Cd, Cr, Pb, Zn, Fe) in the soil, water and plants and analysis of physico-chemical parameters of soil and water collected from Tanda Dam kohat // *J. Pharm. Sci. Res.* 2015. V. 7(3). P. 89–97.
47. *Segvic B., Girardclos S., Zanoni G., Arbiol Gonzalez C., Steimer-Herbet T., Besse M.* Origin and paleoenvironmental significance of Fe–Mn nodules in the Holocene perialpine sediments of Geneva Basin, western Switzerland // *Appl. Clay Sci.* 2018. V. 160. P. 22–39.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.01.027>
48. *Silvetti M., Castaldi P., Holm P.E., Deiana S., Lombi E.* Leachability bioaccessibility and plant availability of trace elements in contaminated soils treated with industrial by-products and subjected to oxidative / reductive conditions // *Geoderma.* 2014. V. 214–215. P. 204–212.
49. *Sipos P., Balazs R., Bozso G., Nemeth T.* Changes in micro-fabric and redistribution of Fe and Mn with nodule formation in a floodplain soil // *J. Soils Sediments.* 2016. V. 16. P. 2105–2117.
<https://doi.org/10.1007/s11368-016-1393-6>
50. *Sun Z.-X., Jiang Y.-Y., Wang Q.-B., Owens P.R.* Fe–Mn nodules in a southern Indiana loess with a fragipan and their soil forming significance // *Geoderma.* 2018. V. 313. P. 92–111.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.10.025>
51. *Tan W.F., Liu F., Li Y.H., Hu H.Q., Huang Q.Y.* Elemental composition and geochemical characteristics of iron-manganese nodules in main soils of China // *Pedosphere.* 2006. V. 16. P. 72–81.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(06\)60028-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(06)60028-3)
52. *Timofeeva Y.O., Karabtsov A.A., Semal' V.A., Burdukovskii M.L., Bondarchuk N.V.* Iron-manganese nodules in Udepts: the dependence of the accumulation of the trace elements on nodule size // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2014. V. 78. P. 767–778.
<https://doi.org/10.2136/sssaj2013.10.0444>
53. *Timofeeva Y., Karabtsov A., Ushkova M., Burdukovskii M., Semal V.* Variation of trace elements accumulation by iron-manganese nodules from Dystric Cambisols with and without contamination // *J. Soil Sedim.* 2021. V. 21. P. 1064–1078.
<https://doi.org/10.1007/s11368-020-02814-w>
54. *Timofeeva Y., Purtova L., Emelyanov A., Burdukovskii M., Kiseleva I., Sidorenko M.* Contents, distribution, and fractionation of soil organic carbon and trace elements in soils under a green manure application // *Soil Water Res.* 2021. V. 16(1). P. 50–58.
<https://doi.org/10.17221/65/2020-SWR>
55. *Yu X., Fu Y., Brookes P.C., Lu S.* Insights into the formation process and environmental fingerprints of iron-manganese nodules in subtropical China // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2015. V. 79. P. 1101–1114.
56. *Yu X., Wang Y., Zhou G., Peng G., Brookes P.C., Lu S.* Paleoclimatic fingerprints of ferromanganese nodules in subtropical Chinese soils identified by synchrotron radiation-based microprobes // *Chem. Geology.* 2020. V. 531. P. 119357.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119357>
57. World Reference Base for Soil Resources 2014, Update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. Rome: FAO, 2015.
58. *Zhang M., Karathanasis A.D.* Characterization of iron manganese concretions in Kentucky Alfisols with perched water tables // *Clays Clay Miner.* 1997. V. 45. P. 428–439.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450312>

Influence of Organic Compounds on Ni, Co, Cu, Cr, and Pb Accumulation by Nodules in Agro-Dark-Humus Podbels (Planosols) in the South of Primorskii Region

Ya. O. Timofeeva^{1, *} and L. N. Purtova¹

¹*Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia*

**e-mail: timofeeva@biosoil.ru*

The involving of organic compounds in accumulation of Ni, Co, Cu, Cr, and Pb by Fe–Mn nodules in agro-dark-humus podbels (Planosols (Aric)) under different types of long-term agrotechnical impact has been studied in the south of Primorskii region. The profile patterns of the level of SOC content in soils and in nodules indicate the active deposition of organic compounds in nodules in the lower parts of soil profiles in the of fallow and phytomeliorative variants of the experiment. Fulvic acids were noted to predominate in the composition of humus in the nodules in these variants. The long-term application of organic fertilizers contributed to the decrease of SOC incorporation into nodules and to the increase of the part of humic acids in nodules. Nodules were characterized by a high accumulation levels of Co and Pb in all variants of the experiment. Accumulation of Ni, Cr, and Cu was recorded in nodules from particular horizons of studied soils. The intensity of elements accumulation in nodules of different variants of the experiment varied. Accumulation of Ni was controlled by the content of Mn-containing compounds. The most active sorption phases of nodules from soils with a longer period of organic matter transformation (fallow variant and long-term addition of manure variant) were Fe-containing and organic compounds.

Keywords: Fe-Mn nodules, humus type, trace elements, agro-dark-humus podbels (Planosols)