

УДК 631.41

DOI: 10.18799/24131830/2024/6/4357

Шифр специальности ВАК: 03.02.13

Накопление мышьяка в ортштейнах spolic technosols в районе крупного медеплавильного комбината Среднего Урала

М.В. Шабанов, М.С. Маричев✉

*Санкт-Петербургский государственный аграрный университет,
Россия, г. Санкт-Петербург, г. Пушкин*

✉m.s.marichev@yandex.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена необходимостью изучения поведения мышьяка в почвах как одного из основных загрязнителей депонирующих сред в районах горнометаллургической отрасли. В последние десятилетия выбросы мышьяка в окружающую среду достигли огромных масштабов, поэтому данный элемент привлекает внимание исследователей всего мира. Но несмотря на все стороннюю изученность данной проблемы остаются некоторые аспекты, которые необходимо уточнить, чтобы понять геохимию мышьяка. В данной работе рассматриваются spolic technosols с критически высоким содержанием мышьяка в профиле почвы с чередующимся водно-застойными режимами и сухими условиями. Как одни из главных почвообразующих элементов, ортштейны содержат значительное количество соединений железа и марганца, способны к адсорбционным процессам и вовлечению элементов в процесс конкрециообразования. *Целью* работы является установление влияния ортштейнов на аккумуляцию мышьяка в почве, подверженной интенсивной техногенной нагрузке. *Объектом* исследования являются ортштейны spolic technosols в зоне работы медеплавильного комбината и фоновых не подверженных загрязнению почв. *Методы.* Определение мышьяка проводилось методом инверсионной вольтамперометрии. Морфологическое описание и структуризация ортштейнов проводились с помощью сканирующей электронной микроскопии с помощью установки «Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM». *Результаты.* В ходе исследования морфологических особенностей ортштейнов выявлены различия в почвах, подверженных большей техногенной нагрузке. Внутрь ортштейнов во всех исследуемых почвах мышьяк не обнаружен. Также концентрации мышьяка в общей массе ортштейнов составляет до 40–50 % от массы почвы. Данный факт свидетельствует об аккумуляции мышьяка путем поверхностной адсорбции и о выступлении ортштейнов в качестве геохимического барьера. Полученные в ходе работы данные могут способствовать поиску способов очистки почв, загрязненных мышьяком, а также дают понять основные процессы поведения данного элемента в почвообразовании.

Ключевые слова: почвенные компоненты, ортштейны, фиксация мышьяка, загрязнение почв, техногенез

Для цитирования: Шабанов М.В., Маричев М.С. Накопление мышьяка в ортштейнах spolic technosols в районе крупного медеплавильного комбината Среднего Урала // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 6. – С. 123–134. DOI: 10.18799/24131830/2024/6/4357

UDC 631.41

DOI: 10.18799/24131830/2024/6/4357

Arsenic accumulation in spolic technosols in the area of a large copper smelting plant in the Middle Urals

M.V. Shabanov, M.S. Marichev✉

St. Petersburg State Agrarian University, Pushkin, St. Petersburg, Russian Federation

✉m.s.marichev@yandex.ru

Abstract. Relevance. The necessity to study arsenic behaviour in soils as one of the main pollutants of depositing environments in areas of mining and metallurgical industry. In recent decades, arsenic emissions into the environment have reached a huge scale, so this element attracts the attention of researchers around the world. But in spite of all the studies of this problem, there are still some aspects that need to be clarified to understand the geochemistry of arsenic. This paper deals with spolic technosols with critically high arsenic content in the soil profile with alternating water-logged and dry conditions. As one of the main soil-forming elements, orthosteins contain significant amounts of iron and manganese compounds and are capable of adsorption and involvement of the elements in nodule formation. **Aim.** To determine the influence of orthosteins on arsenic accumulation in soil subjected to intensive anthropogenic load. **Object.** Ortsteins spolic technosols in the zone of operation of copper smelting plant and background soils not exposed to pollution. **Methods.** Arsenic was determined by inversion voltammetry method. Morphological characterisation and patterning of the orthosteins were performed by scanning electron microscopy using a Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM unit. **Results.** The study of morphological features of orthosteins revealed differences in soils subjected to greater anthropogenic load. Arsenic was not detected inside the orthosteins in all studied soils. Also arsenic concentrations in the total mass of ortstein is up to 40–50% of the soil mass. This fact indicates the accumulation of arsenic by surface adsorption and the appearance of orthosteins as a geochemical barrier. The data obtained in the course of this work can contribute to the search for ways to clean up soils contaminated with arsenic, as well as provide an understanding of the basic processes of the behaviour of this element in soil formation.

Keywords: soil components, orthosteins, arsenic fixation, soil pollution, technogenesis

For citation: Shabanov M.V., Marichev M.S. Arsenic accumulation in spolic technosols in the area of a large copper smelting plant in the Middle Urals. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 6, pp. 123–134. DOI: 10.18799/24131830/2024/6/4357

Введение

Производство цветных металлов является серьезной угрозой для окружающей среды и риском для здоровья человека [1–3]. В результате переработки сульфидных руд с аэрозолями в атмосферу поступают не только тяжелые металлы, но и металлоиды, одним из которых является мышьяк. Известно, что данный элемент сохраняется в депонирующих средах в течение длительного периода времени [4]. Высокая токсичность мышьяка и его поступление в экосистемы является одной из острых проблем во всем мире, особенно при потенциально высоком риске его закрепления в средах. Основными средами с наиболее высокими рисками накопления в них данного элемента являются почвы, подземные и поверхностные воды, а также живые организмы. Мышьяк – один из наиболее распространенных металлоидов. Он встречается во многих аллотропных соединениях и присутствует на всех континентах более чем в 105 странах [5]. Широко распространен, но редко встречается в земной коре, его концентрация в пределах 2–10 ppm, хотя в некоторых районах сульфидных месторождений обнаружены более высокие концентрации – до 60 ppm [6, 7]. Согласно рекомендации Европейского союза, почва, которую можно использовать в сельскохозяйственных целях, должна содержать <20 ppm [8].

Миллионы людей проживают в зонах воздействия производственной деятельности комбинатов цветной металлургии и сталкиваются с угрозой отравления мышьяком через систему почва–растение. В ходе выплавки меди в атмосферу поставляется огромное количество газопылевых выбросов. Образуются шлакоотвалы, хвостохранилища и отвалы пустых пород. Мышьяк входит в со-

став перерабатываемой руды в виде изоморфной примеси и в процессе выплавки поступает в окружающую среду как с газопылевыми выбросами, так и гидрогенным путем с отвалов и хвостохранилища [9]. В результате воздействия комбината формируются техногенные ландшафты с высокими концентрациями загрязняющих веществ неорганической природы [10, 11]. Мышьяк может адсорбироваться почвенными агрегатами, гумусом и железисто-марганцовистыми конкрециями [12].

Токсичность и подвижность мышьяка зависят от его степени окисления [12], поэтому важно понимать, как влияют почвенные условия на закрепление металлоида в почве. Установлено, что данный элемент прекрасно адсорбируется железистыми и марганцовыми минералами, а также оксидами и гидроксидами железа и марганца. Железо и марганец являются типоморфными элементами многих почв [13]. Их соединения чувствительны к изменению окислительно-восстановительных условий и могут быть потенциальными индикаторами процессов почвообразования [14].

Железомарганцевые конкреции, ортштейны, являются обычными компонентами почв с низкой водопроницаемостью и образуются при сезонных изменениях окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и pH почв [15]. В почвах они встречаются округлой или неправильной формы, содержат кристаллы первичных и вторичных минералов, таких как кварц, полевые шпаты, плагиоклазы и глинистые минералы, которые цементированы вместе с оксидами железа и марганца [16, 17]. Ортштейны имеют большое значение в геохимических процессах из-за их высокой адсорбционной способности, они содержат многие элементы, включая

токсичные металлические загрязнители [18, 19], редкоземельные металлы [20] и питательные элементы для растений [21].

Таким образом, железомарганцевые конкреции являются одними из ключевых компонентов почвенной среды, регламентируют геохимическое поведение металлов и металлоидов и существенно влияют на их стабильность закрепления при изменении почвенных процессов. Данные обстоятельства исследовались рядом ученых [22–29], но мало кто рассматривал поведение структурных преобразований самих железомарганцевых конкреций при высоких концентрациях мышьяка в почвах.

В связи с вышеизложенной целью данной работы является установить влияние ортштейнов на накопление мышьяка в почве, подверженной высокой техногенной нагрузке.

Объекты и методы

Для исследования концентрации мышьяка в ортштейнах была выбрана северо-таежная зона Свердловской области в районе г. Красноуральске (рис. 1), где с 1931 г. функционирует медеплавильный комбинат. В результате многолетней деятельности из-за нарушений рационального землепользования, отсутствия современных методов очистки отходящих га-

зов прилегающие ландшафты претерпели сильное видоизменение с образованием больших площадей нарушенных, загрязненных земель [30].

В качестве объектов исследования представлены Luvisols podzolic, gleic, сформированные под луговой и травянистой растительностью, а также под смешанными лесами с травянистой растительностью (рис. 1).

Всего на территории исследования был выделен один тип почв и два типа ландшафта в зависимости от степени антропогенного воздействия. Природные ландшафты – участки, подверженные минимальному воздействию и антропогенно-измененные вблизи медеплавильного комбината. Морфологический анализ почв проводили в полевых условиях. Для описания строения профиля и изучения морфологических горизонтов использовали морфогенетический метод. При изучении морфологических свойств почв основное внимание уделялось строению генетических горизонтов, которые в значительной степени определяют их генетическую принадлежность. Для аналитического изучения ортштейнов отбирали почвенные образцы, где визуально прослеживаются стяжения железа и марганца. Отбор проводился согласно ISO 18400-104.

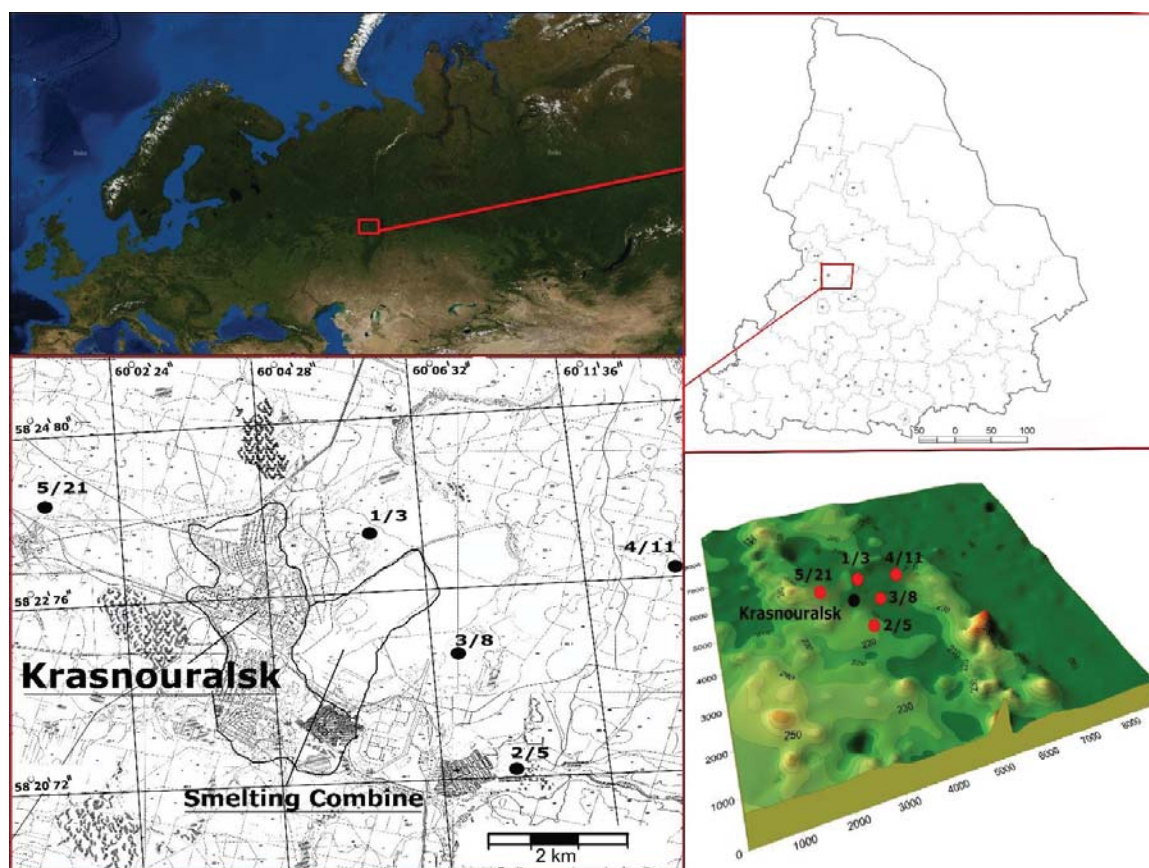


Рис. 1. Карта района работ, схема отбора почвенных образцов
 Fig. 1. Map of the work area, soil sampling scheme

В ходе работ было заложено пять разрезов на различном отдалении от источника эмиссии комбината (рис. 1). Вертикальный срез почвы до материнской породы. В качестве сравнения производился отбор проб почв на отдаленных участках от комбината (условно фоновых) – № 2/5, 5/21, и в зоне интенсивной техногенной нагрузки – № 1/3, 3/8, 4/11.

Для определения морфологии ортштейнов ненарушенный образец воздушно-сухой почвы размачивали в воде и затем пропускали через сито 0,25 мм путем мокрого просеивания, оставшиеся на сите ортштейны промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре.

Подготовленные вышеописанным способом образцы визуально очищали от примесей первичных минералов (кварц, полевой шпат обломки горных пород) и затем повторно отбирали примеси с помощью бинокулярного микроскопа Микромед 2-20. Определение pH в почвенной суспензии проводилось в соотношении почва/раствор 1:5 с помощью комбинированного хлорсеребряного электрода в соответствии с ISO 10390. Содержание углерода органического вещества определялось по ISO 14235. Определение обменных катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} проводилось в соответствии с ISO 23470. Гранулометрический состав почв определялся путем осаждения в водной суспензии фракций почв в различном интервале времени с отбором жидкости на различной высоте, расчеты проводились по формуле Стокса (1).

$$V = \frac{2g(d_2 - d_1)}{\mu}, \quad (1)$$

где V – скорость седиментации почвенных частиц, см/с; g – ускорение силы тяжести, равное 981 см/с^2 ; d_2 – средняя плотность минеральных частиц; d_1 – плотность воды при данной температуре; r – радиус частиц, см; μ – вязкость воды, Па, при данной температуре.

Определение валового мышьяка проводилось методом инверсионной вольтамперометрии по ПНД Ф 16.1:2.2.2:3.48-06. Для проведения анализа 1,000 г конкреций заливали 5 мл 50 % азотной кислоты и 2 мл концентрированной серной кислоты с последующим кипячением в течение 5 минут до удаления паров серной кислоты. После удаления паров добавлялось 5 мл 50 % азотной кислоты с последующим нагревом в течение 10 минут на песчаной бане. Вытяжку отфильтровывали в мерную колбу на 50 мл через складчатый фильтр белая лента, остатки почвы промывались бидистиллированной водой и доводилось до метки. В подготовленной таким образом вытяжке определялся мышьяк на вольтамперометрическом анализаторе TA-Lab.

Для характеристики структуры и морфологии образцов был использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью установки «Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM» (США). С помощью настольного магнетронного напылителя «Cressington 108 auto Sputter Coater» (Великобритания) на подготовленные образцы в вакуумной камере ($\sim 0,01$ мбар) наносился тонкий (5–10 нм) слой золота. Ускоряющее напряжение при съёмке микрофотографий составляло 15 кВ.

Результаты и обсуждение

Физико-химическая характеристика почв

Разрезы 5/21 и 2/5 являются условно фоновыми, так как в них содержание мышьяка ниже или незначительно выше ОДК и мировых кларковых значений, составляющих 5,6–5,7 мг/кг [31, 32]. Находятся данные разрезы почв в отдалении от комбината на расстоянии >5 км. Разрезы 1/3, 3/8 и 4/11 расположены в непосредственной близости к комбинату. Почвы данных районов относятся к техногенно-трансформированным Spolic Technosols (рис. 1). Для фоновых почв Luvisols (5/21 и 2/5) среднее содержание углерода органического вещества в слое 0–15 см в пределах 5 % при кислой реакции среды. В элювиальном горизонте его содержание резко уменьшается (табл. 1). Аэропромвыбросы поставляют в окружающую среду газопылевые отходы плавки, помимо зональных элементов, катионов еще и анионы, среди которых присутствует серный ангидрид. В результате его взаимодействия с водяным паром атмосферы образуется серная кислота, которая поступает на поверхность Земли, происходит подкисление верхней части профиля. Серная кислота участвует в разрушении минеральной части профиля, в результате происходит вынос обменных катионов кальция и магния, а также илестых частиц в нижние слои почвы. Поэтому верхний пятнадцатисантиметровый слой преимущественно супесчаный, нижний элювиальный горизонт тяжелосуглинистый (табл. 1).

В почвах Spolic Technosols характерно изменение реакции среды от очень сильнокислой до сильнокислой, содержание гумуса низкое (табл. 1). Также наблюдается обеднение обменными катионами кальция и магния и илестой фракцией.

Морфологические признаки конкреций

Важным фактором, определяющим многие свойства ортштейнов, является их морфология. Наличие ортштейнов в почве указывает на застойно-промывной водный режим. Верхний горизонт АУ, который испытывает наибольшую кислотную нагрузку в результате аэропромвыбросов, обедняется илестой фракцией и, как следствие, приобретает легкий гранулометрический состав – супесчаный, нижний элювиальный горизонт тяжелосуглинистый, что обуславливает низкую водопроницае-

мость, поэтому вода атмосферных осадков долго застаивается в верхних горизонтах, обеспечивая анаэробные условия и конкрециообразования. Поэтому максимальное количество конкреций фиксируется в серогумусовых горизонтах, за исключением в разрезах № 2/5 и 4/11.

Опесчаненные верхние горизонты обладают низкой плотностью, в результате ортштейны в по-

давлиющем большинстве ровные, округлые, а нижние элювиальные более тяжелые по гранулометрическому составу, из-за чего конкреции угловатые или угловато-уплощенные. Цвет конкреций серогумусового горизонта коричнево-черный за счет преобладания марганца (табл. 2), в элювиальном горизонте коричневые, за исключением разре-

Таблица 1. Физико-химические свойства серогумусового (AY) и элювиального (E) горизонтов исследуемых почв

Table 1. Physico-chemical properties of grey humus (AY) and eluvial (E) soil horizons

Образец/показатель Sample/indicator	Почвенный профиль №/Soil profile no.				
	1/3	2/5	3/8	4/11	8/21
Горизонт/Horizon	AY				
С органического вещества, %/Organic matter C, %	3,87±0,02	5,30±0,05	1,15±0,02	2,17±0,01	4,22±0,05
pH _{H2O}	3,97±0,10	4,91±0,01	3,73±0,03	4,54±0,05	5,81±0,01
pH _{KCl}	3,54±0,05	5,15±0,04	3,31±0,02	3,97±0,07	5,04±0,02
Ca ²⁺	7,50±0,15	3,10±0,03	3,75±0,01	12,25±0,20	19,73±0,88
Mg ²⁺	5,00±0,18	8,69±0,19	5,52±0,20	12,24±0,35	14,37±0,88
Размер фракции <0,001 мм, %/Fraction size <0,001 mm, %	11,93±0,25	18,67±0,50	8,26±0,32	6,73±0,56	12,54±0,80
Размер фракции <0,01 мм, %/Fraction size <0,01 mm, %	39,48±0,58	15,61±0,65	16,22±0,72	5,81±0,74	11,93±0,82
Горизонт/Horizon	E				
С органического вещества, %/Organic matter C, %	0,87±0,03	0,90±0,01	0,71±0,01	0,74±0,06	0,55±0,01
pH _{H2O}	4,67±0,04	3,52±0,04	4,82±0,04	4,47±0,02	5,02±0,03
pH _{KCl}	3,75±0,03	3,70±0,07	3,89±0,01	3,92±0,03	4,91±0,02
Ca ²⁺	4,38±0,08	3,35±0,40	5,25±0,30	6,25±0,10	21,25±1,77
Mg ²⁺	1,63±0,02	5,67±0,03	8,13±0,24	5,00±0,08	12,50±1,20
Размер фракции <0,001 мм, %/Fraction size <0,001 mm, %	13,46±0,85	45,60±0,92	24,17±0,63	40,09±1,20	43,76±0,45
Размер фракции <0,01 мм, %/Fraction size <0,01 mm, %	39,48±1,25	47,13±0,20	47,74±1,15	55,32±2,17	43,46±1,54

Таблица 2. Макро- и мезоморфологическая характеристика конкреций

Table 2. Macro- and mesomorphological characteristics of nodules

Почва № Soil no.	Цвет/код цвета по Mansell Mansell color/color code	10-кратное увеличение/10x zoom	
		Форма/Form	Поверхность/Surface
Серогумусовый горизонт/Grey humus (AY) soil horizon			
1/3	Коричневато-черный/10YR3/4 Brownish black/10YR3/4	Округлые Rounded	Неровная, с вкраплениями кварцевых зерен Uneven, with flecks of quartz grains
2/5	Коричневато-черный/5YR2/4 Brownish black/5YR2/4		
3/8	Коричневый/7,5YR4/3 Brown/7.5YR4/3		Ровная, с углублениями, единичные вкрапления кварца Flat, with depressions, single inclusions of quartz
4/11	Коричневато-черный/10YR2/3 Brownish black/10YR2/3		
5/21	Коричневый/7,5YR4/4 Brown/7.5YR4/4	Остроугольные Sharp	Неровная с углублениями, единичные вкрапления кварца Uneven with depressions, single quartz inclusions
Элювиальный горизонт/Eluvial (E) soil horizon			
1/3	Коричневый/7,5YR4/4 Brown/7.5YR4/4	Угловато-округлые, уплощенные Angularly round, flattened	Неровная с многочисленными включениями кварца Uneven with numerous quartz inclusions
2/5	Коричневый/10YR4/4 Brown/10YR4/4	Угловато-округлые Angularly round	Неровная, трещиноватая, единичные включения кварца Uneven, cracked, single quartz inclusions
3/8	Коричневый/10YR4/4 Brown/10YR4/4		Неровная, шероховатая, единичные включения кварца Uneven, rough, single quartz inclusions
4/11	Коричневато-черный 10YR3/3 Brownish black 10YR3/3	Угловато-округлые, удли- ненные, уплощенные Angularly round, elongated, flattened	Неровная, шероховатая, единичные включения кварца Uneven, rough, single quartz inclusions
5/21	Коричневый/10YR4/6 Brown/10YR4/6	Угловатые, уплощенные Angular, flattened	Неровная, трещиноватая с углублениями, единичные включения кварца Uneven, cracked with depressions, single quartz inclusions

Элементный состав ортштейнов

Оксиды Fe и Mn в конкрециях обладают высокой реакционной способностью из-за их большой площади поверхности и поверхностных зарядов, зависящих от pH, и поэтому способны контролировать доступность питательных и токсичных элементов для поглощения растениями.

На рис. 2 изображены снимки ортштейнов, полученных структурной электронной микроскопией с точки обора 3/8 и глубины 1–15 см – серогумусовый горизонт, на рис. 4 ортштейны из разреза № отбора 3/8 с глубины 15–30 см – элювиальный горизонт. Во всех изученных образцах на свежем изломе концентрической структуры не обнаружено. Материал ортштейнов состоит из органического, аморфного и кристаллического вещества. По данным EDXзонда основными химическими элементами являются O, C, Si, Fe, Al и Mn. На общем фоне отчетливо выделяются крупные кристаллические зоны 2, 3, 4 и 6 (рис. 2) и 2, 3, 4 и 5 (рис. 3), представленные первичными минералами. При визуальном осмотре с использованием микроскопа идентифицирован кварц, по данным расчетов – санидин и анортит. Цементирующим материалом являются аморфные изотропные формы железа и марганца. Они заполняют пустоты и трещины ортштейна и покрывают тонкой пленкой первичные минералы, по данным структурных расчетов представлены якобитом и маггемитом. Содержание железа в пределах от 5,5 до 27 %, марганца – от 3,5 до 10,5 %. Кроме этого, обнаруживается высокое содержание органического вещества.

По данным табл. 3 РФА содержание основных конкрециообразующих элементов Si, Fe и Al сильно варьирует. Максимальное содержание кремния – от 23,42 до 23,14 %, какой-либо закономерности распределения не обнаружено.

Содержание железа – от 5,65 до 9,42 %, марганца – от 0,33 до 1,65 %. Максимальное количество железа выявлено в элювиальном и субэлювиальном горизонтах, марганец преобладает в верхней части профиля.

Алюминий, калий и натрий, как видно из табл. 3, согласуются с содержанием кремния, что

позволяет предположить, что в ортштейнах алюминий содержится в алюмосиликатах типа санидина и анортита.

Кальций и магний являются высокоподвижными элементами, поэтому они вымываются из верхней части профиля и переносятся вниз, вследствие чего их концентрации в элювиальном горизонте выше, чем в серогумусовом.

Содержание мышьяка в конкрециях

Во многих почвах мышьяк тесно связан с динамикой оксида железа. Хотя аморфные оксиды железа являются компонентами, которые преимущественно влияют на сорбцию мышьяка во многих различных типах почв и отложений, роль железа более важна в почвах с чередующимися окислительно-восстановительными условиями. Геохимия мышьяка в периодически анаэробных почвах очень сложна. Наступление бескислородных условий в почве может изменить равновесие мышьяка за счет растворения минералов. В первую очередь это зависит от различных химических реакций, таких как восстановительное растворение оксидов железа (III), которое первоначально высвобождает связанный мышьяк с последующим окислением железа (II), в результате формируются свежесформированные оксигидроксиды железа, которые становятся более активными в качестве акцепторов электронов после каждого цикла окислительно-восстановительных эпизодов. Эти оксидные минералы сочетают в себе высокую удельную поверхность с высоким сродством к оксианионам, но с более низкой энергией сцепления по сравнению с аэробной почвой.

Закрепление мышьяка в ортштейнах может происходить двумя односторонними способами. Это унаследованный мышьяк, который накапливается из почвенной массы в ходе конкрециообразования [33], и второй – это адсорбция, в результате чего образуются поверхностные комплексы [34]. А на количество закрепленного мышьяка влияет удаление от источника эмиссии. Как видно из данных табл. 4, процент мышьяка в конкрециях от массы почвы колеблется в широком диапазоне – от 2,20 до 74,5 %.

Таблица 3. Химический состав ортштейнов по данным рентгенструктурнофазового анализа

Table 3. Chemical composition of orthosteins according to X-ray structure-phase analysis data

Почва № Soil no.	Горизонт Horizon	Глубина, см Depth, cm	Si	Al	Fe	C	K	Na	Mg	Mn	Ca
			%								
1/3	AY	3–15	26,41	6,92	7,64	3,36	1,49	1,04	0,64	1,16	0,45
	Elg	15–30	29,14	7,11	5,65	3,74	1,75	1,35	0,67	0,72	0,56
2/5	AY	4–12	26,20	8,07	7,11	4,78	1,68	1,07	0,70	0,50	0,57
	El	12–25	25,50	7,04	9,42	2,84	2,14	1,59	0,57	0,76	0,64
3/8	AY	1–15	29,14	7,13	5,88	5,91	1,52	1,00	0,67	0,33	0,39
	BEI	15–25	25,71	6,44	9,05	2,53	1,34	1,12	0,58	1,35	0,49
4/11	AY	3–11	29,06	7,12	6,85	4,49	1,50	0,99	0,70	0,66	0,47
	El	11–27	27,97	6,33	8,79	3,30	1,49	1,07	0,58	0,73	0,60
5/21	AY	2–30	23,42	6,07	9,06	5,40	1,29	1,09	0,60	0,63	0,82
	Elg	30–38	27,98	6,66	7,73	3,15	1,52	1,15	0,65	1,65	0,64

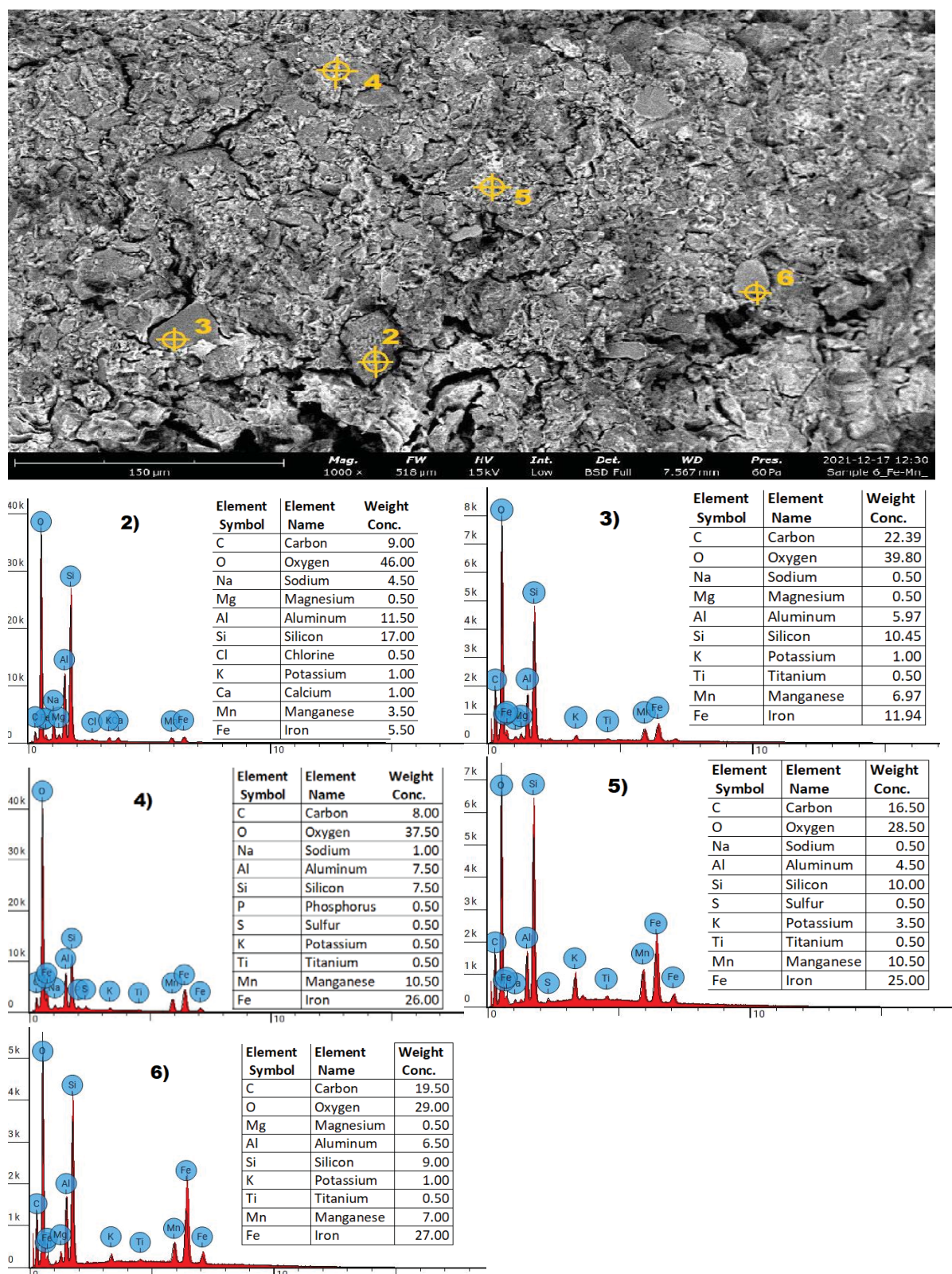


Рис. 2. Сканирующая электронная микрофотография выбранной типичной конкреции (5 мм) из серо-гумусового горизонта АУ, элементного состава с использованием EDS-анализа (5 точек). Химический состав по данным энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии (Energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDX)

Fig. 2. Scanning electron micrograph of a selected typical nodule (5 mm) from the grey humus AY horizon, element composition using EDS analysis (5 points). Chemical composition according to energy dispersive X-ray spectrometry (EDX) data

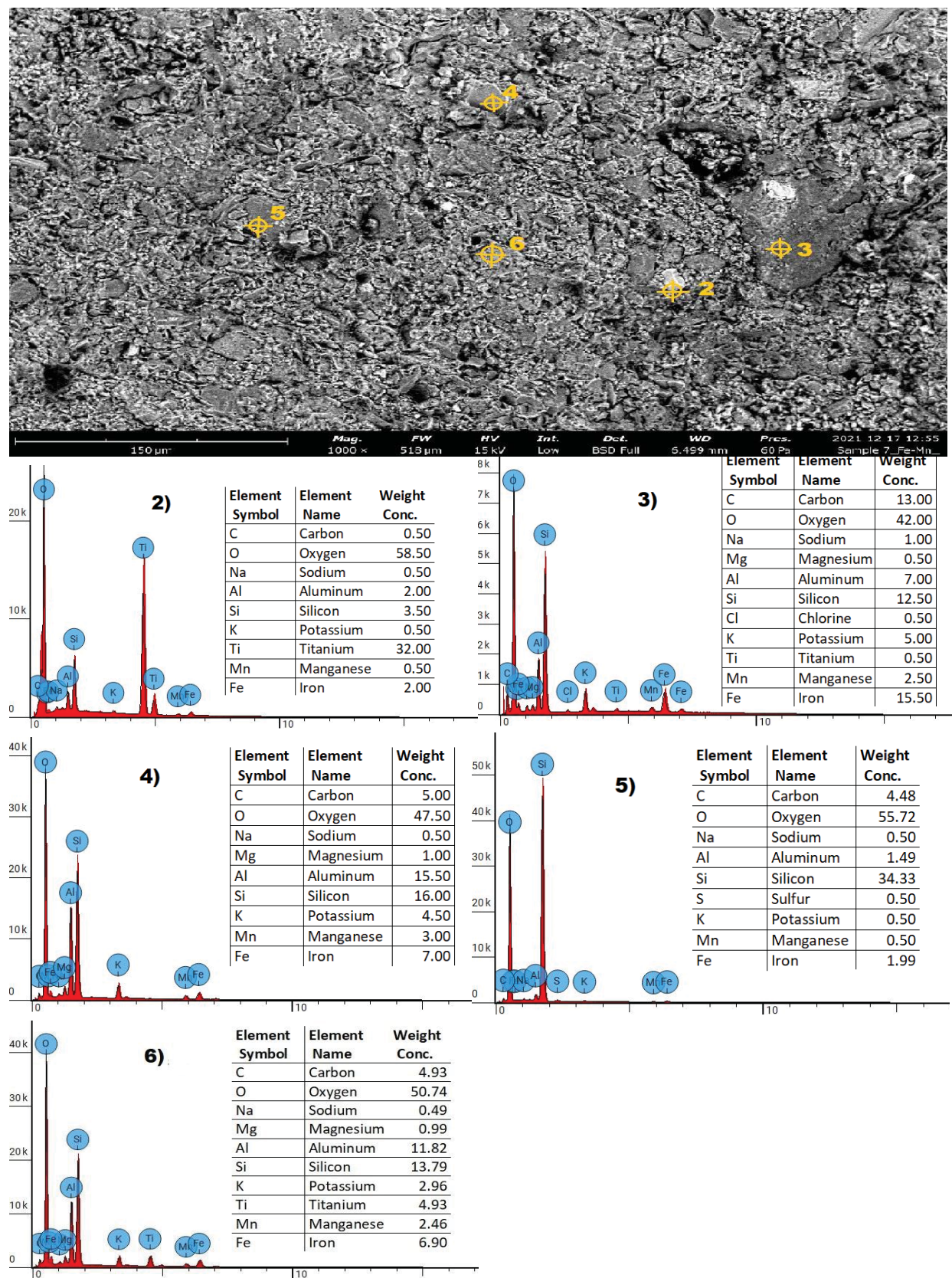


Рис. 3. Сканирующая электронная микрофотография выбранной типичной конкреции (1–2 мм) из серо-гумусового горизонта АУ, элементного состава с использованием EDS-анализа (5 точек). Химический состав по данным энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии ((Energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDX)

Fig. 3. Scanning electron micrograph of a selected typical nodule (1–2 mm) from grey humus horizon AY, element composition using EDS analysis (5 points). Chemical composition according to energy dispersive X-ray spectrometry (EDX) data

Таблица 4. Содержание мышьяка в исследуемых почвах и железисто-сегрегированных элементах

Table 4. Arsenic content in the studied soils and iron-segregated elements

Горизонт Horizon	Глубина, см Depth, cm	% конкреций от мас- сы почвы nodules % in soil mass	As		
			в почве, мг/кг in soil, mg/kg	в конкрециях, мг/кг in nodules, mg/kg	в конкрециях от массы почвы, % in nodules in soil mass, %
Почва 1/3/Soil 1/3					
AY	0-15	11,21	33,0 ±1,00	20,5 ± 0,20	3,42
EL _g	15-30	1,17	5,30 ± 0,80	2,20 ± 0,50	0,27
Почва 2/5/Soil 2/5					
AY	4-12	8,81	1,80 ± 0,40	16,16 ± 0,01	57,86
EL _g	12-25	16,24	2,70 ± 0,50	22,56 ± 1,30	48,08
Почва 3/8/Soil 3/8					
AY	1-15	7,83	450,0 ± 1,50	74,5 ± 1,50	0,81
BEL _g	12-25	0,79	17,0 ± 0,50	16,8 ±0,80	1,22
Почва 4/11/Soil 4/11					
AY	5-11	1,39	150,0 ± 4,00	38,40 ± 1,50	0,51
EL	11-27	1,54	43,20 ± 0,02	14,50 ± 0,90	0,70
Почва 5/21/Soil 5/21					
AY	2-30	7,64	2,75 ± 0,30	9,05 ± 0,20	44,49
EL	30-38	0,75	2,50 ± 0,10	42,9 ± 1,20	8,22

Концентрация мышьяка в почве варьирует от 1,80 до 450,0 мг/кг почвы, превышение ПДК в 200 раз. Мышьяк концентрируется в основном в верхней почвенной толще (0–15 см), вниз по профилю наблюдается его снижение (табл. 4).

Содержание и распределение ортштейнов также зависит от многих факторов, одним из которых является чередование аэробных и анаэробных условий. В почвах хемогенно-сегрегированные элементы в основном образуются либо в 0–15 см толще, либо в средней части профиля на границе серогумусового и субэлювиального горизонтов (табл. 4).

В ходе исследования выявлена взаимосвязь между реакцией почвенного раствора и содержания мышьяка в ортштейнах от массы почвы. В сильно-кислых и кислых почвах (в радиусе до 5 км) адсорбируется максимальное его количество, за исключением разреза 8, где при тех же условиях показатель pH явно не способствует адсорбции, что, очевидно, связано с тем, что почвенный разрез имеет избыточное переувлажнение и даже в летний период почвенный профиль насыщен водой. В таких условиях в поверхностных горизонтах образуется грубогумусовые вещества (растительный детрит), которые в большей части адсорбируют на себе весь мышьяк.

На расстоянии от комбината более 5 км, разрез 8/21, такой зависимости не выявлено и содержание мышьяка в почвах значительно меньше (табл. 4). Процентное содержание конкреций в почвенном профиле также значительно ниже, и даже в условиях кислой реакции среды содержание мышьяка меньше.

Заключение

Анализ морфологических признаков исследуемых почв выявил различия в Luvisols, расположенных в непосредственной близости от комбината, и условно фоновых районах. Вследствие увеличения

кислотности почв под воздействием техногенных факторов заметно усиливается элювиальный процесс и увеличивается горизонт EL. С отдалением от комбината степень оподзолености снижается.

Мышьяк является неотъемлемым компонентом земной коры. При проявлении техногенеза его концентрации в экосистемах возрастают в том числе в почвах в сотни раз. Оказавшись совершенно в иных условиях, в почве он частично поглощается растениями, часть адсорбируется минеральной массой почвы. Одним из адсорбентов мышьяка являются железисто-марганцовистые ортштейны. Ортштейны обладают сложным физико-химическим и минералогическим составом, образуются в специфических условиях, обладают сложной структурой. Главным адсорбентом в ортштейнах являются соединения железа и марганца. В нашем исследовании во внутренней части ортштейнов мышьяк не выявлен, но в тот же момент его концентрация в конкрециях высока, что обусловлено поверхностной адсорбцией. Что свидетельствует о выступлении ортштейнов в качестве геохимических барьеров на пути миграции мышьяка в почве.

Изложенные результаты позволяют признать существование ряда закономерностей конкрециообразования и изменения свойств почв в зависимости от морфологических особенностей. Размер, форма, плотность претерпевают разные изменения в зависимости от условий почвообразования.

Тенденция аккумуляции мышьяка в хемогенно-сегрегированных элементах зависит в первую очередь от удаленности от источника загрязнения, а во вторую – от физических свойств. Наиболее интенсивно мышьяк накапливается в твердых хорошо сформированных конкрециях и составляет до 50 % от массы почвы, в рыхлых процесс аккумуляции слабый.

Кислотность почв также влияет на накопление мышьяка. В сильнокислых почвах, расположенных на удалении до 5 км, в хемогенно-сегрегированных элементах концентрируется до 50 % мышьяка от

массы почвы. В слабокислых почвах такой зависимости не выявлено. Конкреции являются своеобразным геохимическим барьером на пути миграции мышьяка в почвенном профиле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moulick D., Chowardhara B., Panda S.K. Agroecotoxicological aspect of arsenic (as) and cadmium // Plant-metal interactions, Cd on field crops and its mitigation: current status and future prospect / Eds. S. Srivastava, A.K. Srivastava, P. Suprasanna. – Germany: Springer Publ., 2019. – P. 217–246. DOI: 10.1007/978-3-030-20732-8_11
2. Окисление техногенных минеральных образований кислыми стоками сульфидных отвалов (на примере Карабашской агломерации) / М.В. Шабанов, М.С. Маричев, Т.М. Минкина, А.А. Соколов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2024. – № 4. – С. 69–85. DOI: 10.25018/0236_1493_2024_4_0_69.
3. Поступление тяжелых металлов в депонирующие среды Карабашской геотехногенной системы / М.В. Шабанов, М.С. Маричев, Т.М. Минкина, С.С. Манджиева, Д.Г. Невидомская // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2024. – № 5. – С. 117–132. DOI: 10.25018/0236_1493_2024_5_0_117.
4. Assessment of the impact of industry-related air emission of arsenic in the soils of forest ecosystems / M.V. Shabanov, M.S. Marichev, T.M. Minkina, S.S. Mandzhieva, D.G. Nevidomskaya // Forests. – 2023. – Vol. 14. – 632 p. DOI: 10.3390/f14030632
5. Barringer J.L., Reilly P.A. Arsenic in groundwater: a summary of sources and the biogeochemical and hydrogeologic factors affecting arsenic occurrence and mobility // Current Perspectives in Contaminant Hydrology and Water Resources Sustainability. – 2013. – P. 83–116. DOI: 10.5772/55354
6. Mandal B.K., Suzuki K.T. Arsenic round the world: a review // Talanta. – 2002. – Vol. 58. – P. 201–235. DOI: 10.1016/S0039-9140(02)00268-0
7. United States. Bureau of Mines. Mineral Facts and Problems. – Washington D.C., 1985. URL: <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc12817/> (дата обращения: 04.08.2023).
8. Shrivastava A., Barla A., Bose S. Arsenic contamination in shallow ground water and agricultural soil of Nadia block, West Bengal, India Front // Environ. Sci. – 2014. – Vol. 2. – P. 1–9. DOI: 10.3389/fenvs.2014.00050
9. Identifying the local influencing factors of arsenic concentration in suburban soil: a multiscale geographically weighted regression approach / Yu. Zhu, Bo. Liu, G. Jin, Z. Wu, D. Wang // Toxics. – 2024. – Vol. 12. – № 3. – P. 229. DOI: 10.3390/toxics12030229
10. Влияние кислых сульфатных вод на загрязнение почв террикона в Карабашском рудном районе / М.В. Шабанов, М.С. Маричев, Д.Г. Невидомская, Т.М. Минкина // Устойчивое развитие горных территорий. – 2023. – Т. 15. – № 4. – С. 888–900. DOI: 10.21177/1998-4502-2023-15-4-888-900.
11. Формирование хемоземов в условиях длительного воздействия аэропромышленных выбросов горно-металлургического комбината / М.В. Шабанов, М.С. Маричев, С.С. Манджиева, А.А. Соколов // Устойчивое развитие горных территорий. – 2023. – Т. 15. – № 3. – С. 727–740. DOI: 10.21177/1998-4502-2023-15-3-727-740.
12. Bissen M., Frimmel F.H. Arsenic – a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility // Acta Hydrochimica et Hydrobiologica. – 2003. – Vol. 31. – P. 9–18. DOI: 10.1002/ahch.200390025
13. Elemental composition and geochemical characteristics of iron-manganese nodules in main soils of China / W.F. Tan, F. Liu, Y.H. Li, H.Q. Hu, Q.Y. Huang // Pedosphere. – 2006. – Vol. 16 (1). – P. 72–81. DOI: 10.1016/S1002-0160(06)60028-3
14. Szymański W., Skiba M. Distribution, morphology, and chemical composition of Fe-Mn nodules in Albeluvisols of the Carpathian Foothills, Poland // Pedosphere. – 2013. – Vol. 23 (4). – P. 445–454. DOI: doi.org/10.1016/S1002-0160(13)60037-5
15. Geochemical characteristics of selected elements in iron-manganese cutans and matrices of Alfisols in Central China / L. Huang, F. Liu, W. Tan, H. Hu, M.K. Wang // J. Geochem. Explor. – 2009. – Vol. 103. – P. 30–36. DOI: 10.1016/J.GEXPLO.2009.06.001
16. Szymański W., Skiba M., Blachowski A. Mineralogy of Fe-Mn nodules in Albeluvisols in the Carpathian Foothills, Poland // Geoderma. – 2014. – Vol. 217. – P. 102–110. DOI: 10.1016/j.geoderma.2013.11.008
17. Insights into the formation process and environmental fingerprints of iron-manganese nodules in subtropical soils of China / X. Yu, Y. Fu, P.C. Brookes, S.G. Lu // Soil Sci. Soc. Amer. J. – 2015. – Vol. 79. – P. 1101–1114. DOI: 10.2136/sssaj2015.01.0049
18. Manceau A., Lanson M., Geoffroy N. Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2007. – Vol. 71. – P. 95–128. DOI: 10.1016/j.gca.2006.08.036
19. Molecular scale speciation of Zn and Ni in soil ferromanganese nodules from Loess soils of the Mississippi basin / A. Manceau, N. Tamura, R.S. Celestre, A.A. Macdowell, N. Geoffroy, G. Sposito, H.A. Padmore // Environ. Sci. Technol. – 2003. – Vol. 37. – P. 75–80. DOI: 10.1021/es025748r
20. Marcus M.A., Toner B.M., Takahashi Y. Forms and distribution of Ce in a ferromanganese nodule // Mar. Chem. – 2018. – Vol. 202. – P. 58–66. DOI: 10.1016/j.marchem.2018.03.005
21. Jien S., Hseu Z., Chen Z. Hydrogeological implications of ferromanganiferous nodules in rice-growing Plinthitic Ultisols under different moisture regimes // Soil Sci. Soc. Amer. – 2010. – Vol. 74. – P. 880–891. DOI: 10.2136/sssaj2009.0020
22. О формах Fe-соединений в конкрециях из разных почв / В.Ф. Бабанин, Л.О. Карпачевский, А.А. Опапенко, С.А. Шоба // Почвоведение. – 1976. – № 5. – С. 132–138.
23. Богданов Н.И., Воропаева З.И. Марганцево-железистые конкреции в западносибирских черноземах как показатель их гидроморфности // Почвоведение. – 1969. – № 11. – С. 3–16.

24. Водяницкий Ю.А., Горшков А.И., Сивцов А.В. Особенности оксидогенеза марганца в почвах Русской равнины // Почвоведение. – 2002. – № 10. – С. 1171–1180.
25. Водяницкий Ю.Н. Состав Fe-Mn ортштейнов по результатам синхротронного рентгеновского анализа // Почвоведение. – 2006. – № 2. – С. 168–178.
26. Водяницкий Ю.Н., Зайдельман Ф.Р. Железистые и марганцевые минералы в конкрециях дерново-подзолистых почв разной степени оглеения на разных материнских породах // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, Почвоведение. – 2000. – № 3. – С. 3–14.
27. Зайдельман Ф.Р., Никифорова А.С. Влияние дренажа на свойства железомарганцевых конкреций // Почвоведение. – 1995. – № 3. – С. 337–343.
28. Зайдельман Ф.Р., Ковалев И.В. Влияние дренажа на состояние и строение конкреций в серых оглееных почвах // Почвоведение. – 1998. – № 9. – С. 1103–1111.
29. Зайдельман Ф.Р., Данилова Г.А. Влияние степени гидроморфизма на состав органического вещества новообразований дерново-подзолистых почв // Почвоведение. – 1992. – № 6. – С. 15–24.
30. Шабанов М.В., Маричев М.С. Геохимические аномалии тяжелых металлов в почвах природных и антропогенных ландшафтов (на примере Красноуральского промузла) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 6. – С. 230–239. DOI: 10.18799/24131830/2022/6/3545
31. Rudnic R. L., Gao S. Composition of the continental crust // Treatise on Geo-chemistry. The Crust. Elsevier Sci. – 2003. – Vol. 3. – P. 1–64. DOI: 10.1016/B0-08-043751-6/03016-4
32. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. – Екатеринбург: Уро РАН, 2009. – 382 с.
33. Архипова А.А. Среднефоновые содержания элементов-примесей в минералах гнейсово-магматитовых комплексов фундамента Беларуси // Литосфера. – 1996. – № 5. – С. 130–139.
34. Лифшиц В.Г. Поверхность твердого тела и поверхностные фазы // Соровский образовательный журнал. – 1995. – № 1. – С. 99–107.

Информация об авторах

Михаил Викторович Шабанов, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент, доцент кафедры почвоведения и агрохимии, Санкт-Петербургский государственный аграрный университет, Россия, 196601, г. Санкт-Петербург, г. Пушкин, Петербургское шоссе, 2. geohim.spb@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4725-3673>

Максим Сергеевич Маричев, кандидат биологических наук, заведующий биохимической лабораторией, Санкт-Петербургский государственный аграрный университет, Россия, 196601, г. Санкт-Петербург, г. Пушкин, Петербургское шоссе, 2. m.s.marichev@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0429-2234>

Поступила: 17.08.2023

Прошла рецензирование: 14.10.2023

Принята к публикации: 23.05.2024

REFERENCES

1. Moulick D., Chowdhara B., Panda S.K. Agroecotoxicological aspect of arsenic (as) and cadmium. *Plant-metal interactions, Cd on field crops and its mitigation: current status and future prospect*. Eds. S. Srivastava, A.K. Srivastava, P. Suprasanna. Germany, Springer, 2019. pp. 217–246. DOI: 10.1007/978-3-030-20732-8_11
2. Shabanov M.V., Marichev M.S., Minkina T.M., Sokolov A.A. Oxidation of manmade mineral formations with acid waste water at sulphide-containing waste dumps: a case study of Karabash agglomeration. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.*, 2024, vol. 4, pp. 69–85. (In Russ.) DOI: 10.25018/0236_1493_2024_4_0_69
3. Shabanov M.V., Marichev M.S., Minkina T.M., Mandzhieva S.S., Nevidomskaya D.G. Inflow of heavy metals to depositional environments at Karabash geotechnical system. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.*, 2024, vol. 5, pp. 117–132. (In Russ.) DOI: 10.25018/0236_1493_2024_5_0_117
4. Shabanov M.V., Marichev M.S., Minkina T.M., Mandzhieva S.S., Nevidomskaya D.G. Assessment of the impact of industry-related air emission of arsenic in the soils of forest ecosystems. *Forests*, 2023, vol. 14, no. 632. DOI: 10.3390/f14030632
5. Barringer J.L., Reilly P.A. Arsenic in groundwater: a summary of sources and the biogeochemical and hydrogeologic factors affecting arsenic occurrence and mobility. *Current Perspectives in Contaminant Hydrology and Water Resources Sustainability*, 2013, pp. 83–116. DOI: 10.5772/55354
6. Mandal B.K., Suzuki K.T. Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 2002, vol. 58, pp. 201–235. DOI: 10.1016/S0039-9140(02)00268-0
7. United States. Bureau of Mines. *Mineral Facts and Problems*. 1985. Washington D.C. Available at: <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc12817/> (accessed August 4, 2023).
8. Shrivastava A., Barla A., Bose S. Arsenic contamination in shallow ground water and agricultural soil of Nadia block, West Bengal, India. *Front. Environ. Sci.*, 2014, vol. 2, pp. 1–9. DOI: 10.3389/fenvs.2014.00050
9. Zhu Yu., Liu Bo., Jin G., Wu Z., Wang D. Identifying the local influencing factors of arsenic concentration in suburban soil: a multiscale geographically weighted regression approach. *Toxics*, 2024, vol. 12, no. 3, p. 229. DOI: 10.3390/toxics12030229
10. Shabanov M.V., Marichev M.S., Nevidomskaya D.G., Minkina T.M. Acidic sulphate water influence on terricon soil pollution in the Karabash ore district. *Sustainable Development of Mountain Territories*, 2023, vol. 15, no. 4, pp. 888–900. (In Russ.) DOI: 10.21177/1998-4502-2023-15-4-888-900

11. Shabanov M.V., Marichev M.S., Mangiyeva S.S., Sokolov A.A. Chemozem formation under conditions of prolong exposure to aero-industrial emissions from a mining and smelting plant. *Sustainable Development of Mountain Territories*, 2023, vol. 15, no. 3, pp. 727–740. (In Russ.) DOI: 10.21177/1998-4502-2023-15-3-727-740
12. Bissen M., Frimmel F.H. Arsenic – a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 2003, vol. 31, pp. 9–18. DOI: 10.1002/ahch.200390025
13. 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, vol. 16 (1), pp. 72–81. DOI:10.1016/S1002-0160(06)60028-3
14. Szymański W., Skiba M. Distribution, morphology, and chemical composition of Fe-Mn nodules in Albeluvisols of the Carpathian Foothills, Poland. *Pedosphere*, 2013, vol. 23 (4), pp. 445–454. DOI: doi.org/10.1016/s1002-0160(13)60037-5
15. Huang L., Liu F., Tan W., Hu H., Wang M.K. Geochemical characteristics of selected elements in iron-manganese cutans and matrices of Alfisols in Central China. *J. Geochem. Explor.*, 2009, vol. 103, pp. 30–36. DOI: 10.1016/J.GEXPLO.2009.06.001
16. Szymański W., Skiba M., Blachowski A. Mineralogy of Fe-Mn nodules in Albeluvisols in the Carpathian Foothills, Poland. *Geoderma*, 2014, vol. 2017, pp. 102–110. DOI: 10.1016/j.geoderma.2013.11.008
17. Yu X., Fu Y., Brookes P.C., Lu S.G. Insights into the formation process and environmental fingerprints of iron-manganese nodules in subtropical soils of China. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 2015, vol. 79, pp. 1101–1114. DOI: 10.2136/sssaj2015.01.0049
18. Manceau A., Lanson M., Geoffroy N. Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 2007, vol. 71, pp. 95–128. DOI: 10.1016/j.gca.2006.08.036
19. Manceau A., Tamura N., Celestre R.S., Macdowell A.A., Geoffroy 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, vol. 37, pp. 75–80. DOI: 10.1021/es025748r
20. Marcus M.A., Toner B.M., Takahashi Y. Forms and distribution of Ce in a ferromanganese nodule. *Mar. Chem.*, 2018, vol. 202, pp. 58–66. DOI: 10.1016/j.marchem.2018.03.005
21. Jien S., Hseu Z., Chen Z. Hydopedological implications of ferromanganiferous nodules in rice-growing Plinthitic Ultisols under different moisture regimes. *Soil Sci. Soc. Amer.*, 2010, vol. 74, pp. 880–891. DOI: 10.2136/sssaj2009.0020
22. Babanin V.F., Karpachevsky L.O., Opalenko A.A., Shoba S.A. On the forms of Fe- compounds in nodules from different soils. *Soil Science*, 1976, no. 5. pp. 132–138. (In Russ.)
23. Bogdanov N.I., Voropaeva Z.I. Manganese-iron nodules in West Siberian chernozems as an indicator of their hydromorphism. *Soil Science*, 1969, no. 11. pp. 3–16. (In Russ.)
24. Vodyanitsky Yu.A., Gorshkov A.I., Sivtsov A.V. Features of manganese oxidogenesis in soils of the Russian Plain. *Soil Science*, 2002, no. 10, pp. 1171–1180. (In Russ.)
25. Vodyanitsky Yu.N. Composition of Fe-Mn orthosteins according to the results of synchrotron X-ray analysis. *Soil Science*, 2006, no. 2, pp. 168–178. (In Russ.)
26. Vodyanitsky Yu.N., Zaidelman F.R. Iron and manganese minerals in nodules of sod-podzolic soils of different degrees of starching on different meterine rocks. *Vestnik Mosk. unct. Ser. 17. Soil Science*, 2000, no. 3, pp. 3–14. (In Russ.)
27. Zaidelman F.R., Nikiforova A.S. Effect of drainage on the properties of ferromanganese nodules. *Soil Science*, 1995, no. 3, pp. 337–343. (In Russ.)
28. Zaidelman F.R., Kovalev I.V. Effect of drainage on the state and structure of nodules in grey ogleyen soils. *Soil Science*, 1998, no. 9, pp. 1103–1111. (In Russ.)
29. Zaidelman F.R., Danilova G.A. Influence of the degree of hydromorphism on the composition of organic matter of newly formed sod-podzolic soils. *Soil Science*, 1992, no. 6, pp. 15–24. (In Russ.)
30. Shabanov M.V., Marichev M.S. Geochemical anomalies of heavy metals in soils of natural and anthropogenic landscapes (by the example of Krasnouralsky industrial area). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 6, pp. 230–239. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2022/6/3545.
31. Rudnic R.L., Gao S. Composition of the continental crust. Treatise on Geo-chemistry. *The Crust. Elsevier Sci.*, 2003, vol. 3, pp. 1–64. DOI: 10.1016/B0-08-043751-6/03016-4
32. Grigoriev N.A. *Distribution of chemical elements in the upper part of the continental crust*. Yekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2009. 382 p. (In Russ.)
33. Arkhipova A.A. Mean background contents of element-impurities in minerals of gneiss-magmatite complexes of the basement of Belarus. *Lithosphere*, 1996, no. 5, pp. 130–139 (In Russ.)
34. Lifshits V.G. Solid state surface and surface phases. *Sorov Educational Journal*, 1995, no. 1, pp. 99–107. (In Russ.)

Information about the authors

Mikhail V. Shabanov, Cand. Sc., Associate Professor, St. Petersburg State Agrarian University, 2, Peterburgskoe highway, Pushkin, St. Petersburg, 196601, Russian Federation. geohim.spb@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4725-3673>.

Maksim S. Marichev, Cand. Sc., Head of Biochemical Laboratory, St. Petersburg State Agrarian University, 2, Peterburgskoe highway, Pushkin, St. Petersburg, 196601, Russian Federation. m.s.marichev@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0429-2234>

Received: 17.08.2023

Revised: 14.10.2023

Accepted: 23.05.2024