

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 8, 2021

ГЕНЕЗИС ПОЧВ

Диагностические горизонты в классификации почв России: версия 2021 г.

Н. Б. Хитров, М. И. Герасимова 899

ХИМИЯ ПОЧВ

Состав водных вытяжек из растительного материала, почв на карбонатных породах и поверхностных вод в северной части Полярного Урала

Е. В. Шамрикова, Е. В. Жангуров, О. С. Кубик, М. А. Королев 911

Методические аспекты определения жирных кислот в почве методом термохимического

Ю. Р. Фарходов, Н. В. Ярославцева, В. А. Холодов 927

ФИЗИКА ПОЧВ

Выделение CO₂ из образцов почв различных природных зон России при промерзании—оттаивании в лабораторных условиях

Д. В. Сапронов 935

БИОЛОГИЯ ПОЧВ

Биологическая активность бурых полупустынных почв бугров Бэра

Н. Н. Каширская, Т. С. Демкина, Т. Э. Хомутова, М. В. Ельцов, С. Н. Удальцов, Т. В. Кузнецова, И. А. Идрисов 946

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

Характер загрязнения диоксинами почвы вблизи мест захоронения твердых бытовых отходов

А. Д. Кудрявцева, Е. Я. Мир-Кадырова, Г. А. Калинин, Е. С. Бродский 957

Влияние деградации и ремедиации почв техногенных пустошей на поглощение элементов питания и тяжелых металлов растениями в Кольской Субарктике

Г. Н. Коцик, С. В. Коцик, И. Е. Смирнова, М. А. Синичкина 969

Изменение свойств почв залежного ряда Курской области и тренды восстановления постагрогенных почв лесостепной и степной зон

А. М. Бульшева, О. С. Хохлова, Н. О. Бакунович, А. В. Русаков, Т. Н. Мякшина 983

Распределение тяжелых металлов и металлоидов в почвенных catenaх г. Серпухова

Н. Е. Кошелева, Н. Ю. Кузьминская, Е. В. Терская 999

Contents

No. 8, 2021

Genesis and Geography of Soils

Diagnostic Horizons in the Russian Soil Classification System: Version of 2021

N. B. Khitrov and M. I. Gerasimova

899

Soil Chemistry

Composition of Water Extracts from Vegetation, Soils on Carbonate Rocks, and Surface Water in the Northern Part of the Polar Urals

E. V. Shamrikova, E. V. Zhangurov, O. S. Kubik, and M. A. Korolev

911

Methodological Aspects of the Determination of Fatty Acids in Soil by Thermochemolysis

Yu. R. Farkhodov, N. V. Yaroslavtseva, and V. A. Kholodov

927

Soil Physics

The CO₂ Emission during Laboratory Freezing-Thawing of Soils from Various Natural Zones of Russia

D. V. Sapronov

935

Soil Biology

The Biological Activity of the Haplic Calcisols of the Baer's Hillocks

*N. N. Kashirskaya, T. S. Demkina, T. E. Khomutova, M. V. Eltsov, S. N. Udaltsov,
T. V. Kuznetsova, and I. A. Idrisov*

946

Degradation, Rehabilitation, and Conservation of Soils

The Nature of Soil Dioxin Contamination Near Former Landfills

A. D. Kudryavtseva, E. Ya. Mir-Kadyrova, G. A. Kalinkevich, and E. S. Brodskii

957

Effect of Soil Degradation and Remediation in Technogenic Barrens on the Uptake of Nutrients and Heavy Metals by Plants in the Kola Subarctic

G. N. Koptsik, S. V. Koptsik, I. E. Smirnova, and M. A. Sinichkina

969

The Change in the Properties of Soils of Fallow Chronosequences in the Kursk Region and Comparison of Trends for Recovery of Fallow Soils in Different Areas of Forest-Steppe and Steppe Zones

*A. M. Bulysheva, O. S. Khokhlova, N. O. Bakunovich,
A. V. Rusakov, and T. N. Myakshina*

983

Distribution of Heavy Metals and Metalloids in Soil Catenas of the City of Serpukhov

N. E. Kosheleva, N. Yu. Kuzminskaya, and E. V. Terskaya

999

УДК 631.4

ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ ГОРИЗОНТЫ В КЛАССИФИКАЦИИ ПОЧВ РОССИИ: ВЕРСИЯ 2021 г.

© 2021 г. Н. Б. Хитров^{а, *}, М. И. Герасимова^{а, б}

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

^бГеографический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: khitrovnb@gmail.com

Поступила в редакцию 02.02.2021 г.

После доработки 04.02.2021 г.

Принята к публикации 06.02.2021 г.

Обновление классификации почв России в качестве подготовки к созданию новой версии обусловлено накоплением новой информации, широкой апробацией системы в поле, ее обсуждением on- и off-line, верификацией при картографических работах и привлечением международного опыта. Первый шаг – анализ диагностических горизонтов как базовых элементов системы заключался в оценке состава горизонтов, уточнении их содержания и улучшении формы представления, более современной и удобной. Одиннадцать горизонтов были переведены в более низкую категорию – диагностические признаки. Однако оказалось необходимым ввести горизонты техногенных почв в дополнение к агрогенным, особый черноземный горизонт и отделить мезотрофные торфяные горизонты от эутрофных и олиготрофных. В определениях горизонтов были одновременно усилены строгие формальные критерии идентификации и расширена географо-генетическая характеристика; общий объем одного определения увеличился в среднем втрое при сохранении в его составе объема собственно диагностического критерия. Для семи горизонтов были изменены названия или индексы. В итоге количество горизонтов уменьшилось с 51 в версии 2008 г. до 47 в предлагаемом обновленном варианте. В статье приведен предлагаемый общий список диагностических горизонтов и 3 примера новых описаний горизонтов.

Ключевые слова: диагностика почв, почвенные горизонты, диагностический критерий горизонта, свойства почв

DOI: 10.31857/S0032180X21080098

ВВЕДЕНИЕ

Классификация почв России, как и любая базовая классификация природных объектов, изменяется со временем, что обычно иллюстрируется двенадцатью американскими “Приближениями”, создававшимися в течение 1951–2014 гг. и “Таксономией почв” 1975 и 1999 гг. [34–37]. Международная классификация почв, сформировавшаяся из легенды к почвенной карте мира проекта ФАО/ЮНЕСКО [26, 27], широко известная как WRB (World Reference Base for Soil Resources), изложена в трех основных последовательных изданиях 1998, 2006, 2014 гг. [29, 30, 39], не считая промежуточных более частных публикаций.

Классификация почв СССР представлена двумя изданиями 1967 и 1977 гг. [12, 21], но до этих официальных версий было создано несколько более ранних и опубликовано много статей, в том числе с систематическими списками почв [3, 8–10, 18, 19]. Постепенное многоэтапное создание почвенной классификации неизбежно и объяс-

няется как накоплением исследователями новой информации, так и изменениями в почвенно-генетических и почвенно-географических концепциях. В частности, по мнению двух всемирно известных почвоведов: Вальтера фон Кубиены и Гай Смита, классификация отражает накопленное ко времени ее создания знание о почвах. К стимулам пересмотра и анализа почвенных классификаций можно отнести также составление почвенных карт, требующих ясных решений и иерархической группировки почв.

Предшественницей классификации почв России была базовая классификация почв мира Фридланда [22], унаследовавшая ее принципы, структуру, частично терминологию и др. [6]. Первый вариант классификации российских почв был опубликован в 1997 г. [13]; с минимальными изменениями был издан дополнительный тираж книги в 2000 г., и в 2001 г. осуществлен ее перевод на английский язык под редакцией Р.В. Арнольда [33]. После рабочих обсуждений первого варианта в научных коллективах, в печати, на конферен-

циях и верификации полевыми исследованиями в Почвенном институте им. В.В. Докучаева была подготовлена наиболее полная версия системы с описаниями почв до уровня подтипов “Классификация и диагностика почв России” [11]. Дальнейшая работа продолжалась очень интенсивно благодаря знакомству большого числа специалистов с книгой 2004 г., а также активному обсуждению на сайте <http://soils.narod.ru>, созданном С.Ф. Хохловым [7], и преподаванию новой классификации в ряде университетов. Интерес к ней почвоведов (особенно в Сибири и на Дальнем Востоке), верификация на коллекции монолитов Центрального музея почвоведения [2], опыт практического использования в описаниях разрезов были причинами издания следующей версии 2008 г., ориентированной на полевую диагностику почв [16].

Вместе с тем результаты собственных полевых работ в формате классификации и диагностики почв России (КиДПР), многочисленные on-line консультации студентам и специалистам, представление КиДПР на международных симпозиумах, особенно на полевых экскурсиях WRB [4, 28] и проведение тематических on-line дискуссий [17, 15], анализ публикаций в тематических журналах по почвоведению позволили сделать ряд следующих шагов в отношении уточнений и расширения ряда определений и удобства пользования системой.

При разработке предложений по возможным изменениям особое место занимают работы с большим массивом разнообразных почв, поскольку это дает возможность соблюдать “масштаб явлений”, то есть оценивать те или иные нововведения с общих позиций — всей системы КиДПР, а не одного или нескольких лучше изученных таксонов. Оценка предложений касается не только целесообразности их введения в систему, но и таксономического уровня, соотношения с другими элементами по содержанию, терминологии, индексации, как с имеющимися в системе, так и с новыми. В процессе совершенствования КиДПР имели место два таких случая: верификация по почвенным монолитам в Центральном музее почвоведения (в коллекции было около 2000 монолитов почв от арктических до субтропических) [2] и актуализация содержания Почвенной карты РСФСР масштаба 1 : 2.5 млн, с 256 единицами легенды [1]. Последняя продолжается и способствует появлению ряда предложений, рассматриваемых в настоящей статье.

Классификация почв России основана на свойствах почв, выражающихся в диагностических горизонтах и генетических признаках. Именно эти два диагностических элемента (инструмента) рассматриваются в первую очередь, как определяющие содержание и структуру всей системы; предлагаемые изменения их состава и формулировок определений с обоснованием изменений излагаются в данной статье. Однако объем публикации

заставляет ограничить изложение новых представлений только диагностическими горизонтами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом рассмотрения являются диагностические горизонты, которым посвящена соответствующая глава в классификации почв России. Мы не касаемся здесь концептуальных вопросов об объекте классифицирования — определении почвы, критериях выделения таксономических уровней и характеристик самих почв.

Совершенствование представлений о горизонтах проводится на основе разнообразной информации. Это анализ литературных материалов, собственный опыт, дискуссии на разрезах, on-line, в печати, контакты на сайте в Интернете, разные способы верификации КиДПР и ее частей. Некоторые методические приемы заимствованы из международной классификации WRB, например, порядок описания диагностических горизонтов, постоянное обращение к цветовой шкале Манселла, придание большего, чем в версиях 2004 и 2008, статуса почвообразующим породам [28, 30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Приведем уточненные определения используемых терминов “генетический почвенный горизонт” и “диагностический почвенный горизонт” и правила их идентификации в профиле.

Генетический почвенный горизонт — субгоризонтальный слой почвы, отличающийся от соседних слоев по составу, свойствам и режимам функционирования. Многие генетические почвенные горизонты формируются в результате преобразования горных пород и накопления в них новых признаков, не характерных для преобразуемой породы, под воздействием живых организмов, продуктов их метаболизма, поверхностных и/или подземных природных вод, климата и циклического изменения его агентов в гравитационном поле Земли. Другой механизм образования генетических почвенных горизонтов — накопление нового органического, минерального или органо-минерального материала на поверхности посредством его поступления с водными или воздушными потоками, механического переноса животными или орудиями, или с опадом растений с последующим его преобразованием в месте его накопления. Некоторые горизонты образовались и функционируют при целенаправленном или случайном антропогенном воздействии.

Диагностический почвенный горизонт (далее диагностический горизонт) — генетический почвенный горизонт, определенному комплексу свойств которого в классификационной системе придается специальное значение для идентификации класса первого (ствол), второго (отдел) и третьего (тип

почв) таксономических уровней. Для обозначения диагностических горизонтов используются индексы, состоящие из одной—трех заглавных букв латинского алфавита.

При описании разрезов нередко возникают вопросы об идентификации диагностических горизонтов в почвенном профиле, их сочетаниях и наложениях, о переходных и недиагностических горизонтах. В изданиях КиДПР 2004 и 2008 гг. [11, 16] этим вопросам уделено недостаточно внимания. Предлагаем формулировки нескольких правил, обеспечивающих принятие решения при диагностике почв по горизонтам и признакам, частично обсуждавшихся раньше [5]:

а) В зависимости от происхождения генетического почвенного горизонта, в состав диагностических критериев входит один из параметров *мощности диагностического горизонта* — либо наименьшее ее значение, отличающееся для разных горизонтов, либо максимальное ее значение.

б) Если *горизонт фрагментарен*: выклинивается в профиле или представлен отдельными морфонами, или имеет малую мощность, не предусмотренную его определением, то такой горизонт рассматривается как *диагностический признак*. С педогенетической точки зрения предполагается, что процесс, его формирующий, недостаточно интенсивен, чтобы сформировать горизонт, либо произошло сильное воздействие, нарушившее сплошное горизонтальное простираание горизонта.

в) Если в профиле почв выделяется *несколько диагностических горизонтов одной группы* (гумусовых, органических или срединных), то большее таксономическое значение придается одному из них. При приблизительном равенстве мощности горизонтов или при мощности верхнего более 30 см приоритет при диагностике типа почвы имеет верхний горизонт, расположенный ближе к дневной поверхности. При существенном различии (в 2 раза и более) мощности горизонтов приоритет при идентификации типа отдается горизонту с наибольшей мощностью. Второй горизонт рассматривается как *диагностический признак*.

г) Совмещение в одном почвенном горизонте свойств, удовлетворяющих одновременно диагностическим критериям двух или трех диагностических горизонтов (например, вместе вертикового V и квазиглеевого Q), при идентификации типа почв рассматривается так же, как если бы диагностические горизонты в профиле были разделены.

д) К элементам почвенного профиля, *не имеющим диагностического значения*, относятся подгоризонты диагностических горизонтов с разной степенью выраженности их свойств (BT1, BT2, BT3; AU1, AU2 и др.), которые рассматриваются как единый диагностический горизонт с соответствующим ему статусом. Не имеют собственного диагностического значения переходные горизон-

ты между диагностическими горизонтами, почвообразующей и подстилающей породами (AB, AC, BC и BD), однако они могут иметь те или иные диагностические признаки, отражающие таксономическое значение на уровне ниже типового. Кроме переходных горизонтов, для типовой диагностики не привлекаются горизонты, имеющие только диагностические признаки; такие горизонты могут быть обозначены одной заглавной латинской буквой A (для верхних с серым тоном окраски) или B (для срединных).

В диагностике горизонтов основное внимание уделено уточнению их определений, а также предложена более удобная система их описания. Существенные изменения в отношении горизонтов весьма нежелательны, прежде всего, из-за усложнения системы, а также непопулярности нарушения сложившихся и широко используемых представлений. Обратим внимание, что нежелательность указанного действия не отрицает возможности увеличения числа диагностических горизонтов почв, если в этом имеется реальная необходимость. Система КиДПР является открытой, введение новых горизонтов или перевод признаков в горизонты остается возможным при соответствующей аргументации и ясности формулировки диагностического критерия самого горизонта, позволяющего его идентифицировать на фоне всех остальных имеющихся.

Изложение предлагаемых изменений разделено по двум направлениям: составу диагностических горизонтов и совершенствованию их определений.

Состав: введение новых горизонтов и исключение имеющихся

Количество диагностических горизонтов в КиДПР превышает таковое в большинстве других мировых систем, исключая французскую (табл. 1), тем не менее, постоянно поступают предложения о введении новых [7, 14, 23].

Напомним, что в соответствии с правилами классификации [11, 13, 16], введение нового диагностического горизонта влечет за собой появление новых типов почв, что в целом нежелательно, поэтому решение о новых горизонтах принимается в редких случаях. Новыми горизонтами являются горизонты городских почв — “урбогоризонт” UR, рекультивационные RAT и RT, черногумусовый горизонт черноземов — природный AN и его пахотный аналог PN, мезотрофно-торфяный TM.

Исследования почв городов начались в конце 1990-х¹ [20, 31, 38] и выявили необходимость вы-

¹ В 1998 г. образовалась Международная рабочая группа по изучению почв городов, территорий, измененных деятельностью промышленных, транспортных и горнодобывающих предприятий — SUITMA.

Таблица 1. Диагностические горизонты в отечественных* и зарубежных классификациях

Классификация	Диагностические горизонты			
	природные	антропогенные	органические/минеральные	всего
КиДПР, 2004 [11]	45	6	22/29	51
КиДПР, 2008 [16]	44	6	22/29	50
WRB, 2014 [30]	30	7	9/28	37
Soil Taxonomy, 1999 [37]	24	2	8/18	26
Chinese Soil Taxonomy, 2001 [25]	27	6	6/27	33
Référenciel pédologique, 2008 [32]	70	2	22/50	72
Предлагается в КиДПР	39	8	23/24	47

* В классификации почв СССР [12] не используется понятие “диагностический горизонт”, хотя при характеристике типов, подтипов, родов и видов почв употребляют представления о генетических почвенных горизонтах, таких как гумусовый, подзолистый, иллювиальный, иллювиально-железистый, карбонатный, гипсовый, солонцовый и др.

деления особых горизонтов, состоящих из материала исходных природных почв, техногенных субстратов, прежде всего, строительных и муниципальных отходов, иногда культурного слоя. Городской горизонт существенно отличается от природных, хотя последние в ранних работах служили эталоном сравнения. Введение городского горизонта в классификацию обосновывалось проведенной в 2012–2013 гг. on-line дискуссией среди почвоведов из семи городов России [17], одним из результатов которой было согласование определений урбогоризонта и рекультивационных слоев-горизонтов. Не решенным до сих пор остался вопрос о названии горизонта, в котором было признано необходимым сохранить элемент “урбо-”, например, “урбиковый” или “урбогоризонт”.

Второй случай введения нового горизонта – массив черноземных почв, диагностируемый во всех версиях КиДПР по наличию темногумусового горизонта AU и его пахотного аналога PU. Однако темногумусовый горизонт, как выяснилось, имеет широкий спектр свойств и встречается во многих почвах, в том числе почвах с признаками переувлажнения, горных скелетных почвах, в которых мелкозем не имеет требуемой определенности структуры; все это несколько “размывает” образ классических черноземов с их лучшим среди почв мира верхним горизонтом. В системе WRB принят особый диагностический горизонт *chernic*, отличающийся от горизонта *mollis* – аналога темногумусового – более строгими требованиями к структуре, цвету и биогенности [30]. В классификации почв России предлагается ввести черногумусовый горизонт AN исключительно для черноземов, что не только акцентирует их индивидуальность, но и обеспечит разграничительную диагностику черноземов и (темно)каштановых почв по горизонтам, соответственно, AN и AU. Индекс горизонта отражает его черную окраску:

N – *nigrum*, полное определение и обоснование содержится в статье [23].

Исследователи торфяных почв и торфяников севера Западной Сибири показали недостаточность выделения в классификации двух органических горизонтов: эуτροφного и олиготорфного, и обосновали введение нового мезотрофно-торфяного (ТМ) горизонта [24]. В качестве дополнительной полезной информации для диагностики и характеристики органических почв в форме приложений в классификацию вводятся списки растений-торфообразователей, остатки которых идентифицируются в торфе.

Напомним, что в КиДПР в самом начале было решение о специальном выделении еще одного недифференцированного по ботаническому составу торфяного горизонта Т в почвах с преобладанием минеральных горизонтов в профиле. Это сделано для уменьшения в 2 (когда выделяли только ТО и ТЕ), а теперь в 3 раза (выделение ТО, ТМ, ТЕ) возможных типов почв с маломощным торфяным горизонтом (сейчас имеется 11 типов почв с гор. Т в разных отделах). Горизонты ТО, ТМ, ТЕ в КиДПР выделяются только в пределах ствола органогенных почв, то есть при наличии общей мощности торфа более 50 см. В этих случаях горизонт Т не может быть идентифицирован по определению, которое включает ограничение его мощности указанным условием. Для органогенных почв дифференциация по ботаническому составу торфа является общепризнанной.

Перевод нескольких горизонтов на уровень признака в известной мере компенсирует нежелательный прирост числа горизонтов, который сопровождается увеличением числа возможных типов по сочетанию горизонтов в профиле. Причиной перевода может быть редкая встречаемость в реальных почвах. Таковыми являются горизонты гидрогенной аккумуляции железа и карбонатов: “рудяковый F” и “мергелистый ML”, которые образуются в массе (квази)глеевых горизонтов в виде осо-

рых новообразований и могут быть представлены признаками *fn* – оруденелый и *ml* – омергеленный. Перевод рудякового и мергелистого диагностических горизонтов в диагностические признаки не означает полного исключения из классификации подобных объектов. В данном случае им придается более низкий таксономический ранг подтипа почвы. В результате число типов почв с недостаточным аналитическим обоснованием уменьшается, по крайней мере, на 4 типа, отмеченные в КиДПР (2004, 2008). Вместо них выделяются подтипы с рудяковым или мергелистым признаками в составе имеющихся в классификации типов почв.

Нецелесообразным признано выделение “химически загрязненного горизонта X”, диагностируемого исключительно аналитически по разным параметрам и критериям; кроме того, маловероятно существование в профиле одного сильно загрязненного горизонта, имеющего обычные морфологические свойства; невозможно учесть также радиационное загрязнение. Рациональнее выделять признак “х” в любых горизонтах с превышенными концентрациями каких-либо элементов или соединений, характеризующих загрязнение.

Диагностика текстурно-карбонатного горизонта САТ вызывала сомнения у многих почвоведов, также не было ясности в понимании генезиса горизонта – необычности сочетания иллювиальных процессов с аккумуляцией карбонатов (аналог горизонта Вβ французских почвоведов [32]). Такие горизонты полностью соответствуют диагностическому критерию для аккумулятивно-карбонатного горизонта ВСА и дополнительно имеют глинистые кутаны на некоторых гранях призматических или ореховатых агрегатов. По гранулометрическому составу подобные горизонты не выделяются на фоне общего сравнительно равномерного распределения ила (<1 мкм) и физической глины (<10 мкм) в почвенном профиле. В результате часть названия горизонта “текстурно” противоречит отсутствию текстурной дифференциации профиля по этому горизонту. Более адекватным было решение рассматривать горизонт как аккумулятивно-карбонатный ВСА, а присутствие глинистых кутан отражать с помощью признака *i* – глинисто-иллювирированный. Горизонты ВСА_i с редкими кутанами на субвертикальных гранях агрегатов характерны для средней части профиля солонцов и солонцеватых почв. Они являются результатом иллювирирования гумусово-глинистых частиц, небольшая доля которых не успевает коагулировать на карбонатном барьере за счет продолжения их движения вдоль стенок узких магистральных трещин, часто проникающих до горизонта ВС.

В предыдущих версиях КиДПР солонцовый горизонт, имеющий буро-коричневую окраску, обозначался индексом BSN. В версии 2008 г. был

дополнительно введен горизонт ASN – темносолонцовый, имеющий черную окраску [16]. Поскольку горизонты BSN и ASN отличаются цветом кутан, а по остальным диагностическим характеристикам одинаковы, предлагается для всех солонцовых горизонтов использовать единый индекс SN, а черные солонцовые горизонты отличать с помощью дополнительного признака *iu* – темнокутаный, то есть SN_{iu} (солонцовый темнокутаный).² Присутствие горизонта SN_{iu} в профиле позволяет выделить в разных типах солонцов темнокутаные подтипы. По свойствам они приблизительно соответствуют подтипам “черноземные” в разных типах солонцов классификации почв СССР [12]. При таком решении уменьшается количество типов солонцов в 2 раза, поскольку исключается возможность на типовом уровне различать светлые и темные группы солонцов, выделяемые в имеющихся версиях КиДПР [11, 16]. Солонцы с черными от гумусово-глинистых кутан солонцовыми горизонтами приобретают генетически ясное таксономическое положение на уровне подтипа почвы.

Предлагаем также удалить темнослитой (темновертикальный) горизонт AV. По своим свойствам он полностью удовлетворяет диагностическому критерию слитого (вертикального) горизонта V, отличаясь от последнего темной, почти черной окраской при сравнительно небольшом содержании органического углерода. При морфологическом описании его можно обозначить индексом A/V, означающим совмещение гумусированного горизонта A (без дальнейшей его идентификации) и вертикального горизонта V. Индекс A обозначает недиагностический горизонт с серым тоном окраски (не удовлетворяет критериям горизонтов AU, AN), согласно правилу “д”, изложенному выше. В рассматриваемом случае он совмещен (правило “г”) с диагностическим горизонтом V.

Наконец, различия между агроторфяным и агроторфяно-минеральными горизонтами (РТ и РТР) незначительны в отношении большинства свойств, прежде всего, их органической составляющей, а разделение горизонтов осуществляется по доле минерального материала, которая сильно варьирует, что позволяет объединить горизонты под названием “агроторфяный РТ”, отразив различия в уточненном определении. Наличие примеси минерального материала, которое в имеющихся версиях КиДПР [11, 16] является составной частью диагностического критерия горизонта РТР, может быть с успехом отражено признаком *mt* – минерально-торфяный. Формально критерии выделения горизонта РТР и признака *mt* в горизонтах РТ, ТТ, ТЕ, ТО, ТЈ практически идентичны.

² Признак “темнокутаный” вводится по предложению С.В. Лойко для фиксации гумусово-глинистых кутан в срединных горизонтах.

Предлагается изменить статус стратифицированных горизонтов, различающихся характером аккумулируемого материала. В классификации почв России имеется 3 стратифицированных горизонта: RU, RY, RJ, представляющих собой намытые или наваянные толщи мощностью более 40 см, и состоящих, соответственно, из материала темно-, серо- или светлогумусового горизонтов. При меньшей мощности (5–40 см) выделяются аккумулятивно-субстратные признаки *g* – стратифицированный и *gh* – гумусово-стратифицированный без разделения последнего по гумусированности. Обсуждение реального использования диагностических стратифицированных горизонтов показало, что целесообразнее перевести их на уровень признаков как модификации горизонтов, но не малых горизонтов, как в версии 2008 г. В названии сохраняется указание на свойства аккумулированного материала, но с приоритетом указания типа материала именно гумусового горизонта в индексе: RAu, RAy, RAj. Напомним, что таким же образом в классификации представлены и успешно используются иллювиально-железистый и иллювиально-гумусовый признаки альфегумусовых почв как модификации альфегумусового горизонта.

Неоднородные горизонты средней части профиля общей мощностью более 40 см, представленные смесью фрагментов нескольких горизонтов исходной почвы, перемешанных механически, в предыдущих версиях КиДПР называли турбированными TUR. Поскольку фрагменты исходных почвенных горизонтов остаются узнаваемыми, предлагается перевести горизонт TUR в признак *tur*. В этом случае перемешивание горизонтов будет отражаться не на типовом, а на подтиповом уровне. Механизмы перемешивания могут быть как природными, в основном, зоогенными, так и антропогенными. Для механических нарушений верхних горизонтов сохраняется признак *tr*.

Таким образом, для идентификации почв предлагается сделать следующий перевод диагностических горизонтов в признаки: F → *fn*; ML → *ml*; X → *x*; CAT → *BCAi*; ASN → *SNiu*; AV → *A/V*; PTR → *PTmt*; RU → *RAu*; RY → *RAy*; RJ → *RAj*; TUR → *tur*. Еще раз обратим внимание, что обсуждаемые характеристики почв не исключаются, их предлагается использовать на более низком таксономическом уровне.

Изменения названий или индексов нескольких горизонтов были предприняты по разным соображениям, как содержательным, так и терминологическим.

Название горизонта W “гумусово-слаборазвитый” понимается неоднозначно, особенно в соответствующем ему названии почв: пелоземы гумусово-слаборазвитые – почвы со слабым накоплением гумуса, или слаборазвитым профилем? Часто оба явления бывают совмещены, напри-

мер, в почвах экстремальных условий почвообразования или на техногенных субстратах, включая угольные отвалы. Хотя встречаются и другие ситуации, в частности, в постагрогенных почвах. Акцент на проявлениях процесса гумусонакопления отражается переименованием горизонта W в “протогумусовый”.

“Подстильно-торфяной” горизонт O по существу и индексации больше соответствует “опад-подстильному”, поскольку образования торфа может не быть, а горизонт состоит из слоев подстилки, прикрытых опадом. Наличие и мощность опада зависят от сезона, например, в серых почвах к осени опад может и не сохраниться.

Горизонт AN имеет исходное название перегнойно-темногумусовый. Однако, судя по описаниям разрезов, горизонт может по цвету, структуре и значениям pH не соответствовать темногумусовому, имея черты перегнойного, то есть содержать фрагменты слабо- и сильноразложившихся растительных остатков, рассеянных в массе горизонта. Предлагается назвать горизонт перегнойно-гумусовым, чтобы снять ограничения, связанные с критериями темногумусового горизонта, что также больше соответствует индексу AN. Дополнительное соображение в пользу переименования касается сочетания факторов образования горизонтов AN и AU. Для горизонта AN характерны существенно более сильно выраженные и более длительные периоды восстановительных условий по сравнению с таковыми, в которых формируются темногумусовые горизонты.

Предлагаемые изменения в определениях диагностических горизонтов

Определения всех диагностических горизонтов упорядочены, сделаны существенно более подробными при общем стремлении сохранения или минимального уточняющего изменения содержательной составляющей. Они были предложены на основании новых полевых материалов, пожеланий специалистов, собственного опыта морфологических описаний, работы со студентами и использования элементов системы WRB [28, 30].

Общая структура текста определения диагностического горизонта в действующих версиях КиДПР [11, 16] включает общее представление о диагностическом горизонте, иногда с акцентом на самые характерные его черты, за которым следует указание его таксономической функции и самое общее упоминание о природной зоне или климатических условиях, где встречается горизонт. При необходимости дается “уточняющая аналитическая характеристика”. В итоге описания горизонтов оказываются краткими (от 360 до 1620 знаков, в среднем 780 знаков ≈ 1/2 страницы) и не

всегда достаточными и однозначными для полевой диагностики.

Предлагаемые новые формулировки определенных горизонтов³ расширены и уточнены по содержанию и систематизированы по пяти рубрикам: *общая характеристика, диагностический критерий, уточняющая аналитическая характеристика, сравнение с другими горизонтами, ареалы*.

Общая характеристика представляет центральный образ горизонта в неформальном описательном изложении, безусловно, недостаточном для диагностики, но полезном для понимания сущности горизонта, формирующих его почвообразовательных процессов, наиболее ярких его особенностей. Для многих горизонтов отмечаются особые элементы гидротермических режимов, специфика биоты, почвообразующих пород, которые оказывают особенно сильное влияние на формирование горизонта. Отмечаются характерные свойства горизонта, выделяющие его в профиле или ограничивающие от других горизонтов. Раздел полезен не столько для профессиональных почвоведов, сколько для географов, экологов, ботаников, зоологов, лесоводов и специалистов других смежных специальностей.

В противоположность достаточно “вольному” стилю общей характеристики, следующая рубрика – *диагностический критерий* – написана строго, с соблюдением формальных требований, обеспечивающих однозначность диагностики. Термином “диагностический критерий” обозначено сочетание важных для идентификации горизонта (или признака) характеристик почвы, которые упорядочены и связаны друг с другом логическими операциями в виде алгоритма (“ключа”). Критерий содержит диапазоны изменения, или только нижний, или только верхний предел количественных показателей состава, свойств, строения и, как правило, мощности горизонта, перечень значимых для идентификации качественных показателей, которые связаны воедино логическими операциями (И; ИЛИ; ЕСЛИ ..., ТО). Несколько примеров приведены ниже.

Уточняющая аналитическая характеристика несколько расширена по сравнению с исходными вариантами по набору показателей, уточнены границы, введены (где возможно) полевые экспресс-тесты: с удельной электропроводностью почвы или вытяжки; оценкой реакции среды –

³ Успешному осуществлению диагностики горизонтов может способствовать усовершенствование методики полевого описания, ориентированного на таксономические решения. Помимо традиционно указываемых признаков в описаниях следует обращать внимания на свойства почв, являющиеся диагностическими критериями: наличие и обилие глинистых клутан, разные другие новообразования и др.

измерением полевым рН-метром, реакцией с фторидом натрия, с α – α -дипиридилдом.

Нередко при описании разреза возникают сомнения в правильности диагностики горизонта. В таких случаях полезно обратиться к рубрике *сравнения с другими горизонтами*. Подобная рубрика имеется в Международной почвенной классификации WRB и, как мы наблюдали в работе группы WRB на разрезах, обращение к нему помогает принять объективное решение. Сравниваются свойства горизонтов, имеющих сходные черты или определенные отличия от соседних горизонтов в почвенном профиле.

Рубрика, посвященная *ареалам* горизонтов, существенно расширена и не ограничена упоминанием зональной приуроченности диагностического горизонта. Обычно указывается не только (под)зона, но и природный ландшафт, в котором встречается горизонт, и с особенностями которого он может быть связан. Для некоторых горизонтов важно упоминание положения в рельефе (стратифицированный или глеевый горизонт), для других – почвообразующие породы (альфегумусовый, охристый, солончаковый горизонты). В итоге, более или менее полная географическая характеристика ареала горизонта дополняет и поясняет рубрику “центрального образа”.

После перевода 11-ти бывших диагностических горизонтов в признаки и введения семи новых общее число диагностических горизонтов уменьшилось с 51 до 47. Объем описания (число знаков) каждого диагностического горизонта увеличился с 780 до 2340 (в среднем). Причем уточненная формулировка диагностического критерия занимает в среднем 800 знаков (вариация от 330 до 2400), или в среднем 34% текста определения. В табл. 2 приведен полный обновленный список.

В качестве примеров приведем описания трех существенно разных горизонтов, как для иллюстрации характера предлагаемых изменений, так и для представления о новом формате описания. Описания других введенных горизонтов или модифицированных определений имеются в упоминаемых в статье публикациях.

Полные описания диагностических горизонтов

W – Протогумусовый.

Общая характеристика. Поверхностный минеральный горизонт начальных стадий почвообразования, либо существующий в крайне неблагоприятных условиях, под пионерной растительностью, несомкнутыми группировками высших растений, а также лишайниками и водорослями; содержит редкие живые корни, местами образующие скопления. Неоднородно окрашен органическими соединениями в серые тона, имеет малую мощность и неровную границу. Почти пол-

ностью наследует сложение, физические и физико-химические свойства субстрата.

Диагностический критерий. Горизонт имеет сочетание следующих характеристик:

1) слой минерального материала, верхняя граница которого является дневной поверхностью; **И**

2) неоднородно окрашен в серые тона, по шкале Манселла $value \leq 6$, $chroma \leq 3$; **И**

3) содержание гумуса более 0.5% ($C_{орг} > 0.3\%$); **И**

4) мощность горизонта соответствует одному из условий:

4а) менее 5 см, если нижняя граница горизонта ровная и горизонт имеет суглинистый или глинистый гранулометрический состав; **ИЛИ**

4б) менее 5–7 см, то есть наименьшая мощность менее 5 см, а наибольшая мощность не более 7 см, если нижняя граница горизонта неровная с амплитудой до 2–3 см, и горизонт имеет суглинистый или глинистый гранулометрический состав; **ИЛИ**

4в) менее 10 см, если горизонт песчаный, или доля мелкозема менее 50%.

Сравнение с другими горизонтами. Единственный в профиле гумусовый горизонт. Отличается от других аккумулятивно-гумусовых горизонтов (АО, АУ, АЖ, АУ, АН) малой мощностью, фрагментарностью, неоднородностью сложения и гумусовой прокраски. От опадо-подстилочного горизонта (О) отличается существенно меньшим участием органических остатков, соответственно, преобладанием твердофазного материала.

Ареалы. Встречается в нескольких группах почв с ограничениями почвообразования. Первая группа включает почвы особых, исключительно “жестких” климатических условий: Высокая Арктика, высокогорья, пустыни; вторую группу образуют почвы на динамичных субстратах (слабозакрепленных песках, криогенных пятнах, солифлюкционных отложениях, свежем аллювии и вулканических пеплах), а также почвы на крутых горных склонах, гольцах и курумниках. Третья группа почв с протогумусовым горизонтом представлена почвами на насыпных грунтах в городах и техногенных ландшафтах.

АН – Перегнойно-гумусовый⁴.

Общая характеристика. Органо-минеральный горизонт, темно-серый до черного, небольшой мощности. Формируется в условиях повышенного атмосферного увлажнения, умеренной до слабой биологической активности, под лесными и травянистыми фитоценозами. В течение вегетационного периода, как правило, находится во влажном состоянии, но не имеет признаков оглеения. Окраска горизонта обычно однородная, струк-

тура в основном комковатая, структурные отдельности непрочные, первого порядка, но есть и более сложные комки, а также встречаются крупитчатые или икрянистые (криогенные) агрегаты. Сложение рыхлое или слабоуплотненное, равномерное в пределах горизонта. Содержит примесь мелких растительных остатков, в том числе углистых, находящихся на разных стадиях разложения, рассеянных в массе горизонта. В ряде случаев, особенно если выше горизонта АН залегает горизонт О, растительных остатков содержится больше в его верхней части, и степень их разложения ниже. Примесь растительных остатков создает эффект перегнойного или грубогумусового материала. Мощность горизонта, как правило, не превышает 30 см.

Диагностический критерий. Горизонт имеет сочетание следующих характеристик:

1) цвет темно-серый до черного, по шкале Манселла $value < 3$, $chroma \leq 2$; **И**

2) сложение рыхлое или слабоуплотненное, равномерное в пределах горизонта; структура непрочная, комковатая или комковато-крупитчатая, как правило, однопорядковая; **И**

3) содержит примесь мелких растительных остатков разной степени разложения, рассеянных в массе горизонта сравнительно равномерно, или, напротив, неравномерно с аккумуляцией преимущественно в его верхней части, особенно в тех случаях, когда выше него залегает горизонт О; **И**

5) мощность горизонта более 5 см.

Уточняющая аналитическая диагностика. Реакция от кислой до слабощелочной. Содержит 10–25% органического вещества ($C_{орг} 5.8–14.5\%$). Величина потери при прокаливании сильно колеблется, но не превышает 30–35%.

Сравнение с другими горизонтами. Горизонт АН отличается от темногумусового (АУ) непрочной и более простой структурой, отсутствием в ней элементов зернистости, наличием измельченных растительных остатков, придающих почвенной массе эффект “творожистого сложения”, малой численностью и иным составом педобионтов, в первую очередь ограниченным участием в нем дождевых червей. Отличия от перегнойного (Н) горизонта заключаются в существенно меньшей доле растительных остатков, находящихся на более поздних стадиях трансформации, что отражается характером сложения (слабая “творожистость”), отсутствует “мажущаяся консистенция”, а влажность горизонта АН обычно ниже.

Основной *ареал*: субальпийские и альпийские луга, то есть горизонт формируется в условиях прохладного умеренно-влажного климата, промерзания и поступления значительных объемов надземной и подземной фитомассы. Встречается также под таежной растительностью на почвооб-

⁴ В предыдущих версиях классификации почв России горизонт назывался перегнойно-темногумусовым.

разующих породах с высоким содержанием легковыветривающихся первичных минералов и на карбонатных породах.

SN – Солонцовый⁵.

Общая характеристика. Срединный суглинистый или глинистый темный горизонт со столбчатой структурой и сплошными гумусово-глинистыми и гумусовыми иллювиальными кутанами на гранях агрегатов. Их образование обусловлено накоплением обменного натрия на фоне щелочной реакции среды и низкой общей концентрации легкорастворимых натриевых солей в почвенном растворе. Цвет поверхности всех агрегатов более темный по сравнению с внутриагрегатной массой за счет гумусово-глинистых кутан на их гранях. Интенсивность окраски и обилие глинистых кутан в нижней части горизонта постепенно ослабевают. Резко выделяется в профиле по комплексу свойств, обычно имеет ясную верхнюю границу. Характерно сильно изменяющееся физическое состояние в зависимости от влажности. При невысокой влажности плотный с прочной многопорядковой структурой. При высокой влажности горизонт становится пластичным, вязким, водонепроницаемым. Обычно не вскипает от 10%-ной HCl. Карбонатные новообразования отсутствуют.

Диагностический критерий. Горизонт состоит из минерального суглинистого или глинистого материала и имеет сочетание следующих характеристик:

1) один из вариантов цвета основной массы внутри агрегатов:

1а) от темно-серого до черного, по шкале Манселла hue 10YR, value ≤ 3 , chroma ≤ 2 ; **ИЛИ**

1б) от коричневатого-бурого до темно-коричневого, по шкале Манселла hue 7.5YR или 10YR, value 2–5, chroma 3–6; **И**

2) сочетание характеристик, отражающих сложение и структуру при полевой оценке увлажнения “влажный”, или “влажноватый”, или “свежий”:

2а) плотный или очень плотный, с хорошо выраженной многопорядковой структурой и системой вертикальных трещин; **И**

2б) высший порядок образуют прочные столбчатые или сильно вытянутые в вертикальном на-

правлении призматические агрегаты, ширина которых не превышает 10–15 см; **И**

2в) прочные изометричные призматические и ореховатые агрегаты более низких порядков структуры; **И**

2г) агрегаты всех порядков покрыты сплошными тонкими глянцевыми глинистыми кутанами, цвет которых темнее цвета основной массы внутри агрегатов; **И**

3) мощность $>2-3$ см.

Уточняющая аналитическая диагностика. Реакция щелочная. Горизонт существенно обогащен илом по сравнению с выше- и нижележащими горизонтами. Характерна пептизация глинистого материала, выход воднопептизируемой фракции ила составляет 5–15% и более от массы горизонта (более 20% от общего содержания ила). Часто, но не всегда, наблюдается временная задержка набухания растертого образца, проявляющаяся в виде ступеньки на кривой кинетики набухания. Доля обменного натрия обычно составляет более 10–20% от емкости катионного обмена. Горизонт обычно не засолен или имеет слабую степень засоления с выраженной токсичной щелочностью по водной вытяжке 1 : 5.

Сравнение с другими горизонтами. Солонцовый SN отличается от текстурного горизонта VT столбчатой структурой высшего порядка, темным цветом кутан, щелочной реакцией среды и заметным количеством в почвенном растворе и в обменном состоянии ионов натрия.

Ареалы. Солонцовый горизонт является обязательным диагностическим элементом солонцов и их агрогенных производных. В почвах лесостепных и степных ландшафтов характерен солонцовый горизонт с черными кутанами (SNiu). В почвах сухостепных и полупустынных ландшафтов формируются солонцовые горизонты с буро-коричневыми кутанами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время сложилось представление о целесообразности обновления классификации почв России (период обновления, по мнению В.М. Фридланда, 10–15 лет [21]), как это имеет место и для других классификационных систем. Первым шагом является критический анализ имеющихся в предыдущих изданиях КиДПР базовых элементов классификации – диагностических горизонтов и признаков – с целью их совершенствования. Результаты проведенной работы в этом направлении представлены для диагностических горизонтов.

Накопившиеся больше чем за 10 лет со времени публикации последнего варианта классификации новые материалы [16], обсуждение различными способами и с разными пользователями,

⁵ В предыдущих версиях солонцовый горизонт, имеющий буро-коричневую окраску, обозначался индексом BSN и дополнительно был введен горизонт ASN – темносолонцовый, имеющий черную окраску. В настоящей версии для всех солонцовых горизонтов используется единый индекс SN. Вместо ASN предлагается использовать индекс SNiu (солонцовый темнокутанный). Присутствие горизонта SNiu в профиле позволяет выделить в разных типах солонцов темнокутанные подтипы, которые приблизительно соответствуют подтипам “черноземные” в разных типах солонцов классификации почв СССР (1977).

Таблица 2. Обновленный список диагностических горизонтов в классификации почв России

Группы горизонтов	Индекс горизонта	Название горизонта
Верхние органо-минеральные (гумусовые) природные горизонты	*W	Протогумусовый
	AO	Грубогумусовый
	AУ	Серогумусовый (дерновый)
	AJ	Светлогумусовый
	AU	Темногумусовый
	+AN	Черногумусовый
	*АН	Перегноино-гумусовый
	AK *+RA	Криогумусовый горизонт Стратифицированный гумусовый
Верхние органические природные горизонты	*O	Опадо-подстилочный
	H	Перегноинный
	T	Торфяный
	TO	Олиготрофно-торфяный
	+TM	Мезотрофно-торфяный
	TE	Эутрофно-торфяный
	TJ	Сухоторфяный
Подповерхностные природные горизонты разрушения и потери вещества	E	Подзолистый
	EL	Элювиальный
	AEL	Гумусово-элювиальный
	BEL	Субэлювиальный
	SEL	Солонцово-элювиальный
Срединные природные горизонты накопления и трансформации вещества	BHF	Альфегумусовый
	BFM	Железисто-метаморфический
	*BAN	Охристый
	BM	Метаморфический
	BT	Текстурный
	BI	Глинисто-иллювиальный
	BСА	Аккумулятивно-карбонатный
	*SN	Солонцовый
	V	Слитой (вертикальный)
	BMK	Ксерометаморфический
	BPL	Палево-метаморфический
	CRM	Криометаморфический
	CR	Криогенный ⁶
CRH	Гумусово-криометаморфический	
Гидрогенные горизонты	G	Глеевый
	Q	Квазиглеевый
Галоморфные горизонты	S	Солончаковый
	SS	Солончаковый сульфидный
Антропогенно-измененные и антропогенные горизонты	P	Агрогумусовый
	PU	Агротемногумусовый
	+PN	Агрочерногумусовый
	*PB	Агроабразионный
	*PT +UR	Агроторфяный Урбиковый (городской)
Горизонты насыпного гумусированного материала	+RAT	Рекультивационный компостно-гумусовый
	+RT	Рекультивационный торфяный

Обозначения изменений: + новые горизонты, * изменен индекс или определение.

⁶ В предыдущих версиях классификации горизонт назывался по-разному: "криотурбированный" в версии 2004 г. и в таблице на с. 11 версии 2008 г.; "криогенный" в Полевом определителе (2008) в ключе (с. 20) и в описании (с. 49).

опыт преподавания и участие в работе по международной системе WRB позволили модифицировать блок классификации по диагностическим горизонтам.

Учитывая ориентированность классификации почв России не только на большой массив природных почв, но и на антропогенные почвы, были дополнительно введены горизонты городских и рекультивируемых почв, черноземный горизонт и его агро-аналог, изменены индексы и определения ряда природных верхних горизонтов; одновременно несколько горизонтов были переведены на уровень признаков. Количество горизонтов уменьшилось с 51 до 47.

Для повышения эффективности пользования классификацией и удобства была предложена более подробная структурированная форма определений диагностических горизонтов (с примерами). Она содержит краткую эколого-генетическую информацию в сочетании со строгим диагностическим критерием. В результате, объем описания (число знаков) увеличился с 780 до 2340 (в среднем). Уточненная формулировка диагностических критериев занимает в среднем 800 знаков (вариация от 330 до 2400), или 34% текста определения.

Следующим шагом на пути обновления классификации почв России ожидаются аналогичные работы по диагностическим признакам и почвообразующим породам.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ананко Т.В., Герасимова М.И., Конюшков Д.Е.* Опыт обновления почвенной карты РСФСР масштаба 1 : 2.5 млн в системе классификации почв России // Почвоведение. 2017. № 12. С. 1411–1420.
2. *Апарин Б.Ф., Герасимова М.И., Лебедева И.И., Тонконогов В.Д., Сухачева Е.Ю.* Верификация “Классификации и диагностики почв России” (2004 г.) по коллекции почвенных монолитов Центрального музея почвоведения им. В.В. Докучаева // Почвоведение. 2007. № 5. С. 525–531.
3. *Герасимов И.П., Завалишин А.А., Иванова Е.Н.* Новая схема общей классификации почв СССР // Почвоведение. 1939. № 7. С. 44–52.
4. *Герасимова М.И., Хитров Н.Б.* Сравнение результатов диагностики почвенных разрезов по трем классификационным системам // Почвоведение. 2012. № 12. С. 1235–1243.
5. *Герасимова М.И., Хитров Н.Б., Лебедева И.И.* Индексация почвенных горизонтов: состояние вопроса, проблемы и предложения // Почвоведение. 2013. № 5. С. 627–638.
6. *Герасимова М.И., Хитров Н.Б., Лебедева И.И.* Развитие базовой классификации почв В.М. Фридланда в классификации почв России // Бюл. Почв. ин-та имени В.В. Докучаева. 2020. Вып. 102. С. 5–20. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2020-102-5-20>
7. *Герасимова М.И., Хохлов С.Ф.* Классификация почв России: обсуждение на сайте в интернете // Почвоведение. 2010. № 12. С. 1449–1455.
8. *Иванова Е.Н.* Классификация почв СССР. М.: Наука, 1976. 326 с.
9. *Иванова Е.Н.* Опыт общей классификации почв // Почвоведение. 1956. № 6. С. 82–102.
10. *Иванова Е.Н., Розов Н.Н.* О состоянии и развитии классификационной проблемы в почвоведении // Почвоведение. 1958. № 10. С. 54–63.
11. *Классификация и диагностика почв России.* Смоленск: Ойкумена, 2004. 341 с.
12. *Классификации и диагностика почв СССР.* М.: Колос, 1977. 223 с.
13. *Классификация почв России.* М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1997. 231 с.
14. *Луначев А.В., Губин С.В.* Органогенные надмерзлотно-аккумулятивные горизонты криоземов тундр севера Якутии // Почвоведение. 2012. № 1. С. 57–68.
15. *Луначев А.В., Губин С.В., Герасимова М.И.* Проблемы диагностики криогенных почв в современной классификации почв России // Почвоведение. 2019. № 10. С. 1157–1162.
16. *Полевой определитель почв России.* М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2008. 182 с.
17. *Прокофьева Т.В., Герасимова М.И., Безуглова О.С., Бахматова К.А., Гольева А.А., Горбов С.Н., Жарикова Е.А., Матинян Н.Н., Наквасина Е.Н., Сивцева Н.Е.* Включение городских почв и почвоподобных образований в классификацию почв России // Почвоведение. 2014. № 10. С. 1155–1164.
18. *Розов Н.Н., Иванова Е.Н.* Классификация почв СССР: генетическая характеристика и диагностика основных подразделений // Почвоведение. 1967. № 3. С. 12–22.
19. *Розов Н.Н., Иванова Е.Н.* Классификация почв СССР: принципы и систематический список почвенных типов // Почвоведение. 1967. № 2. С. 3–11.
20. *Строганова М.Н., Мягкова А.Д., Прокофьева Т.В.* Городские почвы: генезис, классификация, функции // Почвы, город, экология. М.: Фонд “За экономическую грамотность”, 1997. 320 с.
21. *Указания по классификации и диагностике почв.* М.: Колос, 1967. Вып. I–V.
22. *Фридланд В.М.* Основные принципы и элементы базовой классификации почв и программа работ по ее созданию. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1982. 149 с.
23. *Хитров Н.Б., Безуглова О.С., Герасимова М.И.* Гумусовые горизонты черноземов в системе классификации почв России: новые подходы // Живые и биокосные системы. 2020. № 32. <https://doi.org/10.18522/2308-9709-2020-32-1>
24. *Шишконокова Е.А., Аветов Н.А., Ананко Т.В., Савицкая Н.В.* Болотные торфяные почвы таежной и подтаежной зон западной Сибири на цифровой модели почвенной карты России масштаба 1 : 2500000 в формате классификации почв России // Бюл.

- Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2020. Вып. 104. С. 223–240.
<https://doi.org/10.19047/0136-1694-2020-104-223-240>
25. Chinese Soil Taxonomy. Beijing, N.Y.: Science Press. 2001. 203 p.
 26. FAO-UNESCO 1971-1981. Soil Map of the World, scale 1 : 5000 000. 18 maps&10 volumes. Paris: UNESCO, 1971–1981.
 27. FAO, 1988. FAO/Unesco Soil Map of the World, Revised Legend, with corrections. World Resources Report 60, FAO, Rome. Reprinted as Technical Paper 20. ISRIC. Wageningen, 1994. 140 p.
<http://www.fao.org/docrep/W8594E/W8594E00.htm>
 28. Guidelines for Soil Description and Classification. Central and Eastern European Students' Version / Eds. M. Switoniak et al. Torun, 2018. 286 p.
 29. IUSS Working Group WRB. 2007. World Reference Base for Soil Resources, 2006, first update 2007. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome. 116 p.
 30. IUSS Working Group WRB. 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.
 31. *Lehmann A., Stahr K.* Nature and Significances of Anthropogenic Urban Soils // J. Soils Sediments. 2007. V. 7(4). P. 247–260.
 32. Référentiel pédologique. Association française pour l'étude du sol. Éditions Quæ, 2008. 404 p.
 33. Russian Soil Classification System / Ed. R.W. Arnold. M.: Dokuchaev Soil Science Institute, 2001. 221 p.
 34. Soil Survey Staff. 2014. Keys to Soil Taxonomy. USDA-Natural Resources Conservation Service, Washington, DC.
 35. Soil Survey Staff. 2015. Illustrated guide to soil taxonomy. U.S. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, National Soil Survey Center, Lincoln, Nebraska.
 36. Soil Taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. Agric. Handbook 436. Washington, 1975. 754 p.
 37. Soil Taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. Second edition. Agric. Handbook 436. Washington, 1999. 871 p.
 38. Soils within cities (global approaches to their sustainable management) / Eds. M.J. Levin et al. IUSS Working Group SUITMA. Stuttgart, 2017. 253 p.
 39. World reference base for soil resources. World Soil Resources Reports. No. 84. FAO. Rome, 1998.
<http://www.fao.org/3/W8594E/w8594e00.htm#Contents>

Diagnostic Horizons in the Russian Soil Classification System: Version of 2021

N. B. Khitrov^{1, *} and M. I. Gerasimova^{1, 2}

¹*Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 190171 Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: khitrovn@gmail.com*

Updating of the Russian soil classification system as a preliminary procedure to the development of its new version is provided by new data, extensive testing of the system in terrain, online and offline discussions, validation in the course of cartographic works, and addressing to the international experience. The first step in updating—analysis of diagnostic horizons as basic elements of the system—comprised scrutinizing the array of horizons, checking their essence, and improving the scheme of their presentation in the system, which is believed to be more convenient and up-to-date. Eleven horizons were moved to a lower category of diagnostic properties. However, it was proposed to enlarge the set of humanly modified horizons by introducing the technogenic horizons in addition to the agrogenic horizons, to add a special chernozemic horizon (like chernic horizon in the WRB), and to separate the mesotrophic peat horizon from eutrophic and oligotrophic peat horizons. In the definitions of diagnostic horizons, more strict and formal criteria were formulated along with descriptive characteristics of pedogenesis and environment. Hence, the volume of definitions of diagnostic horizons increased by approximately three times on the average, while the definitions of diagnostic criteria were preserved intact. Names or symbols were modified for seven horizons. As a result, the total number of diagnostic horizons decreased from 51 in the former version-2008 to 47 in the proposed updated version. This paper presents the updated list of horizons and three examples of their revised definitions.

Keywords: updating soil diagnostics, soil horizons, diagnostic criterion of a horizon, soil properties

УДК 631.41

Посвящается светлой памяти Татьяны Алексеевны Соколовой

СОСТАВ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА, ПОЧВ НА КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД В СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ПОЛЯРНОГО УРАЛА

© 2021 г. Е. В. Шамрикова^{а, *}, Е. В. Жангуров^а, О. С. Кубик^а, М. А. Королев^а^аИнститут биологии Коми НЦ УрО РАН, Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 Россия

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

Поступила в редакцию 14.12.2020 г.

После доработки 26.02.2021 г.

Принята к публикации 27.02.2021 г.

Проведен сравнительный анализ химического состава и свойств водорастворимых соединений почв на карбонатных породах, наземной фитомассы и вод территории северной части хребта Большой Пайпудынский (Полярный Урал). В водных вытяжках растительного материала отмечено преобладание ионов K^+ и Ca^{2+} (45–60 и 30–45%). При переходе от горизонтов О к минеральным горизонтам увеличивается роль Ca^{2+} . Однотипность состава поверхностных вод и водных вытяжек нижних горизонтов почв отражает черты, унаследованные от почв водосборной территории. Наиболее вариативны свойства группы гумусовых горизонтов: серогумусовых (АУ), перегнойно-темногумусовых (АН) и перегнойных (Н). Состав водных вытяжек фитомассы соответствует диапазонам: $S_{орг}$ 8–106, $N_{орг}$ 0.4–5.8, легкорастворимых солей 1.5–32 г/кг. Содержание всех компонентов при переходе к горизонту О уменьшается на 1–1.5 порядка и далее 1–2 порядка к минеральным горизонтам. Водные объекты охарактеризованы как ультрапресные. Кислотно-основные характеристики вод при отсутствии органических соединений определяются гидрокарбонатами и карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов.

Ключевые слова: формы углерода и азота, щелочность почв, катионно-анионный состав, карбонаты

DOI: 10.31857/S0032180X21080153

ВВЕДЕНИЕ

Мерзлотные почвы горно-тундровых ландшафтов, сформированные на продуктах выветривания плотных карбонатных пород, занимают крайне незначительные площади [30]. Генезис этих редких уникальных образований, особенно в наиболее труднодоступных в транспортном отношении регионах, остается малоизученным [17, 23, 24]. Почвы на карбонатных породах (ПКП) отличаются как от зональных аналогов, так и друг от друга в зависимости от характера субстрата (щебнистости, гранулометрического, минералогического состава) и от биоклиматических условий [16]. К настоящему времени общие географогенетические закономерности и региональные особенности ПКП выявлены в широком спектре природных зон: от северной тайги до южной лесостепи, в условиях гумидного или субгумидного климата; определено классификационное положение; обозначены проблемы корреляции на почвенной карте РСФСР масштаба 1 : 2.5 млн и в системе новой классификации почв России [4, 8, 14, 16, 17, 19, 20, 23–25, 34, 35, 39, 41, 44].

Несмотря на обширный региональный охват, химический состав водорастворимой фракции почв на карбонатных породах и растительного материала исследован недостаточно. Детальное рассмотрение состава жидкой фазы почв на карбонатных породах связано с изучением природы их щелочности. Для почв аридных и семиаридных областей, таких как светло-каштановые, целинные и агрогенно-измененные почвы солонцового комплекса, а также в черноземах, определены показатели и компоненты, обуславливающие их щелочность [11–13, 22, 28, 36]. Установлено, что общая щелочность почв включает в себя количество карбонат- и гидрокарбонат-ионов, боратов, сульфидов, фосфатов, а также анионов органических кислот [10, 11]. Вклад последних в общую щелочность может быть существенным (более 90%) [12, 22, 28].

На примере обыкновенных черноземов и лугово-черноземных почв Каменной степи, сформированных на лёссовидных карбонатных суглинках, раскрыты закономерности накопления водорастворимых катионов. В частности, показана взаимосвязь содержания этих компонентов в поч-

венной толще с типом растительности. Так, по мнению авторов, существенное количество водорастворимых карбонатов Ca^{2+} и Mg^{2+} (до 0.4 и 0.1 г/кг соответственно, $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 5.7–8.5) в черноземе под лесными насаждениями вызвано процессами выщелачивания и разложения лесной подстилки, основу которой составляют листья дуба, относительно обогащенные подвижными формами этих элементов. В черноземе залежного участка степи высокое содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} в водной вытяжке (с верхним пределом в 0.5 и 0.1 г/кг соответственно, $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 5.6–8.5) обусловлено интенсивными процессами разложения растительных остатков, при которых почвенные растворы насыщаются углекислотой, смещая карбонатно-кальциевое равновесие от малорастворимой формы карбонатов в пользу растворимой $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Пониженные концентрации водорастворимой фракции элементов (до 0.06 и 0.04 г/кг соответственно, $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 6.3–8.6) в почве на пашне связывают с усиливающимися процессами нисходящей миграции почвенных растворов, а также с отчуждением растительных остатков с урожаем [36].

Компоненты водорастворимой фракции почв, отражающие типичные черты почвообразования водосборного бассейна, являются потенциальным источником формирования поверхностного и бокового внутрипочвенного стока, тем самым могут влиять на состав поверхностных вод, в том числе рек, ручьев, озер [6].

Почвенный покров гор высокой евразийской Арктики практически не изучен [54]. Одними из наименее исследованных на Полярном Урале являются почвы, сформированные на продуктах выветривания плотных карбонатных пород. В этой связи одним из наиболее приоритетных объектов для детального изучения состава и свойств водорастворимой фракции могут быть почвы на карбонатных породах северной части Уральского горного хребта, которым не уделялось достаточного внимания в предшествующие годы.

Цель работы – выявление закономерностей формирования состава водорастворимой фракции почв на карбонатных породах и водотоков северной части хребта Большой Пайпудынский (Полярный Урал). В задачи исследования входило определение содержания органических и неорганических форм углерода и азота, анализ катионно-анионного состава водных вытяжек из почв и наземной фитомассы, а также водотоков территории. Работа продолжает тему изучения почв в северной части хребта Большой Пайпудынский на правом берегу руч. Развильный [49].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Район исследований находится в южной части циркумполярной зоны и охватывает горную ланд-

шафтную зону Полярного Урала (координаты: 67°13'29" N; 65°38'17" E). Согласно геоэкологическому районированию для этой зоны характерна островная мерзлота [53]. Мощность многолетнемерзлых пород определяется высотной поясностью, геолого-гидрологическими и различными локальными факторами (крутизной и экспозицией склонов). На абсолютных отметках 150 и 700 м над ур. м. мощность мерзлой толщи составляет 90 и 400 м соответственно. В верхних частях выложенных склонов широко развиты криогенно-пятнистые формы микрорельефа, солифлюкционные террасы, выпучивание щебнистого и гравийно-древяного материала из рыхлых отложений.

Полевые исследования проводили методом заложения катены с протяженностью около 1.5 км в северной части хребта Большой Пайпудынский на правом берегу руч. Развильный (рис. 1), где широко развиты выходы массивных мраморизованных известняков на дневную поверхность, имеющих нижнедевонский возраст [49]. Сочетание ландшафтно-геоморфологических условий изучаемой территории, наряду со спецификой карбонатных почвообразующих пород создает предпосылки для формирования большого разнообразия типов и подтипов почв с высокой пространственной вариабельностью верхних и срединных горизонтов на ограниченной площади. В качестве непосредственных объектов исследования выбрано восемь ключевых участков (уч.) в горно-тундровом поясе на высотном профиле (табл. 1).

Растительные сообщества выбранных участков разделены по степени сомкнутости растительного покрова на две группы. На участках 1-ПУ, 3-ПУ и 6-ПУ растительность представлена разреженными (общее проективное покрытие (ООП) 0–60%) группировками с доминированием *Dryas octopetala*. Участки 2-ПУ, 5-ПУ, 7-ПУ и 8-ПУ характеризуются более развитым растительным покровом (ООП до 100%) с более разнообразным доминирующим видовым комплексом кальцефитов. В местообитаниях первой группы сообществ сформированы почвы: карболитозем перегнойно-темногумусовый (Calcaric Mollic Folic Leptosol (Humic)), перегнойно-темногумусовая остаточнок-карбонатная (Calcaric Leptic Skeletic Regosol), под второй группы – перегнойно-темногумусовая криометаморфическая остаточнок-карбонатная (Calcaric Mollic Leptic Stagnosol Skeletic), перегнойно-криометаморфическая глееватая остаточнок-карбонатная (Calcaric Stagnosol (Humic Skeletic)), перегнойно-темногумусовая квазиглеевая криометаморфическая остаточнок-карбонатная (Calcaric Folic Gleysol (Skeletic)). Перегнойно-криометаморфическая остаточнок-карбонатная и дерново-криометаморфическая остаточнок-карбонатная (Calcaric Skeletic Regosol Loamic) развивается под обеими группами сообществ. Подробная характеристика рассматриваемых почв, законо-

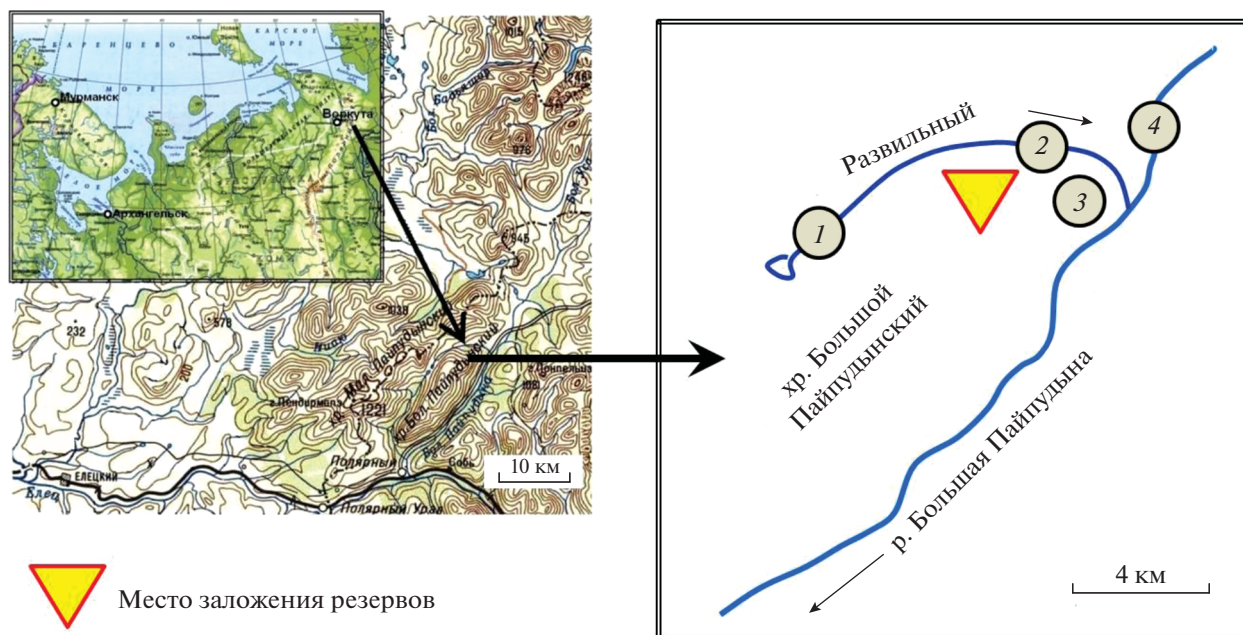


Рис. 1. Район исследований. Место отбора проб воды: 1 – верхнее течение руч. Развильный; 2 – нижнее течение руч. Развильный; 3 – карстовое озеро; 4 – р. Большая Пайпудына.

мерности распределения органических форм углерода и азота в них в связи с различной продуктивностью растительных сообществ представлены ранее [49].

В результате высокой щебнистости, наличия карбонатных пород по всему профилю (часто с поверхности) и провальной фильтрационной способности льдистая мерзлота в почве отсутствует. Мак-

Таблица 1. Характеристика растительных сообществ исследуемой территории и их биологическая продуктивность

Номер участка (высота над ур. м., м)	Название сообщества/общее проективное покрытие (%) / запасы наземной фiomассы (г/м ²)
1-ПУ (230)	Пятнистые дриадово-моховые тундры (<i>Dryas octopetala</i> L., <i>Oxytropis sordida</i> (Willd.) Pers., <i>Salix glauca</i> L., <i>Empetrum hermaphroditum</i> Hagerup, <i>Rhytidium rugosum</i> (Hedw.) Kindb. <i>Dicranum</i> sp.)/60/90.8 ± 0.9*
1-ПУ. Пятно (230)	Пятно без растительности/0/0
2-ПУ (235)	Разнотравно-осоково-моховое сообщество (<i>Carex sabyensis</i> Less, ex Kunth, <i>Silene acaulis</i> (L.) Jacq., <i>Hedysarum arcticum</i> B. Fedtsch, <i>Dicranum</i> sp.)/100/68.4 ± 3.7
3-ПУ (246)	Дриадово-травяное сообщество (<i>Dryas octopetala</i> L., <i>Silene acaulis</i> (L.) Jacq.)/60/112.8 ± 4.8
4-ПУ (246)	Травяно-ивковое сообщество (<i>Salix reticulata</i> L., <i>Lagotis minor</i> (Wild.) Standl., <i>Equisetum scirpoides</i> Michx., <i>Thalictrum alpinum</i> L.)/100/128.8 ± 15.6
5-ПУ (246)	Травяно-ивковое сообщество (<i>Betula nana</i> L., <i>Salix reticulata</i> L., <i>Dryas octopetala</i> L., <i>Hedysarum arcticum</i> B. Fedtsch., <i>Festuca ovina</i> L., <i>Geranium albiflorum</i>)/100/179.4 ± 37.1
6-ПУ (264)	Полигональные дриадовые тундры (<i>Dryas octopetala</i> L.)/25%/18.1 ± 1.2
6-ПУ. Пятно (264)	Пятно без растительности/0/0
7-ПУ (260)	Высокотравный луг (<i>Angelica archangelica</i> L.)/100%/1649 ± 599
8-ПУ (261)	Кустарничково-дриадово-моховое сообщество (<i>Dryas octopetala</i> L., <i>Salix reticulata</i> L., <i>Betula nana</i> L., <i>Carex arctisibirica</i> (Jurtz.) Czer., <i>Salix phylicifolia</i> L., <i>Vaccinium uliginosum</i> L., <i>Pleurozium schreberi</i> (Brid.) Mitt., <i>Tomentypnum nitens</i> (Hedw.) Loeske, <i>Rhytidium rugosum</i> (Hedw.) Kindb., <i>Dicranum</i> sp.)/100%/1539 ± 350

* Стандартное отклонение.

симальное содержание известняков характерно для разрезов 6-ПУ, 8-ПУ (70–80% от объема горизонта), в остальных разрезах они преобладают только с глубины 35–40 см [49]. Водный режим исследованных почв ксеромезоморфный, за исключением пегргойно-криометаморфической глееватой остаточно-карбонатной почвы (уч. 7-ПУ), который формируется в небольшом мезопонижении.

Отбор проб поверхностных вод выполняли с глубины 0.3–0.5 м (в зависимости от глубины водотока) в верхнем и нижнем течении руч. Развильный, в карстовом озере и в р. Большая Пайпудына (на 400 м вверх по течению от устья руч. Развильный). Отбор и транспортировку вод проводили в соответствии с нормативными правовыми документами, принятыми на территории Российской Федерации¹.

Растительный покров территории изучали с использованием методов закладки пробных площадей и маршрутных наблюдений. При выборе и описании пробных площадок использовали общепринятые геоботанические методы [3]. Количество надземной фитомассы растительных сообществ определяли методом укусов – изъятия надземных частей растений с учетных площадок размером 50 × 50 см в трехкратной повторности. Растения срезали на уровне границы почвы, затем в полевых условиях взвешивали сырую массу растительного материала.

Водные вытяжки из почв для определения катионно-анионного состава, щелочности, электропроводности и сухого остатка готовили в соотношении 1 : 50 для органогенных и 1 : 5 для минеральных. Для измерений рН и удельной электропроводности использовали надосадочную жидкость, для измерения массы плотного остатка и содержания ионов – фильтрат водных суспензий. Фильтрование осуществляли через фильтр “синяя лента”. Содержание хлорид-иона измеряли меркурометрическим методом, сульфат-иона – турбидиметрическим, ионов натрия и калия – пламенной фотометрией, кальция и магния – атомной абсорбцией. Общую щелочность объектов определили титриметрически до рН 4.4.

Содержание общего и неорганического углерода и азота водных вытяжек из почв и вод ($C_{В-общ}$, $C_{В-неорг}$, $N_{В-общ}$) измеряли методом высокотемпературного каталитического окисления с бездисперсионной ИК-регистрацией на анализаторе общего углерода ТОС $V_{СРН}$. Окисление соединений углерода водных вытяжек происходит при температуре от 550 до 1000°C в присутствии кислорода или кислородсодержащего газа и катализатора до диоксида углерода(IV) и последующем определении общего и неорганического углерода с исполь-

зованием детектора инфракрасного излучения. Методика распространяется на питьевую, природную (поверхностная, подземная) и сточную воды, погрешность измерения составляет 12%. Ранее показана возможность использования данной методики при анализе водных вытяжек из почв [46]. Водные вытяжки для измерения углерода органических соединений готовили в соотношении 1 : 25 для органогенных и 1 : 2.5 для минеральных.

Содержание неорганического азота ($N-NH_4^+$, $N-NO_3^-$) определяли фотометрически на спектрофотометре КФК-3 (табл. 2, 3). Углерод и азот органических соединений водных вытяжек из почв ($C_{орг}$, $N_{орг}$) и вод ($C_{В-орг}$, $N_{В-орг}$) рассчитывали по разности содержаний общих и неорганических форм элементов. Значения рН почв и вод измеряли на универсальном иономере Анион-4100 (Россия). Аналитические данные получены в экоаналитической лаборатории, а также отделе почвоведения Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Индексация горизонтов и классификация почв дана согласно “Полевому определителю почв России” [33] и системе классификации WRB [29].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наземная фитомасса. Показатель актуальной кислотности вытяжек из наземной фитомассы колеблется в диапазоне pH_{H_2O} 5.5–6.6. Наименьшими значениями рН отличаются водные вытяжки растительного материала уч. 1-ПУ, 5-ПУ, 7-ПУ. Реакция водной вытяжки из наземной фитомассы разнотравно-осоково-мохового сообщества (2-ПУ) и полигональных дриадовых тундр (6-ПУ) близка к нейтральной.

Содержание углерода водорастворимых органических соединений в растительном материале большинства участков соответствует 70–100 г/кг с максимальным значением в фитомассе дриадовотравяного сообщества (уч. 3-ПУ). Наиболее обеднена органическим углеродом водная вытяжка из наземной фитомассы кустарничково-дриадово-мохового сообщества (8-ПУ), $C_{орг} = 8$ г/кг. Водорастворимая фракция углерода названных объектов соответственно составляет 14–22 и 2% от общего его содержания.

Водорастворимый азот растительного материала всех участков представлен только органической формой. Содержание $N_{орг}$ колеблется в диапазоне от 0.4 (уч. 8-ПУ) до 5.8 г/кг (уч. 7-ПУ). Экстрагируемость азотсодержащих органических соединений водой различна. Низкая их растворимость (4–7% от азота общего содержания) свойственна наземной фитомассе дриадово-травяного и кустарничково-дриадово-мохового сообществ (уч. 3-ПУ и 8-ПУ). В остальных случаях доля водорастворимого органического азота от

¹ ГОСТ Р 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартинформ, 2008. 51 с.

Таблица 2. Химический состав водных вытяжек из почв и наземной фитомассы

Горизонт	Глубина, см	pH _{H2O}	ае, мкСм/см	Сухой остаток, %	C _{орг}	N _{орг}	г/кг					SO ₄ ²⁻	ОЩ, ммоль(экв)/кг
							Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻		
Участок 1-ПУ. Дерново-криогеоморфическая остаточно-карбонатная почва (Calcagic Skeletic Regosol Loamic)													
Фитомасса		5.48	—	0.8	71.758	1.293	3.792	0.623	5.053	0.041	1.036	0.653	121.31
O	0-1	6.67	58.4	0.6	1.340	0.085	0.476	0.079	0.149	0.048	0.085	0.085	24.59
AY1	1-5	6.99	69.3	0.1	0.269	0.011	0.076	0.010	<п.о.	0.008	0.015	0.018	3.27
AY2	5-15	7.33	61.3		0.258	0.012	0.083	0.009		0.007	0.011	0.016	3.67
CRM1	15-35	7.72	67.0	<п.о.	0.093	0.003	0.084	0.009		0.007	0.006	0.008	4.40
CRM2 _{Ca}	35-60	7.90	55.0		0.062	0.001	0.063	0.008		0.007	0.007	0.008	3.47
Пятно без растительности (правая часть передней стенки разреза 1-ПУ)													
C	0-1	7.84	51.10		0.086	0.004	0.077	0.007		0.009	0.005	0.010	4.13
AY@	1-5	7.87	45.60		0.128	0.003	0.056	0.006		0.008	0.006	0.009	3.07
AY@	5-20	7.57	41.80	<п.о.	0.097	0.001	0.055	0.007	<п.о.	0.008	0.006	0.010	3.00
CRM _{Ca}	20-30	7.89	32.90		0.080	0.002	0.050	0.007		0.006	0.004	0.006	2.80
BC _{Ca}	30-60	8.05	38.80		0.075	0.001	0.056	0.007		0.005	0.004	<п.о.	2.93
Участок 2-ПУ. Дерново-криогеоморфическая остаточно-карбонатная почва (Calcagic Skeletic Regosol Loamic)													
Фитомасса		6.32	1231	24.1	76.705	4.052	6.366	1.050	12.210	0.067	3.231	3.029	264.26
Oao	0-2	7.00	83.7	1.1	2.950	0.272	0.721	0.088	0.283	0.028	0.128	0.141	36.72
AYao	2-5	6.71	194.8		1.003	0.071	0.252	0.022	0.020	0.017	0.040	0.075	5.33
AY1	5-15	7.47	69.0		0.149	0.007	0.086	0.010	<п.о.	0.006	0.008	0.017	4.20
AY2	15-30	7.62	57.9	<п.о.	0.093	0.004	0.075	0.008		0.007	0.006	0.011	4.33
CRM1	30-55	7.92	29.3		0.061	0.001	0.037	0.005		0.003	0.009	<п.о.	2.10
CRM2 _{Ca}	55-70	7.95	32.3		0.021	0.001	0.028	0.004		0.004	0.003		2.07
BC _{Ca}	70-100	8.10	34.1		0.059	0.001	0.040	0.006		0.005	0.002		2.53

Таблица 2. Продолжение

Горизонт	Глубина, см	pH _{H2O}	ае, мкСм/см	Сухой остаток, %	C _{орг}	N _{орг}	г/кг						ОЩ, ммоль(экв)/кг
							Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
Участок 3-ПУ. Карболитозем перелойно-темногумусовый (Calcargic Mollic Folic Leptosol (Humic))													
Фитомасса					106.432	1.316							
O	0-2	7.22	69.0	1.5	1.647	0.076	0.709	0.085	0.168	0.017	0.090	0.069	38.69
Oao	2-4	7.40	141.5	0.6	0.608	0.062	0.581	0.067	0.033	0.016	0.100	0.047	27.38
АН1	4-15	7.50	133.1	0.1	0.143	0.027	0.163	0.012	<п.о.	0.005	0.031	0.017	5.13
АН2	15-20	7.69	106.3	0.1	0.088	0.020	0.157	0.012	0.005	0.012	0.012	0.017	6.40
Полоса		7.70	119.7	<п.о.	0.111	0.032	0.032	0.010	0.004	0.008	0.008	0.013	5.27
Участок 4-ПУ. Перелойно-темногумусовая остаточно-карбонатная почва (Calcargic Leptic Skeletic Regosol)													
Фитомасса					92.108	3.746	8.962	1.372	9.478	0.061	2.540	5.038	359.34
O	0-2	7.00	74.1	1.06	2.958	0.243	0.769	0.092	0.348	0.022	0.121	0.169	39.34
АН1	2-10	7.34	99.9		0.582	0.042	0.166	0.016	<п.о.	0.012	0.022	0.054	6.67
АН2	10-30	7.48	83.3		0.145	0.008	0.118	0.013		0.012	0.011	0.021	5.00
АН3	30-45	7.62	74.1	<п.о.	0.122	0.005	0.096	0.008		0.008	0.007	0.015	5.13
BC _{Ca}	45-55	7.80	76.7		0.084	0.002	0.099	0.009		0.009	0.018	0.009	5.00
C	55-65	7.69	84.3		0.115	0.004	0.096	0.008		0.008	0.009	0.016	4.53
Участок 5-ПУ. Перелойно-темногумусовая криогеоморфическая остаточно-карбонатная почва (Calcargic Mollic Leptic Stagnosol Skeletic)													
Фитомасса					72.612	2.521	7.107	1.083	11.002	0.050	2.296	2.484	266.07
O	0-2	6.90	73.4	1.1	2.043	0.193	0.659	0.087	0.227	0.079	0.105	0.151	38.03
АН1	2-5	6.59	137.9	<п.о.	0.902	0.050	0.149	0.018	<п.о.	0.018	0.044	0.068	5.60
АН2	5-15(20)	6.97	65.8	0.1	0.202	0.010	0.079	0.011		0.017	0.017	0.029	3.40
CRM1	15(20)-30	7.40	24.0	<п.о.	0.115	0.005	0.050	0.007		0.011	0.009	0.018	2.33
CRM2 _{Ca}	30-45	7.73	72.9		0.073	0.002	0.093	0.009		0.006	0.007	0.008	4.47

Таблица 2. Окончание

Горизонт	Глубина, см	pH _{H₂O}	ае, мкСм/см	Сухой остаток, %	С _{орг}	N _{орг}	г/кг						SO ₄ ²⁻	ОЩ, ммоль(экв)/кг
							Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻			
Участок 6-ПУ. Перегнойно-темногумусовая остаточно-карбонатная почва (Calcaric Lepitic Skeletic Regosol)														
Фитомасса		6.61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
О	0-1	7.57	54.9	0.7	1.043	0.061	0.604	0.077	0.095	0.032	0.043	0.056	—	33.93
АН1	1-10(15)	8.04	80.2	0.1	0.084	0.012	0.094	0.010	<п.о.	<п.о.	0.007	0.007	—	4.87
АН2	10(15)-25	8.08	95.9		0.099	0.010	0.109	0.011		0.005	0.007	0.012	—	5.93
АН3	25-35	7.98	93.4	<п.о.	0.094	0.007	0.113	0.010		0.005	0.006	0.012	—	5.60
BC _{Ca}	35-45	8.32	29.6		0.012	0.001	0.030	0.005		0.003	0.003	0.001	—	1.53
С _{Ca}	45-...	8.50	35.5		0.023	0.002	0.057	0.008		0.003	0.002	0.001	—	3.27
Пятно без растительности (левая часть передней стенки разреза 6-ПУ)														
С	0-1	7.76	84.8		0.093	0.027	0.106	0.010	<п.о.	0.003	0.009	0.013	—	4.10
АН1	1-10	7.93	67.3	<п.о.	0.061	0.009	0.090	0.009		0.004	0.005	0.007	—	4.40
АН2	10-25	7.89	88.4		0.079	0.014	0.110	0.010		0.004	0.005	0.012	—	5.40
АН3	25-35	8.00	95.5		0.105	0.009	0.125	0.010		0.004	0.006	0.009	—	7.07
Участок 7-ПУ. Перегнойно-криогеоморфическая глееватая остаточно-карбонатная почва (Calcaric Stagnosol (Humic, Skeletic))														
Фитомасса		5.76	1772	27.2	90.453	5.773	13.663	2.638	15.105	0.045	4.491	11.415	—	280.66
О	0-2	5.58	121.6	2.5	8.381	0.590	0.881	0.121	0.595	0.146	0.175	0.555	—	14.33
Н1	2-10	6.30	41.1	0.8	1.801	0.134	0.503	0.064	0.016	0.054	0.090	0.129	—	16.67
Н2	10-20	6.49	28.1	0.6	0.613	0.049	0.377	0.050	<п.о.	0.032	0.116	0.085	—	13.00
G	20-27	6.61	63.5		0.206	0.012	0.064	0.008		0.008	0.045	0.016	—	1.57
CRM1	27-50	7.61	75.5	<п.о.	0.054	0.005	0.086	0.008		0.009	0.006	0.011	—	4.40
CRM2 _{Ca}	50-65	7.97	81.4		0.046	0.004	0.085	0.009		0.008	0.005	0.011	—	4.57
BC _{Ca}	65-80	8.04	78.8		0.034	0.003	0.079	0.009		0.007	0.005	0.010	—	4.33
Участок 8-ПУ. Перегнойно-темногумусовая квазиглеевая криогеоморфическая остаточно-карбонатная почва (Calcaric Folic Gleysol (Skeletal))														
Фитомасса		6.01	96.4	2.2	7.576	0.366	0.668	0.119	0.664	0.039	2.499	0.223	—	25.41
Очс	0-5	6.41	—	—	6.936	0.324	—	—	—	—	—	—	—	—
О	5-10	6.77	80.6	1.3	2.734	0.210	0.788	0.110	0.304	0.080	0.113	0.144	—	28.69
АН1	10-12	6.91	21.1		0.613	0.049	0.031	0.005	<п.о.	0.004	0.004	0.007	—	1.33
АН2	12-20	6.95	20.6	<п.о.	0.379	0.031	0.030	0.005		0.003	0.007	0.004	—	1.20
Qg ^{Ca}	20-35	7.72	68.1		0.089	0.005	0.078	0.011		0.006	0.004	0.011	—	4.00
Q/CRM _{Ca}	35-55	7.99	60.5		0.023	0.002	0.067	0.009		0.006	0.003	0.006	—	3.73

Примечание. Здесь и далее: ае — электропроводность, ОЩ — общая щелочность, прочерк — не определено, <п.о. — ниже предела обнаружения.

Таблица 3. Химический состав поверхностных вод

Наименование одного объекта	Координаты, высота над ур. м.	рН	Массовая концентрация, мг/дм ³								
			C _{B-неорг}	N _{B-общ}	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
Руч. Развильный, верховье	67°13'42.3" N, 65°33'56.7" E, h = 400 м	7.27	2.00	<п.о.	23	<6.0	6.8	4.2	0.47	0.14	1.03
Руч. Развильный, нижнее течение	67°13'18.2" N, 65°39'05.4", h = 215 м	7.44	9.1	<п.о.	59	<6.0	5.6	16.4	0.69	0.20	0.92
Карстовое озеро	67°13'07.2" N, 65°39'10.2" E, h = 210 м	8.92	7.6	0.86	54	12.9	5.2	14.3	0.62	0.20	0.87
Р. Большая Пайпудына	67°13'00.5" N, 65°39'20.4" E, h = 150 м	8.29	11.7	<п.о.	80	17.3	9.1	21.0	1.11	0.24	0.96

Примечание. Массовая концентрация ионов C_{B-орг}, N_{B-NH₄⁺}, N_{B-NO₃⁻}, N_{B-NO₂⁻}, Cl⁻, PO₄³⁻ ниже предела обнаружения.

общего его содержания равна 13–20%. Названные особенности накопления растворимых C_{орг} и N_{орг} в наземной части растений определяют широкий диапазон колебаний C/N вытяжек: от 20 разнотравно-осоково-моховой тундры и высоко-травного луга (уч. 2-ПУ, 7-ПУ) до 60–94 у сообществ с доминированием дриад (уч. 1-ПУ, 3-ПУ, 6-ПУ). Содержание органических форм углерода и азота вытяжек не взаимосвязано ($R^2 = 0.24$). Полученные результаты близки к сделанным ранее выводам о содержании водорастворимых C_{орг} и N_{орг} в наземной фитомассе доминантов современных растительных сообществ прибрежной части Хайпудырской губы Баренцева моря. Высокое содержание органического углерода и азота исследуемого в данной работе растительного материала соответствуют концентрации этих компонентов в водных вытяжках наземной фитомассы солеустойчивых травянистых растений, низкое – представителей зональной тундровой растительности (мохообразных, лишайников, кустарничков) [48].

Растительный материал кустарничково-дриадово-мохового сообщества (уч. 8-ПУ) характеризуется не только минимальным содержанием водорастворимых органических соединений, но и самой низкой суммарной концентрацией растворимых катионов (1.5 г/кг). Максимальное их содержание (32 г/кг) свойственно фитомассе высоко-травного луга (уч. 7-ПУ). Для всех участков в общей массе растворимых катионов наземной фитомассы преобладает K (45–60%), несколько ниже вклад Ca (30–45%), роль Mg и Na незначительна (5–8 и 0–2%) (табл. 4). Закономерности накопления водорастворимых и валовых форм катионов в наземной части растений аналогичны. Согласно литературным сведениям, минималь-

ным суммарным содержанием этих четырех элементов (<1.5%) характеризуется зола *Pleurozium schreberi* [37], господствующего в напочвенном покрове уч. 8-ПУ [49]. Зольность травянистых растений, таких как *Veratrum lobelianum*, *Equisetum arvense* L., относящихся к доминантам уч. 7-ПУ, до 10 раз выше [26, 37]. Кроме того, последовательности накопления ионов в водных вытяжках наземной фитомассы травянистых растений (злаков, осок, бобовых, хвощей) идентичны рядам относительных масс зольных элементов этих объектов [18, 26, 37]. Для мхов, лишайников, дриад, кустарников и кустарничков аккумуляция зольных элементов, согласно этим же авторам, в основном имеет иную последовательность: Ca > K > Mg > Na. Однако есть сведения [18], что соотношение Ca и K в наземной фитомассе обусловлено не только видовыми особенностями растений, но и эдафическими факторами. В частности, на выходах карбонатных пород из-за насыщенности верхнего горизонта ионами Ca, в наземной фитомассе, как правило, преобладает K. В то время как на кислых породах, напротив, доминирует Ca [40]. K и Ca принадлежит важная роль в адаптации растений к низким температурам [7, 45].

В анионном составе вытяжек из растительного материала первых семи участков преобладают (50–80%) ионы, определяемые титриметрически. Менее всего этот компонент представлен в водных вытяжках из материала кустарничково-дриадово-мохового сообщества уч. 8-ПУ (36%). Соотношение долей хлорид- и сульфат-ионов в общей массе анионов различно. Максимальная роль первого (59%) отмечена в водных вытяжках растительного материала уч. 8-ПУ, второго – уч. 7-ПУ (35%).

Таблица 4. Относительные массовые доли катионов в водных вытяжках из наземной фитомассы и почв, а также в поверхностных водах

Объект исследований		Относительные массовые доли катионов, %	
Фитомасса		K (45–60) > Ca (32–45) > Mg (5–8) > Na (0–2)	
Почвы	органогенные горизонты	Ca (50–70) > K (12–34) > Mg (7–10) > Na (2–8)	
	минеральные горизонты	Ca (80–90) > Mg (7–10) > Na (2–10)	
Вода	руч. Развильный	верхнее течение	Ca (72) > Na (18) > Mg (8) > K (2)
		нижнее течение	Ca (90) > Mg (5) ~ Na (5) > K (1)
	карстовое озеро р. Большая Пайпудына		

Оценка катионно-анионного баланса изучаемых систем в ммоль(экв)/кг показала, что характерным признаком водорастворимых соединений фитомассы первых семи участков является 1.5–2-кратное превышение суммы количества эквивалентов катионов над анионами. Следовательно, значительная часть катионов вытяжек может быть представлена солями растворимых органических кислот, не учтенных в ходе титрования вытяжек до рН 4.4, то есть солями наиболее сильных кислот. В соответствии со значениями pK_a в интервале рН 4–5 протонируются анионы щавелевой, винной, бензойной и лимонной (по 2 ступени) кислот, при рН 3–4 – анионы лимонной и винной (по 1 ступени), муравьиной, гликолевой кислот. Названные низкомолекулярные соединения обнаружены в почвах тайги и тундры [47]. Помимо низкомолекулярных соединений кислот природы вытяжки содержат и растворимые фульвокислоты, преобладающая часть карбоксильных групп которых характеризуется pK_a от 4 до 5 [56]. Но в зависимости от положения в молекуле эти группы могут иметь и более сильнокислотные свойства [55]. Помимо анионов органических кислот катионно-анионный баланс водных вытяжек могут обеспечивать фосфат-ионы, накапливающиеся в растительных тканях. Анионы фосфорной кислоты участвуют в синтезе фосфорорганических соединений и регуляции внутриклеточного обмена [2]. Бедность водорастворимыми катионами фитомассы уч. 8-ПУ обуславливает обратное соотношение – количество анионов минеральных кислот в 1.5 раза больше, чем катионов. Очевидно, баланс системы достигается за счет присутствия H^+ .

Существенно бóльшие (до 85 раз) запасы наземной фитомассы уч. 8-ПУ позволяют предположить, что наземная часть кустарничково-дриадово-мохового сообщества может обеспечивать сопоставимые с другими участками (за исключением уч. 7-ПУ) масштабы поступления органических и минеральных компонентов вытяжек в почву под воздействием атмосферных осадков.

Почвы. Исследуемые почвы характеризуются широким диапазоном значений рН водных вы-

тяжек (от 5.6 до 8.5) с наибольшими величинами в почвах пятен (рН_{H₂O} 7.5–8.5). Значения рН поверхностных горизонтов почв и растительного материала соответствующих участков взаимосвязаны ($R^2 = 0.62$). Выражен единственный тип радиального профиля кислотности – увеличение значений рН_{H₂O} с глубиной.

Максимальная проработка профиля наблюдается в почве под травянистой растительностью (уч. 7-ПУ), где в пределах 80-сантиметровой толщи значение рН_{H₂O} увеличивается от поверхности на 2.5 ед. Данный участок, как указано выше, находится в небольшом мезопонижении. Почвенный профиль имеет существенную мощность и единичные включения обломков мраморизированных известняков с глубины 50 см. Вероятно, верхняя толща сформирована на переотложенных бескарбонатных супесчано-легкосуглинистых отложениях водно-ледникового генезиса с сопредельного макросклона хребта Большой Пайпудинский [21], что может в значительной степени влиять на значения рН. Однако данная гипотеза требует дополнительных исследований. Кроме того, лучшей “промывке” профиля может способствовать большее накопление снега и некоторая обводненность участка в периоды активного снеготаяния. Вследствие этого возникает застойно-промывной тип водного режима, что наряду со средне-тяжелосуглинистым гранулометрическим составом приводит к отчетливому формированию глеевого горизонта G с серовато-сизой окраской (10YR 4/2) в верхней части профиля [49].

Содержание растворимых форм углерода и азота в горизонте O почв на порядок меньше по сравнению с фитомассой. В составе общего водорастворимого азота почв присутствие неорганической формы элемента также не обнаружено. Незначительная и практически неизменная с глубиной концентрация водорастворимых форм обоих элементов отмечена в почвах пятен.

Для остальных почв характерно накопление растворимой фракции органических форм C и N в поверхностных горизонтах. Следует отметить,

что на уч. 1-ПУ, 3-ПУ и 6-ПУ, где доминирует *Dryas octopetala*, растительность представлена преимущественно разреженными группировками (ООП 25–60%). В данных разрезах поверхностные горизонты представлены подстилочно-торфянистыми (в том числе с признаками грубогумусовой смеси различных по степени разложения органических остатков с минеральными компонентами) [49]. Содержание органических форм углерода и азота в водных вытяжках из горизонта О этих участков незначительно: $C_{\text{орг}} < 1.6$, $N_{\text{орг}} < 0.07$ г/кг. Максимальны их значения в почве под высокотравным лугом $C_{\text{орг}} = 8.3$, $N_{\text{орг}} = 0.6$ г/кг. Доля растворимой фракции углерода и азота в первом случае составляет менее 1% от содержания элементов в почвах, во втором – более 2%.

Вне зависимости от генезиса почв нижняя часть профилей содержит сопоставимые с почвами пятен количества водорастворимых форм $C_{\text{орг}}$ и $N_{\text{орг}}$. На уч. 6-ПУ вследствие криотурбаций, выражена инверсия содержания органических углерода и азота почв [49]. Однако изменение содержания водорастворимых органических соединений в этом профиле не выявляет наличие криотурбационных явлений столь очевидно.

Неорганический углерод в водных вытяжках из почв представлен карбонат- и гидрокарбонат-ионами. Карбонат-ион переходит в раствор в соответствии с реакцией растворения кальцита:

$$\text{CaCO}_3(\text{осадок}) \leftrightarrow \text{CaCO}_3(\text{насыщенный раствор}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{(\text{раствор})} + 2\text{CO}_3^{2-}_{(\text{раствор})} \quad (\text{произведение растворимости ПР} = 3.8 \times 10^{-9}).$$

Гидрокарбонат-ион образуется в результате гидролиза. Сочетание показателей кислотно-основного состояния горизонта С (45–...) перегнойно-темногумусовой остаточно-карбонатной почвы (уч. 6-ПУ): $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} 8.5$, общая щелочность 3.3 ммоль(экв)/кг – свидетельствует, что источником щелочности является карбонат-ион [13]. Как было отмечено выше, данный субстрат представляет собой карбонат кальция. К засоленным эта почва не относится, так как ее общая щелочность ниже порогового значения в 14 ммоль(экв)/кг [13]. В остальных минеральных горизонтах исследованных почв $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} < 8.5$, общая щелочность 1.2–7.1 ммоль(экв)/кг, следовательно, согласно [13], общая щелочность обусловлена гидрокарбонатами и анионами органических кислот.

Значения общей щелочности поверхностных горизонтов О во всех случаях многократно больше щелочности в минеральной толще. Это связано с накоплением органических кислот, титруемых до pH 4.4. Кроме того, верхняя часть профилей более обогащена адсорбированным CO_2 – продуктом метаболизма почвенных мик-

роорганизмов и дыхания корней растений. При наличии карбонатов (например, горизонт О почвы уч. 6-ПУ) еще одной причиной может быть способ приготовления вытяжек. Десятикратное увеличение соотношения почва : раствор (1 : 50) влияет на ионообменные равновесия систем. Снижение парциального давления CO_2 в газовой фазе водных суспензий (удаление CO_2), происходящее по мере добавления воды, приводит к повышению концентраций ионов CO_3^{2-} , гидролизующихся до гидрокарбонат-ионов, определяющих щелочность. Названные процессы вызывают рост pH [13]. Единственный профиль, в котором общая щелочность увеличивается с глубиной – пятно без растительности на уч. 6-ПУ. Нарушение общей закономерности связано с проявлением криотурбационных явлений, вызванных максимальным промерзанием почв на вершине увала.

Содержание катионов в поверхностных горизонтах О почв на 1–1.5 порядка меньше, чем в фитомассе соответствующих участков за счет кратного уменьшения масс Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ . Концентрация ионов Na^+ в отдельных случаях в горизонте О (2-ПУ, 5-ПУ, 7-ПУ) несколько больше, чем в растительном материале. Наиболее богата катионами водорастворимая фракция поверхностных горизонтов почвы под разнотравным лугом (1.7 г/кг), как и наземная фитомасса этого участка (рис. 2). В гумусовых горизонтах этого профиля сумма катионов достигает 0.5 г/кг, что сопоставимо с показателем, полученным для черноземов [36]. В минеральных горизонтах общая концентрация катионов не превышает 0.1 г/кг.

Бедность растворимыми катионами обнаруживают поверхностные горизонты почв, формирующиеся под дриадами уч. 1-ПУ, 3-ПУ и 6-ПУ (0.8–1 г/кг), где, как уже указывалось, растительность представлена преимущественно разреженными группировками. В этих объектах содержание ионов Ca и Mg в 1.5, Na – в 4.5, K – 6.5 раз меньше по сравнению с аналогичными показателями горизонта О участка 7-ПУ. Еще более бедны катионами водные вытяжки из торфяных почв зоны тундры и лесотундры Республики Коми (<0.6 г/кг, $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} 3.7$ –4.9) [50, часть данных не опубликована].

По сравнению с растительным материалом изменяется и относительное содержание отдельных катионов. Уменьшается вклад ионов калия (12–34%), напротив, возрастает роль Na (до 8%) и Ca (50–70%). В анионном составе возрастает вклад анионов, формирующих щелочность почв (90–95%). Доминирование Ca^{2+} среди катионов и титруемой щелочности в анионной составляющей вытяжек в большей степени характерно для горизонта О почвы уч. 6-ПУ, сформированной на вершине увала на элювии мраморизированных известня-

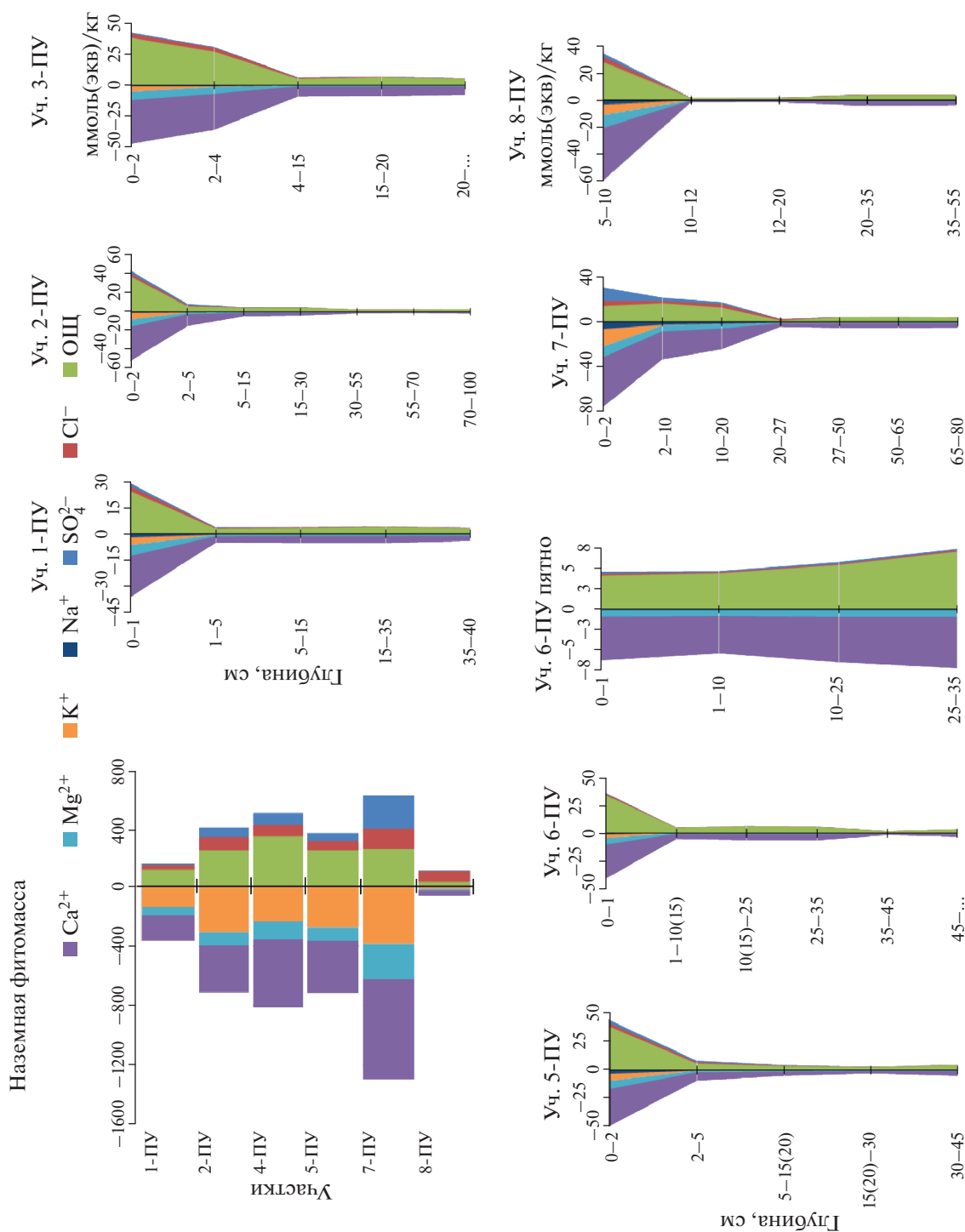


Рис. 2. Солевые профили наземной фитомассы и почв изучаемых участков (уч.). Отрицательные значения содержания катионов выбраны условно.

ков, вероятно, за счет литологического фактора. Почвенный профиль на данном участке характеризуется максимальным содержанием скелетно-грубообломочной фракции (содержание частиц >1 мм составляет 50–75%), при этом фракции с размерностью 1–2 мм являются наиболее вывет-

релыми (легко крошится в руках при механическом воздействии).

Содержание катионов в составе растворимых соединений с глубиной существенно уменьшается. Концентрация ионов К меньше предела обнаружения. Для этого иона характерна склонность

сорбироваться глинистыми минералами (2 : 1) [38] почв, пород, донных отложений, кроме того, выражена способность задерживаться растениями в процессе их питания и роста. Эти факторы могут приводить к меньшей подвижности ионов калия по сравнению с натрием [27]. Вне зависимости от генезиса почв в вытяжках из минеральных горизонтов почв доминируют ионы кальция (80–90%), анионов – ионы, определяющие щелочность (80–97%).

Содержание водорастворимых катионов в поверхностных и гумусовых горизонтах, как и в фитомассе (и, вероятно, по тем же причинам), в 1.4–2.5 раз больше, чем анионов. Для основного массива минеральных горизонтов катионно-анионный баланс соблюдается за счет измеряемых компонентов.

Электропроводность водных вытяжек всех объектов (фитомассы, органогенных и минеральных горизонтов) тесно взаимосвязана с суммарной молярной концентрацией эквивалентов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ($R^2 = 0.94$). Солевой максимум всех почв приурочен к поверхностной толще. Содержание солей (сухой остаток) в почвах в основном не превышает 2% и коррелирует с содержанием водорастворимого органического углерода ($R^2 = 0.80$) и суммарной массой катионов ($R^2 = 0.87$). С глубины 30 см масса сухого остатка не превышает предела обнаружения. Среди минеральных горизонтов более всего растворимых солей содержат гумусовые горизонты перегнойно-криометаморфической глееватой остаточно-карбонатной почвы (уч. 7-ПУ) – 0.6–0.8%.

Данные дискриминантного анализа (рис. 3) иллюстрируют дифференциацию исследуемых объектов в однородные группы по комплексу показателей химического состава водных вытяжек. Деление на группы определяется природой субстрата: 1) фитомасса, 2) органогенные, 3) гумусово-аккумулятивные, а также 4) срединные и нижние горизонты. Тем самым в пределах каждого участка подтверждается факт трансформации состава водных вытяжек при переходе от одного типа субстрата к другому. Наиболее вариативны свойства группы гумусовых горизонтов: серогумусовых (АУ), перегнойно-темногумусовых (АН) и перегнойных (Н). Как было показано ранее, формирование большого спектра отчетливо диагностируемых гумусово-аккумулятивных горизонтов (в условиях однотипного климата и отметок в рельефе) контролируется взаимным сочетанием литологического (характер увлажнения и мощность субстрата) и бигеоценологического (фитоценологического) факторов [49].

Водные объекты. Процесс формирования химического состава природных вод весьма сложен. Он совершается под воздействием разнообразных факторов, среди которых особенность гидрологического режима, соотношение зимних и летних

осадков, тип питания и др. [31]. В исследуемом регионе Полярного Урала основными источниками питания рек являются атмосферные осадки (снеговые и дождевые воды), а также талые воды ледников. Соотношение источников питания рек (от объема годового стока) следующее: снеговое (70%), снежниково-дождевое (20%), подземное (10%). Водный режим рек характеризуется весенне-летним половодьем и летними паводками, когда реализуется до 80–85% годового стока [9]. Значительным перестройкам химического состава поверхностных вод высокоширотных экосистем (особенно горных из-за большей солнечной радиации) способствует и наблюдающееся на протяжении последних 10–20 лет потепление, сопровождающееся значительным сокращением площади снежного и ледового покрова [1, 51].

Концентрация водорастворимой фракции углерода в минеральных горизонтах почв, расположенных у подножия хребта (1-ПУ, 2-ПУ) в 80–120 м от руч. Развильный, составляет 25–100 мг/дм³. Вероятно, факт преимущественного атмосферного и ледникового питания водоемов, в первую очередь определяет отсутствие растворенного органического углерода в поверхностных водах изучаемой территории. Аналогичные результаты о содержании $\text{C}_{\text{орг}}$ в реках и озерах карбонатных ландшафтов Полярного Урала получены ранее [15, 43]. Это отражается в показателях цветности, бихроматной окисляемости и биологического потребления кислорода. Низкое содержание органического углерода во время весенних арктических паводков свойственно воде р. Черчилль (Канада) – 4–13 мг/дм³ с минимальным содержанием в начале половодья [52]. В целом содержание органического углерода в поверхностных водах колеблется в широком диапазоне от <1 до 10–20 мг/дм³, а в водах болотных экосистем достигает нескольких сотен мг/дм³ [31, 42, 46].

К другим причинам отсутствия органических соединений в поверхностных водах может быть отнесено их преимущественное перераспределение и закрепление в почвенном профиле и/или осаждение органических соединений на дне водоемов. Для оценки вклада последних двух факторов необходимы дополнительные исследования.

Вода руч. Развильный (как в верхнем, так и в нижнем течении) характеризуется как нейтральная, р. Большая Пайпудына – слабощелочная, карстового озера – щелочная. Кислотность вод при отсутствии органических соединений определяют гидрокарбонаты и карбонаты, ионы щелочных и щелочноземельных металлов.

Преобладание поверхностного питания рек определяет также низкую минерализацию и жесткость вод всех изучаемых объектов. Воды квалифицируются как ультрапресные (сумма солей ниже 200 мг/дм³) и “очень мягкие” (молярная концен-

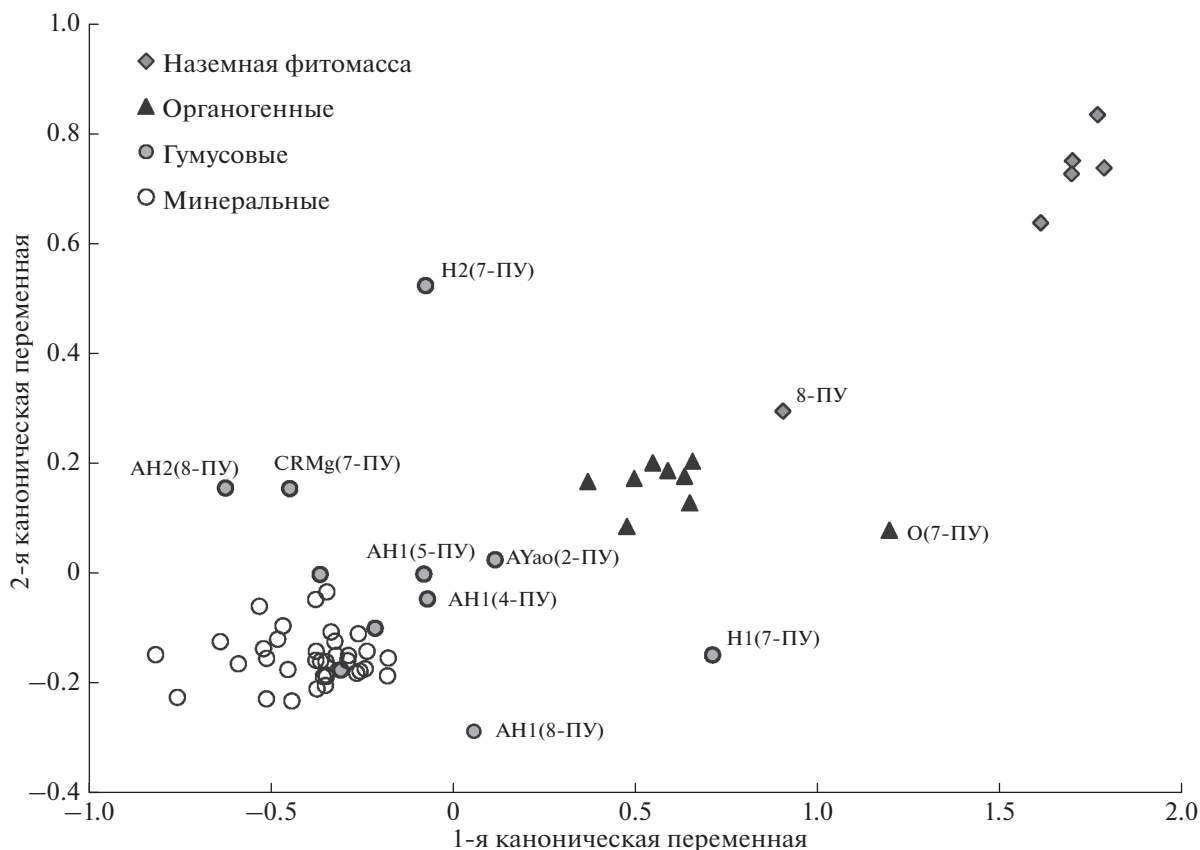


Рис. 3. Ординационная диаграмма (метод главных компонент). Диагностические признаки водных вытяжек из почв и фитомассы: $C_{орг}$, $N_{орг}$, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , общая щелочность.

трация эквивалентов Ca^{2+} и $Mg^{2+} < 1$ ммоль/дм³). Химический состав речных и озерных вод преимущественно гидрокарбонатный, по большей части однокомпонентного катионного состава — доминируют ионы Ca^{2+} , менее всего — ионов K^+ по причине, описанной выше. Присутствие в анионной части сульфат-ионов может быть обусловлено спецификой химического состава разгружаемых в гидрографическую сеть подземных вод водоносных горизонтов каменноугольных и девонских отложений (C_{1-2} – D_{2-3}), отличающихся и сульфатным составом [5]. Минимальная массовая концентрация катионов и анионов свойственна воде верховий руч. Развильный, где на фоне преобладания ионов кальция существенна доля ионов натрия (~70 и 20% от общего их содержания). Очевидно, что повышенное содержание ионов в трех других объектах и изменение относительного состава катионов связано с обогащением воды (до 4 раз) растворимыми компонентами вследствие процессов вымывания из горных пород и почв на пути следования. Состав вод нижнего течения руч. Развильный, Карстового озера и р. Большая Пайпудына описывается од-

ним относительным массовым рядом доминирующих ионов и близок к таковому для водных вытяжек минеральных горизонтов почв. Таким образом, формирование состава поверхностных вод происходит за счет выноса веществ со стоком с прилегающих к данному водоему территорий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для исследуемого региона Полярного Урала впервые получен новый и оригинальный материал о компонентном составе водных вытяжек из почв и растительного материала, а также и водотоков. В пределах каждого участка выявлено существенное изменение состава и содержания водорастворимых компонентов в системе наземная фитомасса–водорастворимая фракция почв–поверхностные воды.

Исследованные участки значительно различаются по составу и структуре растительных сообществ: степени сомкнутости растительного покрова (0–100%), запасам (20–1650 г/м²) и составу наземной фитомассы. Общим признаком растительного материала изучаемой территории является преобладание в водных вытяжках ионов ка-

лия (45–60%) и кальция (30–45%); массовая доля магния и натрия незначительны (5–8 и 0–2%). Содержание водорастворимых форм органического углерода, азота и суммы катионов легкорастворимых солей наземной фитомассы различается более чем на порядок и соответствует диапазонам 8–106, 0.4–5.8 и 1.5–32 г/кг. Низкие значения всех показателей характерны фитомассе кустарничково-дриадово-мохового сообщества, высокие – высокотравного луга.

В водных вытяжках поверхностных горизонтов почв содержание всех компонентов на 1–1.5 порядка меньше по сравнению с фитомассой. В относительном составе водорастворимых катионов повышается роль Ca^{2+} за счет K^{+} (50–70 и 12–34% соответственно). В пределах нижележащей части почвенных профилей, а также в почвах пятен состав водных вытяжек достаточно однообразен. Близость карбонатной породы вне зависимости от генезиса почв определяет высокие значения рН и доминирование ионов кальция и гидрокарбонат-ионов (80–95%) в составе водных вытяжек. Факторизация признаков методом главных компонент подтвердила наибольшие различия состава водных вытяжек в группе гумусово-аккумулятивных горизонтов.

Преобладание поверхностного питания рек (снеговое, дождевое, ледниковое) определяет низкую минерализацию и низкую жесткость вод всех изучаемых объектов, а также отсутствие в них органических соединений. Относительный состав ионов поверхностных вод и вытяжек из минеральных горизонтов аналогичны.

Полученные данные могут быть использованы при прогнозе поведения элементов в почве и в ландшафте, балансовых расчетах циклов углерода и азота, а также соединений щелочных и щелочноземельных металлов в ландшафтах кальциевого класса по Перельману [32].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают искреннюю благодарность Юрию Васильевичу Жданову за содействие в проведении полевых исследований (г. Лабытнанги), а также Якову Ильичу Беляеву (г. Сыктывкар) за помощь в сборе полевого материала.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены в рамках бюджетной темы НИР “Выявление общих закономерностей формирования и функционирования торфяных почв на территории Арктического и Субарктического секторов европейского Северо-Востока России” (номер госрегистрации АААА-А17-117122290011-5) и проекта РФФИ № 20-04-00445а “Факторы и механизмы стабилизации органического вещества в почвах эк-

стремальных условий (на примере арктических экосистем)”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Агатова А.И., Лапина Н.М., Торгунова Н.И.* Органическое вещество, его элементарный и биохимический состав в водах российской части Арктического бассейна в современных условиях // *Океанология*. 2011. Т. 51. № 3. С. 450–460.
2. *Алимкулов С.О., Мурадова Д.К.* Биологическая роль фосфора в жизни растений // *Молодой ученый*. 2015. № 10(90). С. 44–47.
3. Антропогенная динамика растительного покрова Арктики и Субарктики принципы и методы изучения // *Тр. ботанического института им. В.Л. Комарова РАН*. 1995. Вып. 15. 185 с.
4. Атлас почв Республики Коми / Под ред. Г.В. Добровольского и др. Сыктывкар, 2010. 356 с.
5. Атлас Республики Коми. М.: Феория, 2011. 448 с.
6. *Белянина Л.А.* Состав почвенных растворов, почвенно-грунтовых и поверхностных вод территории Центрально-лесного государственного природного биосферного заповедника. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 2007. 25 с.
7. *Берштейн Б.И., Оканенко А.С.* Калий, фотосинтез и метаболизм растений // *Физиол. и биохимия культ. раст.* 1979. Т. 11. № 6. С. 515–526.
8. *Вальков В.Ф., Казеев К.Ш., Колесников С.И., Кутровский М.А.* Почвообразование на известняках и мергелях. Ростов-на-Дону, 2007. 198 с.
9. *Ветошкина Н.Н.* Минимальный сток рек западного склона Полярного, Приполярного и Северного Урала // *Тр. Коми фил. АН СССР*. 1973. № 26. С. 93–112.
10. *Воробьева Л.А.* О кислотных и основных компонентах почвенных растворов и вытяжек из почв // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение*. 1982. № 3. С. 31–35.
11. *Воробьева Л.А.* Щелочность почв: показатели, структура, природа // *Почвоведение*. 1993. № 5. С. 21–28.
12. *Воробьева Л.А., Герасименко Н.А., Хитров Н.Б.* Влияние переувлажнения на природу щелочности неорошаемых природных черноземов и лугово-черноземных почв Ростовской области // *Почвоведение*. 2002. № 4. С. 431–442.
13. *Воробьева Л.А., Панкова Е.И.* Щелочные засоленные почвы России // *Почвоведение*. 2008. № 5. С. 517–532.
14. *Гагарина Э.И.* Опыт изучения выветривания обломков карбонатных пород в почве // *Почвоведение*. 1968. № 9. С. 117–126.
15. *Голдина Л.П.* Озера Полярного урала // *Изв. Коми фил. Геогр. Общ-ва СССР*. 1973. Т. 2. № 5. С. 64–73.

16. *Горячкин С.В.* Почвенный покров Севера (структура, генезис, экология, география). М.: ГЕОС, 2010. 414 с.
17. *Горячкин С.В., Водяницкий Ю.Н., Конюшков Д.Е., Лесовая С.Н. и др.* Биоклиматогенные и геогенные проблемы географии почв Северной Евразии // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2008. № 62. С. 48–68.
18. *Грунина Л.К., Гецен М.В.* Биогенная аккумуляция азота растениями тундровой зоны // Научн. докл. Коми филиал АН СССР. 1984. Вып. 97. 32 с.
19. *Жангуров Е.В.* Автоморфные почвы Среднего и Южного Тимана. Автореф. ... дис. канд. с-х. н. М., 2013. 22 с.
20. *Жангуров Е.В., Старцев В.В., Дубровский Ю.А., Дегтева С.В., Дымов А.А.* Морфолого-генетические особенности почв горных лиственничных лесов и редколесий Приполярного Урала // Почвоведение. 2019. № 12. С. 1415–1429. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19120141>
21. Карта четвертичных образований. Лист Q 42-43. М-6 1 : 1000000. Госгеолкарта. ВСЕГЕИ, 1995.
22. *Климанов А.В., Воробьева Л.А., Новикова А.Ф., Конюшкова М.В.* Природа щелочности целинных и антропогенно-преобразованных солонцов северной Калмыкии // Почвоведение. 2014. № 4. С. 433–442. <https://doi.org/10.7868/S0032180X14040030>
23. *Конюшков Д.Е.* Почвообразование на карбонатных породах в континентальной субарктике (на примере севера Средней Сибири). Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. М., 1991. 28 с.
24. *Конюшков Д.Е., Герасимова М.И., Ананко Т.В.* Корреляция дерново-карбонатных почв на почвенной карте РСФСР масштаба 1 : 2.5 млн и в системе классификации почв России // Почвоведение. 2019. № 3. С. 276–289. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19030079>
25. *Копосов Г.Ф.* О генезисе дерново-карбонатных почв // Почвоведение. 1981. № 4. С. 5–15.
26. *Ларин И.В., Агабабян Ш.М., Работиса Т.А. и др.* Кормовые растения сенокосов и пастбищ СССР. М.—Л.: Гос. изд-во с./х. лит-ры, 1950. 689 с.
27. *Логонова Е.В., Лопух П.С.* Гидроэкология. Минск: БГУ, 2011. 300 с.
28. *Любимова И.Н., Горобец А.В., Грачев В.А., Никитина Н.С.* Природа щелочности целинных и агрогенно-измененных почв солонцового комплекса Волгоградской области // Почвоведение. 2004. № 11. С. 1325–1334.
29. Мировая реферативная база почвенных ресурсов 2014. Международная система почвенной классификации для диагностики почв и создания легенд почвенных карт. Исправленная и дополненная версия 2015. Научные редакторы перевода: М.И. Герасимова, П.В. Красильников. ФАО и МГУ им. М.В. Ломоносова, 2017.
30. Национальный Атлас почв Российской Федерации. М.: Астрель, 2011. 632 с.
31. *Никаноров А.М.* Гидрохимия. СПб.: Гидрометеиздат, 2001. 444 с.
32. *Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. М.: Астрель-2000, 1999. 610 с.
33. Полевой определитель почв России. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2008. 182 с.
34. Почвенная карта РСФСР. М-6 1 : 2.5 млн / Под ред. В.М. Фридланада. М.: ГУГК, 1988.
35. Почвы и почвенный покров Печоро-Ильчского заповедника (Северный Урал) / Под ред. С.В. Дегтевой, Е.М. Лаптевой. Сыктывкар: Изд-во Коми НЦ УрО РАН, 2013. 328 с.
36. *Рогожникова Е.В., Зборищук Ю.Н.* Карбонаты в некоторых почвах каменной степи // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2009. № 3. С. 17–19.
37. *Родин Л.Е., Базилович Н.И.* Динамика органического вещества и биологический круговорот зольных элементов и азота в основных типах растительности Земного шара. М.: Наука, 1965. 264 с.
38. *Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И.* Глинистые минералы в почвах. Тула: Гриф и К., 2005. 336 с.
39. *Тонконогов В.Д., Лебедева И.И., Герасимова М.И.* Экологическая информативность субстантивно-генетической классификации почв России // Почвоведение. 2005. № 9. С. 1062–1068.
40. *Хантимер И.С.* Сельскохозяйственное освоение тундры. Л.: Наука, 1974. 226 с.
41. *Хантулев А.А., Гагарина Э.И., Матинян Н.Н., Счастливая Л.С.* Вопросы генезиса почв Северо-запада РСФСР (Ленинградская, Псковская, Новгородская области) // Вестник Ленингр. ун-та. 1972. № 9. С. 121–127.
42. *Хараев Г.И., Ямпилов С.С., Танганов Б.Б., Хантургаев А.Г.* Экологический мониторинг. Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2004. 77 с.
43. *Хохлова Л.Г.* Гидрохимия рек тундровой зоны // Освоение Севера и проблемы рекультивации: тезисы докл. межд. конф. Сыктывкар. 1991. С. 196–197.
44. *Чевычелов А.П., Коноровский А.К., Зигер Х.* О генетической сущности остаточно-карбонатных почв Якутии // Почвоведение. 1990. № 3. С. 5–16.
45. *Чудинова Л.А., Орлова Н.В.* Физиология устойчивости растений. Пермь: Пермский ун-т, 2006. 123 с.
46. *Шамрикова Е.В., Ванчикова Е.В., Сытарь Т.С., Зуева О.М.* Сравнительное исследование методик определения содержания углерода органических соединений в природных водах и водных вытяжках из почв // Вода: химия и экология. 2012. № 4. С. 88–92.
47. *Шамрикова Е.В., Груздев И.В., Пунегов В.В., Хабидуллина Ф.М., Кубик О.С.* Водорастворимые низкомолекулярные органические кислоты в автоморфных суглинистых почвах тундры и тайги // Почвоведение. 2013. № 6. С. 691–697. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13060099>
48. *Шамрикова Е.В., Денева С.В., Кубик О.С.* Распределение углерода и азота в почвенном покрове прибрежной территории Баренцева моря (Хайпудырская губа) // Почвоведение. 2019. № 5. С. 558–569.
49. *Шамрикова Е.В., Жангуров Е.В., Кулюгина Е.Е., Королев М.А., Кубик О.С., Туманова Е.А.* Почвы и почвенный покров горно-тундровых ландшафтов Полярного Урала на карбонатных породах: разнообразие, классификация, распределение углерода и

- азота // Почвоведение. 2020. № 9. С. 1053–1070.
<https://doi.org/10.31857/S0032180X20090154>
50. Шамрикова Е.В., Соколова Т.А., Забоева И.В. Кислотно-основная буферность органогенных горизонтов подзолистых и болотно-подзолистых почв Республики Коми // Почвоведение. 2003. № 7. С. 797–807.
51. Dittmar T., Kattner G. The biogeochemistry of the river and shelf ecosystem of the Arctic Ocean: a review // Mar. Chem. 2003. V. 83. P. 101–190.
52. Mangal V., Shi Y.X., Gueguen C. Compositional changes and molecular transformations of dissolved organic matter during the arctic spring floods in the lower Churchill watershed (Northern Manitoba, Canada) // Biogeochemistry. 2017. V. 136. P. 151–165.
<https://doi.org/10.1007/s10533-017-0388-8>
53. Oberman N.G., Mazhitova G.G. Permafrost dynamics in the North-East of European Russia at the end of the 20th century // Norsk Geografisk Tidsskrift – Norwegian J. Geography. 2001. V. 55. № 4. P. 241–244.
54. Sjögersten S., Turner B.L., Mahieu N., Condron L.M., Wookey P.A. Soil organic matter biochemistry and potential susceptibility to climatic across the forest-tundra ecotone in the Fennoscandian mountains // Glob. Chang. Biol. 2003. V. 9. P. 759–772.
55. Sposito G., Holsceaw K.M. Titration studies on the Polynuclear Polyacidic Nature of Fulvic Acid Extracted from Sewage Sludge-soil Mixtures // Soil Sci. Soc. Am. J. 1977. V. 41. № 2. P. 330–336.
56. Van Hees P.A.W., Lundstrom U.S. Equilibrium models of aluminium and iron complexation with different organic acids in soil solution // Geoderma. 2000. V. 94. № 2–4. P. 201–221.

Composition of Water Extracts from Vegetation, Soils on Carbonate Rocks, and Surface Water in the Northern Part of the Polar Urals

E. V. Shamrikova^{1, *}, E. V. Zhangurov¹, O. S. Kubik¹, and M. A. Korolev¹

¹*Institute of Biology, Komi Science Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, 167982 Russia*

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

A comparative analysis of the chemical composition and properties of water-soluble compounds of soils on carbonate rocks, terrestrial phytomass, and waters has been performed for the northern part of the Bolshoi Paipudynsky Ridge, the Polar Urals. In water extracts from plant material, potassium and calcium ions (45–60 and 30–45%, respectively) predominate. Upon the transition from the O horizon to the mineral horizons, the content of Ca²⁺ ions in water extracts increases from 50–70 to 80–90% with a simultaneous decrease in the content of K⁺ ions from 12–34% (O horizon) to 0% (mineral horizons). The uniformity of the composition of surface waters with the composition of water extracts from the middle-profile and lower soil horizons reflects the features inherited from the soils of the catchment area. The highest variability of the chemical composition of water extracts is seen in the group of humus horizons: gray-humus (AY), mucky–dark-humus (AH), and mucky (H) horizons. The composition of water extracts from the phytomass is characterized by the following ranges: C_{org} 8–106 g/kg, N_{org} 0.4–5.8 mg/kg, and soluble salts 1.5–32 g/kg. The contents of all these components in water extracts from the O horizon decreases by 1–1.5 orders of magnitude and further decreases by 1–2 orders of magnitude in the mineral horizons. Surface waters are ultrafresh. In the absence of organic compounds, their acid–base properties are mainly controlled by carbonates and bicarbonates of alkali and alkaline earth metals.

Keywords: carbon and nitrogen compounds, soil alkalinity, cation–anion composition, carbonates

УДК 631.45

МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ ТЕРМОХИМОЛИЗА¹

© 2021 г. Ю. Р. Фарходов^{a, b, *}, Н. В. Ярославцева^a, В. А. Холодов^a

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

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

*e-mail: yulian.farhodov@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.12.2020 г.

После доработки 02.03.2021 г.

Принята к публикации 03.03.2021 г.

Жирные кислоты являются информативной частью неспецифического почвенного органического вещества. Их состав и содержание отражают особенности многих почвенных процессов и структуру микробиома почвы. Одним из наиболее простых и быстрых широко используемых методов анализа жирных кислот является термохимомолиз. Однако до сих пор остаются не раскрытыми многие методические вопросы данного анализа. Цель работы — оценка влияния различных условий термохимомолиза на содержание и состав жирных кислот типичного чернозема. Определен метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) в зависимости от концентрации метилирующего агента гидроксида тетраметиламмония (ТМАГ), температуры пиролиза и времени инкубирования ТМАГ с почвой. Обнаружено, что при внесении избыточного количества дериватирующего агента в условиях высокой температуры пиролиза уменьшаются выход МЭЖК и относительное содержание мононенасыщенных МЭЖК. Оптимальными условиями для анализа содержания жирных кислот являются температуры 300–500 °С с применением 15–40 мкмоль/гС ТМАГ. Показано, что время экспозиции ТМАГ с почвой перед анализом не влияет на результаты термохимомолиза.

Ключевые слова: пиролиз, тетраметиламмоний, липиды, чернозем

DOI: 10.31857/S0032180X21080062

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных компонентов почвы является органическое вещество [24]. Оно включает в себя как органические остатки (ткани растений и животных), так и отдельные вещества, которые подразделяются на специфические и неспецифические. Специфические вещества — это собственно гуминовые вещества, прошедшие специфический процесс гумификации, а неспецифические — все остальные [6].

Жирные кислоты (ЖК) формируются в живых организмах как конституционная составляющая клеточных мембран. При поступлении растительных остатков в почву ЖК становятся важным компонентом неспецифического почвенного органического вещества. По их совокупности можно судить о направлении трансформации органического вещества в почве, а с привлечением данных высокопроизводительного секвенирования возможно детальное изучение структуры и состояния микробного сообщества [7, 24, 27].

Традиционный метод определения ЖК в почвах основан на экстракции, дериватизации и хро-

матографировании [5, 30]. Он реализуется в несколько этапов, что обычно занимает несколько дней. Этот подход, даже с использованием экстракторов [22], требует значительного количества растворителей. Таким образом, основными недостатками метода являются длительность проведения анализа, его трудоемкость, а также стоимость анализа. Главными преимуществами — возможность изучения разных фракций ЖК, а также относительная его доступность, так как он не требует использования дополнительного оборудования, кроме газового хроматографа.

Другим подходом для анализа ЖК состава почв является термохимомолиз, его также называют термогидролиз с метилированием или реакционным пиролизом. Метод заключается в пиролизе и дериватизации его продуктов с последующей газовой хроматографией [13]. По тому, когда происходит дериватизация продуктов пиролиза, термохимомолиз делят на два типа: on-line и off-line. Для on-line термохимомолиза характерна дериватизация в пиролитической ячейке во время пиролиза, при off-line термохимомолизе продукты пиролиза собирают и дериватизируют отдельно [35]. В последнее время наиболее распространенным способом становится метод on-line термохимомо-

¹ К статье имеются дополнительные материалы.

за, преимуществом которого является экспрессность. При этом основным недостатком заключается в необходимости использования дополнительного прибора в виде пиролитической приставки к газовому хроматографу.

Для дериватизации пиролизатов почвенного органического вещества обычно применяют алкилирующие (гидроксиды тетраметил-,этил-,бутиламмония, гидроксид триметилсульфония, ацетат тетраэтиламмония) и силилирующие (гексаметилдисулазан, триэтилсилилдиэтиламин, триметилсилилимидазол) реагенты [35]. В зависимости от исследуемых соединений подбирают необходимый дериватирующий агент. Самым распространенным дериватирующим агентом является гидроксид тетраметиламмония (ТМАГ, *tetramethylammonium hydroxide*, ТМАН), который метилирует кислотные функциональные группы молекул, делая их менее полярными и более летучими. ТМАГ является сильным основанием (рКв 4.2) и может применяться при температурах термохимического разложения до 600°C. Эти свойства делают его универсальным дериватирующим агентом. Использование ТМАГ и ацетата тетраметиламмония (ТМАА), который обладает менее основными свойствами, для изучения ЖК в составе гумусовых кислот показало, что ТМАГ дериватирует как свободные, так и связанные ЖК. В то время как ТМАА позволяет изучать только свободные ЖК. Таким образом, применение этих двух дериватирующих агентов позволяет разделить ЖК по связи с гумусовыми кислотами [17, 38].

ТМАГ широко применяется для изучения почвенного органического вещества. Помимо определения состава ЖК, его используют для оценки содержания лигнина, сахаров, таннинов, аминокислот [19]. Однако в исследованиях часто опускают методические аспекты применимости: не обозначают объем, концентрацию дериватирующего агента, не аргументируют выбор температуры пиролиза [10, 14, 16, 22, 36–39]. При изучении ЖК в составе бактерий *Pseudomonas putida* показано, что повышение температуры термохимического разложения с ТМАГ до 500°C увеличивает выход МЭЖК, последующее повышение температуры уменьшает выход МЭЖК. Подобная закономерность – наличие оптимума – наблюдается при увеличении концентрации ТМАН [32]. При исследовании состава восков применяют температуру около 500°C [9], а для изучения лигнина и таннина оптимальная температура 500–600°C [23, 26, 27].

Другим фактором, который может повлиять на результаты анализа, является время инкубирования изучаемого образца вместе с ТМАГ. Время инкубирования ТМАГ с лигнином повышает выход некоторых его пиролизатов [23]. В другом исследовании инкубирование образцов криоконита с 25%-ным раствором ТМАГ приводило к существенному варьированию содержания МЭЖК в зависимости от продолжительности инкубирования

[40]. Напротив, в аналогичном эксперименте, проводимом для ЖК молока, содержание МЭЖК не зависело от времени инкубирования пробы с ТМАГ [33].

Методические аспекты термохимического разложения почвы для изучения ЖК состава практически не изучались, подобные исследования с черноземами Центральной России не проводили.

Цель работы – изучить влияние условий термохимического разложения: температуры, концентрации ТМАГ и времени экспозиции ТМАГ с почвой – на содержание и состав ЖК.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Отбор и подготовка образцов. В работе использовали образцы типичного чернозема (Haplic Chernozem) [3, 20], отобранные на участке многолетнего опыта “Ежегодно косимая степь” Центрально-Черноземного государственного биосферного заповедника им. В.В. Алехина (Курская область, 51°34.207 N, 36°05.444 E). Отбор образцов проводили из верхнего горизонта 0–15 см, методом конверта. Почву высушивали до воздушно-сухого состояния. В работе использовали смешанную пробу почвенных агрегатов 2–1 мм из трех индивидуальных образцов. Для исследования брали пробу смешанного образца около 100 г, которую перетирали в агатовой ступке и пропусkali через сито 0.25 мм. Содержание общего углерода и азота (по данным сухого сжигания) составило 5.3 и 0.52% соответственно.

Термохимическое разложение. Навеску почвы от 2 до 3 мг помещали в чашечки для пиролиза объемом 80 мкл, добавляли 20 мкл раствора нонадекановой кислоты в ацетоне концентрацией 0.03 мг/мл (внутренний стандарт), чашечки высушивали в токе азота, после этого добавляли 20 мкл метилирующего агента, чашечки снова высушивали в токе азота, после чего проводили пиролиз в течение 1 мин при трех температурах: 300, 400 или 500°C, добиваясь увеличения интенсивности процессов температурной деструкции органических молекул. Для метилирования использовали 25%-ный по массе раствор ТМАГ (SigmaAldrich) в метаноле, из данного раствора готовили 4 рабочих раствора ТМАГ с концентрациями 0.5, 1, 2.5, 5%. Объем рабочего раствора ТМАГ, который добавляли в чашечку с почвой был 20 мкл, что в пересчете на количество ТМАГ составляет 0.95, 1.9, 4.75, 9.5 мкмоль соответственно. Данный диапазон выбран таким образом, чтобы включал концентрации ТМАГ, которые чаще всего применяют в аналитическом пиролизе другие исследователи [19]. Нужно отметить, что раствор ТМАГ в метаноле обладает низким поверхностным натяжением, поэтому может формировать тонкую липкую пленку на поверхности чашечки для пиролиза и ее подставке. Следовательно, чтобы избежать потерь ТМАГ после

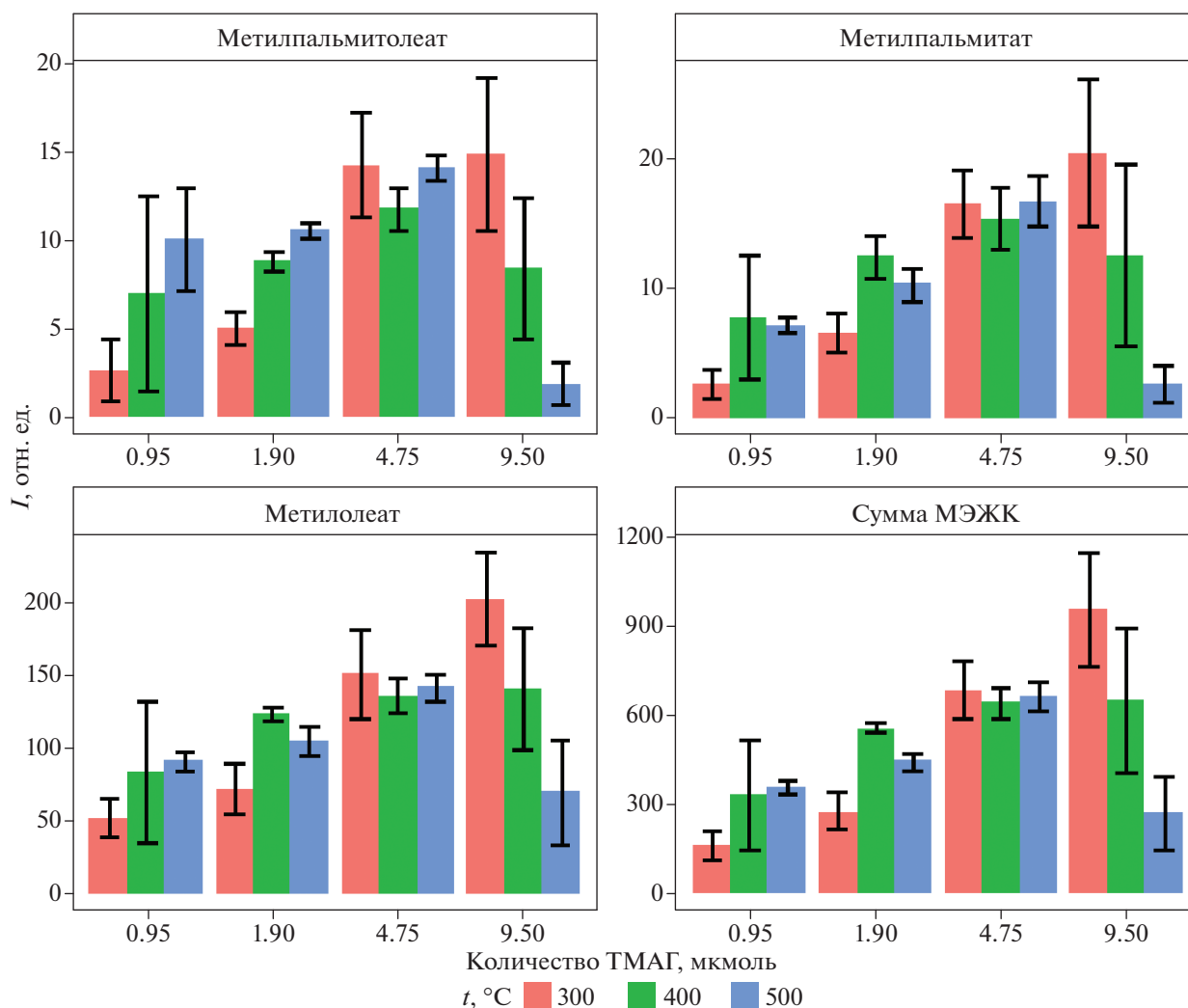


Рис. 1. Содержание МЭЖК (среднее, стандартное отклонение, $n = 3$) в зависимости от температуры и количества ТМАГ.

его добавления, нужно избавиться от метанола путем высушивания.

Для проверки времени экспозиции ТМАГ с почвой в 21 чашечку вносили 4.75 мкмоль ТМАГ после чего в течение 40 ч каждые 2 ч анализировали по одному образцу при температуре 300°C.

В работе использовали пиролизер Frontier Lab Multi-Shot Pyrolyzer EGA/PY 3030D, оснащенный автосемплером AS1020E и подключенный к газовому хроматографу с масс-детектором Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra. Параметры хроматографирования: температура инжектора 300°C, капиллярная колонка GsBP-5MS длиной 30 м, газ-носитель гелий, скорость потока 1 мл/мин, температурный режим: начальная температура 100°C, без градиента 1.5 мин, затем температуру повышали со скоростью 5 град/мин до 300°C, далее температуру задерживали 7 мин при 300°C, возбуждение молекул проводили электронным ударом с энергией электронов 70 эВ, диапазон детектируемых m/z 47–600.

Идентификацию МЭЖК осуществляли с помощью библиотек масс-спектров NIST11, Library FAMES, а также стандартного раствора МЭЖК C8-C24 (Supelco, CRM18918). Интегрирование хроматографических пиков проводили по ионам с m/z 55 и 74, которые являются основными для МЭЖК [4]. Для количественной оценки содержания МЭЖК применяли два способа: по нормированным значениям площадей хроматографических пиков относительно внутреннего стандарта, а также методом внутренней нормализации.

Для оценки влияния времени экспозиции метилирующего агента с почвой, его концентрации, а также температуры пиролиза изучали метиловые эфиры ненасыщенных ЖК: пальмитолеиновой (16 : 1ω7 по омега классификации) и олеиновой (18 : 1ω9), насыщенных ЖК: пальмитиновой (16 : 0), стеариновой (18 : 0), а также определяли сумму всех идентифицированных МЭЖК.

Статистическую обработку данных проводили с помощью дисперсионного анализа [2].

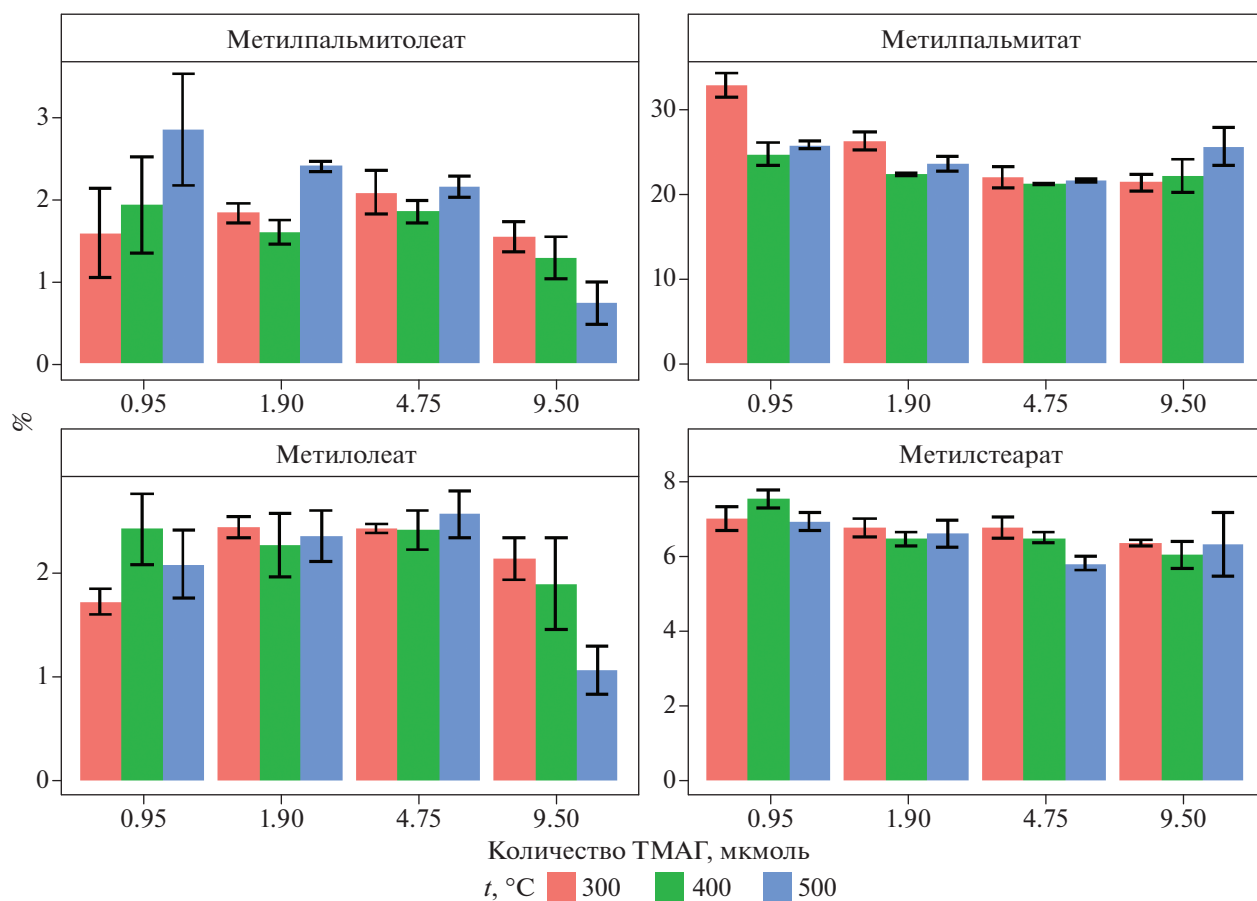


Рис. 2. Относительное содержание МЭЖК (среднее, стандартное отклонение, $n = 3$) в зависимости от температуры и количества ТМАГ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры пиролиза и концентрации ТМАГ. На рис. 1 представлены данные содержания МЭЖК (отношение площади хроматографического пика анализируемого вещества к площади пика внутреннего стандарта) в зависимости от температуры термохимического пиролиза и количества ТМАГ. Двухфакторный дисперсионный анализ показал, что на содержание МЭЖК достоверно влияет концентрация ТМАГ, а также взаимодействие факторов концентрации и температуры (табл. S1, S2). Видно, что увеличение концентрации добавляемого ТМАГ приводит к увеличению содержания МЭЖК, что закономерно. Влияние температуры на содержание МЭЖК тесно связано с концентрацией ТМАГ. При низких концентрациях ТМАГ высокая температура термохимического пиролиза приводит к более эффективному метилированию ЖК. Для варианта с внесением 4.75 мкмоль ТМАГ эффективность метилирования не зависела от температуры. При больших концентрациях ТМАГ — температура, напротив, уменьшала выход МЭЖК. Вероятно, это связано с тем, что при низких концентрациях вещества высокая температура термохимического пиролиза сдвигает

химическое равновесие в сторону продуктов реакции, а при высокой температуре и высоких концентрациях ТМАГ, химическое равновесие сдвигается в сторону исходных веществ [18, 31].

Для оценки состава ОВ почвы по данным пиролиза обычно используют метод внутренней нормализации, получая относительное содержание (relative abundance) каждого компонента относительно суммы всех компонентов пробы [42]. На рис. 2 представлены данные по относительному содержанию МЭЖК в почве, где видно, что температура и концентрация дериватизирующего агента оказывают влияние на долю обеих рассматриваемых ненасыщенных МЭЖК. В то же время относительное содержание насыщенных МЭЖК практически не зависит от этих факторов. На примере оценки относительного содержания метилпальмитолеата и метилолеата следует отметить, что способность мононенасыщенных ЖК к дериватизации неоднородна. Это хорошо заметно по выходу мононенасыщенных МЭЖК при температуре термохимического пиролиза 500°C. Вероятно, этот факт связан с различиями в константах диссоциации ненасыщенных ЖК: пальмитолеиновая кислота об-

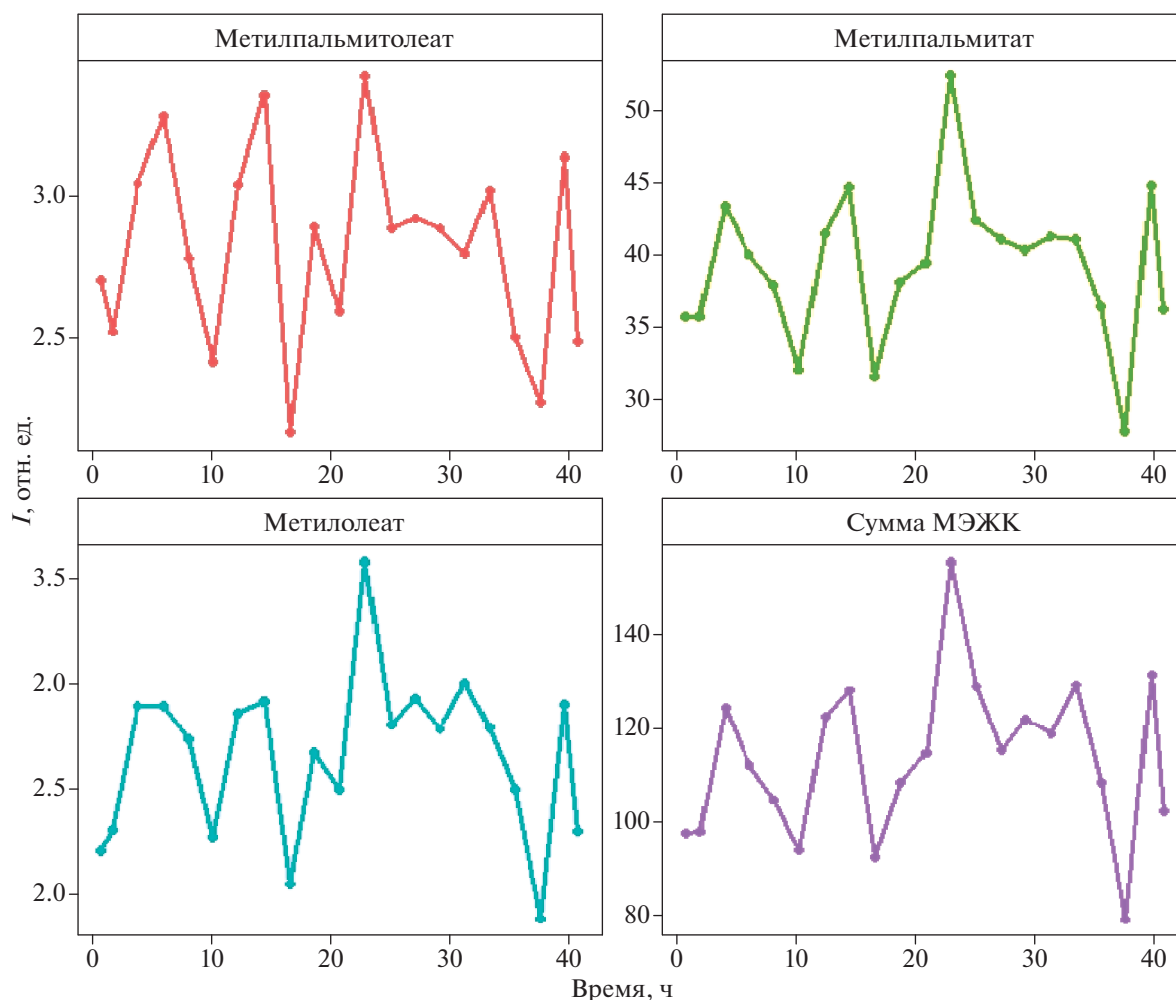


Рис. 3. Изменение содержания МЭЖК в зависимости от времени экспозиции ТМАГ с почвой.

ладает более выраженными кислотными свойствами по сравнению с олеиновой, поэтому при низких концентрациях ТМАГ эффективнее с ней взаимодействует [1]. При высоких концентрациях ТМАГ доля ненасыщенных МЭЖК одинаково уменьшается. Из литературных источников известно, что избыток ТМАГ приводит к изомеризации полиненасыщенных ЖК, уменьшая долю каждого изомера, а для мононенасыщенных ЖК подобной закономерности не наблюдается [12, 15, 41]. В нашем случае уменьшение доли мононенасыщенных МЭЖК, видимо, связано с гидрированием двойной связи. Об этом может свидетельствовать увеличение доли метилпальмитата, который образуется при гидрировании метилпальмитолеата. Однако остается непонятным, почему этот процесс выражен при высоких концентрациях дериватирующего агента.

В эксперименте показано, что наибольшее влияние на результаты термохимического анализа оказывает избыток ТМАГ. Поэтому для его проведения следует рекомендовать использование концентрации 1.9–4.75 мкмоль ТМАГ, что в пересчете на углерод поч-

вы составляет 15–40 мкмоль/г. Точную оценку дать невозможно, так как доля липидов в почвенном органическом веществе сильно варьирует в зависимости от состава растительных остатков, типа почвы, горизонта и других факторов. Стоит отметить, что для предотвращения отрицательного влияния избытка ТМАГ в анализируемую пробу можно вносить метилацетат или уксусную кислоту [11, 12].

Влияние времени взаимодействия с ТМАГ. В исследовании для подачи проб в пиролизер использовали автосемплер. Поэтому после внесения дериватирующего агента пробы попадали в пиролизическую ячейку по очереди примерно через каждые 2 ч. Таким образом, экспозиция почвы с ТМАГ до анализа увеличивалась по мере увеличения номера образца в автосемплере. Для оценки влияния времени экспозиции ТМАГ с почвой провели последовательный анализ по одному образцу при температуре 300°C 21 одинаковой пробы почвы с добавлением 4.75 мкмоль ТМАГ в течение 40 ч каждые 2 ч. Результаты этого эксперимента представлены на рис. 3. Видно, что тренд на уменьшение

или увеличение содержания МЭЖК отсутствует. Однофакторный дисперсионный анализ показал, что содержание МЭЖК не зависит от времени нахождения почвы вместе с ТМАГ (табл. S3). Поэтому можно сделать вывод, что до проведения термохимического почвенного органического вещества не реагирует с ТМАГ с образованием МЭЖК. Коэффициенты вариаций (*CV*) значений содержания МЭЖК в случае расчета относительно площадей пиков с нормированием на навеску и внутренний стандарт не превышали 20%, а при использовании метода внутренней нормализации 10% (табл. S4). Это говорит о приемлемой сходимости полученных данных [25]. В случае использования метода внутренней нормализации коэффициенты вариации закономерно меньше, так как роль стандарта формально играет совокупность всех регистрируемых на хроматограмме компонентов [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования показано влияние температуры и концентрации ТМАГ на результаты термохимического при изучении ЖК состава почвы. Выявлено, что оптимальными условиями термохимического для анализа содержания ЖК являются температуры 300–500°C и 15–40 мкмоль/гС ТМАГ. Показано, что время экспонирования почвы с ТМАГ не оказывает влияния на результаты термохимического. Хорошая сходимость ($CV < 10\%$) результатов термохимического в совокупности с простой пробоподготовкой и коротким временем анализа, который может длиться около 10 мин в случае использования метода быстрой хроматографии, делает термохимический одним из перспективных методов для получения большого объема данных о ЖК почвы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с привлечением оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием “Функции и свойства почв и почвенного покрова” ФГБНУ ФИЦ “Почвенный институт им. В.В. Докучаева”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-16-00053.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

У авторов нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Результаты дисперсионного анализа по влиянию температуры и количества ТМАГ на содержание МЭЖК.

Таблица S2. Результаты дисперсионного анализа по влиянию температуры и количества ТМАГ на относительное содержание МЭЖК.

Таблица S3. Результаты дисперсионного анализа по влиянию времени инкубирования почвы с ТМАГ на относительное содержание МЭЖК.

Таблица S4. Оценка повторяемости результатов содержания МЭЖК в типичном черноземе, полученных методом термохимического.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грандберг И.И., Нам Н.Л. Органическая химия. М.: Юрайт, 2016. 608 с.
2. Дмитриев Е.А. Математическая статистика в почвоведении. М., 1996. 326 с.
3. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977.
4. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Техносфера, 2015. 704 с.
5. Низовцев Н.А., Холодов В.А., Иванов В.А., Фарходов Ю.Р., Дымов А.А. Неспецифические органические соединения торфяных почв Приполярного Урала // Почвоведение. 2017. № 9. С. 1090–1097. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17070085>
6. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И. Органическое вещество почв Российской федерации. М.: Наука, 1996.
7. Розенцвейг О.А., Федосеева Е.В., Терехова В.А. Липидные биомаркеры в экологической оценке почвенной биоты: анализ жирных кислот // Успехи современной биологии. 2019. V. 139. № 2. P. 161–177. <https://doi.org/10.1134/s0042132419020078>
8. Холодов В.А., Фарходов Ю.Р., Ярославцева Н.В., Айдиев А.Ю., Лазарев В.И., Ильин Б.С. и др. Термостабильное и термостабильное органическое вещество черноземов разного землепользования // Почвоведение. 2020. V. 8. P. 970–982. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20080080>
9. Asperger A., Engewald W., Fabian G. Thermally assisted hydrolysis and methylation – a simple and rapid online derivatization method for the gas chromatographic analysis of natural waxes // J. Anal. Appl. Pyrol. 2001. V. 61. № 1–2. P. 91–109. [https://doi.org/10.1016/s0165-2370\(01\)00116-4](https://doi.org/10.1016/s0165-2370(01)00116-4)
10. Barre P., Quenea K., Vidal A., Cecillon L., Christensen B.T., Katterer T. et al. Microbial and plant-derived compounds both contribute to persistent soil organic carbon in temperate soils // Biogeochemistry. 2018. V. 140. № 1. P. 81–92. <https://doi.org/10.1007/s10533-018-0475-5>
11. Ch M.I., Wen Y.F., Cheng Y. Gas chromatographic/mass spectrometric analysis of the essential oil of *Houttuynia cordata* Thunb by using on-column methylation with tetramethylammonium acetate // J. Aoac Int. 2007. V. 90. № 1. P. 60–67.

12. *Challinor J.M.* The scope of pyrolysis methylation reactions // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 1991. V. 20. P. 15–24. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(91\)80059-h](https://doi.org/10.1016/0165-2370(91)80059-h)
13. *Challinor J.M.* Review: the development and applications of thermally assisted hydrolysis and methylation reactions // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2001. V. 61. № 1–2. P. 3–34. [https://doi.org/10.1016/s0165-2370\(01\)00146-2](https://doi.org/10.1016/s0165-2370(01)00146-2)
14. *Dodla S.K., Wang J.J., Cook R.L.* Molecular Composition of Humic Acids from Coastal Wetland Soils along a Salinity Gradient // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2012. V. 76. № 5. P. 1592–1605. <https://doi.org/10.2136/sssaj2011.0346>
15. *Downing D.T., Greene R.S.* Methylation of fatty acids by pyrolysis of their tetramethylammonium salts in the gas chromatograph // *Anal. Chem.* 1968. V. 40. № 4. P. 827–828. <https://doi.org/10.1021/ac60260a035>
16. *Ferro-Vazquez C., Kaal J., Santos Arevalo F.J., Criado Boado F.* Molecular fingerprinting of c-14 dated soil organic matter fractions from archaeological settings in nw Spain // *Radiocarbon.* 2019. V. 61. № 1. P. 101–130. <https://doi.org/10.1017/rdc.2018.62>
17. *Guignard C., Lemee L., Ambles A.* Lipid constituents of peat humic acids and humin. Distinction from directly extractable bitumen components using TMAH and TEAAc thermochemolysis // *Org. Geochem.* 2005. V. 36. № 2. P. 287–297. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.07.016>
18. *Han M., Yi W., Wu Q., Liu Y., Hong Y., Wang D.* Preparation of biodiesel from waste oils catalyzed by a Bronsted acidic ionic liquid // *Bioresource Technology.* 2009. V. 100. № 7. P. 2308–2310. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.10.046>
19. *He Y., Buch A., Szopa C., Williams A.J., Millan M., Guzman M. et al.* The search for organic compounds with TMAH thermochemolysis: From Earth analyses to space exploration experiments // *Trac-Trends Analyt. Chem.* 2020. V. 127. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115896>
20. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014, International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps FAO: World Soil Resources Reports, 2014.
21. *Jeanneau L., Jaffrezic A., Pierson-Wickmann A.C., Gruau G., Lambert T., Petitjean P.* Constraints on the Sources and Production Mechanisms of Dissolved Organic Matter in Soils from Molecular Biomarkers // *Vadose Zone J.* 2014. V. 13. № 7. <https://doi.org/10.2136/vzj2014.02.0015>
22. *Jeannotte R., Hamel C., Jabaji S., Whalen J.K.* Comparison of solvent mixtures for pressurized solvent extraction of soil fatty acid biomarkers // *Talanta.* 2008. V. 77. № 1. P. 195–199. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.06.006>
23. *Klingberg A., Odermatt J., Meier D.* Influence of parameters on pyrolysis-GC/MS of lignin in the presence of tetramethylammonium hydroxide // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2005. V. 74. № 1–2. P. 104–109. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.11.023>
24. *Lal R.* Sequestration of atmospheric CO₂ in global carbon pools // *Energy Environ. Sci.* 2008. V. 1. № 1. P. 86–100. <https://doi.org/10.1039/b809492f>
25. *McFarren E.F., Lishka R.J., Parker J.H.* Criterion for judging acceptability of analytical methods // *Anal. Chem.* 1970. V. 42. № 3. P. 358–365. <https://doi.org/10.1021/ac60285a009>
26. *Nierop K.G.J., Preston C.M., Kaal J.* Thermally assisted hydrolysis and methylation of purified tannins from plants // *Anal. Chem.* 2005. V. 77. № 17. P. 5604–5614. <https://doi.org/10.1021/ac050564r>
27. *Nierop K.G.J., Filley T.R.* Simultaneous analysis of tannin and lignin signatures in soils by thermally assisted hydrolysis and methylation using (13)C-labeled TMAH // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2008. V. 83. № 2. P. 227–231. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.07.004>
28. *Nkongolo K.K., Narendrula-Kotha R.* Advances in monitoring soil microbial community dynamic and function // *J. Appl. Genetics.* 2020. V. 61. № 2. P. 249–263. <https://doi.org/10.1007/s13353-020-00549-5>
29. *Novak J.* Quantitative analysis by gas chromatography. N.Y.: M. Dekker, 1975. 160 p.
30. *Oates L.G., Read H.W., Gutknecht J.L.M., Duncan D.S., Balsler T.B., Jackson R.D.* A Lipid Extraction and Analysis Method for Characterizing Soil Microbes in Experiments with Many Samples // *Jove-J. Visualized Experiments.* 2017. № 125. <https://doi.org/10.3791/55310>
31. *Pecha J., Sanek L., Fuerst T., Kolomaznik K.* A kinetics study of the simultaneous methanolysis and hydrolysis of triglycerides // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 288. P. 680–688. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.033>
32. *Poerschmann J., Parsi Z., Gorecki T., Augustin J.* Characterization of non-discriminating tetramethylammonium hydroxide-induced thermochemolysis-capillary gas chromatography-mass spectrometry as a method for profiling fatty acids in bacterial biomasses // *J. Chromatography A.* 2005. V. 1071. № 1–2. P. 99–109. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.10.010>
33. *Reis M.G., dos Reis M.M., Leath S., Stelwagen K.* Direct analysis of fatty acid profile from milk by thermochemolysis-gas chromatography-mass spectrometry // *J. Chromatography A.* 2011. V. 1218. № 2. P. 316–323. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.11.011>
34. *Ruess L., Chamberlain P.M.* The fat that matters: Soil food web analysis using fatty acids and their carbon stable isotope signature // *Soil Biol. Biochem.* 2010. V. 42. № 11. P. 1898–1910. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2010.07.020>
35. *Shadkani F., Helleur R.* Recent applications in analytical thermochemolysis // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2010. V. 89. № 1. P. 2–16. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.05.007>
36. *Siles J.A., Cajthaml T., Filipova A., Minerbi S., Margesin R.* Altitudinal, seasonal and interannual shifts in microbial communities and chemical composition of soil organic matter in Alpine forest soils // *Soil Biol. Biochem.* 2017. V. 112. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2017.04.014>

37. *Valkova D., Grasset L., Ambles A.* Molecular compounds generated by ruthenium tetroxide oxidation and preparative off line thermochemolysis of lignite humic acids from South Moravia: Implications for molecular structure // *Fuel*. 2009. V. 88. № 11. P. 2113–2121. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.01.026>
38. *van Mourik J.M., Nierop K.G.J., Vandenberghe D.A.G.* Radiocarbon and optically stimulated luminescence dating based chronology of a polycyclic driftsand sequence at Weerterbergen (SE Netherlands) // *Catena*. 2010. V. 80. № 3. P. 170–181. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2009.11.004>
39. *Vidal A., Quenea K., Alexis M., Derenne S.* Molecular fate of root and shoot litter on incorporation and decomposition in earthworm casts // *Org.Geochemis.* 2016. V. 101. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.08.003>
40. *Williams A.J., Eigenbrode J., Floyd M., Wilhelm M.B., O'Reilly S., Johnson S.S. et al.* Recovery of Fatty Acids from Mineralogic Mars Analogs by TMAH Thermochemolysis for the Sample Analysis at Mars Wet Chemistry Experiment on the Curiosity Rover // *Astrobiology*. 2019. V. 19. № 4. P. 522–546. <https://doi.org/10.1089/ast.2018.1819>
41. *Williams M.G., Macgee J.* Quantitative recovery of poly-unsaturated fatty-acids on pyrolytic methylation of their trimethylphenylammonium salts // *J. Chromatography*. 1982. V. 234. № 2. P. 468–471. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(00\)81888-9](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(00)81888-9)
42. *Yoshida H., Sazawa K., Wada N., Hata N., Marumo K., Fukushima M. et al.* Changes in the chemical composition of soil organic matter including water-soluble component during incubation: A case study of coniferous and broadleaf forest soils // *Catena*. 2018. V. 171. P. 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.06.032>

Methodological Aspects of the Determination of Fatty Acids in Soil by Thermochemolysis

Yu. R. Farkhodov^{1, 2, *}, N. V. Yaroslavtseva¹, and V. A. Kholodov¹

¹*Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: yulian.farkhodov@yandex.ru*

Fatty acids (FAs) are one of the most informative parts of nonspecific soil organic matter (SOM). Their composition and content reflect the features of many soil processes and the structure of the soil microbiome. One of the simplest and fastest methods to analyze FAs is thermochemolysis. Thermochemolysis is widely used to assess the content and composition of soil FAs, but has many methodological poorly covered issues. The aim of our work was to study the influence of various conditions of thermochemolysis on the obtained results on the composition of fatty acids using an example of a typical chernozem. The yield of fatty acid methyl esters (FAMES) was estimated depending on the concentration of the methylating agent tetramethylammonium hydroxide (TMAH), the pyrolysis temperature, and the incubation time of TMAH with soil. It was found that when an excessive amount of the derivatizing agent is applied under conditions of high pyrolysis temperature, the yield of FAMES and the relative content of monounsaturated FAMES significantly decrease. The most optimal conditions for the analysis of the content of the FAs are the temperature range of 300–500°C and the use of 15–40 mmol/g C TMAH. It is shown that the exposure time of TMAH with the soil before analysis does not affect the results of thermochemolysis. Comparison of the extraction method for FAs analysis and the thermochemolysis showed that the use of extraction leads to an increase in the proportion of isolated medium-chain FAs.

Keywords: pyrolysis, lipids, chernozem

УДК 631.433.3

ВЫДЕЛЕНИЕ CO₂ ИЗ ОБРАЗЦОВ ПОЧВ РАЗЛИЧНЫХ ПРИРОДНЫХ ЗОН РОССИИ ПРИ ПРОМЕРЗАНИИ–ОТТАИВАНИИ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. Д. В. Сапронов*

Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Федеральный исследовательский центр “Пушчинский научный центр биологических исследований РАН”, ул. Институтская, 2, Пушкино, Московская область, 142290 Россия

*e-mail: sadmvas@gmail.com

Поступила в редакцию 17.12.2020 г.

После доработки 01.03.2021 г.

Принята к публикации 02.03.2021 г.

Кратковременное промерзание поверхности почвы может происходить практически на всей территории России. Это явление стимулирует всплеск эмиссии почвенного CO₂. В связи с этим в лабораторных условиях изучали динамику выделения CO₂ из почв различных природных зон при периодически повторяющихся краткосрочных циклах промерзания–оттаивания. Исследовали образцы из верхних горизонтов следующих почв: криозема надмерзлотно-глеяватого, глеезема криотурбированного, подбура оподзоленного, криозема грубогумусированного, подзола типичного, серой лесной, чернозема типичного, дерново-карбонатной, чернозема южного, каштановой, солонча, луговой слитизированной, бурой полупустынной. Установлено, что динамика выделения CO₂ в течение циклов промерзания–оттаивания имела сходные черты для всех представленных почв. Достоверно зафиксировано выделение CO₂ из мерзлых образцов. Оттаивание почвы приводило к импульсному увеличению скорости эмиссии CO₂ независимо от типа почвы по сравнению с потоком углекислого газа до и после цикла промерзания–оттаивания. На широком ряде почв впервые показано, что значительный отклик эмиссии CO₂ на промерзание–оттаивание поверхности почвы может происходить в любой природной зоне. Величина отклика зависит от свойств почв в первую очередь от содержания в ней органического вещества. Влияние единичных циклов промерзания–оттаивания почвы на годовой поток CO₂ незначительно. Частые циклы промерзания–оттаивания могут оказывать существенное влияние на поток CO₂ как в рамках отдельных сезонов, так и за год.

Ключевые слова: дыхание почвы, эмиссия CO₂, заморозки (кратковременные заморозки), парниковые газы, баланс углерода

DOI: 10.31857/S0032180X21080141

ВВЕДЕНИЕ

Заморозки, продолжительностью от нескольких часов до нескольких суток, ведущие к кратковременному промерзанию верхних 1–5 см почвы, могут происходить практически на всей территории России. В регионах с умеренным климатом циклы промерзания–оттаивания поверхности почвы обычно происходят в течение осеннего и весеннего периодов, а в арктической и субарктической зонах эти процессы вероятны на протяжении всего вегетационного сезона [35, 37]. Климатические изменения, ведущие к повышению температур в течение холодного сезона, увеличению продолжительности бесснежного периода, а также уменьшению мощности снежного покрова в зимний период, способствуют увеличению количества циклов промерзания–оттаивания [2, 9, 41].

Территорий, на которых эти процессы возможны, становится больше.

В ряде лабораторных исследований, а также *in situ*, показано, что краткосрочное промерзание–оттаивание почвы стимулирует импульсное увеличение почвенной эмиссии CO₂ [12, 13, 16, 21, 26, 29, 35, 37]. Кроме того, циклы промерзания–оттаивания ускоряют выделение других парниковых газов, особенно закиси азота [22, 23, 28, 30, 31, 39]. В то же время имеются данные, что промерзание–оттаивание почвы не изменяет скорость выделения CO₂ [42].

При оттаивании почвы происходит повышение ее температуры и, как следствие, увеличиваются физиологическая активность почвенных организмов, ферментативная и дыхательная активность, ускоряется деструкция субстратов. [15, 24, 27]. Однако считается, что промерзание–отта-

ивание не является фактором, значительно влияющим на выделение углерода из почвы. Это утверждение базируется на том, что подавляющее количество CO_2 выделяется в теплый период за счет дыхания корней и почвенных микроорганизмов [14]. В то же время Коксон и Паркинсон [11] показали, что величина зимнего потока увеличивалась на 11% при учете эмиссии во время циклов промерзания–оттаивания. Следовательно, циклы промерзания–оттаивания влияют на годовой поток CO_2 и могут менять соотношение между теплым и холодным периодами, а также между сезонами года. Степень влияния всплесков эмиссии, вызванных промерзанием–оттаиванием почвы на годовой поток CO_2 зависит от периодичности полевых измерений скорости эмиссии CO_2 , методики определения годового потока, а также климатических особенностей конкретного региона и почвенных свойств.

Вышесказанное важно для России, поскольку связано с огромным разнообразием почв и климатических условий на ее территории. Многие российские почвы обладают большими запасами активного (потенциально-минерализуемого) органического вещества [6], что предопределяет их высокий эмиссионный потенциал [3]. Кроме того, значительная часть территории России характеризуется холодным климатом. В связи с этим циклы промерзания–оттаивания необходимо учитывать при расчетах почвенной эмиссии углекислого газа и составлении углеродного баланса, как отдельных экосистем, так территории в целом. Предположительно, этот вклад будет иметь особое значение в зонах тундры и тайги, для которых характерно неоднократное промерзание–оттаивание поверхности почвы в теплый период.

Цель работы – в лабораторных условиях изучить закономерности эмиссии CO_2 из почв различных природных зон России в ходе краткосрочных, периодически повторяющихся циклов промерзания–оттаивания и получить удельные величины эмиссии для исследуемого ряда почв. Основная гипотеза исследования состояла в том, что почвы различных природных зон будут по-разному реагировать на промерзание–оттаивание.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводили в лабораторных условиях. Объектами послужили образцы верхних горизонтов почв различных природных зон (табл. 1). Тундровая зона представлена криоземом надмерзлотно-глееватым (Reductaquic Turbic Cryosol (Loamic)), глееземом криотурбированным (Reductaquic Turbic Cryosol (Loamic)) и подбуром оподзоленным (Spodic Turbic Cryosol (Arenic)). В подзоне северной тайги отобрали криозем грубогумусированный (Histic Cryosol (Glacic)), в подзоне южной

тайги – подзол иллювиально-гумусовый (Albic Rustic Podzol (Arenic)), в зоне широколиственных лесов – серую лесную почву (Haplic Luvisol (Loamic, Aric)). Лесостепная подзона представлена черноземом типичным (Haplic Chernozem (Loamic, Pachic)) и дерново-карбонатной почвой (рендзиной) (Rendzic Leptosol (Humic)), степная – черноземом южным (Haplic Chernozem (Siltic)), светлокаштановой почвой (Haplic Kastanozem (Siltic)), а также солонцом луговым (Gypsic Solonetz (Loamic, Columnic)) и луговой гипсовой слитизированной почвой (Pellic Gypsic Protosalic Vertisol (Hypereutric)). В полупустыне изучали бурую полупустынную почву (Haplic Calcisol (Loamic)).

Смешанные образцы отбирали из верхних горизонтов почв методом конверта. Из подзола брали два образца: из слоя 0–10 см – подстилочно-торфяной горизонт (O) и 10–15 см – органо-минеральный, перегнойный (AO). Для остальных почв глубина отбора составила 0–10 см. Почву, высушенную до воздушно-сухого состояния при $+20^\circ\text{C}$, просеивали через сито (3 мм) и отбирали крупные растительные остатки. Характеристика объектов исследования представлена в табл. 2. Определение физико-химических характеристик выполняли в Центре коллективного пользования ИФХ и БПП РАН с применением стандартных методик [1]. Содержание общего углерода и азота в образцах определяли сжиганием навески в кислороде при температуре $>1000^\circ\text{C}$ на анализаторе LECO CHNS-932. pH определяли потенциометрически, для оценки обменной кислотности использовали титрование солевой вытяжки щелочью по Соколову (соотношение почва : 1 М КСl 1 : 2.5). SO_4 гипса извлекали 0.2 М HCl и определяли гравиметрическим методом. Для определения CO_2 карбонатов применяли ацидометрический метод, суммы обменных оснований рассчитывали по Каппену–Гильковицу. Гранулометрический состав определяли методом пипетки с обработкой пирофосфатом натрия.

Динамику выделения CO_2 при промерзании–оттаивании почвы оценивали в эксперименте общей продолжительностью 59 сут. Для инкубации почвенных образцов использовали стеклянные флаконы объемом 100 см³. Масса навески сухой почвы составляла 10 г. Образцы инкубировали при постоянной влажности (80% от предельной полевой влагоемкости) в автоматическом термостате с охлаждением Panasonic MIR-254. В ходе эксперимента последовательно проводили два цикла промерзания–оттаивания. Все почвенные варианты инкубировали в четырехкратной повторности.

В начале эксперимента проводили предварительную инкубацию почв, в течение которой температуру ступенчато понижали. Сначала флаконы выдерживали 14 дней при температуре $+21^\circ\text{C}$, затем 10 дней при $+10^\circ\text{C}$ и 7 дней при $+5^\circ\text{C}$. Цикл

Таблица 1. Объекты исследования

Тип почвы	Природная зона, растительные ассоциации	Место отбора, географические координаты
Глеезем криотурбированный Reductaquic Turbic Cryosol (Loamic)	Тундра, мохово-осоково-кустарничковая ассоциация	Нижнеколымский район Республика Саха (Якутия) 69°25'25.8" N, 161°46'57.6" E
Криозем надмерзлотно-глееватый Reductaquic Turbic Cryosol (Loamic)	Тундра, кустарничково-моховая и кочкарно-пушицевая ассоциации	Там же; 69°22'01.7" N, 161°48'58.3" E
Подбур оподзоленный Spodic Turbic Cryosol (Arenic)	Тундра, кустарничково-лишайниковая ассоциация	Там же; 68°49'55.8" N, 161°01'30" E
Криозем грубогумусированный Histic Cryosol (Glacic)	Северная тайга, лиственничное редколесье	Билибинский район, Чукотский автономный округ, обнажение Молотковский Камень 68°12'33.2" N, 161°58'04.5" E
Подзол иллювиально-гумусовый Albic Rustic Podzol (Arenic)	Южная тайга, чернично-зеленомошный елово-сосновый лес с примесью осины и березы	Дмитровский район, Московская обл. 56°30'20.0" N, 37°39'20.9" E
Серая лесная почва Naplic Luvisol (Loamic, Agric)	Широколиственные леса, липово-кленово-осиновый лес	Московская область, Пушкино, 54°50'06.5" N, 37°34'21.8" E
Чернозем типичный Naplic Chernozem (Loamic, Pachic)	Лесостепь, разнотравно-злаковая степь	Воронежская область, Каменная степь 51°01'44.2" N, 40°43'38.5" E
Дерново-карбонатная почва (Рендзина) Rendzic Leptosol (Humic)	Лесостепь, "Докучаевская" лесополоса	Воронежская область, Дивногорье, 50°58'21.4" N, 39°18'13.2" E
Чернозем южный Naplic Chernozem (Siltic)	Степь, разнотравно-типчакково-ковыльная	Волгоградская область, Родниковский, 50°29'01.3" N, 42°36'33.2" E
Солонец луговой Gypsic Solonetz (Loamic, Columnic)	Степь, полынно-злаковая	Волгоградская область, 50°28'54.6" N, 42°36'14.0" E
Луговая гипсовая слитизированная почва Pellic Gypsic Protosalic Vertisol (Hypereutric)	Степь, разнотравно-злаково-осоковая	Волгоградская область, Новоаннинский район, Волгоградская область, Веселый, 50°30'20.8" N, 42°34'43.6" E
Светло-каштановая почва Naplic Kastanozem (Siltic)	Степь, ковыльно-типчакочная	Волгоградская область, Качалино, 49°06'12.9" N, 44°03'05.8" E
Бурая полупустынная почва Naplic Calcisol (Loamic)	Полупустыня, эфемерово-полынная	Астраханская область, Ахтубинск 48°16'01.2" N, 46°27'29.4" E

промерзания—оттаивания длился две недели. Замораживание образцов проводили при –5°С в течение 7 дней. Затем температуру повышали до +5°С (период оттаивания) и выдерживали при этой температуре еще 7 дней. Повторный цикл промерзания—оттаивания проводили по той же схеме.

Интенсивность выделения углекислого газа измеряли с различными интервалами в зависимости от температурного режима. Между измерениями флаконы были закрыты полиэтиленовой пленкой, что позволяло избежать быстрого пересыхания образцов и формирования во флаконе анаэробных условий за счет свободного газооб-

мена. Перед каждым измерением концентрации CO₂ с флаконов снимали пленку, проветривали и герметично закрывали резиновыми мембранами для накопления CO₂. Время накопления углекислого газа длилось от нескольких часов до нескольких суток в зависимости от скорости его выделения. Концентрацию CO₂ в газовых пробах определяли на газовом хроматографе "Кристалл люкс-4000М". Скорость выделения CO₂ из почвы рассчитывали по формуле:

$$C = ((C_1 - C_0)V \times 12) / (100 \times 22.4tm),$$

где C – количество C–CO₂, г/(г ч); C₁ – концентрация CO₂ во флаконе после накопления, об. %;

Таблица 2. Характеристика почвенных образцов (глубина отбора 0–10 см)

Тип почвы	N, %	pH _{KCl} / pH _{H₂O}	Σ обменных оснований	Обменная кислотность	CaCO ₃	SO ₄ гипса	Сухой остаток	<0.01 мм
			смоль(экв)/кг		%			
Глеезем криотурбированный	0.11	4.5/5.7	14.38	0.32	0	0	0.04	31.0
Криозем надмерзлотно-глееватый	0.18	3.8/5.0	12.13	1.70	0	0	0.07	24.2
Подбур оподзоленный	0.20	3.5/4.9	2.63	6.34	0	0	0.05	13.2
Криозем грубогумусированный	0.10	4.8/5.9	20.38	0.10	0	0	0.06	38.0
Подзол иллювиально-гумусовый, гор. О	2.81	2.7/3.9	3.75	8.60	0	0	0.19	8.2
Подзол иллювиально-гумусовый, гор. АО	0.16	2.7/3.8	2.85	3.24	0	0	0.03	7.3
Серая лесная почва	0.22	5.1/5.7	18.63	0.10	0	0	0.12	23.9
Чернозем типичный	0.43	6.9/7.6	53.13	0.10	5.7	0.01	0.15	37.2
Дерново-карбонатная почва	1.02	7.5/8.0	53.88	0.10	54.1	0.05	0.13	14.0
Чернозем южный	0.13	6.2/7.2	25.88	0.06	2.0	0.01	0.05	31.8
Солонец луговой	0.18	7.1/8.7	39.13	0.00	3.6	0.03	0.28	46.6
Луговая гипсовая слитизированная почва	0.46	7.4/7.9	54.13	0.00	7.0	4.02	2.04	50.8
Светло-каштановая почва	0.17	6.2/7.4	25.63	0.06	2.0	0.01	0.06	32.6
Буряя полупустынная почва	0.37	7.3/8.2	53.88	0.00	10.0	0.01	0.13	36.6

C_0 – начальная концентрация CO₂ во флаконе, объемные %; V – объем флакона, мл; 12 – молярная масса углерода, г/моль; 22.4 – молярный объем газа, л/моль; t – время экспозиции, ч; m – масса сухой навески, г.

Расчеты проводили в программе Microsoft Excel. Для статистического анализа применяли программу Statistica. Рассчитывали средние величины, стандартные отклонения (STD) и стандартные ошибки (SE) измерений эмиссии. При анализе использовали группировку данных в соответствии с разными периодами эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В начале инкубации регистрировали интенсивное выделение углекислого газа, которое варьировало от 0.83 до 15.9 мкг С–СО₂/(г ч). Наименьшее и наибольшее значения отмечены в вариантах с горизонтами АО и О подзола соответственно. Остальные варианты стартовали в диапазоне от 1 до 5 мкг С–СО₂/(г ч). Начальный уровень эмиссии CO₂ был обусловлен откликом микроорганизмов на увлажнение образцов. По мере формирования

равновесного состояния во флаконах интенсивность выделения CO₂ уменьшалась. Коэффициент зависимости уровня эмиссии CO₂ от температуры во время циклов промерзания–оттаивания изменялся в широких пределах, но оставался значимым для всех почв, кроме дерново-карбонатной почвы и слитозема (R^2 от 0.19 до 0.68; $P < 0.05$).

Снижение температуры уменьшало диапазон варьирования и нивелировало различия дыхания исследуемых почв. Эмиссия CO₂ в период предварительной инкубации при температуре +5°C менялась от 0.01 до 0.16 мкг С/(г ч), в среднем составляя 0.06 мкг С/(г ч). В варианте с торфяным горизонтом подзола эмиссия CO₂ была на 1–2 порядка больше, чем в вариантах с органо-минеральными горизонтами других почв и достигала 1.26 мкг С/(г ч) (рис. 1). Вероятно, это связано с различным содержанием органического вещества в образцах [4]. Торфяной горизонт подзола характеризовался наибольшими значениями скорости выделения CO₂ при всех температурных режимах.

Промерзание почвенных образцов из всех представленных природных зон приводило к уменьше-

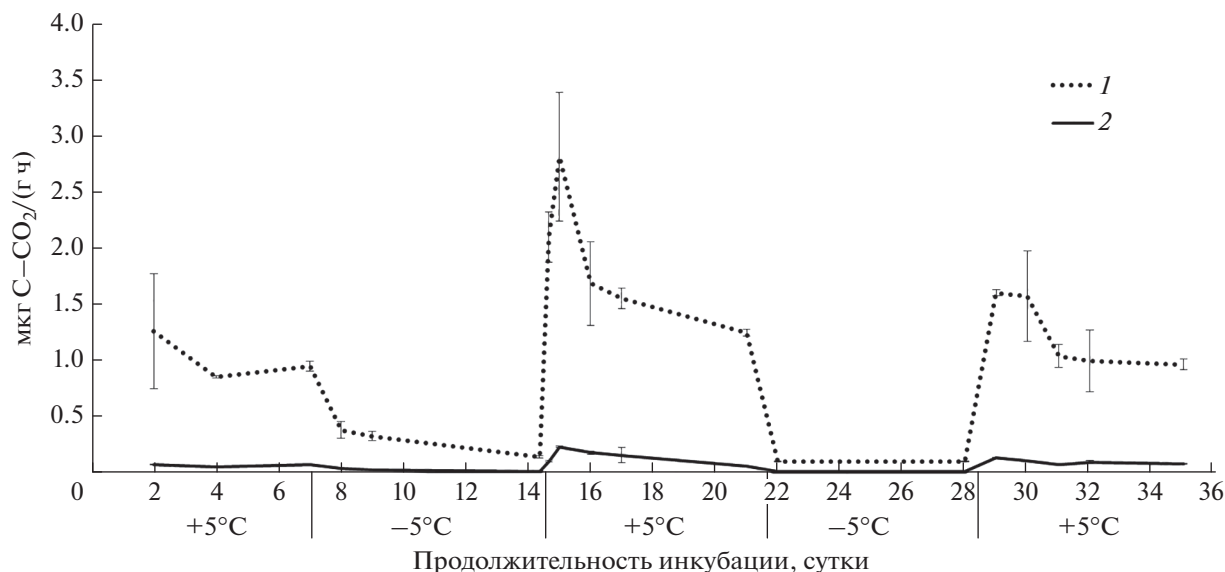


Рис. 1. Динамика выделения CO₂ из таежного подзола во время циклов промерзания–оттаивания: 1 – горизонт O, 2 – горизонт AO, ±STD.

нию интенсивности выделения CO₂ до значений, близких к 0 (рис. 1–6). Как правило, такое снижение эмиссии происходило за 1–2 дня. В ряде случаев в период промерзания образцов фиксировали отрицательные величины потока CO₂. Это может свидетельствовать о низкой продукции CO₂, затруднении газообмена между почвой и атмосферой и, вероятно, о поглощении CO₂ почвенными компонентами. Такая динамика эмиссии CO₂ была характерна для почвенных образцов, отобранных в лесостепной и степной зонах (рис. 4, 5). Эти почвы характеризуются присутствием карбоната кальция и, как следствие, нейтральным или щелочным pH. В таких условиях, возможно, происходит образование гидрокарбоната кальция (Ca(HCO₃)₂) и поглощение CO₂ в результате хемосорбции. Тем не менее, бурая полупустынная почва, также содержащая карбонаты, не продемонстрировала при промерзании снижения уровня эмиссии углекислого газа (рис. 6). Проведенный дисперсионный анализ выявил недостоверное различие между суммарными величинами потоков CO₂ за оба цикла промерзания–оттаивания в связи с наличием или отсутствием карбонатов в почвах.

Некоторые исследователи при изучении циклов промерзания–оттаивания почвы с началом промерзания почвенных образцов наблюдали увеличение скорости выделения CO₂, что по их мнению связано с дегазацией почвенного раствора [5, 21]. Показано, что при промерзании–оттаивании почвы поглощение и выделение CO₂ зависит от pH почвенного раствора [4]. В нашей работе только в варианте с солонцом (рис. 5) при промерзании

почвенного образца и переходе температуры от +5 до –5°C отмечено значимое увеличение выделения углекислого газа. При повторном промерзании солонца такой эффект не наблюдался.

В ходе эксперимента, при отрицательных температурах фиксировалось выделение CO₂. Полученные результаты подтверждают то, что выделение CO₂ из промерзших почв возможно, но находится на низком уровне. Это хорошо согласуется с результатами исследований в естественных условиях, свидетельствующих о существовании зимних потоков CO₂ из почв [18, 20]. Низкая интенсивность выделения углекислого газа при отрицательных температурах обусловлена затрудненной диффузией вследствие высокой влажности и монокристаллического замерзания образцов [21]. Известно, что микроорганизмы в почве остаются активными при температуре грунта до –7°C [16, 20, 25, 27, 39]. Следовательно, при температуре –5°C, которая обеспечивает промерзание поверхностного горизонта, микроорганизмы способны потреблять почвенное органическое вещество и продуцировать CO₂. Замечено, что при температурах, близких к 0°C, микроорганизмы смешивают потребление с детрита на растворенные соединения, в основном микробного происхождения [36]. Во время оттаивания микробный субстрат, богатый азотом, постепенно замещается бедным азотом детритом [36]. Также выявлено, что в результате промерзания происходит физическая деградация почвенных агрегатов и органических молекул, увеличивая доступность органического вещества для потребления микроорганизмами [10, 38].

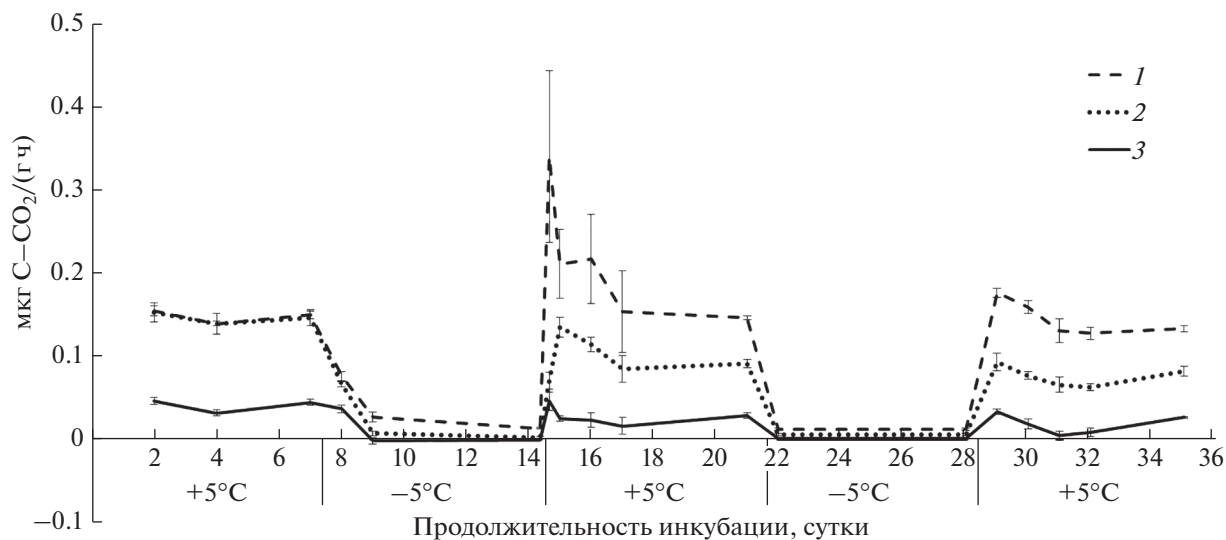


Рис. 2. Динамика выделения CO_2 из различных тундровых почв во время циклов промерзания–оттаивания: 1 – подбур оподзоленный, 2 – криозем надмерзлотно-глеяватый, 3 – глеезем криотурбированный, $\pm\text{STD}$.

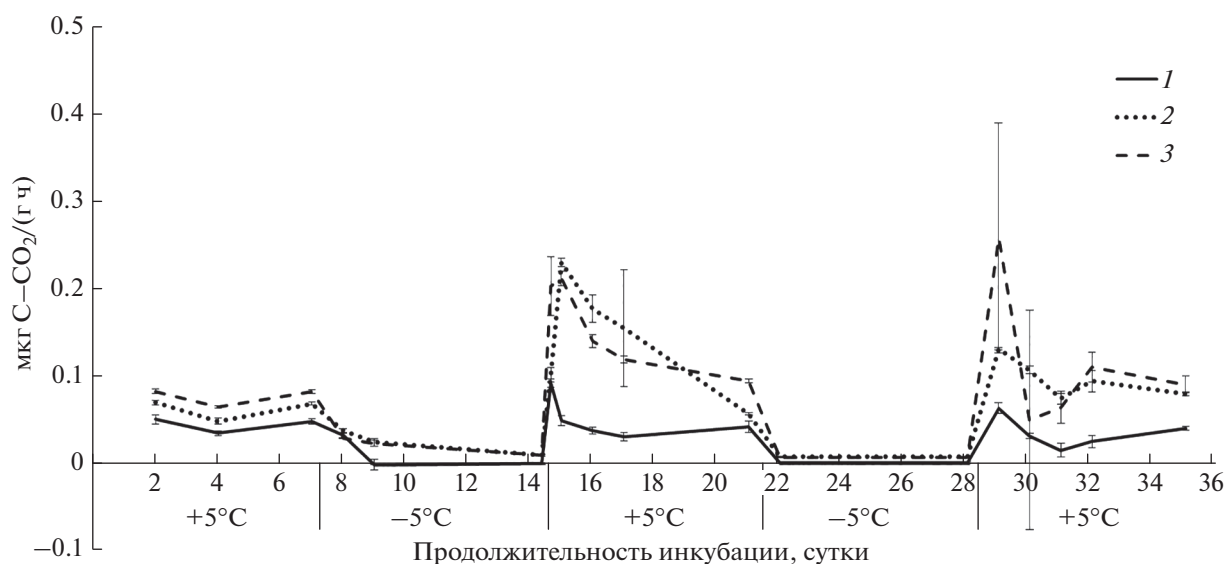


Рис. 3. Динамика выделения CO_2 из почв лесной зоны во время циклов промерзания–оттаивания: 1 – криозем грубогумусированный, 2 – подзол (горизонт А0), 3 – серая лесная почва, $\pm\text{STD}$.

Предыдущими исследованиями установлено, что промерзание и последующее оттаивание почвы стимулирует резкое увеличение скорости выделения CO_2 по сравнению с потоком CO_2 до и после цикла промерзания–оттаивания [12, 21, 35]. В нашем исследовании проведено два цикла промерзания–оттаивания один за другим. При каждом оттаивании всех исследуемых почв зарегистрировано импульсное увеличение скорости выделения CO_2 . Увеличение скорости эмиссии CO_2 происходило одновременно с началом оттаивания почвы, достигая пика в тот же, а иногда на

следующий день, что хорошо согласуется с результатами Кургановой и Лопес де Гереню [4]. Усиленное выделение углекислого газа длилось 1–2 дня. В течение первого цикла промерзания–оттаивания максимальная скорость выделения CO_2 варьировала в зависимости от типа почвы от 0.05 до 0.34 $\text{мкг С}/(\text{г ч})$, превысив средние значения скорости выделения CO_2 при температуре $+5^\circ\text{C}$ в 1.4–3.3 раза.

Скорость выделения CO_2 во время первого цикла промерзания–оттаивания была примерно в 1.5–2 раза больше, чем во время второго. Ис-

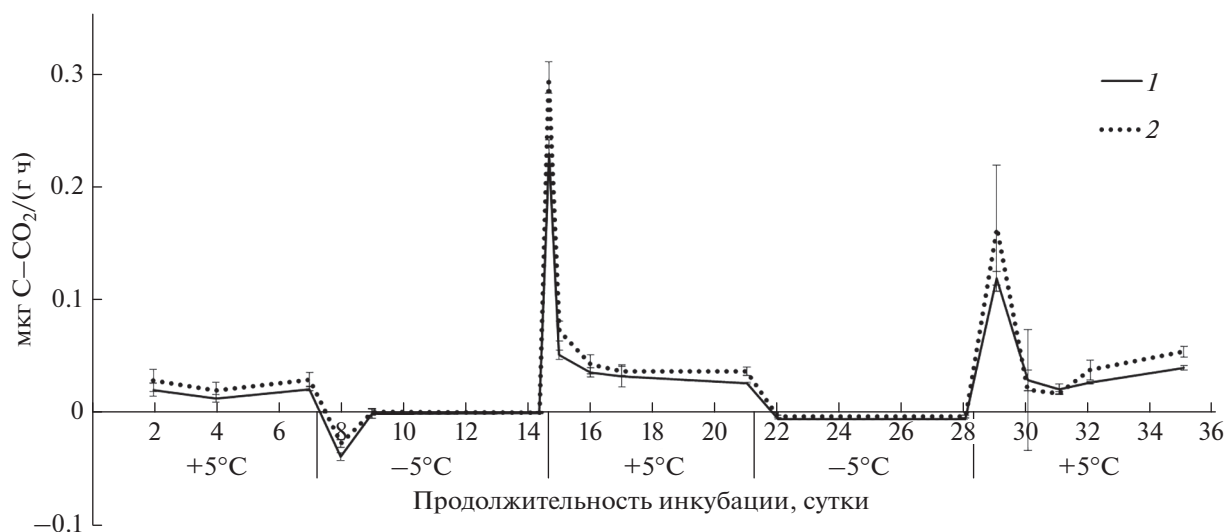


Рис. 4. Динамика выделения CO₂ из почв лесостепной зоны во время циклов промерзания—оттаивания: 1 – чернозем типичный, 2 – дерново-карбонатная почва, ±STD.

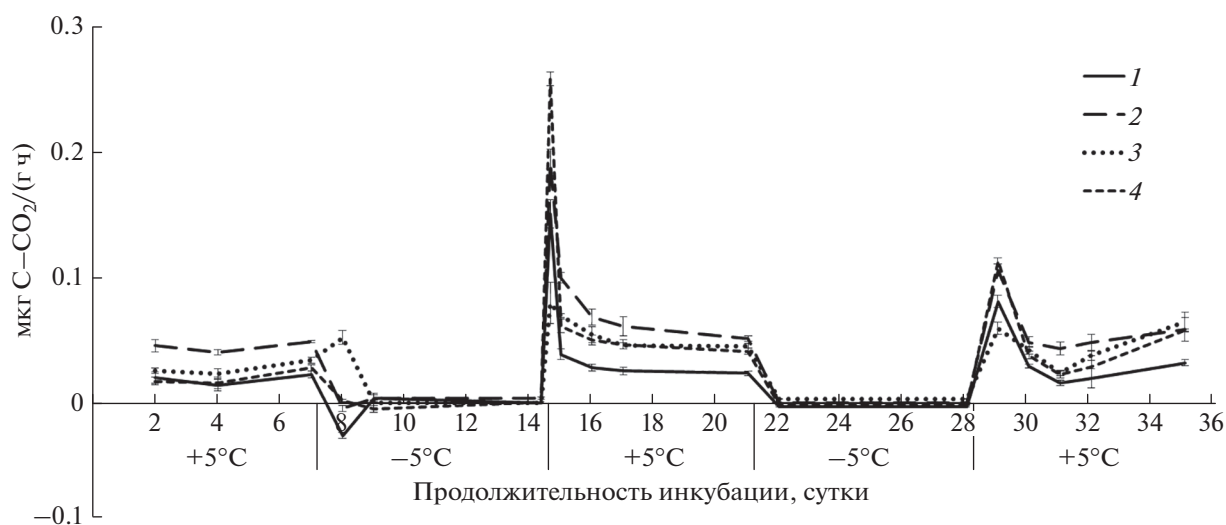


Рис. 5. Динамика выделения CO₂ из почв степной зоны в ходе циклов промерзания—оттаивания: 1 – чернозем южный, 2 – светло-каштановая почва, 3 – солонец, 4 – луговая слитизированная, ±STD.

ключение составила серая лесная почва, в которой оба всплеска эмиссии были сопоставимы (рис. 3). Суммарная эмиссия CO₂ во время второго периода оттаивания почв была в среднем на 14% меньше, чем в первый период (парный *t*-тест, $n = 13, p = 0.003$). Считается, что при промерзании часть микроорганизмов гибнет, а при оттаивании происходит лизис погибших клеток, и их биомасса обеспечивает усиление выделения CO₂ [30, 35, 37]. При повторных циклах промерзания—оттаивания количество активных микроорганизмов уменьшается, как и их воздействие на органическое вещество почвы [21, 35]. В результате расходования доступного микроорганизмам субстрата эффект им-

пульсного увеличения выделения CO₂ от промерзания—оттаивания снижается [7]. Наши результаты укладываются в вышеизложенную теорию, которая в первую очередь охватывает лабораторные исследования с образцами небольшой массы. В то же время есть работы, показывающие, что промерзание и последующее оттаивание почв может не влиять на функционирование и структуру микробиоценоза почвы [19].

При сравнении реакции исследуемых почвенных образцов на промерзание—оттаивание установлено, что динамика выделения CO₂ имеет общие черты для всех исследованных типов почв,

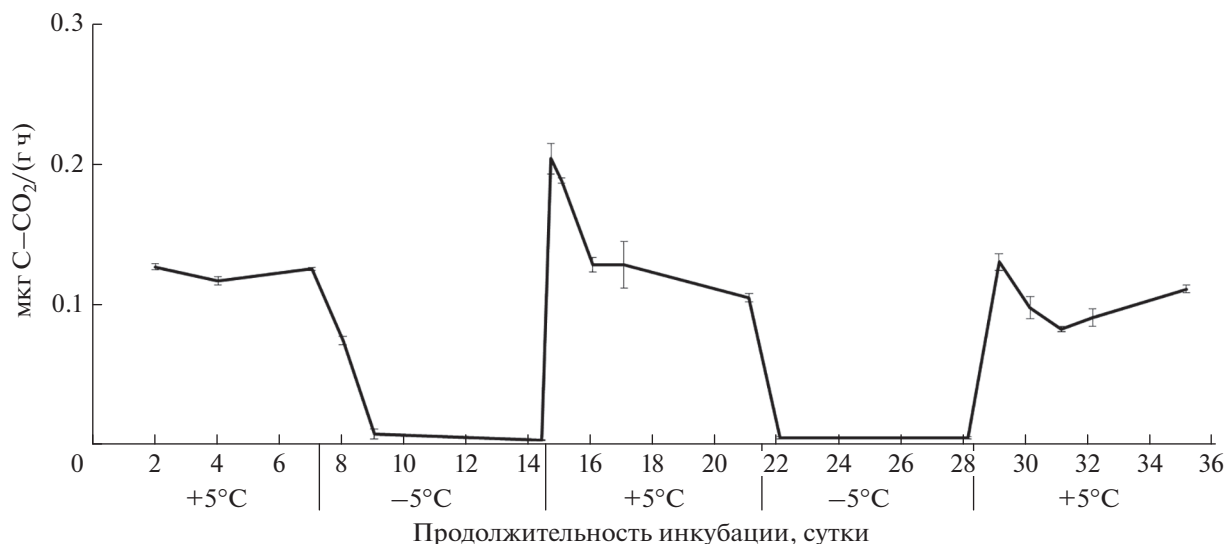


Рис. 6. Динамика выделения CO_2 из бурой полупустынной почвы в течение циклов промерзания—оттаивания, $\pm\text{STD}$.

хотя различается количественно. Проведенный дисперсионный анализ не выявил достоверных различий величин всплесков, обусловленных зональностью или типовой принадлежностью почв. Полученные результаты свидетельствуют о том, что, по-видимому, в любой природной зоне может происходить усиление выделения CO_2 из почвы в результате процессов промерзания—оттаивания.

Интенсивность выделения CO_2 и других парниковых газов при оттаивании почвы зависит от ряда факторов, например, от влажности почвы [8, 32], ее температуры [17], глубины активного слоя [33] и др. По результатам корреляционного анализа установлена значимая отрицательная связь величины отклика с рН ($R^2 = -0.50$, $P < 0.05$), с суммой обменных оснований ($R^2 = -0.44$, $P < 0.05$) и положительная связь с обменной кислотностью ($R^2 = 0.75$, $P < 0.05$). Отмечена достоверная отрицательная связь с содержанием глинистой фракции ($R^2 = -0.51$, $P < 0.05$), следовательно легкий гранулометрический состав также положительно сказывается на увеличении отклика эмиссии.

Наибольший прирост эмиссии при оттаивании исследуемых образцов, как правило, отмечался у почв с большим содержанием органического вещества. Тем не менее корреляционный анализ не выявил достоверной связи между величиной отклика и содержанием углерода в образцах. Существует мнение, что различная величина эмиссионного отклика при промерзании—оттаивании почв обусловлена неодинаковой доступностью, количеством и характером органического субстрата [34]. Примером может служить различная реакция двух горизонтов подзола с разным содержанием, и возможно, с разной доступностью органического вещества в них (рис. 1).

Доступность для почвенных микроорганизмов содержащегося в почве органического вещества может быть оценена отношением эмиссии $\text{C}-\text{CO}_2$ к запасам углерода органического вещества в почве ($\text{C}-\text{CO}_2/\text{C}_{\text{орг}}$) (табл. 3). Видно, что некоторые почвы, имея большие запасы углерода, характеризуются относительно небольшой продукцией CO_2 . Это свидетельствует о стабильности и малодоступности их органического вещества. Все эти свойства почвы прямо или косвенно влияют на почвенные микроорганизмы. Вероятно, интенсивность всплеска эмиссии зависит не только от количества углерода в почве, но также определяется величиной и структурой микробного сообщества [35, 40].

Таким образом, величина усиления эмиссии CO_2 в результате промерзания определяется не природной зоной, а свойствами самих почв. При этом решающую роль играет содержание и доступность органического вещества в почве. Обобщая результаты нашего и других лабораторных исследований, можно заключить, что циклы промерзания—оттаивания почв безусловно влияют на скорость выделения из них CO_2 . При этом отдельные циклы промерзания—оттаивания незначительно влияют на величину годовой эмиссии CO_2 из почвы. Тем не менее значительное количество повторяющихся циклов промерзания—оттаивания может существенно отразиться на эмиссионном потоке CO_2 за год, особенно в ходе отдельных сезонов и в пределах определенных природных зон.

Для более полного понимания влияния циклов промерзания—оттаивания почвы на баланс углерода в экосистемах необходимы детальные исследования в естественных условиях, которые

Таблица 3. Содержание углерода в почвах и его суммарная эмиссия

Тип почвы	C _{общ} , %	C–CO ₂ ,	мкг C–CO ₂ /г C _{общ}	
		мкг/г почвы	за 2 цикла	за весь эксперимент
Глеезем криотурбированный	1.2	9	679	14.3
Криозем надмерзлотно-глееватый	3	31	995	15.4
Подбур оподзоленный	2.8	57	1983	18.6
Криозем грубогумусированный	1.3	14	1032	15.9
Подзол, гор. О	40.5	480	1163	9.8
Подзол, гор. АО	4	36	872	6.0
Серая лесная	2.6	41	1532	12.8
Чернозем типичный	5.1	12	248	4.0
Дерново-карбонатная	15	16	114	1.8
Чернозем южный	1.5	10	679	8.2
Солонец луговой	1.9	18	884	13.9
Луговая слитизированная	5.1	17	335	6.9
Светло-каштановая	1.9	21	1087	12.7
Буряя полупустынная	4.1	40	923	12.9

позволят установить количество таких циклов и реальные величины эмиссии CO₂ в природе. Лабораторные исследования проводят с небольшими образцами почвенного материала, не содержащими живых корней растений, что ограничивает оценку влияния этих циклов только на микроорганизмы. В лабораторных экспериментах не учитывается, что краткосрочное промерзание—оттаивание затрагивает лишь верхние 1–2 см почвы, а CO₂ продуцирует вся почвенная толща. Образцы малого объема в отличие от почвенной толщи промерзают полностью. В связи с этим остается неясным вклад термодиффузии и других важных физических процессов. Очевидно, что механизмы, стоящие за резким приростом эмиссии CO₂ при оттаивании мерзлой поверхности почвы, намного сложнее, и не могут быть сведены лишь к гибели микробных клеток и их лизису.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характер эмиссии углекислого газа во время циклов промерзания—оттаивания демонстрирует общие черты для всех представленных зональных типов почв. В проведенном эксперименте зарегистрирован поток CO₂ из почв, находящихся в мерзлом состоянии. Оттаивание почв способствовало резкому непродолжительному увеличению выделения CO₂. Следовательно, промерзание—оттаивание одинаково влияет на различные типы почв, и значимый эмиссионный отклик может наблюдаться в любой природной зоне. Различия между величинами почвенной эмиссии CO₂ даже

в пределах одной зоны обусловлены физико-химическими свойствами почв, в первую очередь разным содержанием и доступностью органического вещества. Так как в эксперименте использовали почвенные образцы без корневых систем растений, можно утверждать, что отклик микробного сообщества почвы на краткосрочное промерзание—оттаивание будет одинаков, несмотря на типовую принадлежность почвы. Установлено, что влияние единичных циклов промерзания—оттаивания почвы на годовой поток CO₂ незначительно. Напротив, частые циклы промерзания—оттаивания могут оказывать существенное влияние на годовую эмиссию CO₂.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает благодарность Д.Г. Фёдорову-Давыдову и В.В. Каганову за помощь в отборе почвенных образцов, а также В.М. Семёнову за помощь при обработке статьи и Д.А. Хорошаеву за помощь при обработке данных в программе R.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках темы государственного задания “Исследование почвенных предшественников, источников и стоков парниковых газов в связи с климатическими изменениями”, № АААА-А18-118013190177-9. Работа с криоземами выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-05-00559А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьева Л.А. Теория и практика химического анализа почв. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
2. Гулев С.К., Катцов В.М., Соломина О.Н. Глобальное потепление климата продолжается // Вестн. РАН. 2008. Т. 78. № 1. С. 20–27.
3. Пулы и потоки углерода в наземных экосистемах России / Под ред. Г.А. Заварзина. М.: Наука, 2007. 315 с.
4. Курганова И.Н., Лопес де Гереню В.О. Вклад биотических факторов в усиление эмиссии CO₂ из почв при процессах замораживания–оттаивания // Почвоведение. 2015. № 9. С. 1145–1152. <https://doi.org/10.7868/S0032180X15090099>
5. Лопес де Гереню В.О., Курганова И.Н., Туне Р., Лофтфильд Н. Влияние процессов замораживания–оттаивания на эмиссию парниковых газов из пахотной буроземной почвы // Агрохимия. 2004. № 2. С. 23–30.
6. Семенов В.М., Козут Б.М., Зинякова Н.Б., Масютенко Н.П., Малоюкова Л.С., Лебедева Т.Н., Тулина А.С. Биологически активное органическое вещество в почвах европейской части России // Почвоведение. 2018. № 4. С. 457–472.
7. Семенов В.М., Козут Б.М., Лукин С.М. Влияние повторяющихся циклов высушивания–увлажнения–замораживания–оттаивания на активный пул органического вещества почвы // Почвоведение. 2014. № 4. С. 443–454.
8. Blanc-Betes E., Welker J.M., Sturchio N.C., Chanton J.P., Gonzalez-Meler M.A. Increases in winter precipitation and snow accumulation transform Arctic tundra from a sink to a source of methane // Global Change Biol. 2016. V. 22. P. 2818–2833. <https://doi.org/10.1111/gcb.13242>
9. Campbell J.L., Ollinger S.V., Flerchinger G.N., Wicklein H., Hayhoe K., Bailey A.S. Past and projected future changes in snowpack and soil frost at the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire, USA // Hydrological Processes. 2010. V. 24. P. 2465–2480.
10. Christensen S., Christensen B.T. Organic matter available for denitrification in different soil fractions: effect of freeze/thaw cycles and straw disposal // J. Soil Sci. 1991. V. 42. P. 637–647.
11. Coxson D.S., Parkinson D. Winter respiratory activity in aspen woodland forest floor litter and soils // Soil Biol. Biochem. 1987. V. 19. P. 49–59.
12. DeLuca T.H., Keeney D.R., Mc Carty G.W. Effect of freeze-thaw events on mineralization of soil nitrogen // Biol. Ferti. Soils. 1992. V. 14. P. 116–120.
13. Feng X., Nielsen L.L., Simpson M. Responses of soil organic matter and microorganisms to freeze – thaw cycles // Soil Biol. Biochem. 2007. V. 39. P. 2027–2037.
14. Groffman P.M., Hardy J.P., Driscoll C.T., Fahey T.J. Snow depth, soil freezing, and fluxes of carbon dioxide, nitrous oxide and methane in a northern hardwood forest // Global Change Biol. 2006. V. 12. P. 1748–1760.
15. Grogan P., Michelsen A., Ambus P., Jonasson S. Freeze-thaw regime effects on carbon and nitrogen dynamics in sub-Arctic heath tundra mesocosms // Soil Biol. Biochem. 2004. V. 36. P. 641–654.
16. Herrmann A., Witter E. Sources of C and N contributing to the flush in mineralization upon freeze-thaw cycles in soils // Soil Biol. Biochem. 2002. V. 34. P. 1495–1505.
17. Hicks Pries C.E., Schuur E.A.G., Crummer K.G. Thawing permafrost increases old soil and autotrophic respiration in tundra: Partitioning ecosystem respiration using $\delta^{13}\text{C}$ and $\Delta^{14}\text{C}$ // Global Change Biol. 2013. V. 19. P. 649–661.
18. Holst J., Liu C., Yao Z., Brüggemann N., Zheng X., Giese M., Butterbach-Bahl K. Fluxes of nitrous oxide, methane and carbon dioxide during freezing–thawing cycles in an Inner Mongolian steppe // Plant Soil. 2008. V. 308. P. 105–117. <https://doi.org/10.1007/s11104-008-9610-8>
19. Koponen H.T., Jaakkola T., Keinanen-Toivola M.M., Kaipainen S., Tuomainen J., Servomaa K. et al. Microbial communities, biomass, and activities in soils as affected by freeze thaw cycles // Soil Biol. Biochem. 2006. V. 38. P. 1861–1871.
20. Kurganova I., Lopes de Gerenyu V., Rozanova L., Sapronov D., Myakshina T., Kudayarov V. Annual and seasonal CO₂ fluxes from Russian southern taiga soils // Tellus. 2003. V. 55B. P. 338–344.
21. Kurganova I., Teepe R., Lofffield N. Influence of freeze thaw events on carbon dioxide emission from soil at different moisture and land use // Carbon Balance and Management. 2007. V. 2. P. 1–9.
22. Kurganova I.N., Lopes de Gerenyu V.O., Khoroshaev D.A., Myakshina T.N., Sapronov D.V., Zhmurin V.A., Kudayarov V.N. Analysis of the Long-Term Soil Respiration Dynamics in the Forest and Meadow Cenoses of the Prioksko-Terrasny Biosphere Reserve in the Perspective of Current Climate Trends // Euras. Soil Sci. 2020. V. 53. № 10. P. 1421–1437. <https://doi.org/10.1134/S1064229320100117>
23. Kurganova I.N., Lopes de Gerenyu V.O. Effect of the Temperature and Moisture on the N₂O Emission from Some Arable Soils // Euras. Soil Sci. 2010. V. 43. № 8. P. 919–928. <https://doi.org/10.1134/S1064229310080090>
24. Kurganova I.N., Rozanova L.N., Myakshina T.N., Kudayarov V.N. Monitoring of CO₂ emission from soils of different ecosystems in Southern part of Moscow region: data base analyses of long-term field observations // Euras. Soil Sci. 2004. V. 37. Sup. 1. P. 74–78.
25. Kurganova I.N., Teepe R. The effects of freezing-thawing processes on soil respiration activity // Euras. Soil Sci. 2003. V. 36. P. 976–985.
26. Larsen K.S., Jonasson S., Michelsen A. Repeated freeze-thaw cycles and their effect on biological processes in two arctic ecosystem types // Appl. Soil Ecol. 2002. V. 21. P. 187–195.
27. Lopes de Gerenyu V.O., Kurganova I.N., Rozanova L.N., Kudayarov V.N. Annual emission of carbon dioxide from soils of the Southern Taiga soils of Russia // Euras. Soil Sci. 2001. V. 34. P. 931–944.
28. Lopes de Gerenyu V.O., Kurganova I.N., Teepe R., Lofffield N., Flessa H. Effect of Contrasting Changes in Hydrothermic Conditions on the N₂O Emission from Forest and Tundra Soils // Euras. Soil Sci. 2007. V. 40.

- № 7. P. 795–799.
<https://doi.org/10.1134/S1064229307070137>
29. Ludwig B., Teepe R., Lopes de Gerenyu V., Flessa H. N₂O and CO₂ emissions from gleyic soils in the Russian tundra and a German forest during freeze thaw periods – a microcosm study // *Soil Biol. Biochem.* 2006. V. 38. P. 3815–3819.
 30. Matzner E., Borken W. Do freeze-thaw events enhance C and N losses from soils of different ecosystems? A review // *Eur. J. Soil Sci.* 2008. V. 59. P. 274–284.
 31. Morkved P.T., Dörsch P., Henriksen T.M., Bakken L.R. N₂O emissions and product ratios of nitrification and denitrification as affected by freezing and thawing // *Soil Biol. Biochem.* 2006. V. 38. P. 3411–3420.
 32. Natali S.M., Schuur E.A.G., Mauritz M., Schade J.D., Celis G., Crummer K.G., Johnston C., Krapek J., Pegoraro E., Salmon V.G., Webb E. Permafrost thaw and soil moisture driving CO₂ and methane release from upland tundra // *J. Geophys. Res.: Biogeosci.* 2015. V. 120. P. 525–537.
<https://doi.org/10.1002/2014JG002872>
 33. O'Donnell J.A., Harden J.W., McGuire A.D., Kanevskiy M.Z., Jørgenson M.T., Xu X. The effect of fire and permafrost interactions on soil carbon accumulation in an upland black spruce ecosystem of interior Alaska: Implications for post-thaw carbon loss // *Global Change Biol.* 2011. V. 17. P. 1461–1474.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2010.02358.x>
 34. Priemé A., Christensen S. Natural perturbations, drying–wetting and freezing–thawing cycles, and the emission of nitrous oxide, carbon dioxide and methane from farmed organic soils // *Soil Biol. Biochem.* 2001. V. 33. P. 2083–2091.
 35. Schimel J.P., Clein J.S. Microbial response to freeze-thaw cycles in tundra and taiga soils // *Soil Biol. Biochem.* 1996. V. 28. P. 1061–1066.
 36. Schimel J.P., Mikan C. Changing microbial substrate use in Arctic tundra soils through a freeze–thaw cycle // *Soil Biol. Biochem.* 2005. V. 37. P. 1411–1418.
 37. Skogland T., Lomeland S., Goksoyr J. Respiratory burst after freezing and thawing of soil: Experiments with soil bacteria // *Soil Biol. Biochem.* 1988. V. 20. P. 851–856.
 38. Soulides D.A., Allison F.E. Effects of drying and freezing soils on carbon dioxide production, available mineral nutrients, aggregation, and bacterial population // *Soil Sci.* 1961. V. 91. P. 291–298.
 39. Teepe R., Brumme R., Beese F. Nitrous oxide emission from soil during freezing and thawing periods // *Soil Biol. Biochem.* 2001. V. 33. P. 1269–1275.
 40. Treat C.C., Wollheim W.M., Varner R.K., Grandy A.S., Talbot J., Froking S. Temperature and peat type control CO₂ and CH₄ production in Alaskan permafrost peats // *Global Change Biol.* 2014. V. 20. P. 2674–2686.
<https://doi.org/10.1111/gcb.12572>
 41. Venäläinen A., Tuomenvirta H., Heikinheimo M., Kellomäki S., Peltola H., Strandman H., Vaisanen H. Impact of climate change on soil frost under snow cover in a forested landscape // *Climate Res.* 2001. V. 17. P. 63–72.
 42. Wang F.L., Bettany J.R. Influence of freeze-thaw and flooding on the loss of soluble organic carbon and carbon-dioxide from soil // *J. Environ. Quality.* 1993. № 22. P. 709–714.

The CO₂ Emission during Laboratory Freezing-Thawing of Soils from Various Natural Zones of Russia

D. V. Saprnov*

Institute of Physicochemical and Biological Problems of Soil Science, Russian Academy of Sciences, Pushchino, Moscow oblast, 142290 Russia

*e-mail: sadmvas@gmail.com

Short-term freezing of the soil surface can occur practically throughout the entire territory of Russia. This phenomenon stimulates flushes of soil CO₂ emissions. In this regard, in laboratory conditions, we studied the dynamics of CO₂ release from soils of various natural zones with periodically repeating short-term freezing–thawing cycles. For the study, samples were taken from the upper horizons of the following soils: Reductaquic Turbic Cryosol (Loamic), Reductaquic Turbic Cryosol (Loamic), Spodic Turbic Cryosol (Arenic), Histic Cryosol (Glacic), Albic Rustic Podzols (Arenic), Haplic Luvisols (Loamic, Aric), Haplic Chernozems (Loamic, Pachic), Rendzic Leptosols (Humic), Haplic Chernozems (Siltic), Gypsic Solonetz (Loamic, Columnic), Gypsic Vertisol (Hypereutric), Haplic Kastanoszem (Siltic), Haplic Calcisols (Loamic). It was found that the dynamics of CO₂ release during the freezing–thawing cycle were similar for all the presented soils. The release of CO₂ from frozen samples was reliably recorded. Subsequent soil thawing promoted a pulse increase in the CO₂ release in comparison with that before and after the freezing–thawing cycle regardless of the type of soil. Thus, on a wide range of soils, it has been shown for the first time that a significant response of CO₂ emission to freezing–thawing of the soil surface can occur in any natural zone. The magnitude of the response depends on the properties of the soil, primarily on the content of organic matter in it. The influence of single cycles of soil freezing and thawing on the annual CO₂ flux is insignificant. However, frequent freeze–thaw cycles can have an impact on the CO₂ flux, both within individual seasons and throughout the year.

Keywords: cycles of soil freezing–thawing, soil respiration, CO₂ emission, frosts, carbon budget

УДК 631.48:930.26

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БУРЫХ ПОЛУПУСТЫННЫХ ПОЧВ БУГРОВ БЭРА

© 2021 г. Н. Н. Каширская^а, *, Т. С. Демкина^а, Т. Э. Хомутова^а, М. В. Ельцов^а,
С. Н. Удальцов^а, Т. В. Кузнецова^а, И. А. Идрисов^б

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

^бИнститут геологии ДНЦ РАН, ул. М. Ярагского, 75, Махачкала, 367030 Россия

*e-mail: nkashirskaya81@gmail.com

Поступила в редакцию 26.06.2020 г.

После доработки 21.01.2021 г.

Принята к публикации 27.01.2021 г.

В бурых полупустынных почвах бугров Бэра (Eutric Cambisols (Loamic, Protocalcic)) Астраханской области, сформированных в различных гидротермических условиях и характеризующихся разным гранулометрическим составом, по содержанию органического углерода, суммарной микробной биомассе, биомассе живых микробных клеток и индексу олиготрофности микробных сообществ оценена биологическая активность. Показано, что содержание органического углерода в почвах более засушливых территорий на южной и западной границах зоны распространения бугров Бэра в 1.5–2 раза меньше по сравнению с почвой на северной границе зоны их распространения. Наибольший индекс олиготрофности микробного сообщества, указывающий на высокую долю микроорганизмов, максимально приспособленных к засушливым условиям, отмечен в почвенном профиле южного ключевого участка. Изменчивость суммарной и живой микробной биомассы была преимущественно связана с гранулометрическим составом бурых полупустынных почв, особенно в верхнем горизонте, где их величины в глинистой почве были в 1.5–2 раза больше, чем в песчаной. Сравнение с современными каштановыми почвами (Haplic Kastanozems, Cambisols, Calcisols) и солонцами (Solonetz) выявило наименьшие показатели суммарной и живой микробной биомассы в бурых полупустынных почвах бугров Бэра. Показано сходство этих почв с каштановидными палеопочвами суббореального ксеротерма рубежа III–II тыс. до н. э. по суммарной микробной биомассе, тогда как биомасса живых микробных клеток в каштановидных палеопочвах в 6–9 раз превышала содержание в современных бурых полупустынных и варьировала на уровне современных светло-каштановых почв и солонцов.

Ключевые слова: микробная биомасса, биомасса живых микробных клеток

DOI: 10.31857/S0032180X21080086

ВВЕДЕНИЕ

Бэровские бугры представляют собой характерные формы рельефа для южной части Прикаспийской низменности [30, 32]. Наиболее ярко они представлены к западу от дельты р. Волга, где занимают территорию протяженностью в 150 км с севера на юг и шириной более 80 км на широте г. Астрахань. Особенно широко развиты бугры Бэра в верхней части дельты Волги [20]. Вдоль западной периферии низовий р. Урал и между низовьями Урала и Эмбы они выражены менее ярко [29]. В настоящее время проводятся поиски аналогичных форм рельефа на различных континентах земного шара [41].

В области своего классического развития бугры Бэра представляют собой вытянутые прямолинейные гряды протяженностью 3–20 км, шириной

200–500 м, высотой 10–20 м, с пологовыпуклыми вершинами и выположенными склонами [21]. Межбугровые понижения шириной 400–1000 м по мере приближения к дельте Волги заполняются озерами (ильменями), а с удалением от дельты Волги – солончаками. Все населенные пункты, большая часть различных коммуникаций и пахотных угодий данной территории расположены на буграх.

Практически повсеместное развитие аналогичных форм, скрытых чехлом новокаспийских отложений, установлено на дне Северного Каспия [3]. Существует множество гипотез о генезисе Бэровских бугров [2, 5, 29, 30]. Бэр [4] относил бугры к аккумулятивным формам рельефа, образованным в результате катастрофического сброса каспийских вод по Манычу. Исследования де-

формаций водной поверхности и песчаного дна при быстром сбросе воды в экспериментальном водоеме показали, что существующий грядовый рельеф действительно мог быть создан потоком, возникшим при внезапном понижении уровня воды в Каспийском море [25, 45]. К настоящему времени наибольшее признание получила гипотеза, предложенная Свиточем [30–33], согласно которой бугры Бэра сформировались в условиях длительной изменчивости уровня Каспийского моря. При повышенном уровне моря материал бугров накапливался в результате морских нагонов; понижение уровня моря приводило к частичному размыванию накопленного материала за счет речного стока. Характерной особенностью отложений, слагающих аккумулятивные ядра бугров, в первую очередь, их нижнюю часть, является наличие глиняного песка, представленного микроагрегатами различных глинистых минералов [38, 39], размеры которых соответствуют песчаной фракции и крупнее. Эти агрегаты отличаются прочностью и представляют собой переотложенные обломки хвалыньских шоколадных глин [33], широко развитых на Прикаспийской низменности. В нижней части бугров отложения отличаются наибольшим содержанием глинистых компонентов и раковинного детрита, могут включать целые раковины хвалыньских моллюсков. В зависимости от взаимного сочетания ниже- и верхнебугровых отложений в составе аккумулятивного ядра выделяется два типа строения бугров Бэра, каждый из которых включает два подтипа. Ядро первого типа сложено толщами ниже- и верхнебугровых отложений, ядро второго типа – одной какой-либо толщей, уцелевшей от размывания. Таким образом, выделяется четыре варианта строения бугров: 1а – нижебугровые отложения составляют основную часть ядра и равномерно облекаются верхнебугровой толщей, 1б – ниже- и верхнебугровые отложения частично размывы, 2а – частично сохранились только нижебугровые отложения, 2б – частично сохранились только верхнебугровые отложения [31].

Антропогенная деградация почв аридных территорий относится к ряду глобальных экологических проблем, переживаемых человечеством в настоящее время, и широко освещена в ряде российских [14, 22, 26, 27] и зарубежных [40, 44, 49] работ. В этой связи исключительную важность представляет эколого-почвенное исследование засушливых территорий с целью защиты земель от деградации. Бэровские бугры препятствуют процессам опустынивания аридных ландшафтов [34]. Пространства, окружающие ненарушенные бугры, используются в качестве сенокосов и пастбищ [5]. Экологическая уязвимость бугровых ландшафтов с каждым годом усугубляется хозяйственной деятельностью человека. Материал бугров используется в дельте Волги для защиты от паводковых вод, служит источни-

ком сырья для производства кирпичей, широко применяется при строительстве дорог. Разрушение бугров Бэра приводит к уменьшению содержания гумуса в почвах околобугровых пространств, их переуплотнению и потере плодородия. Показано, что в почвах ландшафта вокруг разрушенного бугра Бэра на отдельных участках произошла полная потеря гумуса, а среднее его содержание составляет 0.095% по сравнению с 2.95% в окрестностях бугра с незначительными нарушениями и 3.13% в окрестностях ненарушенного бугра [34].

Геоинформационный анализ показывает значительное уничтожение Бэровских бугров, приводящее к опасным изменениям структуры почвенного покрова, солевого баланса и структуры биоценозов [24]. В настоящее время, в той или иной степени, разрушены около 80% бугров Бэра [46]. Полное их уничтожение может привести к глобальной перестройке геохимической обстановки на территории Астраханской области [5].

Ковда [19] относит бурые почвы зонального ряда, располагающиеся на буграх Бэра, к пустынно-степному ряду почвообразования при слабой биогенной аккумуляции. Профильное распределение биологических параметров этих почв зависит от их гранулометрического состава, степени засоленности, солонцеватости и карбонатности [15]. Показано, что интегральный показатель биологического состояния (ИПБС) каштановых почв и бурых полупустынных почв бугров Бэра в значительной степени определяется климатическими параметрами [15]. ИПБС для каждой почвы рассчитывался как среднее значение процентов интенсивности почвенного дыхания, ферментативной активности, численности микроартропод и численности микроорганизмов различных функциональных групп от максимальных величин этих показателей в ряду исследуемых почв. Установлена высокая численность (до сотен тысяч и миллионов КОЕ/г почвы) актиномицетов, выделяемых из засоленных почв на территории ландшафтов бугров Бэра [23]. Активность микробных комплексов бугров Бэра в высокой степени подвержена сезонным изменениям [28]. Оценка фосфатной активности бурых полупустынных почв бугров Бэра [16] выявила значения, близкие к таковым в почвах сухих тропических лесов [48] – на два порядка меньше, чем в каштановых почвах [16], и на два порядка больше по сравнению с почвами пустынь [47]. В работах, посвященных палеоэкологическому кризису в степях Нижнего Поволжья на рубеже III–II тыс. до н. э., высказано предположение о сходстве каштановидных эродированных почв, присутствующих в почвенном покрове этого времени, с современными бурыми полупустынными почвами [11, 36, 42].

Цель работы – оценка физико-химических и микробиологических характеристик бурых полу-

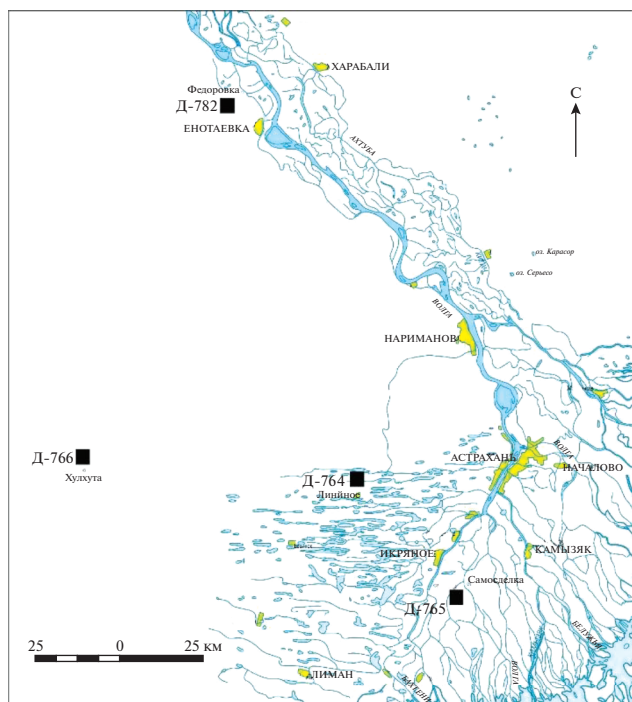


Рис. 1. Карта района исследований. Расположение ключевых участков.

пустынных почв бугров Бэра в зависимости от литологических и климатических условий, сравнение этих объектов с современными каштановыми почвами и солонцами, а также установление их сходства и различия с каштановидными палеопочвами суббореального ксеротерма рубежа III–II тыс. до н. э.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследовали целинные бурые полупустынные почвы (Eutric Cambisols (Loamic, Protocalcic)) на вершинах бугров Бэра в Наримановском, Икрянинском и Енотаевском районах Астраханской области, а также в Яшкульском районе Республики Калмыкия. На территории Астраханской области были изучены следующие ключевые участки. В Енотаевском районе (северная граница зоны распространения бугров Бэра), в 5 км к юго-западу от с. Федоровка, заложен разрез Д-782. Проективное покрытие полынно-овсяговой растительной ассоциации составляло 60–70%, наблюдался степной войлок. Почва идентифицирована как бурая полупустынная несолонцеватая незасоленная [18].

В Наримановском районе (центральная часть зоны распространения бугров Бэра), в 8 км к западу от с. Линейного, на бугре у соленого ильменя заложен разрез Д-764. В составе растительного сообщества доминировала полынь, присутствовали солянки, типчак и разнотравье. Проективное покрытие растительной ассоциации состав-

ляло менее 30%. Почва – бурая полупустынная несолонцеватая солончаковатая.

В Икрянинском районе, в 2 км от с. Самосделка (южная часть зоны распространения бугров Бэра), заложен разрез Д-765. Проективное покрытие полынной ассоциации с участием типчака и разнотравья составляло здесь около 40%. Почва – бурая полупустынная несолонцеватая солончаковатая карбонатная.

На территории Республики Калмыкия исследован ключевой участок, расположенный в 1.5 км к северо-западу от с. Хулхута Яшкульского района. Здесь на западной границе зоны распространения бугров Бэра заложен разрез Д-766. Проективное покрытие полынно-типчаковой ассоциации составляло около 50%. Почва – бурая полупустынная несолонцеватая глубокосолончаковатая.

Таким образом, ключевые участки Астраханской области распределены по направлению с севера на юг в следующем порядке (рис. 1): “Федоровка” (Д-782)–“Линейное” (Д-764)–“Самосделка” (Д-765). Ключевые участки “Линейное” и “Самосделка” удалены от участка “Федоровка” соответственно на 125 и 165 км. Ключевой участок “Хулхута” (Д-766) расположен в 120 км к юго-западу от участка “Федоровка”.

Для анализа использовали почвенные образцы, отобранные в августе, репрезентативно по генетическим горизонтам, с соблюдением условий стерильности. Гранулометрический состав почв, содержание органического углерода, кислотность, содержание солей определяли стандартными методами [1] в ЦКП ИФХиБПП РАН. Магнитную восприимчивость почвенных образцов измеряли в полевых условиях с помощью каппаметра КТ-5. В верхней части профиля почв (горизонты А1, В1 и В2) определяли суммарную микробную биомассу [17, 35] и биомассу живых микробных клеток по содержанию почвенных фосфолипидов [37]. Для оценки индекса олиготрофности микробного сообщества [8–11] проводили посевы почвенных микроорганизмов на твердые питательные среды. Учет олиготрофных микроорганизмов, использующих элементы питания из рассеянного состояния, производили на почвенном агаре (ПА) следующего состава (г/л): бурая полупустынная почва из соответствующего горизонта – 200, агар – 20. Для учета микроорганизмов, разлагающих растительные остатки, использовали богатую органическую среду (БС, г/л): сухой питательный агар – 3, пептон – 3, триптон – 1, дрожжевой экстракт – 1, глюкоза – 1, агар – 20. Индекс олиготрофности рассчитывали по формуле $ПА/БС \times 100$, где ПА – численность КОЕ микроорганизмов, растущих на почвенном агаре, БС – численность КОЕ микроорганизмов, растущих на богатой среде. Численность КОЕ почвенных грибов определяли на среде Чапека (г/л): $KCl - 0.5, MgSO_4 - 0.5,$

KH_2PO_4 – 1, FeSO_4 – 0.01, NaNO_3 – 2, глюкоза – 20, агар – 20, с добавлением молочной кислоты 1.2 мл [13].

Эксперименты проводили в трех повторностях. Данные статистически обрабатывали стандартными методами [12], с помощью построения диаграмм box plot [43] и методом главных компонент в программе Statistica.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства бурых полупустынных почв бугров Бэра. В табл. 1 представлены физико-химические свойства бурых полупустынных почв бугров Бэра. В верхней части профиля в каждом почвенном разрезе измеряли полевую влажность. Ее величины коррелировали с величинами содержания илистой и глинистой фракций, коэффициенты корреляции в обоих случаях составляли 0.85. Наиболее тяжелой по гранулометрическому составу и наиболее увлажненной была бурая полупустынная солончаковатая почва на ключевом участке “Линейное”, расположенном у соленого ильмена. Остальные почвы по гранулометрическому составу и влажности были близки между собой.

Содержание органического углерода в верхнем почвенном горизонте уменьшалось по мере продвижения ключевых участков в южном направлении. Почва ключевого участка “Хулхута” на западной границе зоны распространения бугров Бэра по содержанию органического углерода в верхнем горизонте была сравнима с почвой ключевого участка “Самосделка”, на южной границе их распространения. В иллювиальном горизонте содержание органического углерода во всех случаях уменьшалось по сравнению с верхним горизонтом.

Бурые полупустынные солончаковатые почвы, сформированные в зоне частой встречаемости бугров Бэра, включая южную границу их распространения, отличались большим содержанием гипса и легкорастворимых солей по сравнению с почвами, приуроченными к северной и западной границе распространения этих объектов. Особенно высокой степенью засоленности отличалась суглинистая почва ключевого участка “Линейное”.

В незасоленной почве в северной части зоны распространения бугров Бэра (ключевой участок “Федоровка”) отмечено небольшое содержание карбонатов в верхней части профиля. В остальных почвах, расположенных на территориях с более сухим климатом, карбонаты подтягивались к поверхности. К дополнительным отличиям незасоленной почвы на ключевом участке “Федоровка” можно отнести уменьшение значений рН и магнитной восприимчивости профиля по сравнению с почвами остальных объектов, расположенных южнее.

Микробная биомасса бурых полупустынных почв бугров Бэра. Суммарная микробная биомасса (С-СМБ) и биомасса живых микробных клеток (С-ФЛ), а также доля этих показателей в органическом углероде почвы, представлены в табл. 2. Максимальной суммарной биомассой, а также максимальной ее долей в органическом углероде почвы, характеризовалось микробное сообщество верхнего горизонта суглинистой солончаковатой почвы ключевого участка “Линейное”, в центральной части зоны распространения бугров Бэра. На остальных объектах суммарная микробная биомасса верхнего горизонта снижалась по мере увеличения аридизации климатических условий. Горизонты В1 по величинам С-СМБ практически не различались между объектами, так же как горизонты В2. Исключение составляла бурая полупустынная почва на ключевом участке “Федоровка”, где зафиксировано достоверно большее значение С-СМБ в иллювиальном горизонте. По биомассе живых микробных клеток верхнего горизонта выделялась почва на ключевом участке “Линейное”. Здесь показатель С-ФЛ был в 2 раза больше, чем в остальных достоверно неразличимых вариантах. Минимальными величинами биомассы живых микробных клеток характеризовались второй и третий горизонты бурой полупустынной почвы на ключевом участке “Федоровка”. На остальных объектах показатели С-ФЛ в иллювиальных горизонтах и горизонтах В2 в большей части случаев варьировали на уровне 87–108 мкг С/г почвы практически без достоверных различий. Исключение составляла почва на южной границе зоны распространения бугров Бэра, где значение С-ФЛ в горизонте В2 приближалось к уровню верхнего горизонта. Можно заключить, что на буграх Бэра изменчивость суммарной микробной биомассы и биомассы живых микробных клеток была преимущественно связана с гранулометрическим составом почвы.

Индекс олиготрофности бурых полупустынных почв бугров Бэра. Для оценки индекса олиготрофности микробного сообщества подсчитывали численность КОЕ олиготрофных бактерий, культивируемых на почвенном агаре, и численность КОЕ бактерий, использующих в качестве источника питания растительные остатки, культивируемых на богатой среде (табл. 3). На обоих вариантах питательной среды численность КОЕ убывала вниз по профилю почвы, что согласуется с литературными данными [28]. В почве на северной границе зоны распространения бугров Бэра индексы олиготрофности были в 5–10 раз меньше, чем на остальных объектах. Здесь наблюдалась максимальная численность КОЕ грибов, растущих на среде Чапека. Максимальный индекс олиготрофности был выявлен в почве на южной границе зоны распространения бугров Бэра (ключевой участок “Самосделка”). В наиболее засоленной сугли-

Таблица 1. Физико-химические свойства бурых полупустынных почв бугров Бэра

Горизонт, глубина, см	Влажность, %	C _{орг} , %	pH H ₂ O	CaCO ₃ , %	CaSO ₄ , %	Сумма солей, %	Магнитная восприимчивость, <i>n</i> × 10 ⁻⁵ ед. СИ	Содержание фракции, %	
								<0.01 мм	<0.001 мм
Северная граница распространения бугров Бэра. Ключевой участок "Федоровка". Разрез Д-782									
A1, 0–15	1.77	0.44	7.8	0.7	–	0.04	16	14	9
B', 15–30	0.73	0.26	8.2	0.7	–	0.04	18	19	13
B'', 30–40	1.01	0.23	8.3	0.7	0.02	0.04	18	12	7
BC, 40–75	–	0.27	8.5	0.7	0.02	0.03	23	15	9
C, 75–110	–	–	8.4	0.9	0.04	0.04	26	21	16
C _{Ca} , 110–130	–	–	8.7	10.6	0.07	0.06	19	25	16
C _{Ca} '', 130–150	–	–	8.9	4.2	0.04	0.05	13	18	11
Центральная часть зоны распространения бугров Бэра. Ключевой участок "Линейное". Разрез Д-764									
A1, 0–14	3.61	0.32	8.2	6.5	0.04	0.13	24	41	29
B1, 14–33	5.50	0.11	7.8	5.0	1.90	0.74	22	46	31
B2s, 33–52	4.70	0.28	8.7	4.8	0.41	0.54	20	35	23
BC _{Ca} , 52–65(75)	–	–	8.3	6.0	1.61	1.17	19	40	28
C, 65(75)–90(100)	–	–	8.1	5.2	1.61	1.29	19	40	25
CD, 90(100)–125	–	–	8.5	3.6	0.25	0.71	17	36	25
Южная граница зоны распространения бугров Бэра. Ключевой участок "Самосделка". Разрез Д-765									
A1, 0–12	1.55	0.26	8.4	3.8	0.02	0.05	22	19	10
B1, 12–35	1.91	0.19	8.8	9.4	0.11	0.12	17	22	14
B2, 35–47(50)	7.44	0.15	9.5	9.4	0.02	0.20	20	41	28
D1, 47(50)–100	–	–	8.2	3.5	0.23	0.39	16	19	14
D2, 100–130	–	–	8.5	3.4	0.07	0.40	15	17	12
Западная граница зоны распространения бугров Бэра. Ключевой участок "Хулхуга". Разрез Д-766									
A1, 0–10	1.04	0.24	8.1	1.2	0.04	0.10	16	16	10
B1, 10–22	2.21	0.12	8.0	5.0	0.05	0.05	20	27	17
B2s, 22–44	2.91	0.17	8.5	7.2	0.01	0.06	17	37	25
BC _{Ca} 44–70	–	–	9.5	4.4	0.07	0.16	17	34	25
C1, 70–85	–	–	9.5	2.4	0.04	0.16	15	23	18
C2s,г, 85–130	–	–	8.5	2.9	0.16	0.29	14	24	12

Таблица 2. Микробная биомасса бурых полупустынных почв бугров Бэра

Горизонт, глубина, см	Суммарная микробная биомасса (С-СМБ), мкг С/г	С-СМБ/С _{орг} , %	Биомасса живых микробных клеток (С-ФЛ), мкг С/г	С-ФЛ/С _{орг} , %
Северная граница распространения бугров Бэра. Ключевой участок "Федоровка".				
Разрез Д-782				
A1, 0–15	497 ± 88	11	157 ± 2	4
B, 15–30	602 ± 70	23	55 ± 18	2
B", 30–40	325 ± 37	14	51 ± 13	2
Центральная часть зоны распространения бугров Бэра. Ключевой участок "Линейное".				
Разрез Д-764				
A1, 0–14	698 ± 59	22	319 ± 158	10
B1, 14–33	467 ± 55	42	91 ± 26	8
B2s, 33–52	355 ± 27	12	107 ± 2	4
Южная граница зоны распространения бугров Бэра. Ключевой участок "Самосделка".				
Разрез Д-765				
A1, 0–12	434 ± 34	17	144 ± 5	6
B1, 12–35	426 ± 48	22	91 ± 13	5
B2, 35–50	389 ± 39	26	140 ± 28	9
Западная граница зоны распространения бугров Бэра. Ключевой участок "Хулхута".				
Разрез Д-766				
A1, 0–10	372 ± 13	16	151 ± 11	6
B1, 10–22	459 ± 39	38	108 ± 25	9
B2ca, 22–44	320 ± 50	19	87 ± 16	5

Таблица 3. Численность микроорганизмов, растущих на твердых питательных средах, и индекс олиготрофности бурых полупустынных почв бугров Бэра

Горизонт, глубина, см	Численность микроорганизмов, растущих на твердых питательных средах, млн КОЕ/г почвы		Численность грибов на среде Чапека, тыс. КОЕ/г почвы	Индекс олиготрофности ПА/БС × 100
	почвенный агар	богатая среда		
Северная граница распространения бугров Бэра. Ключевой участок "Федоровка".				
Разрез Д-782				
A1, 0–15	35.17 ± 1.07	24.15 ± 0.30	218.37 ± 14.34	146
B, 15–30	3.29 ± 0.17	2.06 ± 0.05	14.61 ± 0.99	160
B", 30–40	3.03 ± 0.09	1.85 ± 0.08	10.44 ± 0.53	164
Центральная часть зоны распространения бугров Бэра. Ключевой участок "Линейное".				
Разрез Д-764				
A1, 0–14	54.23 ± 0.90	5.91 ± 0.79	7.56 ± 1.37	918
B1, 14–33	5.92 ± 0.16	1.06 ± 0.04	2.32 ± 0.12	558
B2s, 33–52	4.86 ± 0.10	0.93 ± 0.03	1.88 ± 0.12	523
Южная граница зоны распространения бугров Бэра. Ключевой участок "Самосделка".				
Разрез Д-765				
A1, 0–12	58.37 ± 1.39	3.95 ± 0.30	10.88 ± 1.36	1478
B1, 12–35	5.78 ± 0.22	0.54 ± 0.05	5.58 ± 0.41	1070
B2, 35–50	5.24 ± 0.12	0.49 ± 0.04	3.66 ± 0.54	1069
Западная граница зоны распространения бугров Бэра. Ключевой участок "Хулхута".				
Разрез Д-766				
A1, 0–10	53.74 ± 1.85	5.99 ± 0.49	118.52 ± 4.10	897
B1, 10–22	5.89 ± 0.08	0.90 ± 0.11	3.47 ± 0.43	654
B2ca, 22–44	4.77 ± 0.12	0.85 ± 0.04	3.71 ± 0.36	561

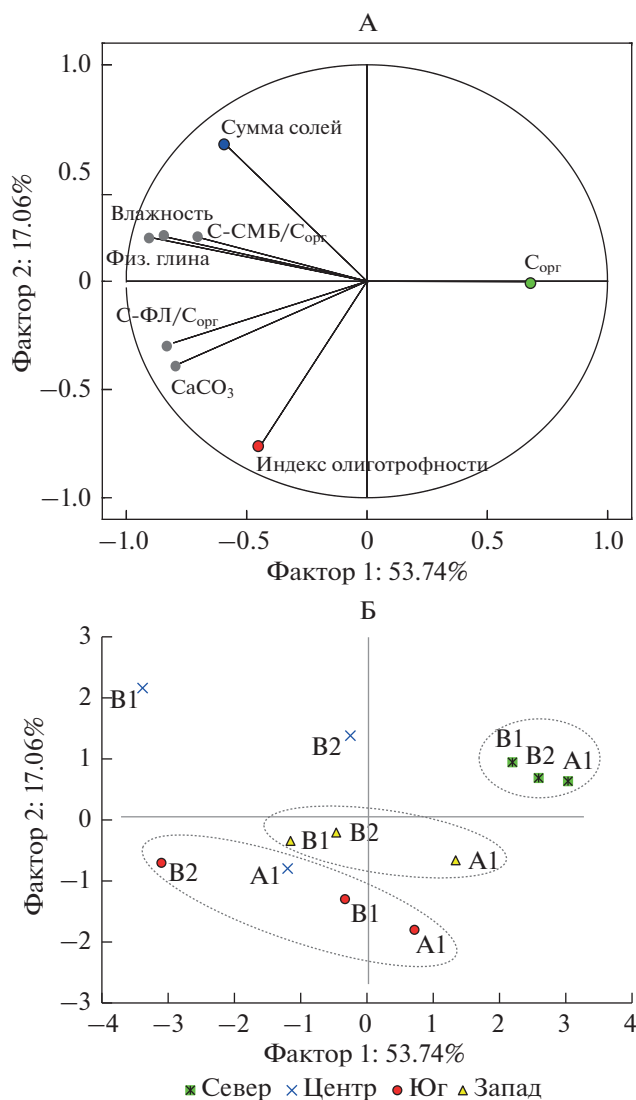


Рис. 2. Проекция физико-химических и микробиологических характеристик (I) и диаграмма рассеяния верхних горизонтов бурых полупустынных почв бугров Бэра (II) на факторной плоскости.

нистой почве в центральной части зоны распространения бугров Бэра (ключевой участок “Линейное”) и наиболее аридной песчаной почве на западной границе их распространения (ключевой участок “Хулхута”) индексы олиготрофности имели близкие значения. При этом численность КОЕ грибов, растущих на среде Чапека, на ключевом участке “Хулхута” была в 15 раз больше, чем на ключевом участке “Линейное”.

Статистический анализ данных. Для выявления комплексных различий между бурыми полупустынными почвами на буграх Бэра, рассматривали ряд физико-химических и микробиологических показателей. На факторной плоскости (рис. 2, А) увеличение координаты по фактору 1 было связано с увеличением содержания органического уг-

лерода почвы; уменьшение по фактору 1 и увеличение по фактору 2 – с ростом содержания физической глины, влажности, засоленности и доли суммарной биомассы в органическом углероде почвы; уменьшение координат по двум факторам – с ростом индекса олиготрофности, содержания карбонатов и доли живой микробной биомассы в органическом углероде почвы.

На диаграмме рассеяния (рис. 2, Б) отдельно группировались три горизонта незасоленной почвы в северной части зоны распространения бугров Бэра. Здесь определяющими показателями были высокое содержание органического углерода и низкий индекс олиготрофности. Бурая полупустынная почва в южной части зоны распространения бугров Бэра (ключевой участок “Самосделка”) характеризовалась максимальными значениями индекса олиготрофности. Близкое расположение факторных координат почвенных профилей западного и южного участков было связано с близкими величинами содержания органического углерода и сходным гранулометрическим составом. В центральной части зоны распространения бугров Бэра (ключевой участок “Линейное”), верхний горизонт бурой полупустынной почвы отличался тяжелым гранулометрическим составом и высокой засоленностью, а также повышенным индексом олиготрофности микробного сообщества. Именно здесь была выявлена максимальная доля углерода живых микробных клеток в органическом углероде почв.

Бурые полупустынные почвы бугров Бэра среди других аридных почв. Для сравнения бурых полупустынных почв Бэровских бугров со светлокаштановыми почвами и солонцами, а также с каштановидными эродированными почвами, погребенными под курганами эпохи бронзы во время палеоэкологического кризиса [11, 36, 42], строили диаграммы box plot, используя ранее полученные данные [6–11]. Величины суммарной микробной биомассы (рис. 3) в бурых полупустынных почвах бугров Бэра варьировали от 370 до 700 мкг С/г почвы в горизонтах А1 и от 430 до 600 мкг С/г почвы в горизонтах В1, на уровне минимальных значений данного показателя в солонцах и каштановидных почвах, и в 3.5–4 раза ниже, чем средние значения в каштановых почвах. Биомасса живых микробных клеток С-ФЛ бурых полупустынных почв в горизонтах А1 и В1 составляла 150–320 и 50–100 мкг С/г почвы. В горизонтах А1 эти значения были сходны с минимальными величинами в современных каштановых почвах и солонцах, а в горизонтах В1 они были в 4–7 раз меньше.

По суммарной микробной биомассе бурые полупустынные почвы бугров Бэра были сравнимы с каштановидными палеопочвами суббореального ксеротерма рубежа III–II тыс. до н. э., однако

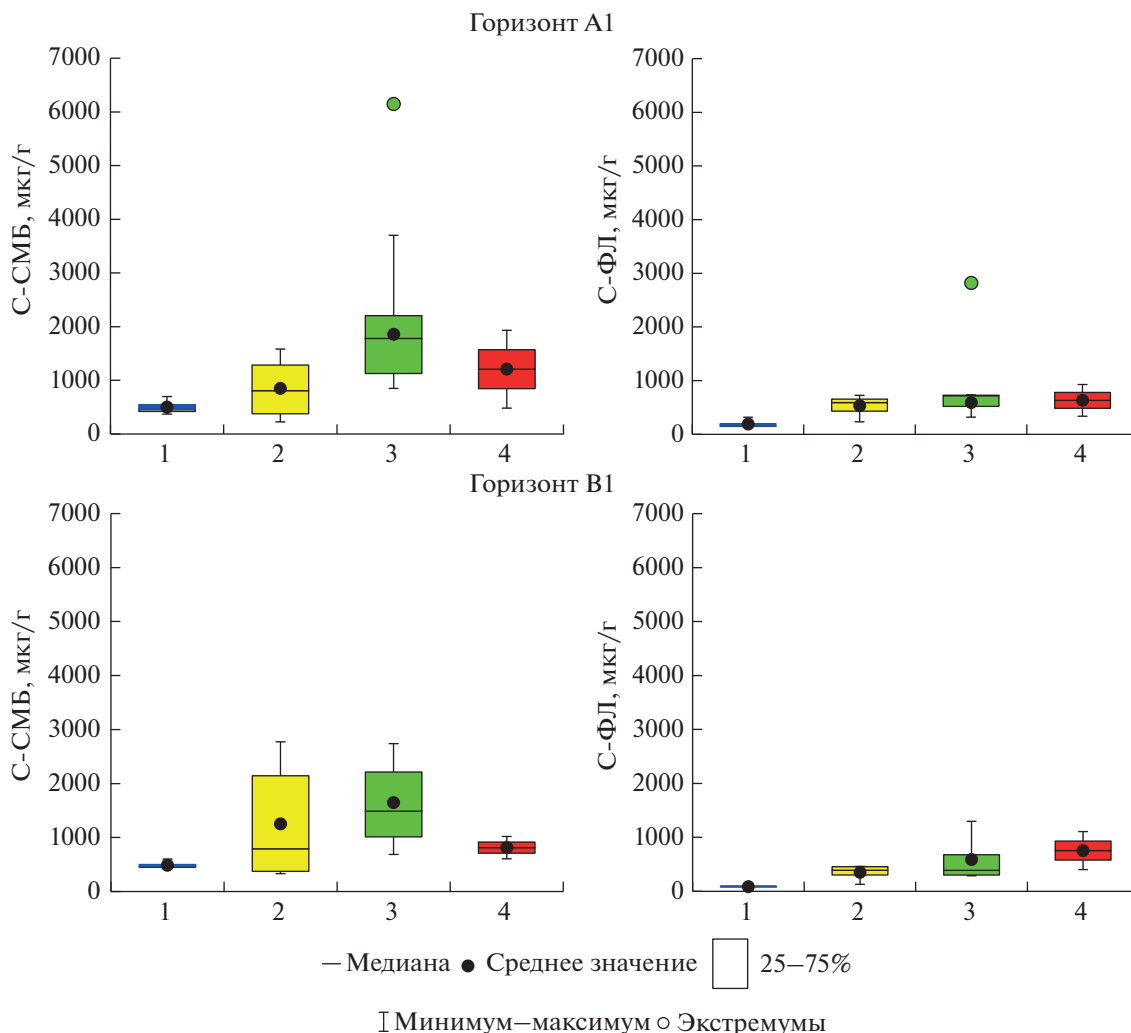


Рис. 3. Суммарная микробная биомасса С-СМБ и биомасса живых микробных клеток С-ФЛ в верхних горизонтах степных и пустынно-степных почв: 1 – бурые полупустынные почвы бугров Бэра, ($n = 4$); 2 – каштановые солонцы, ($n = 6$); 3 – каштановые и светло-каштановые почвы: ($n_{(C-SMB)} = 8, n_{(C-FL)} = 4$); 4 – каштановидные полупустынные почвы III–II тыс. до н. э. ($n = 2$).

биомасса живых микробных клеток в каштановидных почвах была в 6–9 раз больше, несмотря на длительное время погребения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В бурых полупустынных почвах наиболее засушливых участков, расположенных на южной и западной границе зоны распространения бугров Бэра, содержание органического углерода было в 1.5–2 раза меньше по сравнению с почвой на северной границе зоны их распространения.

Наибольший индекс олиготрофности микробного сообщества, указывающий на высокую долю микроорганизмов, максимально приспособленных к засушливым условиям, отмечен в почвенном профиле южного ключевого участка.

Изменчивость суммарной и живой микробной биомассы в бурых полупустынных почвах бугров Бэра преимущественно связана с гранулометрическим составом. В верхнем горизонте величины данных показателей в глинистой почве были в 1.5–2 раза выше, чем в песчаных почвах.

Сравнение значений микробной биомассы в верхних горизонтах бурых полупустынных почв бугров Бэра с верхними горизонтами каштановых почв и солонцов показало, что суммарная микробная биомасса в бурых полупустынных почвах в 3.5–4 раза меньше, чем в каштановых почвах, и варьировала на уровне минимальных значений в солонцах. Биомасса живых микробных клеток в верхнем горизонте бурых полупустынных почв была сравнима с ее минимальными значениями в верхнем горизонте современных каштановых почв и солонцов.

Каштановидные палеопочвы суббореального ксеротерма рубежа III–II тыс. до н. э., которые, как предполагалось ранее, можно рассматривать в качестве аналогов бурых полупустынных почв бугров Бэра, только по суммарной биомассе были сравнимы с ними. При этом биомасса живых микробных клеток в каштановидных палеопочвах была в 6–9 раз больше, чем в бурых полупустынных почвах, и варьировала на уровне современных каштановых почв и солонцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-18-00406. Полевые экспедиционные исследования проводили в соответствии с госзаданием 0191-2019-0046.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. 490 с.
2. *Бадюкова Е.Н.* Новые данные о морфологии и строении Бэровских бугров // *Геоморфология*. № 4. 2005. С. 25–38. <https://doi.org/10.15356/0435-4281-2005-4-25-38>
3. *Безродных Ю.П., Делия С.В., Романюк Б.Ф., Федоров В.И., Сорокин В.М., Лукша В.Л.* Мангышлакские отложения (голоцен) Северного Каспия // *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. 2014. № 4. С. 88–108. <https://doi.org/10.7868/S0869592X14040036>
4. *Бэр К.М.* Ученые заметки о Каспийском море и его окрестностях // *Записки императорского русского географического общества* / Под ред. Ерофеева В.Г. СПб.: Типография Императ. АН, 1856. Кн. XI. С. 181–224.
5. *Головачев И.В.* О буграх Бэра и их происхождении // *Геология, география и глобальная энергия*. 2017. № 4. С. 139–149.
6. *Демкин В.А., Демкина Т.С., Хомутова Т.Э., Ельцов М.В.* Эволюция почв и динамика климата сухих степей Приволжской возвышенности за последние 3500 лет // *Почвоведение*. 2012. № 12. С. 1244–1258.
7. *Демкин В.А., Золотарева Б.Н., Демкина Т.С., Хомутова Т.Э., Каширская Н.Н., Ельцов М.В., Удальцов С.Н.* Динамика свойств степных палеопочв сарматского времени (II в. до н. э.–IV в. н. э.) в связи с вековой изменчивостью увлажненности климата // *Почвоведение*. 2012. № 2. С. 142–155.
8. *Демкина Т.С., Борисов А.В., Демкин В.А., Хомутова Т.Э., Кузнецова Т.В., Ельцов М.В., Удальцов С.Н.* Палеоэкологический кризис в степях Нижнего Поволжья в эпоху средней бронзы (рубеж III–II тыс. до н. э.) // *Почвоведение*. 2017. № 7. С. 799–813.
9. *Демкина Т.С., Борисов А.В., Ельцов М.В., Демкин В.А.* Сравнительная характеристика микробных сообществ курганных насыпей, подкурганных и современных почв степной зоны Нижнего Поволжья // *Почвоведение*. 2007. № 6. С. 738–748.
10. *Демкина Т.С., Попова И.В., Демкин В.А.* Характеристика микробных сообществ современных и подкурганных почв солонцовых комплексов сухих степей Нижнего Поволжья // *Почвоведение*. 2013. № 7. С. 840–849.
11. *Демкина Т.С., Хомутова Т.Э., Каширская Н.Н., Стретович И.В., Демкин В.А.* Характеристика микробных сообществ степных подкурганных палеопочв Сарматского времени (I–IV вв. н. э.) // *Почвоведение*. 2009. № 7. С. 836–846.
12. *Дмитриев Е.А.* Математическая статистика в почвоведении. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. 320 с.
13. *Звягинцев Д.Г., Зенова Г.М., Степанов А.Л., Лихачева А.А., Манучарова Н.А.* Практикум по биологии почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2002. 120 с.
14. *Золотокрылин А.Н., Черенкова Е.А., Титкова Т.Б.* Аридизация засушливых земель Европейской части России и связь с засухами // *Известия РАН. Сер. географическая*. 2020. № 2. С. 207–217. <https://doi.org/10.31857/S258755662002017X>
15. *Казеев К.Ш., Кузнецова Ю.С.* Эколого-биологические особенности аридных почв Прикаспийской низменности // *Естественные науки*. 2010. № 5. С. 83–85.
16. *Каширская Н.Н., Плеханова Л.Н., Чернышева Е.В., Ельцов М.В., Удальцов С.Н., Борисов А.В.* Пространственно-временные особенности фосфатной активности естественных и антропогенно-преобразованных почв // *Почвоведение*. 2020. № 1. С. 89–101.
17. *Каширская Н.Н., Хомутова Т.Э., Демкина Т.С., Демкин В.А.* Микробная биомасса подкурганных и современных почв степной зоны Нижнего Поволжья // *Почвоведение*. 2009. № 5. С. 581–587.
18. *Классификация и диагностика почв СССР*. М.: Колос, 1977. 221 с.
19. *Ковда В.А.* Почвы дельты Волги и их место в почвообразовании // *Тр. гос. океанографического ин-та*. 1951. Вып. 18/30. С. 5–43.
20. *Коротаев В.Н.* Геоморфология дельты Волги и динамика русловых разветвлений // *Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, география*. 2011. № 2. С. 103–109.
21. *Коротаев В.Н., Рычагов Г.И., Римский-Корсаков Н.А. и др.* Атлас дельты Волги: геоморфология, русловая и береговая морфодинамика. М., 2015. 128 с.
22. *Куст Г.С., Андреева О.В., Лобковский В.А.* Нейтральный баланс деградации земель – современный подход к исследованию засушливых регионов на национальном уровне // *Аридные экосистемы*. 2020. Т. 26. № 2. С. 3–9.
23. *Лубсанова Д.А., Зенова Г.М., Кожевин П.А., Манучарова Н.А., Шваров А.П.* Мицелиальные актинобактерии засоленных почв аридных территорий // *Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение*. 2014. № 2. С. 44–48.
24. *Маслова Е.А., Сумина Д.Е., Стрелков С.П., Сорокин А.П.* Мониторинг и оценка разрушения бугров Бэра на территории Астраханской области при помощи анализа геоинформационных данных //

- Астраханский вестник экологического образования. 2018. № 3. С. 47–51.
25. Мельникова О.Н., Показеев К.В. Гипотеза формирования “бугров Бэра” нелинейными волнами при внезапном понижении уровня каспийского моря // Известия РАН. Сер. физическая. 2020. № 1. С. 101–105.
<https://doi.org/10.31857/S0367676520010238>
26. Пищухина Е.Ю., Сопрунова О.Б., Сальникова Н.А. Физико-химические свойства и особенности микрофлоры почв Бэровских бугров урбанизированных территорий // Известия Уфимского научного центра РАН. 2015. № 4. С. 114–116.
27. Плеханова Л.Н. Антропогенная деградация почв речных террас Волго-Уральского региона в эпоху бронзы и ее влияние на современный почвенно-растительный покров // Аридные экосистемы. 2019. № 3. С. 53–59.
28. Плеханова Л.Н. Проблемы поиска эталонных почв Степного Зауралья для создания Красной книги почв // Аридные экосистемы. 2017. № 3. С. 50–58.
29. Рычагов Г.И. Новые данные о генезисе и возрасте Бэровских бугров // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, география. 2009. № 5. С. 59–68.
30. Свиточ А.А., Клювиткина Т.С. Происхождение Бэровских бугров // Геоморфология. 2008. № 1. С. 72–87.
<https://doi.org/10.15356/0435-4281-2008-1-72-86>
31. Свиточ А.А., Клювиткина Т.С. Бэровские бугры Нижнего Поволжья. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2006. 159 с.
32. Свиточ А.А., Клювиткина Т.С. Бэровские бугры Нижнего Поволжья: морфология, распространение и строение // Геоморфология. 2007. № 3. С. 92–105.
<https://doi.org/10.15356/0435-4281-2007-3-92-105>
33. Свиточ А.А., Макшаев Р.Р., Ростовцева Ю.В., Клювиткина Т.С., Березнер О.С., Трегуб Т.Ф., Хомченко Д.С. Шоколадные глины Северного Прикаспия. М.: Географический факультет МГУ, 2017. 140 с.
34. Федотова А.В., Стрелков С.П., Сорокин А.П., Кондрашин К.Г. Сравнительный анализ состояния почвенного покрова антропогенно-нарушенных ландшафтов бугров Бэра // Естественные науки. 2011. № 1. С. 67–77.
35. Хомутова Т.Э., Демкина Т.С., Демкин В.А. Оценка суммарной и активной микробной биомассы разновозрастных подкурганых палеопочв // Микробиология. 2004. № 2. С. 241–247.
36. Хомутова Т.Э., Демкина Т.С., Борисов А.В., Шишлина Н.И. Состояние микробных сообществ подкурганых палеопочв пустынно-степной зоны эпохи средней бронзы (XXVII–XXVI вв. до н. э.) в связи с динамикой увлажненности климата // Почвоведение. 2017. № 2. С. 239–248.
37. Хомутова Т.Э., Каширская Н.Н., Демкин В.А. Оценка живой и суммарной биомассы микробных сообществ современной каштановой почвы и подкурганых палеопочв // Почвоведение. 2011. № 12. С. 1496–1503.
38. Шалдыбин М.В., Шеин Е.В., Харитонов Г.В., Дембовецкий А.В., Манучаров А.С., Лопушняк Ю.М., Коновалова Н.С. Минералогический состав почв Бэровских бугров юга Астраханской области // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2015. № 1. С. 3–12.
39. Шеин Е.В., Харитонов Г.В., Милановский Е.Ю., Дембовецкий А.В., Федотова А.В., Коновалова Н.С., Сиротский С.Е., Первова Н.Е. Агрегатообразование в засоленных почвах ландшафтов бугров Бэра // Почвоведение. 2013. № 4. С. 442–453.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X13040126>
40. Akbari M., Modarres R., Noughani M.A. Assessing early warning for desertification hazard based on E-SMART indicators in arid regions of northeastern Iran // J. Arid Environ. 2020. V. 174. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2019.104086>
41. Kharchenko S., Kazakov S., Bolysov S. The spectral fingerprints of topographical pattern of the Near-Caspian “Baer’s mounds” territory and automatic search of similar landform regions in the world // Int. Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM. Sofia. 2018. V. 18. P. 659.
<https://doi.org/10.5593/sgem2018/2.3/S11.083>
42. Khomutova T., Kashirskaia N., Demkina T., Kuznetsova T., Fornasier F., Shishlina N., Borisov A. Precipitation pattern during warm and cold periods in the Bronze Age (around 4.5–3.8 ka BP) in the desert steppes of Russia: Soil-microbiological approach for palaeoenvironmental reconstruction // Quater. Int. 2019. V. 507. P. 84–94.
<https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.02.013>
43. Krzywinski M., Altman N. Visualizing samples with box plots // Nature Methods. 2014. № 2. P. 119–120.
<https://doi.org/10.1038/nmeth.2813>
44. Macías M.J.G., Carbajal N., Vargas J.T. Soil deterioration in the southern Chihuahuan Desert caused by agricultural practices and meteorological events // J. Arid Environ. 2020. V. 176. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2019.104097>
45. Mel’nikova O.N., Pokazeev K.V. The Formation of the “Baer Hillocks” by the Peak Water Flow at a Sharp Reduction of the Caspian Sea Level // Processes in GeoMedia. Part of the Springer Geology book series. 2020. V. 1. P. 1–9.
46. Fedotova A.V., Sorokin A.P., Strelkov S.P., Popova E.A. Biospheric role of Baer’s hillocks in conservation of biodiversity of the Volga delta // Mat of the international conference with elements of the scientific school for youth “Ecoculture and phyto-biotechnology improving the quality of life in the Caspian”. Astrakhan, December 7–10, 2010. P. 168–171.
47. Emurotu M.O., Anyanwu C.U. Effect of atrazine and butachlor on some soil enzymes activities at different concentrations // Eur. J. Experim. Biol. 2016. № 6. P. 9–15.
48. Oliveira Silva A.E., De Medeiros E.V., Dos Santos Borges Inácio E., Salcedo I.H., De Amorim L.B. Soil enzymatic activities in areas with stages and management of forest regeneration from caatinga // Rev. Caatinga, Mossoró. 2018. V. 31. P. 405–414.
49. Prince S.D., Podwojewski P. Desertification: Inappropriate images lead to inappropriate actions // Land Degradation and Development. 2020. V. 31. P. 677–682.
<https://doi.org/10.1002/ldr.3436>

The Biological Activity of the Haplic Calcisols of the Baer's Hillocks

N. N. Kashirskaya^{1,*}, T. S. Demkina¹, T. E. Khomutova¹, M. V. Eltsov¹, S. N. Udaltsov¹,
T. V. Kuznetsova¹, and I. A. Idrisov²

¹*Institute of Physicochemical and Biological problems of Soil Science, Russian Academy of Sciences, Pushchino, 142290 Russia*

²*Institute of Geology, Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, 367030 Russia*

*e-mail: nkashirskaya81@gmail.com

The biological activity was evaluated for Eutric Cambisols (Loamic, Protocalcic) of the Baer Hills of Astrakhan oblast formed under different hydrothermic conditions and characterized by different particle-size distributions. The organic carbon content, total microbial biomass, biomass of living microbial cells, and oligotrophy index of microbial communities were determined. The organic carbon content in soils of more arid southern and western parts of the Baer Hills area is 1.5–2 times lower than that in soils of the northern part. The highest oligotrophy index of the microbial community has been found in the soil profile in the southern part of the Baer Hills area. The variability of total and live microbial biomass depends on the soil texture, especially in the upper horizon, where the values of these indicators in clayey soils are 1.5–2 times higher than in sandy soils. The indicators of total and live microbial biomass in Eutric Cambisols of the Baer Hills are lower than in those in Haplic Kastanozems, Cambisols, Calcisols, and Solonetztes. Eutric Cambisols of the Baer Hills and eroded Kastanozem-like paleosols of the Subboreal xerothermic period (3rd–2nd millennia BC) are characterized by close values of the total microbial biomass, whereas the biomass of living microbial cells in eroded Kastanozem-like paleosols is 6–9 times higher than that in modern Eutric Cambisols of the Baer Hills and varies at the levels typical of modern Calcisols and Solonetztes.

Keywords: climate, particle-size distribution, total microbial biomass, biomass of living microbial cells

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 632.15

ХАРАКТЕР ЗАГРЯЗНЕНИЯ ДИОКСИНАМИ ПОЧВЫ ВБЛИЗИ МЕСТ ЗАХОРОНЕНИЯ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ¹

© 2021 г. А. Д. Кудрявцева^а, Е. Я. Мир-Кадырова^а, Г. А. Калининич^а, Е. С. Бродский^а

^аИнститут проблем экологии и эволюции РАН, Ленинский пр-т, 33, Москва, 119071 Россия

*e-mail: a.kudryavtseva@sevin.ru

Поступила в редакцию 26.11.2020 г.

После доработки 26.02.2021 г.

Принята к публикации 27.02.2021 г.

Изучены величина и характер диоксинового загрязнения почв в районе Новой Москвы для характеристики возможных источников загрязнения на расстоянии от 300 до 1000 м от бывших полигонов твердых бытовых отходов “Саларьево”, “Щербинка”, “Сосенки”, “Малинки”. Методами главных компонент и положительной матричной факторизации выделены вероятные источники загрязнения. По общему уровню загрязнения почвы вблизи полигонов твердых бытовых отходов практически не отличаются от городских почв тех же округов. Профиль конгенеров диоксинового загрязнения изученных почв соответствует комбинации нескольких источников загрязнения: атмосферного осаждения, различных термических процессов, разлива технических жидкостей, содержащих полихлорированные бифенилы. В городских почвах отмечен существенный вклад автотранспорта. Для почв вблизи полигонов характерно большее разнообразие профилей конгенеров и, следовательно, источников загрязнения.

Ключевые слова: полигоны ТБО, источники загрязнения, метод главных компонент, метод положительной матричной факторизации

DOI: 10.31857/S0032180X21080128

ВВЕДЕНИЕ

Полигоны твердых бытовых отходов (ТБО) привлекают к себе большое внимание вследствие того, что они не только сами загрязнены опасными органическими и неорганическими веществами, но и являются возможным источником распространения загрязнений вследствие воздушного и водного переноса. Кроме того, случающиеся возгорания приводят к образованию и распространению высокотоксичных веществ, таких как полиароматические углеводороды, полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны (ПХДД/Ф) и др. Так, основным источником выбросов ПХДД/Ф в США по состоянию на 2012 г. являлись неконтролируемые пожары на свалках [16]. Наибольший вклад источников открытого сжигания (помимо возгораний на свалках к этой группе также относятся все виды природных пожаров, сжигание сельскохозяйственных отходов и строительного мусора, сжигание бытовых отходов в частных хозяйствах [55]) в общую эмиссию ПХДД/Ф был также показан в анализе 86 национальных кадастров диоксиновых выбросов разных стран [18].

С расширением территории Москвы в 2011 г. в ее состав вошли рекультивированные бывшие полигоны ТБО “Саларьево”, “Малинки”, “Сосенки” и “Щербинка”. Наличие рекультивированных полигонов ТБО в черте города ставит вопрос о возможном остаточном загрязнении этих территорий диоксинами. При этом не только величина загрязнения, но и профили распределения индивидуальных ПХДД/Ф в воздухе, почве и донных осадках могут отражать первичные источники загрязнения [4, 37, 42, 46], так как для различных источников характерны разные профили конгенеров ПХДД/Ф.

Для идентификации источников загрязнения используют отношение концентраций ПХДФ/ПХДД, характеризующее в первом приближении вклад термических процессов, и некоторые индикаторные конгенеры [12, 34, 45, 49]. Например, октахлордибензо-*n*-диоксин/фуран (ОХДД/Ф) характерен для пентахлорфенола [12, 21, 30], осаждения из атмосферы [6, 26, 51], процессов сжигания твердых бытовых отходов, древесины, осадков сточных вод, в выбросах транспортных средств с неэтилированным бензином и дизельным топливом [12, 34]. Конгенер 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ характеризует сжигание ТБО в массе, сжигание опасных

¹ К статье имеются дополнительные материалы.

отходов, выбросы вторичных алюминиевых заводов; ОХДФ – сжигание медицинских отходов [12].

Для корректного сравнения профилей между собой необходима стандартизация исходных данных. Наиболее часто используются следующие способы стандартизации (как правило, рассматривают только конгенеры с 4–8 атомами хлора в молекуле) [46]:

1. Концентрация каждого 2,3,7,8-замещенного конгенера делится на сумму концентраций всех 2,3,7,8-замещенных конгенеров. Недостатком метода является то, что при часто встречающемся доминировании ОХДД величины относительной концентрации других конгенеров могут быть столь малы, что информация о них теряется.

2. Сумма концентраций всех конгенеров с одинаковым числом атомов хлора в молекуле (так называемых “гомологов”) делится на сумму концентраций всех конгенеров ПХДД/Ф. Этот метод позволяет выявить значительные различия между профилями, однако в отличие от конгенер-специфичных методов не учитывают различия между конгенерами с одной степенью хлорирования.

Также встречается выражение профиля в пересчете на вклады отдельных конгенеров в общий эквивалент токсичности [46]. За счет разницы в коэффициентах токсичности разных конгенеров, доминирование ОХДД в этом случае не маскирует конгенеры с более низкими концентрациями. Однако эквиваленты токсичности имеют ограниченное применение в изучении источников загрязнения и используются в большей степени для оценки риска для здоровья человека [28].

Как правило, профили почв или донных осадков отражают поступление ПХДД/Ф из разных источников в течение десятилетий [46]. Для идентификации возможных источников используются различные многомерные методы, позволяющие выделить скрытые (латентные) переменные, определяющие вариабельность данных. Широко используется метод главных компонент [22, 27, 29, 37]. В последние два десятилетия все большее распространение получают рецепторные модели для определения числа источников загрязнения, их состава (профиля конгенеров) и относительного вклада каждого источника в отдельном образце [31]. К таким методам относятся политопный векторный анализ (polytopic vector analysis) [10, 17] и положительная матричная факторизация (positive matrix factorisation) [6, 47, 48, 50, 52, 53].

Цель работы – изучение величины диоксинового загрязнения почв и профилей распределения конгенеров ПХДД/Ф в районе Новой Москвы для характеристики возможных источников загрязнения вблизи полигонов ТБО.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Образцы поверхностного слоя почвы (1–10 см) отбирали на расстоянии от 300 до 1000 м от полигонов ТБО “Саларьево”, “Щербинка”, “Сосенки”, “Малинки”, расположенных в Троицком и Новомосковском административных округах города Москвы. Отбор проводили согласно ГОСТ 17.4.4.02-84. У полигонов “Щербинка”, “Сосенки” и “Малинки” отобрали по две пробы с противоположных сторон площадок в мае 2014 г. У полигона “Саларьево” отобрали 15 проб в октябре 2018 г. В тех же административных округах отобрали 5 проб почв на большом удалении от полигонов ТБО для выяснения наличия специфичности профилей конгенеров ПХДД/Ф, характерных для полигонов (май 2014 г.). Всего проанализировали 26 образцов. Все они представляют собой антропогенно-поверхностно-преобразованные естественные почвы (урбопочвы).

Образцы высушивали и просеивали через сито с диаметром 0.25 мм. К навеске почвы около 10 г добавляли смесь изотопномеченых ($^{13}\text{C}_{12}$) внутренних стандартов (cambridge isotope laboratories), содержащую 15 конгенеров ПХДД/Ф со степенью хлорирования от четырех до восьми и экстрагировали методом высокоэффективной жидкостной экстракции смесью толуол : ацетон (9 : 1 об.) при 95°C. Экстракт переводили в гексан и пропускали через многослойную колонку, состоящую из слоев силиката калия и импрегнированного серной кислотой силикагеля, разделенных слоями безводного сульфата натрия. Элюат упаривали до 5 мл и фракционировали последовательно на угольной колонке и на комбинированной колонке с активированным щелочным оксидом алюминия и силикагелем. К подготовленному экстракту добавляли 10 мкл тридекана и дополнительные изотопномеченые стандарты, контролирующие степень извлечения, и упаривали до 10 мкл. Определение концентрации ПХДД/Ф проводили методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения [2, 56].

Использовали следующее оборудование и режимы работы: газовый хроматограф HP 6890 Plus, масс-спектрометр Finnigan MAT 95XP, колонку Varian VF-5ms диаметром 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, длина колонки 25 м, начальная температура 170°C (выдержка 1.5 мин), нагрев до 230°C со скоростью 14°C/мин и далее до температуры 262°C со скоростью 3°C/мин, затем до 295°C со скоростью 10°C/мин, выдержка при этой температуре до конца элюирования, газ-носитель гелий при постоянной скорости 0.8 мл/мин. 1 мкл раствора инжектировали в хроматограф в режиме splitless с началом продувки инжектора через 1 мин. Масс-спектры получали при ионизации электронным ударом пучком электронов с энергией 51 эВ при токе эмиссии 0.9 мА. Анализ про-

водили в режиме MID (Multy-Ion Detection), осуществляя регистрацию селективных масс-хроматограмм по характеристичным ионам. Для постоянной автоматической подстройки точных масс ионов регистрировали два пика ионов специального стандарта для контроля шкалы масс (перфторкеросина), находящиеся в выбранном диапазоне масс. Идентификацию осуществляли по времени удерживания и правильности изотопных соотношений, количественные измерения — по соотношениям площадей пиков определяемого конгенера и соответствующего изотопномеченного стандарта. Все растворители, сорбенты и используемую посуду предварительно проверяли на отсутствие определяемых компонентов.

Расчет общего эквивалента токсичности проводили по коэффициентам токсичности Всемирной организации здравоохранения 2005 г. [57]. Значения ниже предела обнаружения принимали равными пределу обнаружения.

Контроль качества анализа обеспечивали применением изотопномеченных стандартов, проведением холостых опытов, анализом растворителей и смывов с посуды, также регулярным участием в интеркалибрационных испытаниях.

Метод главных компонент. Анализ методом главных компонент выполняли с использованием программного обеспечения R [43]. Пробы с большим количеством конгенеров ниже предела обнаружения (11, 12 и 13) исключали из анализа. Использовали два метода стандартизации профилей ПХДД/Ф: в виде концентраций групп гомологов в процентах от суммарной концентрации ПХДД/Ф и в виде семнадцати 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф в процентах от суммарной концентрации 2,3,7,8-замещенных ПХДФ. В случае с 2,3,7,8-замещенными к полученной матрице добавили значения для двух проб, отобранных на расстоянии 1 км от полигона ТБО “Саларьево”, данные опубликованы в работе [44]. Итоговые матрицы состояли из 21 пробы и 10 переменных и 23 проб и 17 переменных соответственно.

Положительная матричная факторизация. Анализ выполняли с использованием программного обеспечения PMF 5.0.13 US EPA. Для сравнения с характерными эталонными профилями ПХДД/Ф, имеющимися в литературе, проводили обработку данных, включающих только семнадцать 2,3,7,8-замещенных конгенеров. Данные нормировали на суммарную концентрацию 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф. К имеющемуся набору данных добавляли опубликованные в работе [44] значения для двух проб, отобранных на расстоянии 1 км от полигона ТБО “Саларьево”. В процессе моделирования были исключены 5 точек (2, 4, 6, 8, 24), выпадающих по отдельным конгенерам.

Скалярное произведение векторов-профилей конгенеров. Для оценки вклада отдельных известных

источников в общее загрязнение использовали скалярное произведение эталонного вектора-профиля источника на вектор-профиль образца, характеризующее сходство профилей. Описание данного метода приведено в [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общий эквивалент токсичности ПХДД/Ф в почвах новых округов г. Москвы составляет от 0.11 до 10.9 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г сухого веса² (рис. 1), что не превышает величину ориентировочно-допустимой концентрации для почв населенных мест (50 пг/г). В большинстве проб уровень загрязнения значительно ниже, чем в среднем в городских районах Москвы (5.6–6.8 пг WHO-TEQ/г [3]). Медианное и среднее значения общего эквивалента токсичности вблизи полигонов ТБО составляют 1.2 и 2.0 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г соответственно. В городских почвах вдали от полигонов медианное и среднее значения составляют 1.1 и 2.3 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г соответственно. Таким образом, по общему уровню загрязнения участки вблизи полигонов ТБО практически не отличаются от городских почв из тех же округов: при относительно небольшом среднем уровне в обеих группах имеют место локальные точки сильного загрязнения.

Для корректного сравнения с литературными данными средние коэффициенты токсичности рассчитаны с использованием систем коэффициентов токсичности I-TEF [33] и WHO-TEF₁₉₉₈ [58], они составили 2.16 и 2.65 пг I-TEQ/г и 2.27 и 2.73 пг WHO-TEQ₁₉₉₈ для почв вблизи и на удалении от полигонов соответственно. Наблюдаемые средние уровни концентраций ниже характерных для городских почв Уфы и Кургана [5], а также в Австрии [9], Великобритании [15], Канаде [8], США [54], но превышают соответствующие уровни загрязнения в Дании [59], некоторых городах Австралии [38] и Китая [35]. Близкий уровень загрязнения обнаружен в г. Чита, Россия (1.94 пг I-TEQ/г) [5], в Чехии (средние значения в городах Бороун и Злин составили 1.82 и 2.42 пг I-TEQ/г соответственно) [23] и на открытой свалке бытовых отходов в Хошимине, Вьетнам (2.21 пг WHO-TEQ₁₉₉₈/г) [40]. Уровни загрязнения городских почв в разных странах приведены в табл. S1.

В трех пробах вблизи полигона “Саларьево” (точки 11–13) содержание почти всех конгенеров ПХДФ было ниже предела обнаружения. Еще в двух точках общий эквивалент токсичности со-

² WHO-TEQ₂₀₀₅ и WHO-TEQ₁₉₉₈ — эквивалент токсичности, рассчитанный с использованием коэффициентов токсичности всемирной организацией здравоохранения 2005 и 1998 гг.; I-TEQ — эквивалент токсичности, рассчитанный с использованием международной системы коэффициентов токсичности (1990 г.).

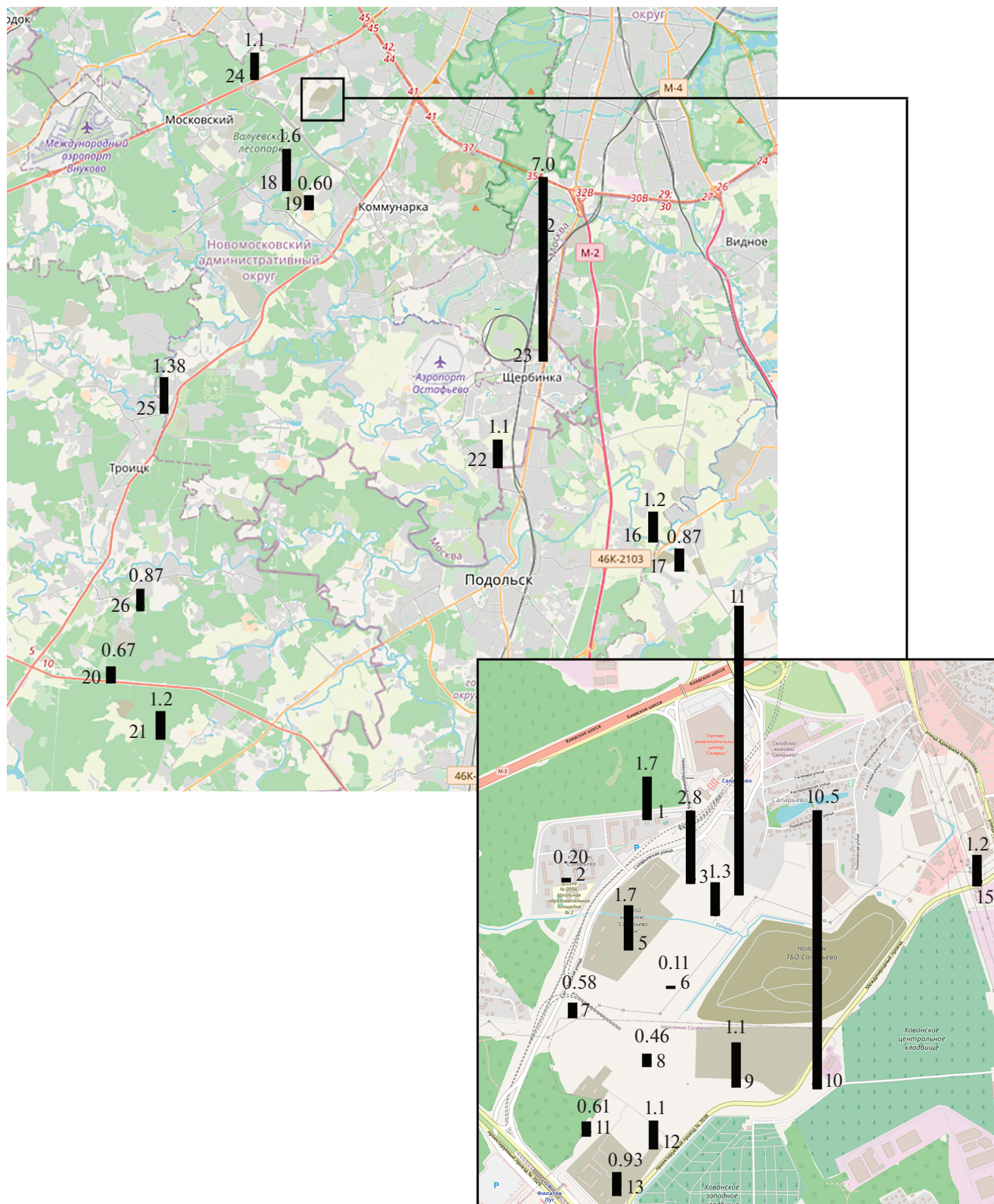


Рис. 1. Карта точек отбора проб почв и соответствующие значения общего эквивалента токсичности ПХДД/Ф (пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г, курсив). 1–15 – вблизи полигона ТБО “Саларево”, 16–21 – вблизи других полигонов ТБО, 22–26 – городские почвы в этих же округах Москвы вдали от полигонов. Данные карты – © OpenStreetMap contributors.

ставил всего 0.11 и 0.2 пг WHO-TEQ2005/г. Возможно, наличие этих точек с очень низким содержанием ПХДД/Ф обусловлено обновлением грунта при рекультивации полигона или других земляных и строительных работах.

На рис. S1 приведены профили ПХДД/Ф в трех точках с наибольшим уровнем загрязнения, а также профиль одной из типичных городских почв, после стандартизации по 2,3,7,8-замещенным конгенерам и после стандартизации по гомологам. Во всех четырех точках доминирующими конгенерами являются ОХДД, 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД, ОХДФ и 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ³, но их соотношения, а также вклады низкохлорированных конгенов (в основном, ПХДФ) сильно различаются. Представление данных в виде гомологов также выявляет различия в профиле этих почв, следовательно, и в источниках загрязнения.

Однако визуальное сравнение индивидуальных профилей большого количества образцов затруднено. Для первичной характеристики и выявления особенностей профиля индивидуальных проб наглядно представление отношения концентраций ПХДД/Ф как маркера термических процессов, а также вклада отдельных маркерных конгенов в виде лепестковых диаграмм. На рис. 2 показано отношение ПХДФ/ПХДД и вклады ОХДД, ОХДФ, 2,3,4,6,7,8-ГпХДФ, 2,3,7,8-ТХДФ и 1,2,3,6,7,8-ГкХДФ в суммарную концентрацию 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф для образцов почв.

Видно, что для городских почв характерен относительно постоянный вклад ОХДД на уровне 45–55%, тогда как в почвах вблизи полигонов наблюдается разброс от 30 до 82%. Это показывает, что есть определенный “средний” профиль городской среды, определяемый сложением продуктов многих распределенных источников, и локальные выбросы, отличающиеся не только величиной загрязнения, но и характерным профилем источника.

По величине отношения ПХДФ/ПХДД выделяются три точки вблизи полигонов (точки 5, 14, 16 со значениями этого отношения 1.4, 1.4 и 1.2 соответственно), что свидетельствует о существенном вкладе термических процессов в загрязнение данных почв. Основной вклад в ПХДФ вносит 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ. Большой вклад ПХДФ характерен и для двух удаленных от полигонов точек (23 и 24), отношение ПХДФ/ПХДД для них равно 0.8 и 1.0 соответственно. В образце 24 наблюдается большой вклад ОХДФ, а в образце 23 – 2,3,7,8-ТХДФ. Таким образом, можно предпола-

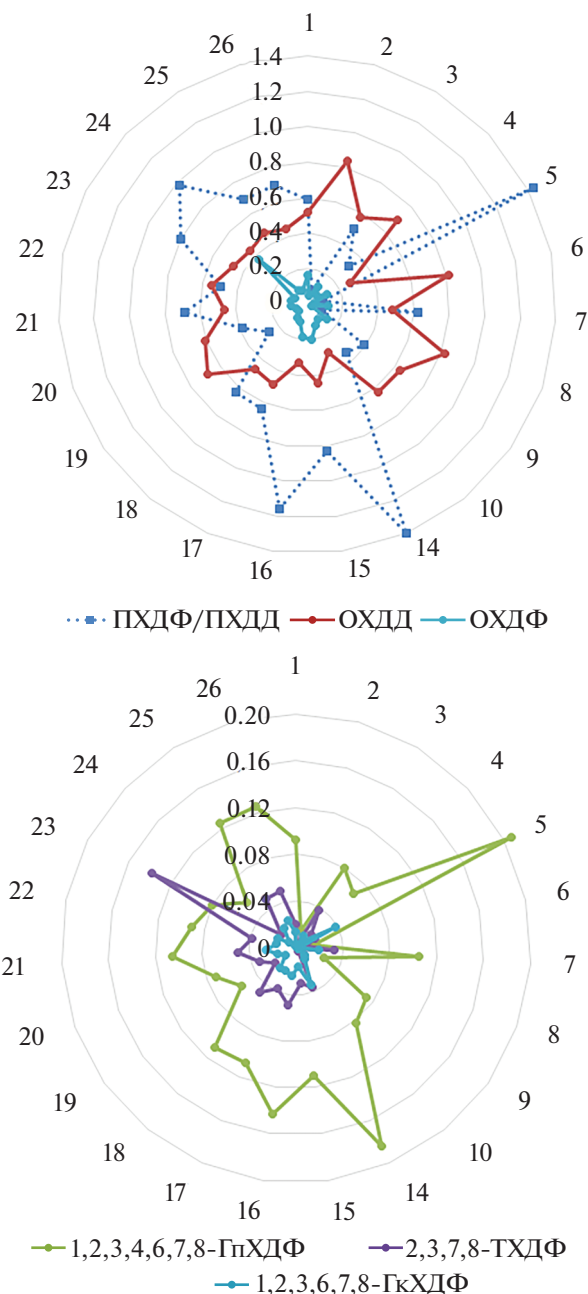


Рис. 2. Отношение концентраций ПХДД/ПХДФ, относительный вклад ОХДД и ОХДФ в суммарную концентрацию 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф (А), вклады 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ, 2,3,7,8-ТХДФ и 1,2,3,6,7,8-ГкХДФ в суммарную концентрацию 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф (Б). 1–21 – участки вблизи полигонов ТБО, 22–26 – участки в удалении от полигонов ТБО.

гать наличие разнообразных процессов сжигания, формирующих профиль ПХДД/Ф.

Профили 2,3,7,8-замещенных конгенов ПХДД/Ф были проанализированы методом главных компонент. Выделено 4 главные компоненты с собственными значениями >1, которые объяс-

³ ГкХДД/Ф – гексахлордибензо-*n*-диоксин/фуран, ГпХДД/Ф – гептахлордибензо-*n*-диоксин/фуран, ТХДД/Ф – тетрахлордибензо-*n*-диоксин/фуран, ПсХДД/Ф – пентахлордибензо-*n*-диоксин/фуран, ОХДД/Ф – октахлордибензо-*n*-диоксин/фуран.

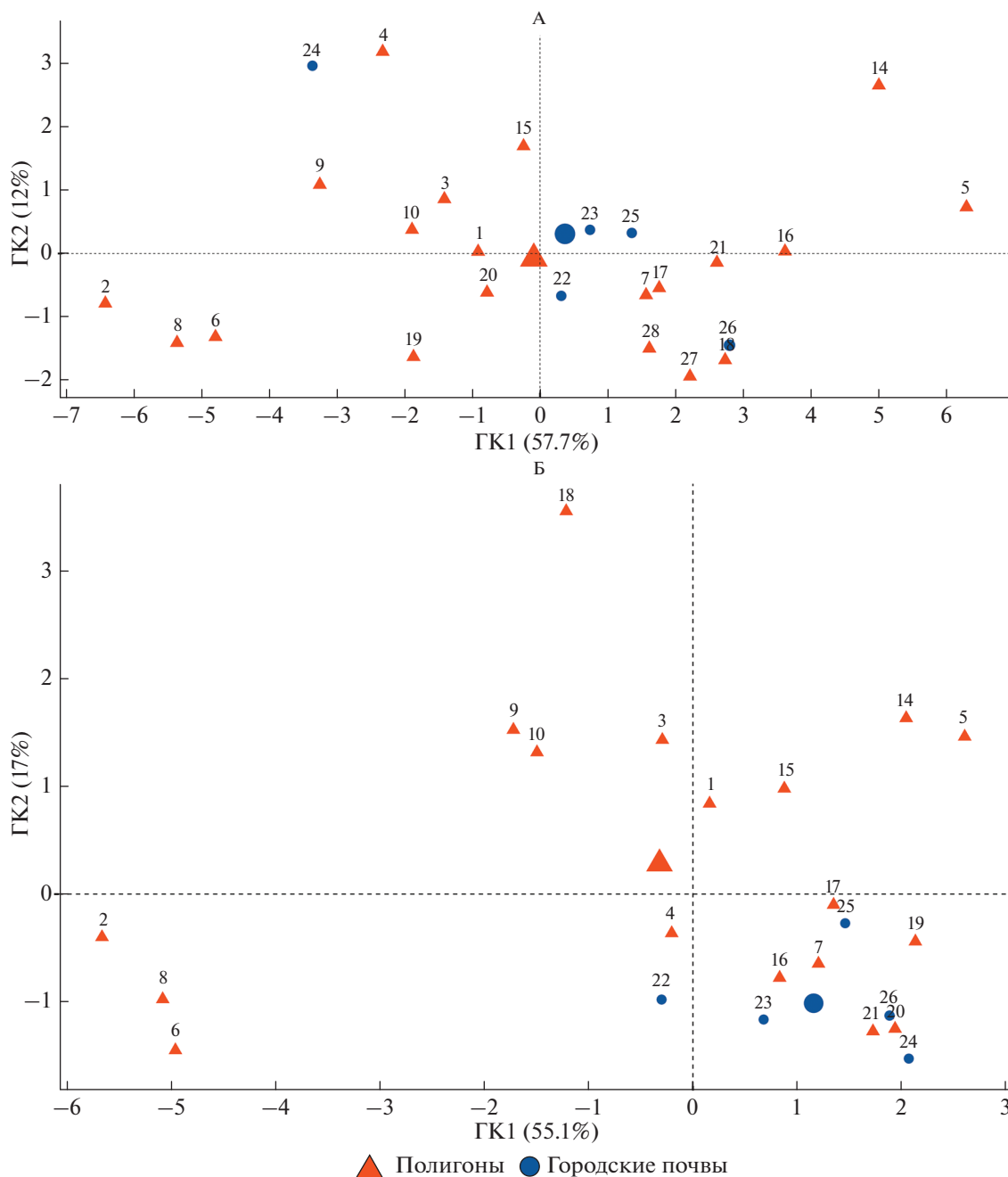


Рис. 3. Значения первых двух главных компонент по 2,3,7,8-замещенным конгенерам (А) и гомологам (Б).

няли 85% общей дисперсии. Первая главная компонента соответствовала вкладу почти всех конгенов, вторая – в основном ОХДФ, ГкХДД и 2,3,4,6,7,8-ГкХДФ. Значения первых двух главных компонент приведены на рис. 3, А. Большинство точек вблизи полигона “Саларьево” расположено выше оси абсцисс, однако нет существенных различий между почвами вблизи и на удалении от полигонов.

Для концентраций групп гомологов выделены 3 главные компоненты с собственными значениями

>1, объясняющие 86% общей дисперсии. Основной вклад в первую главную компоненту дают ОХДД, ГпХДД, ПеХДФ и ТХДФ, во вторую – ОХДФ и ГпХДФ. Значения первых двух главных компонент приведены на рис. 3, Б. Они распределились так, что точки, соответствующие городским почвам, расположились в правом нижнем углу графика в виде компактной группы. Семь точек, соответствующих образцам вблизи полигонов, также находятся в этой группе, тогда как остальные располагаются в левой верхней части графика. Две

точки с относительно высоким вкладом ПХДФ (14 и 5) расположены в правом верхнем углу, а в левом нижнем углу расположены точки 2, 6 и 8, для которых характерен самый высокий вклад ОХДД (61, 52 и 54% соответственно). Однако в этих образцах низки абсолютная концентрация (суммарная концентрация ПХДД/Ф – 59, 19 и 100 пг/г соответственно) и общий эквивалент токсичности (0.2, 0.11 и 0.46 пг/г WHO-TEQ₂₀₀₅/г соответственно).

Для почв вблизи полигонов характерно большее разнообразие профилей, чем для городских почв, что говорит о различии источников загрязнения, а также об их индивидуальности в отличие от усредненного характера профилей городских почв.

Несмотря на то, что выделенные главные компоненты нельзя прямо трактовать как реальные источники [31], анализ факторных нагрузок (рис. S2) и профилей крайних точек на графике факторных значений позволяет выделить ряд характерных профилей возможных источников: 1) с превалированием ОХДД и ГпХДД; 2) высокохлорированные фураны (ГкХДФ и ГпХДФ); 3) низкохлорированные фураны и диоксины (ТХДД, ТХДФ, ПсХДД, ПсХДФ); 4) ОХДФ.

Стандартизация профиля в пересчете на группы гомологов, учитывающие вклад всех конгенов, а не только семнадцати, лучше разделяет точки при использовании метода главных компонент, что позволяет выделить специфические профили для почв вблизи полигонов. Это может быть обусловлено ролью не 2,3,7,8-замещенных конгенов, которые дают большой вклад в общее содержание ПХДД/Ф в продуктах горения.

Методом положительной матричной факторизации было выделено 4 фактора (рис. 4, А). Первый фактор представляет собой типичный профиль атмосферного осаждения с доминированием ОХДД (69%). Второй фактор, также со значительным доминированием ОХДД (75%), похож на первый, однако вклады 1,2,3,4,7,8-ГпХДД, ОХДФ и 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ распределены в них по-разному. В первом факторе они составляют 10, 3.6 и 3.1%, а во втором – 8, 6 и 5% соответственно. Среди ГкХДД в первом факторе доминирует 1,2,3,7,8,9-замещенный конгенер, тогда как во втором факторе вклады 1,2,3,7,8,9- и 1,2,3,6,7,8-замещенных конгенов практически одинаковы с небольшим преобладанием 1,2,3,6,7,8-ГкХДД. Доминирование 1,2,3,6,7,8-ГкХДД среди гексахлорированных конгенов показано для пентахлорфенола и почв, загрязненных пентахлорфенолом [19, 21, 36]. Следует отметить, что для пентахлорфенола, как правило, характерно содержание 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ в несколько раз меньше, чем содержание ОХДФ.

Третий фактор характеризуется повышенным по сравнению с другими вкладом низкохлорированных фуранов, особенно 2,3,7,8-ТХДФ, и, видимо, отражает вклад выхлопов автотранс-

порта [11]. В четвертом факторе повышен вклад 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ, ОХДФ и гексахлорированных фуранов (в большей степени 1,2,3,4,7,8-ГкХДФ). Этот профиль также отражает вклад термических процессов, возможно, случайных возгораний на свалках.

Как видно из рис. 4, Б, вклад выхлопов автотранспорта (фактор 3) больше в городских почвах, тогда как для большинства почв вблизи полигонов характерен повышенный вклад фактора 4, это свидетельствует, что он отражает специфические термические процессы. В некоторых участках вблизи полигонов основной вклад приходится на фактор 2. В целом участки вблизи полигонов характеризуются большим разбросом вкладов разных факторов по сравнению с городскими почвами, что говорит о большей неоднородности и потенциальном разнообразии источников загрязнения.

Наибольший интерес представляет источник с доминированием ОХДД. Он выделяется как при зрительном анализе профилей, так и при обработке методами статистического многомерного анализа данных. Следует отметить, что этот источник встречается повсеместно и обычно считается результатом атмосферного осаждения [6, 26, 51] или примесью в пентахлорфеноле [21]. Аналогичный профиль отмечался как примесь в некоторых других пестицидах [25] и продуктов компостирования [39, 41]. Экспериментально показано формирование такого профиля при фотолизе пентахлорфенола и пентахлорнитробензола [7, 13, 24, 60], высказано предположение, что именно этот процесс (фотолиз пентахлорфенола в атмосферной воде) является наиболее существенным источником ОХДД (и в меньшей степени ГпХДД), объясняющим наблюдаемый дисбаланс между ежегодным осаждением ОХДД из атмосферы и его эмиссией из всех антропогенных источников [7]. Профиль гомологов с явным доминированием ОХДД также отмечался в выхлопных газах дизельных двигателей [12, 20].

К этому универсальному профилю наиболее близки данные образцов 2, 6, 8. Вклад этого источника в каждый из образцов можно приблизительно оценить с помощью скалярного произведения его вектора-профиля, за который можно принять профиль образца 2, близкий к одному из характерных профилей примесей в пентахлорфеноле [21], и векторов-профилей всех образцов [1]. Величины этих скалярных произведений представлены на рис. 5, А. Видно, что около половины почв вблизи бывшего полигона показывают относительно большую величину этого произведения, тогда как для всех городских почв его значение значительно меньше.

Однако при идентификации источников помимо профиля конгенов следует также принимать во внимание абсолютные концентрации. Для почв,

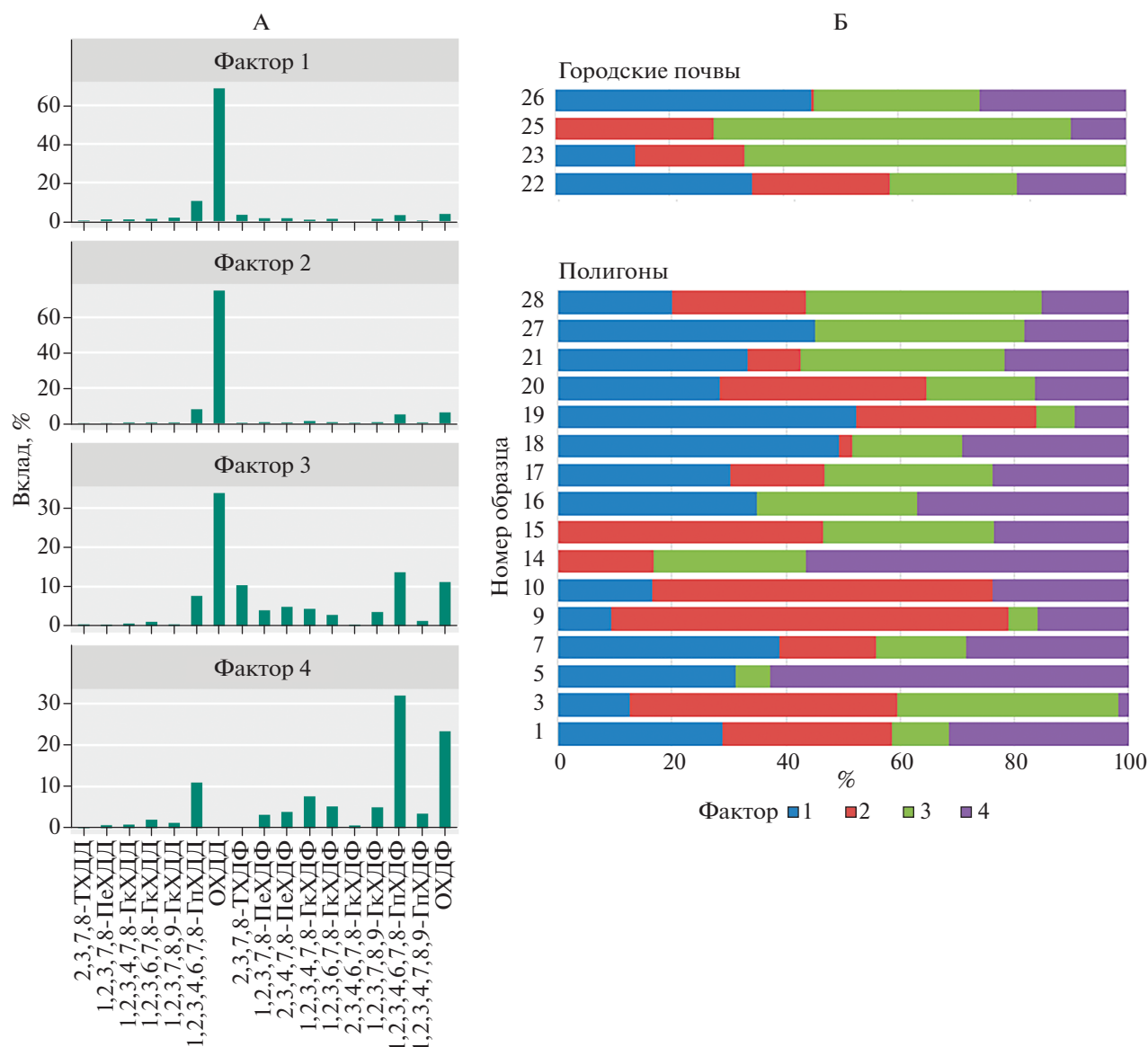


Рис. 4. Выделенные методом положительной матричной факторизации факторы (А) и вклады выделенных факторов в общее загрязнение почв (Б).

загрязненных пентахлорфенолом, обычно характерны гораздо большие уровни загрязнения [14, 22, 36]. Единственной пробой с относительно высоким абсолютным содержанием ОХДД (410 пг/г) является образец 10. Наблюдаемый профиль можно рассматривать не как результат атмосферного осаждения, а как локальное загрязнение пентахлорфенолом или продуктами специфических термических процессов.

Что касается образцов 2, 6 и 8, то, учитывая низкую концентрацию ОХДД (36, 10 и 54 пг соответственно) на уровне почв парковых зон Москвы [3] и крайне низкие концентрации остальных конгенов, данный профиль можно считать фоновым для атмосферного осаждения или образования ОХДД в процессе компостирования.

Аналогично можно оценить вклад известного источника диоксинового загрязнения городов и промышленных территорий – разлива технических смесей полихлорированных бифенилов (ПХБ) – по характерному профилю 2,3,7,8-замещенных конгенов ПХДД/Ф [32] (рис. 5, Б). Здесь городские почвы и некоторые почвы вблизи бывшего полигона показывают относительно большой вклад этого источника загрязнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общий уровень загрязнения ни в одной из проб не превысил действующую в настоящий момент величину ориентировочно-допустимой концентрации для почв населенных мест. Про-

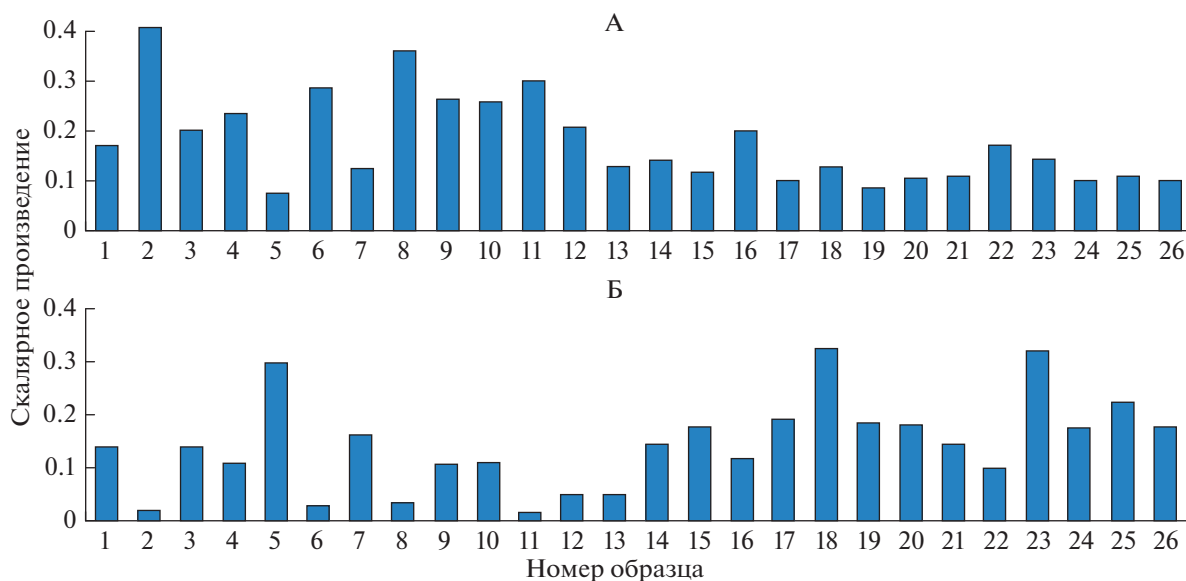


Рис. 5. Скалярные произведения векторов-профилей 2,3,7,8-замещенных конгенов ПХДД/ПХДФ на эталонный профиль образца 2 (А) и на профиль в смеси ПХБ Арохлор-1254 (Б).

филь диоксинового загрязнения почв в Новой Москве соответствует комбинации разнообразных источников загрязнения, том числе от различных термических процессов. Почвы вблизи полигона отличаются большим разнообразием профилей конгенов ПХДД/Ф, чем в окружающей городской среде, следовательно, большим разнообразием источников загрязнения.

В городских почвах больше вклад автотранспорта. Как в городских почвах, так и вблизи полигона, обнаруживается вклад ПХБ-содержащих технических жидкостей.

Один из источников загрязнения почв вблизи полигона имеет профиль с доминированием ОХДД, характерный для пентахлорфенола или специфических термических процессов.

При классификации профилей методом главных компонент представление данных в виде гомологов дает лучшую дифференциацию объектов, чем представление в виде семнадцати 2,3,7,8-замещенных конгенов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность А.А. Шелепчикову за получение первичных данных и ценное обсуждение.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Профили ПХДД/Ф в трех точках с наиболее высоким уровнем загрязнения (10, 14 и 24), а также

профиль одной из городских почв со средним уровнем загрязнения (22), по 2,3,7,8-замещенным конгенов и по гомологам.

Рис. S2. Факторные нагрузки по 2,3,7,8-замещенным конгенов и гомологам.

Таблица S1. Уровни загрязнения городских почв диоксинами в разных странах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бродский Е.С., Шелепчиков А.А., Мир-Кадырова Е.Я., Калинин Г.А. Идентификация эндогенных и техногенных углеводородов в донных отложениях торфяных озер и оценка их вклада в "углеводородный индекс" // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 12. № 72. С. 1117–1125.
2. Шелепчиков А.А., Бродский Е.С. Обнаружение и идентификация следовых количеств неизвестных хлороорганических веществ методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения // Масс-спектрометрия. 2014. Т. 11. № 1. С. 13–21.
3. Шелепчиков А.А., Бродский Е.С., Фешин Д.Б., Жильников В.Г., Мир-Кадырова Е.Я., Балашова С.П. Полихлорированные дибензо-*n*-диоксины, дибензофураны и бифенилы в почвах Москвы // Почвоведение. 2011. № 3. С. 317–328.
4. Alcock R.E., Jones K.C. Dioxins in the environment: a review of trend data // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30(11) P. 3133–3143. <https://doi.org/10.1021/es960306z>
5. Amirova Z., Kruglov E. Levels in abiotic compartments monitoring of PCDD/Fs and PCBs in soil of Russia cities (from Bryansk to Vladivostok). Organohalogen Compounds. 2002. V. 57. P. 281–284.
6. Assefa A., Tysklind M., Bignert A., Josefsson S., Wiberg K. Sources of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans to Baltic Sea herring // Chemosphere.

2019. V. 218. P. 493–500.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.051>
7. *Baker J.I., Hites R.A.* Is combustion the major source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to the environment? A mass balance investigation // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34(14) P. 2879–2886.
<https://doi.org/10.1021/es9912325>
 8. *Birmingham B.* Analysis of PCDD and PCDF patterns in soil samples: use in the estimation of the risk of exposure // *Chemosphere.* 1990. V. 20(7–9). P. 807–814.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(90\)90186-W](https://doi.org/10.1016/0045-6535(90)90186-W)
 9. *Boos R., Himsel A., Wurst F., Prey T., Scheidl K., Sperka G., Gläser O.* Determination of PCDDs and PCDFs in soil samples from Salzburg, Austria // *Chemosphere.* 1992. V. 25(3). P. 283–291.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(92\)90544-2](https://doi.org/10.1016/0045-6535(92)90544-2)
 10. *Bright D.A., Cretney W.J., Macdonald R.W., Ikonomou M.G., Grundy S.L.* Differentiation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran sources in coastal British Columbia, Canada // *Environ. Toxicol. Chem.* 1999. V. 18(6). P. 1097–1108.
<https://doi.org/10.1002/etc.5620180605>
 11. *Chang M.B., Chang S.H., Chen Y.W., Hsu H.C.* Dioxin emission factors for automobiles from tunnel air sampling in northern Taiwan // *Sci. Total Environ.* 2004. V. 325(1–3). P. 129–138.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.11.013>
 12. *Cleverly D., Schaum J., Schweer G., Becker J., Winters D.* The congener profiles of anthropogenic sources of chlorinated dibenzo-p-dioxins and chlorinated dibenzofurans in the United States // *Organohalogen Compounds.* 1997. V. 32(1). P. 430–435.
 13. *Crosby D.G., Wong A.S.* Photochemical generation of chlorinated dioxins // *Chemosphere.* 1976. V. 5(5). P. 327–332.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(76\)90007-2](https://doi.org/10.1016/0045-6535(76)90007-2)
 14. *Dahlgren J., Warshaw R., Horsak R.D., Parker F.M., Takhar H.* Exposure assessment of residents living near a wood treatment plant // *Environ. Res.* 2003. V. 92(2). P. 99–109.
[https://doi.org/10.1016/S0013-9351\(02\)00064-6](https://doi.org/10.1016/S0013-9351(02)00064-6)
 15. *Duarte-Davidson R., Sewart A., Alcock R.E., Cousins I.T., Jones K.C.* Critical review exploring the balance between sources, deposition, and the environmental burden of PCDD/Fs in the U.K. terrestrial environment: an aid to identifying uncertainties and research needs // *Environ. Sci. Technol.* 1997. V. 31(1). P. 1–11.
<https://doi.org/10.1021/es960121s>
 16. *Dwyer H., Themelis N.J.* Inventory of U.S. 2012 dioxin emissions to atmosphere // *Waste Management.* 2015. V. 46. P. 242–46.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.009>
 17. *Ehrlich R., Wenning R.J., Johnson G.W., Su S.H., Paustenbach D.J.* A mixing model for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in surface sediments from Newark Bay, New Jersey using polytopic vector analysis // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1994. V. 27(4). P. 486–500.
<https://doi.org/10.1007/BF00214840>
 18. *Fiedler H.* Release inventories of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans // *Dioxin and related compounds. The handbook of environmental chemistry* / Eds. M. Alae. Springer, Cham. 2015. V. 49. P. 1–28.
https://doi.org/10.1007/698_2015_432
 19. *Gifford J.S., Buckland S.J., Judd M.C., McFarlane P.N., Anderson S.M.* Pentachlorophenol (PCP), PCDD, PCDF and pesticide concentrations in a freshwater lake catchment // *Chemosphere.* 1996. V. 32(11). P. 2097–2113.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00129-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00129-4)
 20. *Hagenmaier H., Dawidowsky N., Weberruss U., Hutzingger O., Schwind K.H., Thoma H., Essers U., Buhler U., Greiner R.* Emission of polyhalogenated dibenzodioxins and dibenzofurans from combustion – engines // *Organohalogen Compounds.* 1990. V. 2. P. 329–334.
 21. *Hagenmaier H., Brunner H.* Isomer-specific analysis of pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate for 2,3,7,8-substituted PCDD and PCDF at sub-ppb levels // *Chemosphere.* 1987. V. 16(8/9). P. 1759–1764.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(87\)90164-0](https://doi.org/10.1016/0045-6535(87)90164-0)
 22. *Henriksson S., Hagberg J., Bäckström M., Persson I., Lindström G.* Assessment of PCDD/Fs levels in soil at a contaminated sawmill site in Sweden – a GIS and PCA approach to interpret the contamination pattern and distribution // *Environ. Poll.* 2013. V. 180. P. 19–26.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.05.002>
 23. *Holoubek I., Hofman J., Jech L.* Spatial and temporal trends in persistent organic pollutants soil contamination in the Czech Republic // *Organohalogen Compounds.* 2003. V. 463. P. 460–463.
 24. *Holt E., Weber R., Stevenson G., Gaus C.* Formation of dioxins during exposure of pesticide formulations to sunlight // *Chemosphere.* 2012. V. 88(3). P. 364–370.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.058>
 25. *Holt E., Weber R., Stevenson G., Gaus C.* Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) impurities in pesticides: a neglected source of contemporary relevance // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44(14). P. 5409–5415.
<https://doi.org/10.1021/es903915k>
 26. *Hovmand M.F., Vikelsoe J., Andersen H.V.* Atmospheric bulk deposition of dioxin and furans to Danish background areas // *Atmospheric Environment.* 2007. V. 41(11). P. 2400–2411.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.036>
 27. *Hsu J.F., Chen C., Liao P.C.* Elevated PCDD/F levels and distinctive pcdd/f congener profiles in free range eggs // *J. Agricult. Food Chem.* 2010. V. 58(13). P. 7708–7714.
<https://doi.org/10.1021/jf100456b>
 28. *Jaspers V., Megson D., O’Sullivan G.* POPs in the terrestrial environment Environmental forensics for persistent organic pollutants. Elsevier, 2014. P. 291–356.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59424-2.00007-4>
 29. *Jimenez B., Eljarrat E., Hernandez L.M., Rivera J., Gonzalez M.J.* Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soils near a clinical waste incinerator in Madrid, Spain. Chemometric comparison with other pollution sources and soils // *Chemosphere.* 1996. V. 32(7). P. 1327–1348.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00044-6](https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00044-6)
 30. *Johnson G.W.* Chlorinated dioxin and furan congener profiles from pentachlorophenol sources // *J. Environ.*

- Protect. 2017. V. 8(6). P. 663–677.
<https://doi.org/10.4236/jep.2017.86043>
31. Johnson G.W., Ehrlich R., Full W., Ramos S. Principal components analysis and receptor models in environmental forensics // Introduction to environmental forensics. Academic Press, 2015. P. 609–653.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404696-2.00018-7>
 32. Johnson G.W., Hansen L.G., Hamilton M.C., Fowler B., Hermanson M.H. PCB, PCDD and PCDF congener profiles in two types of Aroclor 1254 // Environ. Toxicol. Pharmacol. 2008. V. 25(2). P. 156–163.
<https://doi.org/10.1016/j.etap.2007.10.011>
 33. Kutz F.W., Barnes D.G., Bottimore D.P., Greim H., Bretthauer E.W. The international toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds // Chemosphere. 1990. V. 20(7–9). P. 751–757.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(90\)90178-V](https://doi.org/10.1016/0045-6535(90)90178-V)
 34. Lee W.S., Chang-Chien G.P., Wang L.C., Lee W.J., Tsai P.J., Wu K.Y., Lin C. Source identification of PCDD/Fs for various atmospheric environments in a highly industrialized city // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38(19). P. 4937–4944.
<https://doi.org/10.1021/es0499795>
 35. Lei R., Liu W., Wu X., Ni T., Jia T. A review of levels and profiles of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in different environmental media from China // Chemosphere. 2020. V. 239. Art. 124685.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124685>
 36. Li C., Zheng M., Zhang B., Gao L., Liu L., Zhou X., Ma X., Xiao K. Long-term persistence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in air, soil and sediment around an abandoned pentachlorophenol factory in China // Environ. Poll. 2012. V. 162. P. 138–143.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.11.015>
 37. Lorber M., Pinsky P., Gehring P., Braverman C., Winters D., Sovocool W. Relationships between dioxins in soil, air, ash, and emissions from a municipal solid waste incinerator emitting large amounts of dioxins // Chemosphere. 1998. V. 37(9–12). P. 2173–2197.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00279-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00279-3)
 38. Müller J., Muller R., Goudkamp K., Shaw M., Mortimer M., Haynes D., Burniston D., Symons R., Moore M. Dioxins in Soil in Australia. National Dioxins Program Technical Report No. 5. Canberra, 2004. 98 p.
 39. Munoz M., Gomez-Rico M.F., Font R. PCDD/F formation from chlorophenols by lignin and manganese peroxidases // Chemosphere. 2014. V. 110(1). P. 129–135.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.029>
 40. Nguyen H.M., Tu B.M., Mafumi W., Tatsuya K., In M., Shinsuke T., Shinichi S. et al. Open dumping site in Asian developing countries: a potential source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37(8). P. 1493–1502.
<https://doi.org/10.1021/es026078s>
 41. Oberg L.G., Wagman N., Andersson R., Rappe C. De novo formation of PCDD/Fs in compost and sewage sludge – a status report // Organohalogen Compounds. 1993. V. 11. P. 297–302.
 42. Ogura I., Masunaga S., Nakanishi J. Congener-specific characterization of PCDDs/PCDFs in atmospheric deposition: comparison of profiles among deposition, source, and environmental sink // Chemosphere. 2001. V. 45(2). P. 173–183.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00584-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00584-1)
 43. R Core Team. R: a language and environment for statistical computing // R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.r-project.org/>.
 44. Roumak V.S., Levenkova E.S., Umnova N.V., Popov V.S., Turbabina K.A., Shelepchikov A.A. The content of dioxins and furans in soils, bottom sediments of water bodies, and tissues of small mammals near the landfill site with municipal solid wastes (Moscow, Russia) // Environ. Sci. Poll. Res. 2018. V. 25(29). P. 29379–29386.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-2933-y>
 45. Safe S., Brown K.W., Donnelly K.C., Anderson C.S., Marklewicz K.V., McLachlan M.S., Relschl A., Hutzinger O. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans associated with wood-preserving chemical sites: biomonitoring with pine needles // Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26(2). P. 394–396.
<https://doi.org/10.1021/es00026a023>
 46. Shields W.J., Tondeur Y., Benton L., Edwards M.R. Dioxins and furans // Environmental forensics. Contaminant specific guide. Academic Press, 2006. P. 293–312.
<https://doi.org/10.1016/B978-012507751-4/50036-7>
 47. Sun X., Wang H., Guo Z., Lu P., Song F., Liu L., Liu J., Rose N.L., Wang F. Positive matrix factorization on source apportionment for typical pollutants in different environmental media: a review // Environ. Sci. Processes Impacts. 2020. V. 22. P. 239–255.
<https://doi.org/10.1039/c9em00529c>
 48. Sundqvist K.L., Tysklind M., Geladi P., Hopke P.K., Wiberg K. PCDD/F source apportionment in the Baltic Sea using positive matrix factorization // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44(5). P. 1690–1697.
<https://doi.org/10.1021/es9030084>
 49. Swerev M., Ballschmiter K. Pattern analysis of PCDDs and PCDFs in environmental samples as an approach to an occurrence/source correlation // Chemosphere. 1989. V. 18(1–6). P. 609–616.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(89\)90173-2](https://doi.org/10.1016/0045-6535(89)90173-2)
 50. Tian F., Chen J., Qiao X., Cai X., Yang P., Wang Z., Wang D. Source identification of PCDD/Fs and PCBs in pine (*Cedrus deodara*) needles: a case study in Dalian, China // Atmosph. Environ. 2008. V. 42(19). P. 4769–4777.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.043>
 51. Trinh M.M., Tsai C.L., Hien T.T., Thuan N.T., Chi K.H., Lien C.G., Chang M.B. Atmospheric concentrations and gas-particle partitioning of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs around Hochiminh City // Chemosphere. 2018. V. 202. P. 246–254.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.087>
 52. Tuan H.N., To T.H., Ngo T.T., Nguyen H.M., Kai H.C. Atmospheric PCDD/F concentration and source apportionment in typical rural, Agent Orange hotspots, and industrial areas in Vietnam // Chemosphere. 2017. V. 182. P. 647–655.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.050>
 53. Uchimiya M., Arai M., Masunaga S. Fingerprinting localized dioxin contamination: Ichihara Anchorage case // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41(11). P. 3864–3870.
<https://doi.org/10.1021/es062998p>

54. *Urban J.D., Wikoff D.S., Bunch A.T.G., Harris M.A., Haws L.C.* A review of background dioxin concentrations in urban/suburban and rural soils across the United States: Implications for site assessments and the establishment of soil cleanup levels // *Sci. Total Environ.* 2014. V. 466–467. P. 586–597.
https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.065
55. UNEP. Toolkit for identification and quantification of releases of dioxins, furans and other unintentional POPs under Article 5 of the Stockholm Convention on persistent organic pollutants. 2013. 445 p.
56. US EPA. Method 8290A. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS). 2007. 72 p.
57. *Van den Berg M., Birnbaum L.S., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., et al.* The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds // *Toxicol. Sci.* 2006. V. 93(2). P. 223–241.
https://doi.org/10.1093/toxsci/kf1055
58. *Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T., Brunström B., Cook P., Feeley M., Giesy J.P. et al.* Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife // *Environ. Health Perspectives.* 1998. V. 106(12). P. 775–792.
https://doi.org/10.1289/ehp.98106775
59. *Vikelsø J.* Dioxins in Danish soil // *Organohalogen Compounds.* 2002. V. 57. P. 373–376.
60. *Vollmuth S., Zajc A., Niessner R.* Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans during the photolysis of pentachlorophenol-containing water // *Environ. Sci. Technol.* 1994. V. 28(6). P. 1145–1149.
https://doi.org/10.1021/es00055a027

The Nature of Soil Dioxin Contamination Near Former Landfills

A. D. Kudryavtseva^{1,*}, E. Ya. Mir-Kadyrova¹, G. A. Kalinkevich¹, and E. S. Brodskii¹

¹*Institute of Ecology and Evolution RAS, Leninsky prosp., 33, Moscow, 119071 Russia*

**e-mail: a.kudryavtseva1@gmail.com*

Dioxin contamination levels and profiles of soils in “New Moscow” are studied for potential sources identification near the former “Salarievo”, “Sherbinka”, “Sosenki” and “Malinki” landfills. Potential sources were derived by principal component analysis and positive matrix factorization. The total contamination level near the landfills is not significantly different from urban soils in the same districts. The congener profile corresponds to a combination of a number of different sources, including atmospheric deposition, thermal processes, technical polychlorinated biphenyls. Higher relative contribution of vehicle exhaust is characteristic for urban soils. Soils near the landfills are characterized by more variable profiles, and consequently, more variable sources of dioxin contamination.

Keyword: dioxins, landfills, contamination sources, principal component analysis, positive matrix factorisation

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.618:631.45:574.23

ВЛИЯНИЕ ДЕГРАДАЦИИ И РЕМЕДИАЦИИ ПОЧВ ТЕХНОГЕННЫХ ПУСТОШЕЙ НА ПОГЛОЩЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПИТАНИЯ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ РАСТЕНИЯМИ В КОЛЬСКОЙ СУБАРКТИКЕ

© 2021 г. Г. Н. Копцик^{а,*}, С. В. Копцик^б, И. Е. Смирнова^а, М. А. Синичкина^а

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

^бФизический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

*e-mail: koptsik@mail.ru

Поступила в редакцию 29.12.2020 г.

После доработки 01.03.2021 г.

Принята к публикации 02.03.2021 г.

Для оценки состояния растений и их реакции на изменение свойств почв исследован элементный состав листьев широко распространенных и толерантных к загрязнению видов: березы пушистой (*Betula pubescens* Ehrh.) и ивы козьей (*Salix caprea* L.) – вблизи предприятий цветной металлургии на Кольском полуострове. Проанализировано содержание элементов питания и тяжелых металлов в листьях подроста на техногенных пустошах и участках ремедиации, различающихся технологиями ее проведения. Согласно результатам листовой диагностики, в условиях пустошей оба вида испытывают дефицит Р, К, Са и особенно Мп и Zn. В листьях обоих видов накапливаются Ni, Cu, Co, As, Cr, Fe, Al, Pb, V и S. Листья ивы содержат больше Cd, Co, Cr, Ni, Cu, Al, Fe, As, S, Ca, K и меньше Мп, чем листья березы. Ремедиация методом хемофитостабилизации мало влияет, а перекрытие загрязненных почв сконструированным плодородным слоем приводит к обогащению листьев березы и ивы Са, К и Р. В условиях продолжающихся атмосферных выбросов и постепенного накопления биодоступных тяжелых металлов в почвах после проведенной ремедиации аккумуляция металлов в листьях в значительной степени определяется удаленностью от источника загрязнения, отражая возможность как корневого, так и листового поглощения. Содержание Ni и Cu в листьях в 2018 г. не уменьшилось по сравнению с 2011 г. Пониженные, хотя и варьирующие коэффициенты концентрации тяжелых металлов в листьях подроста по отношению к почвам и слабая связь содержания металлов в этих средах предполагают способность *B. pubescens* и *S. caprea* к регулированию своего химического состава даже в экстремальных условиях техногенных пустошей. Поддержка защитных возможностей растений путем оптимизации минерального питания и кислотности почв в сочетании с сокращением атмосферного загрязнения является необходимым условием эффективной ремедиации техногенных территорий Крайнего Севера.

Ключевые слова: атмосферное загрязнение, береза, ива, листовая диагностика, никель, медь, Albic Podzol, подзол, Entic Podzol, абразем альфегумусовый

DOI: 10.31857/S0032180X21080104

ВВЕДЕНИЕ

Элементный состав растений определяется их генетическими и возрастными особенностями и может изменяться под влиянием эдафических и климатических факторов. Традиционные исследования элементного состава растений касаются вопросов минерального питания и биологического круговорота элементов [1, 26]. С ростом техногенного загрязнения значительное влияние на аккумуляцию элементов растениями, особенно в индустриальных регионах, оказывает поступление поллютантов из атмосферы. В этой связи в последние десятилетия большое внимание привлекают экологические аспекты исследований химического состава растений, включая использование расте-

ний для биоиндикации и биомониторинга атмосферного загрязнения [11, 12, 18, 22, 33], биогеохимического картирования [32, 34], анализа токсичности техногенных элементов [27]. Особое внимание уделяется фиторемедиации, основанной на способности растений извлекать вредные вещества из окружающей среды или превращать их в безопасные соединения – метаболиты [20, 30, 31]. По способности к аккумуляции тяжелых металлов (ТМ) выделяют две контрастные группы растений: исключатели, у которых поглощенные металлы задерживаются в корневой системе и практически не поступают в надземную часть, и аккумуляторы, у которых они накапливаются в надземных органах [19]. Исключатели и аккумуля-

ляторы используются в двух альтернативных и наиболее распространенных технологиях фиторемедиации: фитостабилизации и фитоэкстракции соответственно. Эффективность фиторемедиации зависит от естественной способности растений к аккумуляции и транслокации металлов, толерантности растений к ТМ, способности к образованию большой биомассы, климатических условий и свойств почв.

Большим потенциалом, как в фитоэкстракции [31, 37–39], так и в фитостабилизации [17, 31, 39], обладают ивы (*Salix* spp.), отличающиеся высокой территориальной экспансией, большой продуктивностью, интенсивной эвапотранспирацией, повышенной толерантностью к ТМ, эффективным поглощением элементов питания. Возможность использования местных видов ив для фитостабилизации при условии предварительной подготовки почв была показана даже при высоком уровне атмосферного загрязнения вблизи комбината “Североникель” на Кольском полуострове [17]. Особенно эффективно использование различных видов и клонов ивы для фитоэкстракции Cd и Zn из загрязненных почв [38]. Одновременно быстрорастущие ивы служат источником биомассы для “зеленой” энергетики. Однако способность к поглощению и транслокации металлов и, соответственно, пригодность для фиторемедиации сильно варьирует в зависимости от вида и клона растения и специфики загрязненного участка, подчеркивая целесообразность генетической селекции [39].

Меньше распространена информация об использовании в фиторемедиации березы, хотя она может быть перспективна для фитостабилизации загрязненных почв в бореальной зоне как одна из важнейших лесообразующих пород, обладающая значительной экологической пластичностью и приспособленностью к экстремальным условиям обитания, включая техногенное воздействие [31].

Цель работы – анализ поглощения элементов питания и ТМ листьями березы пушистой (*Betula pubescens* Ehrh.) и ивы козьей (*Salix caprea* L.) в зависимости от свойств почв в условиях загрязнения и ремедиации техногенных пустошей вблизи предприятий цветной металлургии в Кольской Субарктике.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования послужили посадки ивы и березы на участках ремедиации техногенных пустошей вблизи комбината “Североникель” (ныне промышленная площадка Мончегорск) на Кольском полуострове. В 2018 г. обследовали 6 участков ремедиации с искусственно созданным плодородным слоем (Р), 2 участка хемофитостабилизации (Ф) и 3 контрольных участка пустошей (П), а также примыкающее к ним березовое мелколесье

(БМ), ранее исследованные в 2011 г. и расположенные в пределах 2–5 км от промплощадки (рис. 1, краткая характеристика и координаты участков мониторинга приведены в [7, 9]). Почвенный покров пустошей представлен эродированными иллювиально-железистыми химически загрязненными подзолами (П-2007/8), хемоземами, загрязненными Cu и Ni по подзолу (Albic Podzol (Phytotoxic), П-2004/5) и абраземами альфегумусовыми (Entic Podzol, П-2003/6), лишенными верхних горизонтов в результате развития интенсивной эрозии. Для сравнения исследования проводили также в условно фоновом еловом лесу с березой (Е) на подзолах (Folic Albic Podzol (Arenic)) на расстоянии 64 км в южном направлении от источника загрязнения.

Хемофитостабилизация включала посадку местных видов лиственных древесно-кустарниковых пород (в основном ивы и березы) без предварительной подготовки почвы, с одновременным посевом многолетних трав (с преобладанием злаков) и внесением известковой муки и минеральных удобрений. Сконструированный плодородный слой, перекрывающий загрязненные почвы, в большинстве случаев состоял из торфа, песка и опилок, иногда с добавлением осадка сточных вод (Р-2003, Р-2006). Как и при хемофитостабилизации посадку саженцев древесно-кустарниковых пород проводили одновременно с посевом многолетних трав и внесением извести и удобрений. Древесно-кустарниковые породы представлены в основном ивами (*S. caprea* L. с примесью *S. phylicifolia* L., *S. cinerea* L., *S. glauca* L. и др.) и березами (*B. pubescens* Ehrh.) [10]. Ремедиация техногенных пустошей проведена Государственным областным учреждением “Мончегорский лесхоз” (ныне “Мончегорское лесничество”) по рекомендациям Института проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН при поддержке Кольской ГМК в 2003–2008 гг.

Методы исследования. Полевые исследования проводили в августе 2018 г. на 13 участках мониторинга, каждый из которых включал 4 площадки размером 10 × 10 м. Наряду с геоботаническими описаниями [10] для характеристики элементного состава собирали листья широко распространённых, толерантных к загрязнению и использованных в ремедиации видов: *Betula pubescens* Ehrh. и *Salix caprea* L. В посадках на каждом участке ремедиации отбирали 4 смешанных образца листьев каждого вида, по одному образцу с каждой площадки, составленному из листьев пяти особей. На пустошах и в березовом мелколесье по той же схеме отбирали листья выживших дикорастущих растений.

Для определения элементного состава неотмытые листья разлагали концентрированной HNO₃ с добавлением 30%-ного раствора H₂O₂ при нагрева-



Рис. 1. Схема расположения участков мониторинга вблизи Мончегорска. Здесь и далее: П – пустоши, Ф – участки хеомофитостабилизации, Р – участки ремедиации с нанесенным плодородным слоем (цифрами обозначен год проведения ремедиации). Пустошь П-2003/6 служила в качестве контроля для участков ремедиации Р-2003 и Р-2006; пустошь П-2004/5 – для участков ремедиации Ф-2004, Р-2004 и Р-2005; пустошь П-2007/8 – для участков ремедиации Ф-2007, Р-2007 и Р-2008. БМ – березовое мелколесье.

нии до 150°C. Концентрации элементов питания, основных и сопутствующих загрязняющих элементов (S, P, Ca, Mg, K, Na, Al, Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Cd, Cr, Pb, V, Zn и As) в экстрактах определяли методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES, Ailent 5110). В общей сложности проанализировали 62 образца листьев, все результаты пересчитаны на абсолютно сухую массу.

Накопление ТМ в листьях по сравнению с фоновым уровнем характеризовали с помощью коэффициентов накопления. Для оценки поглощения металлов растениями рассчитывали коэффициенты концентрации, представляющие отношение содержания металла в листьях растений к содержанию его доступных (извлекаемых 1 М раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с pH 4.8) соединений в почвах [8, 33]. Химические свойства почв охарактеризованы ранее [9].

Обработку результатов проводили методами описательной статистики, предполагая нормаль-

ность распределения свойств смешанных образцов растений. Значимость различий средних оценивали по *t*-критерию, соответствующему отсутствию перекрытий доверительных интервалов средних. Связи содержания элементов в листьях растений друг с другом и со свойствами почв анализировали с помощью корреляционного анализа и метода главных компонент (ГК) [7]. Для характеристики свойств почв использовали $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, обменную кислотность, содержание доступных для растений элементов питания, ТМ, С, N и S [9]. Элементный состав листьев, мощность верхнего обогащенного органическим веществом слоя почв и расстояние от источника загрязнения как разнородные, имеющие качественно различный смысл и по отношению к химическим свойствам почв, и между собой, проанализированы как внешние переменные. Взаимосвязь элементного состава листьев растений со свойствами почв визуализирована корреляционными ординационными диаграммами – как вза-

Таблица 1. Содержание элементов (мг/кг) в листьях березы в березовом мелколесье (БМ), на пустошах (П), участках хемифитостабилизации (Ф) и ремедиации с нанесением плодородного слоя (Р) возле Мончегорска в 2018 г. (над чертой – среднее; под чертой – полуширина 95%-ного доверительного интервала среднего, $n = 4$ смешанных образца)

Участок	S	P	Ca	Mg	K	Na	Al	Fe	Mn	Ni	Cu	Co	As	Cd	Cr	Pb	V	Zn
БМ	1490	800	4090	2130	4920	73	137	236	427	241	116	4.7	1.1	0.079	0.71	1.2	5.6	15
	340	300	2410	1240	2240	29	224	434	266	231	133	5.2	1.3	0.087	1.4	1.7	9.6	11
П-2007/8	1380	930	5600	2450	5510	101	126	143	208	247	123	5.3	1.2	0.042	0.49	1.07	2.9	29
	230	400	1300	270	1330	26	20	53	75	26	18	0.61	0.16	0.022	0.32	0.19	0.93	15
Ф-2007	1920	930	7810	3180	6910	52	221	187	406	253	137	6.2	0.88	0.13	0.59	1.5	3.5	57
	410	260	970	640	1140	44	143	168	86	72	30	1.9	0.94	0.081	0.53	0.24	1.5	40
Р-2003	1250	760	7160	1670	4490	63	77	93	63	213	121	4.1	<DL	<DL	0.23	<DL	2.2	120
Р-2006	3090	2420	10900	1810	9010	176	118	191	145	366	172	7.6	1.3	0.091	0.70	1.4	5.5	105
	910	1400	3950	270	4930	37	47	70	44	184	106	5.2	0.36	0.010	0.29	0.005	0.48	56
Р-2007	2210	3880	14000	2970	8640	165	93	164	177	207	106	4.2	1.1	0.074	0.65	0.83	3.3	76
	440	1000	4130	410	1560	10	25	76	55	63	17	1.4	1.2	0.022	0.31	0.88	1.1	28
Р-2008	2160	3190	11200	2890	9370	272	145	209	719	284	141	8.8	1.0	0.28	0.94	1.0	3.2	84
	800	620	5620	540	980	111	20	133	143	105	55	2.7	1.1	0.12	0.58	0.33	1.1	11
Е-64*	870	1340	7170	2490	5940	73	51	40	1260	8.3	4.3	0.21	<DL	0.13	0.15	<DL	<DL	85
	240	300	840	470	2050	60	57	20	510	2.0	1.0	0.09	<DL	0.04	0.11	<DL	<DL	34
Баренц-регион ²	1750	2300	11000	3940	10300	<20	27	82	1470	3.9	5.7	0.36	0.03	0.25	<0.20	0.31	0.10	205

* Условно фоновый лес (64 км от источника загрязнения).

** Медианы для восьми водосборов Баренц-региона [32].

имное расположение характеристик растений в пространстве двух первых ГК свойств почв.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав листьев. В промышленных регионах поступление поллютантов из атмосферы оказывает заметное влияние на элементный состав растений, что позволяет использовать их для индикации и мониторинга атмосферного загрязнения. В фоновых условиях и береза, и ива характеризуются низким содержанием ТМ в листьях, сходным с их медианными значениями для 8 водосборов Баренц-региона (табл. 1–2) [32]. Содержание основных металлов-загрязнителей, Ni, Cu и Co, в листьях выживших на пустошах особой березы составляет соответственно 250, 120 и 5 мг/кг, что в 25–30 раз превышает количество этих металлов в фоновых условиях (Е-64, рис. 2). Близкие концентрации и превышения фоновых концентраций этих металлов свойственны березе, а также отмечаются в сохранившемся неподдающему березовому мелколесью. По сравнению с березой ива характеризуется повышенным уровнем накопления в листьях большинства элементов и близкими закономерностями их пространственного распределения. В листьях ивы аккумулируется

вдвое большее количество Ni, Cu и Co (450–560, 210–280 и 10–14 мг/кг), что в 29–36, 27–35 и 4–6 раз превышает фоновые уровни. Относительно слабое по сравнению с листьями березы превышение фоновых уровней Co в листьях ивы на пустошах обусловлено его на порядок большим поглощением в фоновых условиях. Содержание Cd в листьях ивы в 2–6 раз больше, чем в листьях березы. Оба вида содержат повышенные в 2–4 раза по сравнению с фоном количества Cr, Fe и Al в листьях, в них накапливается также S, Pb, V и As. Наряду с техногенным загрязнением Al и Fe могут быть индикаторами поступления минеральной пыли в результате эрозии на обширных открытых пространствах пустошей. И береза, и ива испытывают заметный дефицит P, K, Ca и особенно Mn и Zn. При этом и в фоновых условиях, и на пустошах листья ивы в 1.5–3 раза богаче K и Ca, но в 1.5 раза беднее Zn и в 2–8 раз – Mn, чем листья березы. Произошедшие изменения свидетельствуют о нарушении баланса элементов питания и загрязняющих металлов в растениях, отражающем, по-видимому, дисбаланс их основных метаболических процессов в крайне неблагоприятных местообитаниях техногенных пустошей. Дефицит Mn и Zn может быть обусловлен конкуренцией с основными металлами-загрязнителями: Cu,

Таблица 2. Содержание элементов (мг/кг) в листьях ивы на пустошах (П), участках хемофитостабилизации (Ф) и ремедиации с нанесением плодородного слоя (Р) возле Мончегорска в 2018 г. (над чертой – среднее; под чертой – полуширина 95%-ного доверительного интервала среднего, $n = 4$ смешанных образца)

Участок	S	P	Ca	Mg	K	Na	Al	Fe	Mn	Ni	Cu	Co	As	Cd	Cr	Pb	V	Zn
П-2004/5	1780	640	9760	3410	7400	49	214	189	406	448	213	9.8	0.98	0.14	0.41	1.09	3.5	12
П-2007/8	<u>1730</u>	<u>900</u>	<u>15900</u>	<u>2670</u>	<u>8860</u>	<u>145</u>	<u>374</u>	<u>410</u>	<u>100</u>	<u>557</u>	<u>279</u>	<u>14.1</u>	<u>1.8</u>	<u>0.25</u>	<u>1.28</u>	<u>1.81</u>	<u>5.2</u>	<u>18</u>
	100	225	5420	890	2050	148	99	171	137	146	93	2.7	0.33	0.16	1.21	0.34	0.60	18
Ф-2004	<u>2380</u>	<u>1200</u>	<u>16600</u>	<u>3250</u>	<u>5360</u>	<u>154</u>	<u>272</u>	<u>231</u>	<u>307</u>	<u>574</u>	<u>193</u>	<u>15.0</u>	<u>1.5</u>	<u>0.34</u>	<u>0.56</u>	<u>0.97</u>	<u>2.8</u>	<u>57</u>
	1270	800	9800	1350	1570	80	231	236	352	155	78	4.3	0.5	0.26	0.81	1.07	2.1	67
Р-2003	<u>2450</u>	<u>1050</u>	<u>24800</u>	<u>2050</u>	<u>12500</u>	<u>154</u>	<u>402</u>	<u>361</u>	<u>56</u>	<u>802</u>	<u>410</u>	<u>17.5</u>	<u>1.8</u>	<u>1.82</u>	<u>1.16</u>	<u>1.88</u>	<u>5.4</u>	<u>141</u>
	530	200	5600	650	5110	16	301	267	24	475	199	11.0	0.88	2.05	0.89	0.89	3.4	149
Р-2004	<u>2190</u>	<u>1160</u>	<u>17600</u>	<u>4700</u>	<u>9210</u>	<u>98</u>	<u>177</u>	<u>255</u>	<u>234</u>	<u>641</u>	<u>216</u>	<u>23.0</u>	<u>1.3</u>	<u>1.07</u>	<u>0.69</u>	<u>1.03</u>	<u>3.8</u>	<u>66</u>
	300	300	3930	1470	2470	58	85	108	257	144	105	6.5	0.52	0.77	0.37	0.34	1.5	29
Р-2005	<u>2610</u>	<u>1950</u>	<u>21300</u>	<u>2000</u>	<u>11300</u>	<u>155</u>	<u>122</u>	<u>176</u>	<u>33</u>	<u>374</u>	<u>105</u>	<u>9.4</u>	<u>0.99</u>	<u>1.26</u>	<u>0.50</u>	<u>0.66</u>	<u>2.4</u>	<u>57</u>
	180	930	3470	850	2070	27	39	92	16	104	38	2.9	1.1	0.46	0.17	0.76	1.2	46
Р-2006	4750	2640	19960	1480	8420	500	188	277	20	747	304	17.0	1.95	1.74	4.52	2.24	8.1	127
Р-2008	<u>2690</u>	<u>3230</u>	<u>16600</u>	<u>2140</u>	<u>10300</u>	<u>237</u>	<u>245</u>	<u>360</u>	<u>183</u>	<u>435</u>	<u>178</u>	<u>13.5</u>	<u>1.6</u>	<u>3.21</u>	<u>1.06</u>	<u>1.04</u>	<u>3.7</u>	<u>60</u>
	720	670	4770	380	1370	97	51	229	110	100	43	1.3	1.0	1.30	0.47	0.39	1.2	15
Е-64*	<u>1410</u>	<u>1180</u>	<u>18400</u>	<u>3130</u>	<u>12350</u>	<u>73</u>	<u>110</u>	<u>120</u>	<u>156</u>	<u>15</u>	<u>7.9</u>	<u>2.3</u>	<DL	<u>0.33</u>	<u>0.31</u>	<DL	<u>4.4</u>	<u>55</u>
	330	350	6970	1560	6880	83	45	73	269	9.8	5.6	1.5		0.34	0.49		8.0	70
Баренц-регион**	2930	3600	11000	3010	16500	23	25	79	310	9.0	7.73	1.76	0.02	0.68	<0.2	0.21	0.05	125

* Условно фоновый лес (64 км от источника загрязнения).

** Медианы для восьми водосборов Баренц-региона [32].

Ni и Fe. Наибольшее число антагонистических реакций наблюдается обычно для Fe, Mn, Cu и Zn, которые участвуют во многих физиологических процессах в растениях [4]. Оптимальное отношение Fe/Mn, соответствующее таковому в фоновых условиях, важно для нормального фотосинтеза и развития растений. Сильное превышение этого отношения с приближением к источнику загрязнения говорит о дисбалансе металлов, резком дефиците Mn и стрессовом состоянии растений [13] как ответной реакции на повреждающее воздействие загрязнения, вплоть до снижения продуктивности и гибели.

Листья березы и ивы, высаженных при проведении *хемофитостабилизации* в 2004 и 2007 гг. (Ф-2004, Ф-2007), в 2018 г. немного обогащены Ca, но по содержанию большинства элементов мало отличаются от листьев сохранившихся особей на пустошах (П-2004/5, П-2007/8) и в березовом мелколесье. По сравнению с фоновым уровнем для березы сохраняется дефицит P, Zn и особенно Mn. Для ивы абсолютный недостаток K усиливается его дефицитом по отношению к Ca, о чем свидетельствует низкое отношение K/Ca (0.3), опускающееся ниже критического (0.5 [24]). Накопление в листьях березы и ивы Ni и Cu в 31–

32 и 25–38 раз, Co – в 29 и 7 раз, а Al, Fe и Cr – в 4–5 и 2 раза соответственно превышает фоновые уровни.

Результаты листовой диагностики свидетельствуют об улучшении условий питания растений в результате *ремедиации с нанесением плодородного слоя*. Листья березы значимо обогащаются Ca, K, P и Zn по сравнению с пустошами на большинстве участков, листья ивы – лишь на наиболее удаленных от источника загрязнения участках. Однако обогащение Ca приводит к дисбалансу элементов питания и возможному относительному дефициту K, особенно для ивы (K/Ca 0.4–0.5). Для всех посадок березы и большинства посадок ивы сохраняется дефицит Mn. Экстремально низкое содержание Mn и высокие отношения Fe/Mn в листьях березы и ивы наблюдаются на ближайших к источнику загрязнения участках ремедиации – Р-2006 и Р-2003.

Содержание Ni и Cu в листьях березы и ивы на всех участках ремедиации с нанесением плодородного слоя значимо не отличается от такового на пустошах, превышая фоновый уровень в 20–40 раз и достигая 40–50-кратного превышения в ближних к источнику загрязнения посадках (Р-2003, Р-2006). Содержание Co превосходит фоновое в 20–40 раз

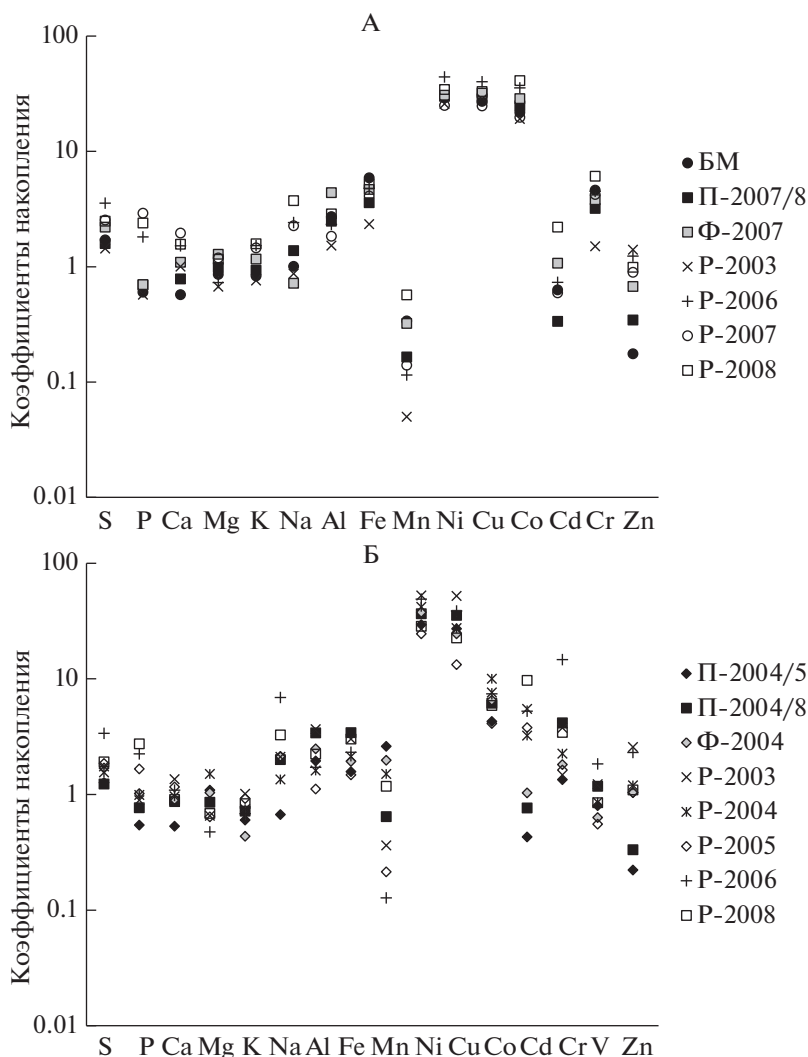


Рис. 2. Коэффициенты накопления элементов в листьях березы (А) и ивы (Б) по отношению к фоновому содержанию этих элементов (логарифмическая шкала).

в листьях березы и в 4–10 раз в листьях ивы. Содержание Cd в листьях ивы в среднем в 16 раз больше, чем в листьях березы и в 5 раз больше фонового уровня. Содержание Cr в листьях обоих видов превышает фоновое в 1.5–15, Fe и Al – в 1.5–5, S – в 1.5–3.5 раза с максимумами в ближайших к промышленной площадке посадках. Повышенные уровни характерны для Pb, V и As. Такое распределение отражает, с одной стороны, видовые особенности поглощения растениями металлов и, с другой, их повышенную доступность в почвах в результате постепенного накопления после ремедиации [9]. Вероятно также поверхностное осаждение, как путь поступления металлов в растения, наряду с корневым поглощением. Несмотря на повышенную аккумуляцию ТМ в листьях березы и ивы в ближайших к источнику загрязнения посадках, следует подчеркнуть их удовлетворительное состояние [10] в отличие от прилегающего

участка пустоши (П-2003/6), где растительность погибла.

Согласно результатам корреляционного анализа, содержание Ni и Cu в листьях березы на пустошах и участках ремедиации прямо связано с содержанием Co, Cr, Cd, V, Pb, Fe и As ($r = 0.58–0.96$, $\alpha < 0.001$), отражая общий источник их поступления, и обратно – с расстоянием от промплощадки ($r = -0.41–0.43$, $\alpha < 0.05$). Для листьев ивы связи с содержанием других ТМ и As слабее ($r = 0.45–0.88$, $\alpha < 0.01$), а с удаленностью от промплощадки незначимы.

Временная динамика. Сокращение выбросов загрязняющих веществ в атмосферу обычно находит отражение в уменьшении их содержания в ассимилирующих органах растений [6, 12, 22]. Отмечено уменьшение содержания Ni и Cu в хвое ели [8], сосны и листьях ряда кустарничков [12] в

районе исследований, которое авторы связывают со снижением количества металлосодержащей пыли, осаждающейся на поверхность листовых пластинок, в результате сокращения выбросов. После сильного сокращения атмосферных выбросов Среднеуральского медеплавильного завода отмечено прекращение поверхностного загрязнения травянистых растений луговых экосистем, что подтверждается сходством концентраций металлов в необработанных и отмытых растениях [14]. Несмотря на сокращение выбросов в 1990–2000 гг. и их небольшие колебания в дальнейшем, в листьях березы на всех участках около Мончегорска к концу вегетационного сезона 2018 г. накопилось больше основных металлов-загрязнителей, Ni и Cu, чем в тот же период 2011 г. [7] (рис. 3), хотя различия не всегда статистически значимы. Изменения в накоплении Co незначимы. Полученные величины попадают в среднюю и нижнюю части широкого диапазона аккумуляции Ni (100–380 мг/кг) и Cu (40–840 мг/кг) в листьях березы в пределах 2–5 км от комбината, зарегистрированного в период интенсивных выбросов в 1991–1994 гг. [25]. При этом текущее содержание Ni в листьях березы превышает пороговое значение в 160 мг/кг, установленное как для смертности, так и возобновления популяции [2]. В листьях ивы за вегетационный период 2018 г. аккумуляровалось больше Ni, Cu и Co по сравнению с 2011 г. на трех из пяти участков ремедиации. Причем максимальные статистически значимые превышения характерны для ближайшего к источнику загрязнения участка (P-2003). Проявляются тенденции накопления в листьях ивы Al и потеря Fe и K. Листья березы обедняются Mn. Напротив, наблюдается тенденция обогащения листьев березы и ивы Са на участках ремедиации. Обращает на себя внимание обеднение листьев S на всех участках, особенно выраженное для ивы, в 2018 г. по сравнению с 2011 г. Следует отметить, что береза и ива характеризуются менее очевидной реакцией на сокращение выбросов по сравнению с другими растениями [6].

Учитывая способность растений к регулированию корневого поглощения поллютантов, наблюдаемая динамика может быть отчасти обусловлена продолжающимся поверхностным осаждением металлов на листовые пластинки. В условиях сокращения атмосферных выбросов заметный вклад в поступление металлов может вносить вторичное загрязнение территории за счет пыления шлаковых отвалов и открытых, безлесных пространств техногенных пустошей. Количество и удержание осаждаемых на поверхность пластинок частиц металлов определяется природой и размерами частиц, погодными условиями, размерами и ориентацией листьев, их влажностью и поверхностными свойствами и подвержены сильной межгодовой изменчивости [18, 25]. ТМ могут проникать в растительные ткани через дефекты кутикулы и устьица. Не-

смотря на ряд токсичных эффектов для различных метаболических и физиологических процессов в растениях, степень токсичности при листовом поглощении, как правило, меньше по сравнению с корневым [3, 35]. Однако осаждение на поверхность листьев обычно негативно сказывается на процессах фотосинтеза, дыхания, внекорневого питания растений. В итоге аккумуляция тяжелых металлов в листьях не только тормозит рост растений, но и приводит к возврату металлов в почву после листопада.

Поступление металлов из почвы в растение, особенно в его надземные органы, является важным физиологическим процессом, определяющим эффективность использования растений в ремедиации загрязненных почв. Поглощение металла растением количественно характеризуют с помощью терминологически разнообразных коэффициентов, по сути, представляющих отношение содержания металла в растении к его содержанию в почве. Это классический коэффициент биологического поглощения [15], коэффициенты концентрации (concentration factor, CF [33]) или биоконцентрации (bioconcentration factor [40]), поглощения (soil-plant uptake factor [21]), обогащения (enrichment factor [28]); перехода (soil-to-plant transfer factor [23]) или транслокации из почвы в растение (translocation factor [36]). Оценка поглощения металлов растениями с помощью коэффициента концентрации CF сопряжена с рядом проблем, касающихся, с одной стороны, возможности использования в расчетах валового содержания металла или содержания его биологически доступных соединений в почве и, с другой, выбора мощности корнеобитаемого слоя для сравнения [33]. Расчет CF по отношению к валовому содержанию металла в почве не совсем корректен, так как недооценивает его реальное поступление из почвы в растение, поскольку значительная часть валового количества металла находится в недоступной для растений форме. Следуя предыдущим работам [8] и литературным источникам [33, 36], мы рассчитывали CF по отношению к содержанию биодоступных соединений металла в почве, что обеспечивает более адекватную оценку его поступления в надземную часть растения. В бореальных лесах основная масса корней сосредоточена обычно в богатом элементарном питании верхнем органогенном горизонте. Аналогичные условия создаются и при ремедиации техногенных пустошей, поэтому для сравнения был выбран верхний слой почв, обогащенный органическим веществом и элементами минерального питания. Следует заметить, что в условиях атмосферного загрязнения поверхностное осаждение металлов превышает рассчитываемые значения CF, однако при сокращении выбросов разница сглаживается.

Содержание в листьях березы и ивы большинства жизненно важных элементов значительно

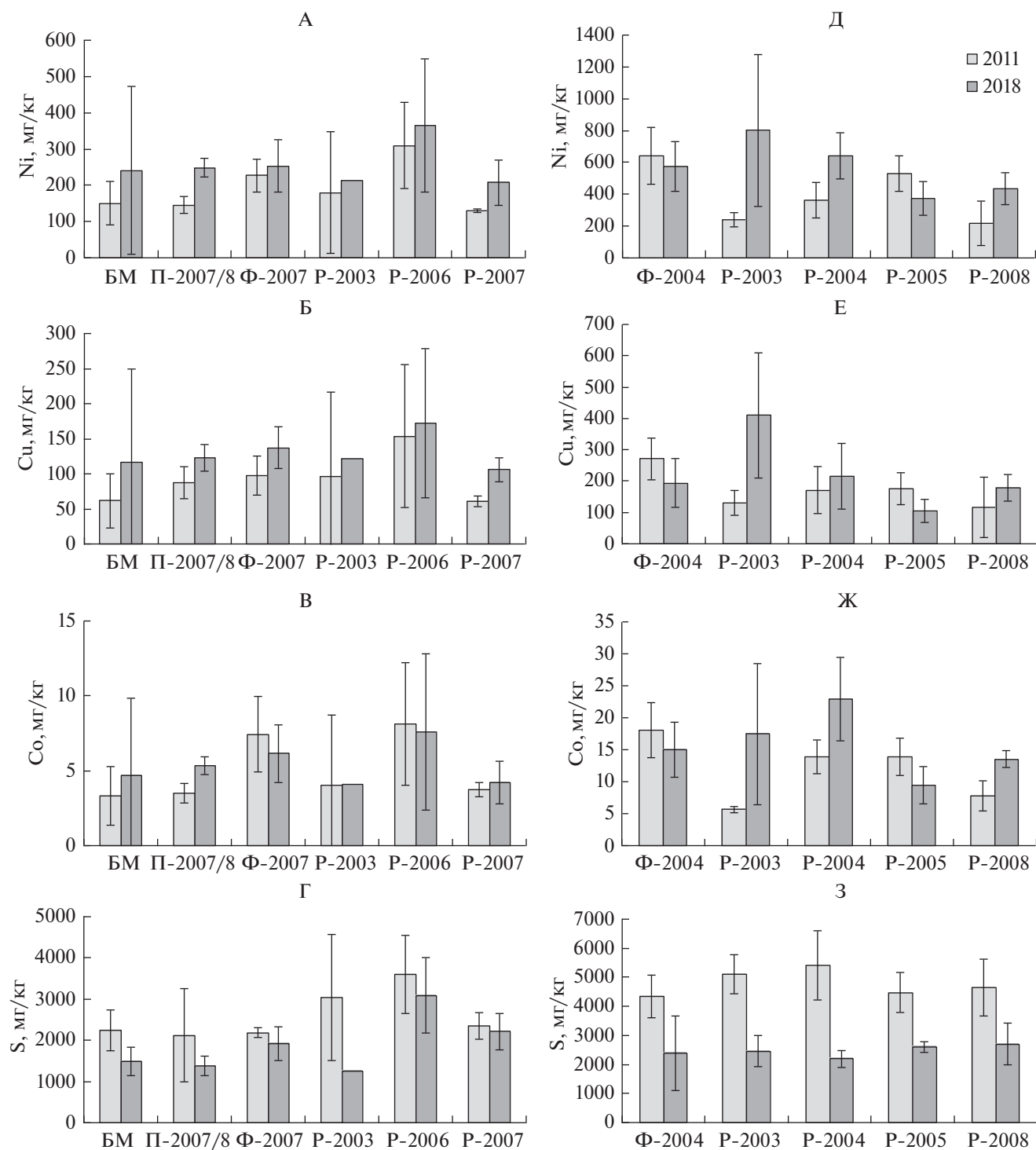


Рис. 3. Содержание Ni, Cu, Co и S в листья березы (А, Б, В, Г) и ивы (Д, Е, Ж, З) на пустошах и участках ремедиации в 2011 и 2018 гг. Показаны средние значения и их 95% доверительные интервалы.

превышает количество их биодоступных соединений в почвах, свидетельствуя о способности растений к активному поглощению и транспорту этих элементов из корней в листья (рис. 4). Максимальные значения CF характерны для основных эле-

ментов питания Ca, Mg, K, P, высокие CF свойственны Mn, Zn и S, играющим важную роль в метаболических процессах. Особенно значительной аккумуляцией Mn отличается береза. Корневое поглощение является основным источником

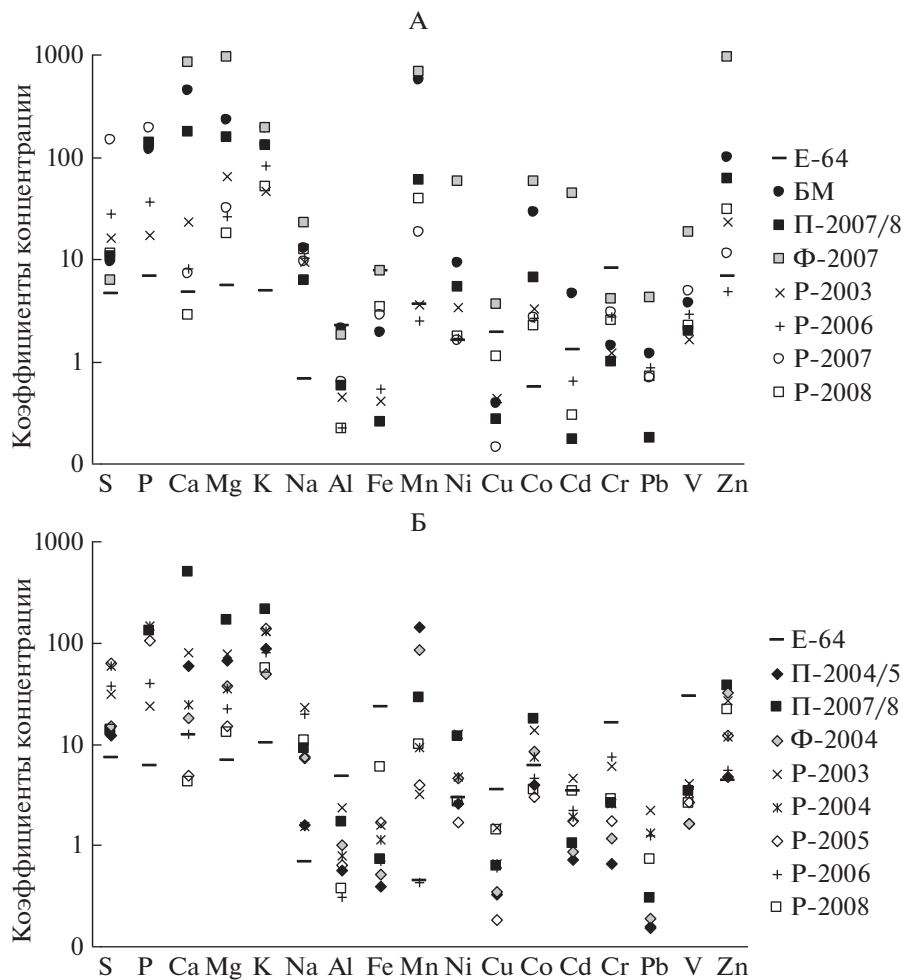


Рис. 4. Коэффициенты концентрации элементов в листьях березы (А) и ивы (Б) по отношению к содержанию доступных соединений этих элементов в почвах (логарифмическая шкала).

поступления элементов питания в растения даже в условиях повышенного атмосферного загрязнения [29].

Напротив, судя по низким значениям CF , оба вида ограничивают поступление потенциально токсичных Cu , Pb , Al , избыточного Fe , а береза — еще и Cd в свои ассимилирующие органы. В основе токсического действия ТМ лежат связывание функциональных групп биомолекул, вытеснение жизненно важных металлов из металлсодержащих комплексов, генерация активных форм кислорода. Несмотря на важную биологическую роль, Cu необходима растениям лишь в небольших количествах, и ее концентрация 20–100 мг/кг рассматривается как токсичная [4]. Этот предел значительно превышен в листьях обоих видов, вероятно, благодаря поверхностному осаждению. При этом, несмотря на доминирование меди в составе атмосферных выбросов и пятикратное преобладание ее доступных соединений в почвах, листья березы содержат в среднем в 1,7, а ивы — в 2,3 раза

меньше Cu , чем Ni , что говорит об активизации барьерных функций растений по отношению к токсиканту.

Защитные механизмы растений по отношению к ТМ на клеточном и молекулярном уровнях включают как предотвращение проникновения металла в клетку, так и внутриклеточные механизмы. Ограничение или предотвращение поступления металлов в клетку происходит с помощью выделения металлхелатирующих лигандов, связывания металлов микоризой, их иммобилизации в клеточной стенке, торможения транспорта через плазмалемму и активного выведения из клетки. Внутриклеточные механизмы устойчивости включают детоксикацию ТМ путем образования физиологически неактивных комплексов и удаления в вакуоли, репарацию поврежденной клеточных структур и обеспечение поддержания метаболизма. Определенные механизмы устойчивости действуют на тканевом и организменном уровнях [3, 4, 16, 18]. Так, ряд механизмов пре-

пятствует избыточному поглощению ТМ корнями из почвы и их транспорту в надземные органы. Аккумуляция Cu, Pb, Ni, Cr и As в корнях ивы отмечена ранее как в вегетационных, так и в полевых экспериментах [31, 37].

В отличие от Cu, Ni по величинам CF не попадает в число элементов с ограниченным корневым поглощением на исследуемых пустошах, что может свидетельствовать не только о листовом поступлении, но и, косвенно, о его меньшей токсичности. Аккумуляция Co в листьях быстрорастущих березы и ивы в экстремально жестких условиях может быть обусловлена его участием в фиксации азота, ускорении роста и развития растений [33]. Cd не принадлежит к числу жизненно важных микроэлементов, потенциально токсичен, однако, благодаря высокой подвижности, может легко поглощаться растениями [4]. В частности, ива выделяется своей способностью накапливать Cd в листьях, что отмечено ранее в широкомасштабном исследовании девяти водосборов Северной Европы [33], локальной зоне комбината “Североникель” [6] и экспериментах по ремедиации [37]. В целом величины CF каждого элемента сильно варьируют в пространстве и зависят от специфики элемента и растения.

Отличный от фонового характер накопления элементов в листьях подроста по отношению к почвам на пустошах в значительной степени отражает изменения почвенных свойств — обеднение элементами питания и аккумуляцию тяжелых металлов [9]. Улучшение обеспеченности почв элементами питания в результате ремедиации сопровождается сближением величин их CF с фоновыми, при этом накопление ТМ в листьях по отношению к почвам обычно остается ограниченным. Это свидетельствует о сохранении способности растений к регулированию своего химического состава благодаря защитным физиологическим механизмам даже в жестких условиях техногенных пустошей. Способность растений регулировать поступление загрязняющих элементов в свои листья отмечена в предыдущих исследованиях региона [6–8, 33]. Однако это обстоятельство не является достаточным для успешного восстановления растительных сообществ из-за неблагоприятных эдафических условий. Разреженные листовые молодняки с преобладанием *B. pubescens* и/или *S. caprea*, большим уровнем жизнеспособности деревьев и видовым разнообразием, развитым травяным покровом формируются на пустошах только при значительном улучшении почвенных свойств в результате ремедиации путем перекрытия загрязненных почв сконструированным плодородным слоем [7, 10].

Таким образом, судя по значениям CF, оба представителя листовых пород, береза и ива, характеризуются сходным характером поступле-

ния большинства элементов из почвы в свои ассимилирующие органы. Низкие величины CF для поллютантов подтверждают целесообразность выбора *B. pubescens* и *S. caprea* как широко распространенных и толерантных к загрязнению видов растений для фитостабилизации загрязненных почв.

Взаимосвязь элементного состава растений и свойств почв. Согласно результатам корреляционного анализа, поглощение Ca, K, P, S и Zn листьями березы увеличивается с ростом pH почв ($r = 0.38–0.66$, $\alpha < 0.05$). При этом накопление Ca и K листьями отражает обогащение почв доступными соединениями этих элементов питания ($r = 0.60$, $\alpha < 0.001$ и $r = 0.55$, $\alpha < 0.01$). Содержание в листьях березы металлов-загрязнителей (Ni, Co, Zn) слабо связано с их количеством в верхнем корнеобитаемом слое почв ($r = 0.49$, $\alpha < 0.01$, $r = 0.45$, $\alpha < 0.05$ и $r = 0.59$, $\alpha < 0.001$). Для ивы, как и березы характерна прямая связь содержания Ca, K, P, S и Zn в листьях с pH почв ($r = 0.35–0.48$, $\alpha < 0.05$). Однако среди ТМ такая связь между листьями ивы и почвами обнаружена только для Zn ($r = 0.45$, $\alpha < 0.01$). Полученные результаты предполагают, с одной стороны, ограниченную возможность ацетатно-аммонийной вытяжки представлять доступные для растений соединения ТМ, а с другой — способность растений и связанных с ними микроорганизмов ризосферы регулировать поглощение металлов корнями и их поступление в надземные органы. Небольшой диапазон изменений концентраций ТМ в пределах техногенной пустоши может также затруднять выявление корреляционных связей.

Ординационные диаграммы хорошо согласуются с результатами корреляционного анализа. Диаграммы свойств (рис. 5) представляет собой проекцию на плоскость двух первых ГК показателей состояния почв под посадками: кислотности, содержания углерода, азота и доступных для растений элементов (сплошные стрелки). Длина стрелки отражает степень представления свойства двумя первыми ГК, косинус угла между стрелками аппроксимирует коэффициент корреляции между соответствующими свойствами. Внешние переменные (пунктирные стрелки) определены как оптимальные в смысле наименьших квадратов коэффициенты разложения соответствующего центрированного свойства по базису ГК (и масштабированы к ГК). Аппроксимированные свойства равны сумме взвешенных с этими коэффициентами ГК.

Содержание Ca, K, P, S и Zn в листьях березы и ивы увеличивается с ростом pH. Накопление K, Ca и, в меньшей степени, Zn, Ni, Co в листьях березы прямо связано с содержанием их доступных соединений в почвах. Разная направленность векторов свидетельствует о меньшей выраженно-

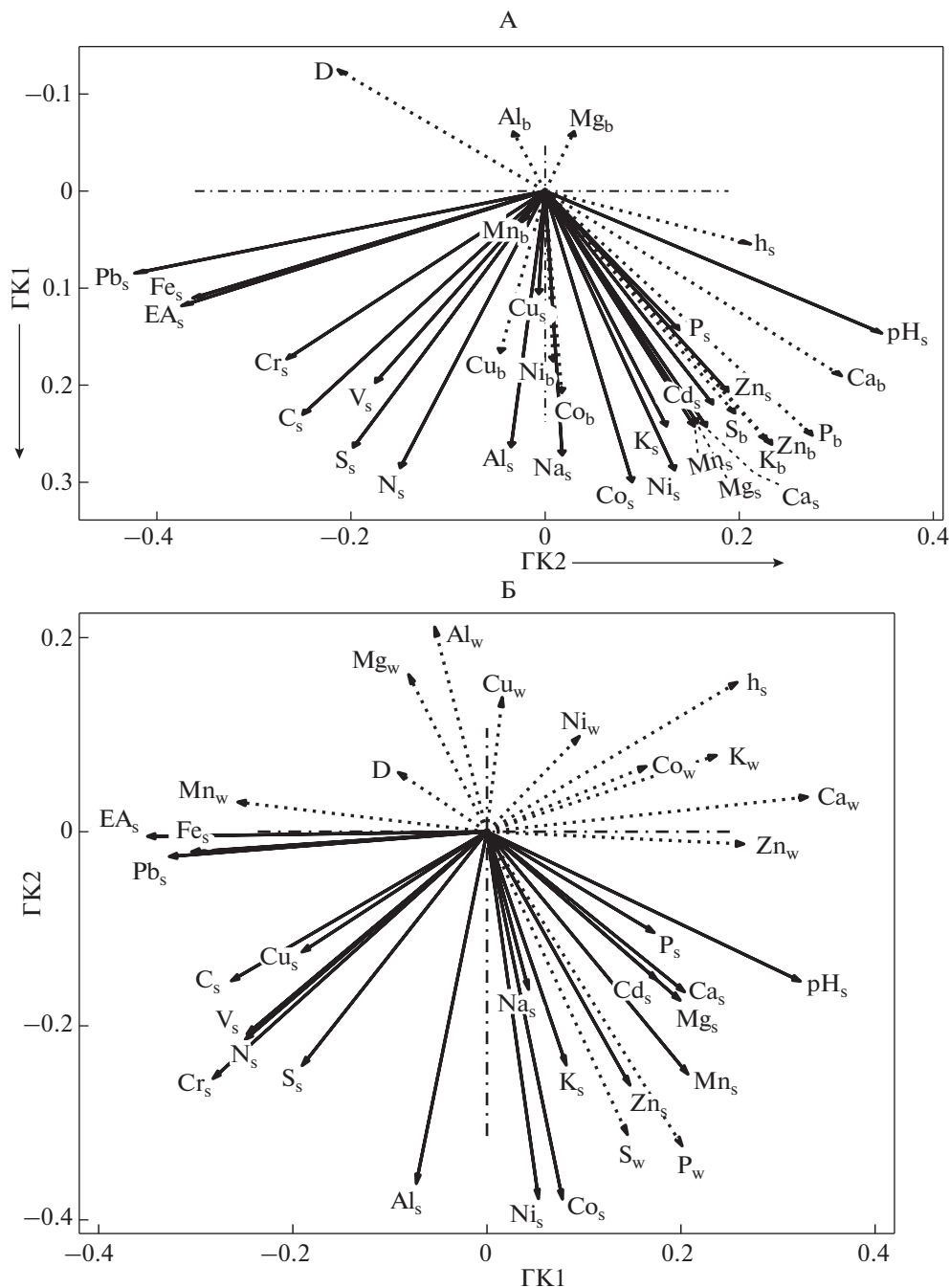


Рис. 5. Ординационные диаграммы свойств почв и растительности в посадках березы (А) и ивы (Б). Для удобства сравнения корреляционных структур диаграмма (А) повернута на 90°, а направления осей акцентированы дополнительными стрелками [9]. Свойства почв показаны сплошными стрелками, растительности (как внешние переменные) – пунктирными. Символами химических элементов обозначено содержание их доступных соединений в верхнем слое почв (s) и листьях березы (b) и ивы (w), h – мощность верхнего обогащенного органическим веществом слоя почв, D – расстояние от источника загрязнения.

сти таких связей для ивы. В условиях сокращения атмосферных выбросов это позволяет предположить активное регулирование корневого поглощения металлов и их передвижения в акропетальном направлении самими растениями с помощью различных защитных механизмов.

Таким образом, элементный состав растений на пустошах и в посадках после ремедиации в ближайших окрестностях промплощадки (2–5 км) отражает сложные взаимодействия в системе почва–растения, происходящие под влиянием разно-сторонних факторов. Длительное техногенное

воздействие привело к загрязнению, истощению и деградации почв [5, 7]. Нарастание загрязнения сопровождалось угнетением растений (нарушением физиологических процессов, снижением продуктивности, появлением видимых симптомов — хлорозов, некрозов, замедлением роста, отмиранием корней), их гибелью и формированием техногенных пустошей [5, 8, 11, 13, 18]. Экстремальные климатические условия Арктики и жесткий микроклимат вызывают дополнительный стресс у растений. В условиях интенсивного загрязнения хемофитостабилизация оказалась неэффективной для улучшения состояния почв и растений. Перекрытие загрязненных почв плодородным слоем привело к уменьшению кислотности, обогащению почв элементами питания и органическим веществом [7, 9], способствующим формированию и развитию растительных сообществ [10], в которых устойчивость растений к ТМ обеспечивается не только внутренними механизмами метаболического характера, но и таким внешним фактором, как улучшение свойств почв. В условиях техногенного загрязнения регулирование поглощения ТМ растениями подтверждается низкими величинами коэффициентов концентрации металлов из почвы и является металло- и видоспецифичным. Распределение металлов в системе почва—растение отличается высокой пространственно-временной изменчивостью и зависит от конкурентных взаимоотношений металлов, атмосферного загрязнения за счет продолжающихся выбросов, вторичного загрязнения из-за пыления открытых поверхностей, изменчивых метеорологических условий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современное состояние посадок в ходе ремедиации техногенных пустошей в Кольской Субарктике в значительной степени зависит от продолжающегося загрязнения, толерантности растений к поллютантам, свойств почв и технологии ремедиации. Согласно результатам листовой диагностики, в условиях атмосферного загрязнения оба представителя листовых пород, *B. pubescens* и *S. caprea*, проявляют сходное отношение ко многим элементам. Оба вида испытывают заметный дисбаланс жизненно важных элементов — недостаток К, Са, дефицит Р и особенно Мп и Zn. В листьях обоих видов накапливаются Ni, Cu, Co, Cr, Fe, Al и S, а также Pb, V и As. При этом содержание S, K, Ca, Al, Fe, Cu, Ni, Cr, As в листьях ивы в среднем в 1.5–2 раза превышает таковое в листьях березы. Листья ивы поглощают особенно много Cd и Co, а березы — Мп.

Хемофитостабилизация мало влияет, а нанесение сконструированного плодородного слоя приводит к обогащению листьев березы и ивы Са, К и Р, наиболее заметно проявляющемуся с удале-

нием от предприятия. В условиях продолжающегося поступления из атмосферы и накопления в почвах биодоступных тяжелых металлов после проведенной ремедиации [9] их аккумуляция в листьях в значительной степени определяется удаленностью от источника загрязнения, свидетельствуя о возможности как корневого, так и листового поглощения. Аккумуляция Ni и Cu в листьях в 2018 г. не уменьшилась по сравнению с 2011 г., хотя проявилась тенденция к обеднению листьев серой. Судя по пониженным, хотя и варьирующим значениям коэффициентов концентрации, оба вида ограничивают поступление потенциально токсичных Cu, Pb, Al, Fe, а береза — еще и Cd из почв в ассимилирующие органы. Согласно результатам корреляционного и многопараметрического анализов, содержание в листьях металлов-загрязнителей слабо связано с их количеством в верхнем корнеобитаемом слое почв. По-видимому, оба вида сохраняют способность к регулированию своего химического состава даже в экстремальных условиях техногенных пустошей. Это подтверждает целесообразность выбора *B. pubescens* и *S. caprea* как широко распространенных и толерантных к тяжелым металлам видов растений для ремедиации загрязненных почв. Одновременное улучшение почвенных свойств, в первую очередь обогащение элементами питания, органическим веществом, снижение кислотности, в сочетании с сокращением атмосферного загрязнения является необходимым условием успешной ремедиации техногенных территорий Крайнего Севера.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны М.С. Кадулину, Ю.В. Куприяновой, Е.А. Митиревой и А.Д. Волкову (факультет почвоведения МГУ) за помощь в полевых работах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Экспериментальные исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-04-01028, математическая обработка — в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А20-120092490029-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Базилевич Н.И., Титлянова А.А.* Биотический круговорот на пяти континентах: азот и зольные элементы в природных наземных экосистемах. Новосибирск: Изд-во СОРАН, 2008. 376 с.

2. *Зверев В.Е.* Смертность и возобновление березы извилистой в зоне воздействия медно-никелевого комбината в период значительного сокращения выбросов: результаты 15-летнего мониторинга // *Экология*. 2009. № 4. С. 271–277.
3. *Ильин В.Б.* Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва–растение. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 220 с.
4. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 440 с.
5. *Кашулина Г.М.* Мониторинг загрязнения почв тяжелыми металлами в окрестностях медно-никелевого предприятия на Кольском полуострове // *Почвоведение*. 2018. № 4. С. 493–505.
6. *Кашулина Г.М., Салтан Н.В.* Химический состав растений в экстремальных условиях локальной зоны комбината “Североникель”. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2008. 239 с.
7. *Копцик Г.Н., Копцик С.В., Смирнова И.Е.* Альтернативные технологии ремедиации техногенных пустошей в Кольской Субарктике // *Почвоведение*. 2016. № 11. С. 1375–1391.
8. *Копцик Г.Н., Копцик С.В., Смирнова И.Е., Кудрявцева А.Д., Турбабина К.А.* Реакция лесных экосистем на сокращение атмосферных промышленных выбросов в Кольской Субарктике // *Журн. общей биологии*. 2016. Т. 77. № 2. С. 145–163.
9. *Копцик Г.Н., Копцик С.В., Смирнова И.Е., Синичкина М.А.* Ремедиация почв техногенных пустошей в Кольской Субарктике: современное состояние и многолетняя динамика // *Почвоведение*. 2021. № 4.
10. *Коротков В.Н., Копцик Г.Н., Смирнова И.Е., Копцик С.В.* Восстановление растительности на техногенных пустошах в окрестностях Мончегорска (Мурманская область, Россия) // *Russ. J. Ecosystem Ecol.* 2019. Т. 4. № 1. С. 1–18. <https://doi.org/10.21685/2500-0578-2019-1-4>
11. *Лесные экосистемы и атмосферное загрязнение /* Под ред. В.А. Алексеева. Л.: Наука, 1990. 200 с.
12. *Лянгузова И.В.* Динамические тренды содержания тяжелых металлов в растениях и почвах при разном режиме аэротехногенной нагрузки // *Экология*. 2017. № 4. С. 250–260.
13. *Лянгузова И.В.* Тяжелые металлы в северотаежных экосистемах России. Пространственно-временная динамика при аэротехногенном загрязнении. Саарбрюккен: LAP LAMBERT Acad. Publ., 2016. 264 с.
14. *Нестерков А.В.* Поверхностное загрязнение луговых растений в период снижения атмосферных выбросов мелеплавильного завода // *Экология*. 2019. № 4. С. 316–320.
15. *Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 582 с.
16. *Серегин И.В., Кожевникова А.Д.* Роль тканей корня и побега в транспорте и накоплении кадмия, свинца, никеля и стронция // *Физиология растений*. 2008. Т. 55. № 1. С. 3–26.
17. *Цветков В.Ф., Черкизов Е.А.* Из опыта лесной рекультивации земель в зоне воздействия промышленных выбросов на Кольском полуострове // *Влияние промышленных предприятий на окружающую среду*. М.: Наука, 1987. С. 112–119.
18. *Черненко Т.В.* Реакция лесной растительности на промышленное загрязнение. М.: Наука, 2002. 191 с.
19. *Baker A.J.M.* Accumulators and excluders – strategies in the response of plants to heavy metals // *J. Plant Nutr.* 1981. V. 3(1–4). P. 643–654. <https://doi.org/10.1080/01904168109362867>
20. *Bio-Geotechnologies for Mine Site Rehabilitation /* Eds. M.N.V. Prasad et al. Amsterdam: Elsevier, 2018. 708 p.
21. *Efroymsen R.A., Sample B.E., Suter G.W. II.* Uptake of inorganic chemicals from soil by plant leaves: regressions of field data // *Environ. Toxicol. Chem.* 2001. V. 20(11). P. 2561–2571. <https://doi.org/10.1002/etc.5620201123>
22. *Harmens H., Norris D.A., Steinnes E., Kubin E., Piispanen J., Alber R., Aleksiyenak Y. et al.* Mosses as bio-monitors of atmospheric heavy metal deposition: Spatial patterns and temporal trends in Europe // *Environ. Pollut.* 2010. V. 158. P. 3144–3156. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.06.039>
23. *Intawongse M., Dean J.R.* Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soil and their bioavailability in the human gastrointestinal tract // *Food Additives and Contaminants*. 2006. V. 23(1). P. 36–48. <https://doi.org/10.1080/02652030500387554>
24. *Kopinga J., van den Burg J.* Using soil and foliar analysis to diagnose the nutritional status of urban trees // *J. Arboresc.* 1995. V. 21(1). P. 17–24.
25. *Kozlov M.V., Haukioja E., Bakhtiarov A.V., Stroganov D.N.* Heavy metals in birch leaves around a nickel-copper smelter at Monchegorsk, northwestern Russia // *Environ. Pollut.* 1995. V. 90. P. 291–299. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)00027-0](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)00027-0)
26. *Marschner H.* Mineral Nutrition of Higher Plants. 2nd edition. London: Academic Press, 1995. 889 p.
27. *Newman M.C.* Fundamentals of Ecotoxicology. The Science of Pollution. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015. 633 p.
28. *Nirola R., Megharaj M., Palanisami T., Aryal R., Venkateswarlu K., Naidu R.* Evaluation of metal uptake factors of native trees colonizing an abandoned copper mine – a quest for phytostabilization // *J. Sustain. Min.* 2015. V. 14(3). P. 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.jsm.2015.11.001>
29. *Nordlökken M., Berg T., Flaten T.P., Steinnes E.* Essential and non-essential elements in natural vegetation in southern Norway: Contribution from different sources // *Sci. Total Environ.* 2015. V. 502. P. 391–399. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.038>
30. *Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils /* Eds. J.-L. Morel, G. Echevarria, N. Goncharova/ NATO Sci. Ser. IV: Earth and Environmental Sciences. V. 68, Ch. 5. Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2006. P. 109–190.
31. *Pulford I.D., Watson C.* Phytoremediation of heavy metal contaminated land by trees – a review // *Environ. Int.* 2003. V. 29. P. 529–540. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(02\)00152-6](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00152-6)
32. *Reimann C., Äyräs M., Chekushin V.A., Bogatyrev I., Boyd R., de Caritat P., Dutter R. et al.* Environmental

- Geochemical Atlas of the Central Barents Region. Trondheim: NGU-GTK-CKE special publication, 1998. 743 p.
33. Reimann C., Koller F., Frengstad B., Kashulina G., Niskavaara H., Englmaier P. Comparison of the element composition in several plant species and their substrate from a 1500000 km²-area in Northern Europe // *Sci. Total Environ.* 2001. V. 278. P. 87–112. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(02\)00152-6](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00152-6)
 34. Salminen R., Chekushin V., Tenhola M., Bogatyrev I., Glavatskikh S.P., Fedotova E., Gregorauskiene V. et al. Geochemical Atlas of Eastern Barents Region // *J. Geochem. Explorat.* 2004. V. 83(1–3). 530 p. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2004.06.001>
 35. Shahid M., Dumat C., Khalid S., Schreck E., Xiong T., Niazi N. K. Foliar heavy metal uptake, toxicity and detoxification in plants: A comparison of foliar and root metal uptake // *J. Hazard. Mater.* 2017. V. 325. P. 36–58. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.063>
 36. Tran A., Nkongolo K.K., Mehes-Smith M., Narendrula R., Spiers G., Beckett P. Heavy metal analysis in red oak (*Quercus rubra*) populations from a mining region in northern Ontario (Canada): effect of soil liming and analysis of genetic variation // *Am. J. Environ. Sci.* 2014. V. 10(4). P. 363–373. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2014.363.373>
 37. Vandecasteele B., Meers E., Vervaeke P., De Vos B., Quataert P., Tack F.M.G. Growth and trace metal accumulation of two *Salix* clones on sediment-derived soils with increasing contamination levels // *Chemosphere.* 2005. V. 58. P. 995–1002. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.062>
 38. Vysloužilová M., Tlustoš P., Száková J. Cadmium and zinc phytoextraction potential of seven clones of *Salix* spp. planted on heavy metal contaminated soils // *Plant Soil Environ.* 2003. V. 49(12). P. 542–547.
 39. Wahsha M., Bini C., Argese E., Minello F., Fontana S., Wahsheh H. Heavy metals accumulation in willows growing on Spolic Technosols from the abandoned Imperina Valley mine in Italy // *J. Geochem. Explor.* 2012. V. 123. P. 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.07.004>
 40. Wu O., Wang S., Thangavel P., Li Q., Zheng H., Bai J., Qiu R. Phytostabilization potential of *Jatropha Curcas* L. in polymetallic acid mine tailings // *Int. J. Phytoremediation.* 2011. V. 13(8). P. 788–804. <https://doi.org/10.1080/15226514.2010.525562>

Effect of Soil Degradation and Remediation in Technogenic Barrens on the Uptake of Nutrients and Heavy Metals by Plants in the Kola Subarctic

G. N. Koptsik^{1,*}, S. V. Koptsik², I. E. Smirnova¹, and M. A. Sinichkina¹

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

²*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: koptsik@mail.ru

To assess the state of plants and their response to changes in soil properties, the elemental composition of leaves of widespread and pollution-tolerant species *Betula pubescens* and *Salix caprea* near nonferrous metallurgy enterprises in the Kola Peninsula has been studied. The content of nutrients and heavy metals in the leaves of undergrowth on technogenic barrens and remediation sites differing in remediation technologies have been analyzed. According to the results of leaf diagnostics, in barren conditions, both species are characterized by a noticeable deficiency of K, Ca, P, and, especially, Mn and Zn. The leaves of both species accumulate Ni, Cu, Co, Cr, Fe, Al and S, as well as Pb, V and As. Willow leaves contain, on average, one and a half to two times more metals than birch leaves. Chemophytostabilization has little effect, and the covering of contaminated soils with a constructed fertile layer leads to the enrichment of birch and willow leaves with Ca, K, and P. Under conditions of continuing atmospheric emissions and gradual accumulation of bioavailable heavy metals in soils after the remediation, the accumulation of metals in leaves is largely determined by the distance from the pollution source, reflecting the possibility of both root and foliar uptake. The reduction in emissions did not result in a decrease in leaf metal content in 2018 compared to 2011. The low, albeit varying, ratios of the contents of heavy metals in undergrowth leaves and in the soil and a weak correlation of heavy metal contents in these media indicate that *B. pubescens* and *S. caprea* retain their ability to regulate their chemical composition even under extreme conditions of technogenic barrens. At the same time, supporting the protective capabilities of plants by optimizing mineral nutrition and soil acidity in combination with a reduction in atmospheric pollution is a prerequisite for efficient remediation of technogenic territories in the Far North.

Keywords: air pollution, birch, willow, leaf diagnostics, soils, nickel, copper, Albic Podzol, Entic Podzol

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.4

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЧВ ЗАЛЕЖНОГО РЯДА КУРСКОЙ ОБЛАСТИ И ТРЕНДЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОСТАГРОГЕННЫХ ПОЧВ ЛЕСОСТЕПНОЙ И СТЕПНОЙ ЗОН

© 2021 г. А. М. Булышева^{а, *}, О. С. Хохлова^б, Н. О. Бакунович^б, А. В. Русаков^а, Т. Н. Мякшина^б

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле,
16 линия В.О., 29, Санкт-Петербург, 199178 Россия

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

*e-mail: annie.bulysheva@gmail.com

Поступила в редакцию 10.12.2019 г.

После доработки 31.01.2021 г.

Принята к публикации 02.02.2021 г.

Рассматривается изменение морфологических свойств черноземов миграционно-мицелярных на макро-, мезо- и микроуровнях их строения при нахождении в залежи. Обнаружено, что трансформация морфологических свойств наиболее выражена в пахотных постагрогенных и аккумулятивно-карбонатных горизонтах залежных почв. В пахотных горизонтах при самовосстановлении почв происходит улучшение структуры, изменение окраски в более темную. Исчезают трещины, образованные при распашке почвы за счет сезонного иссушения и деградации структуры. За срок от 25 до 50 лет нахождения в залежи исчезают журавчики, которые формируются в пахотных почвах в глубоких горизонтах за счет просачивания и застаивания влаги по трещинам в периоды отсутствия растений. При этом могут формироваться переходные формы в виде белоглазки с твердым ядром. При всасывании корнями растений почвенного раствора происходит окарбоначивание ходов корней посредством отложения на окружающем корень гумусосодержащем материале волокнистого кальцита. Карбонатные налеты, состоящие из волокнистого кальцита, в почвах пашни и молодых залежей выражены четко, расположены по трещинам; в почвах старых залежей, как и в целинном черноземе, налеты располагаются по граням структурных отдельностей, они тонкие, фрагментарные. Обобщены результаты исследования почв залежных рядов в Белгородской, Ростовской, Липецкой и Курской областях. Выделены основные черты трансформации карбонатного состояния почв при нахождении почв в залежи: исчезновение твердых карбонатных новообразований в нижних горизонтах почв, снижение линии вскипания от HCl, уменьшение содержания и запасов углерода карбонатов. Отмечены разнонаправленные изменения содержания и запасов гумуса в залежных почвах: в серых они уменьшаются, в черноземах и темно-серых — увеличиваются.

Ключевые слова: залежь, пашня, чернозем, самовосстановление, педогенные карбонаты, карбонатное состояние почв

DOI: 10.31857/S0032180X21080049

ВВЕДЕНИЕ

Антропогенное влияние на почвы и почвенные процессы в настоящий момент стало одним из ведущих факторов почвообразования наравне с естественными условиями. В черноземной зоне почвы подвержены длительному сельскохозяйственному воздействию, что сказалось на их свойствах и процессах. Поэтому изучение трансформации почв при разных режимах землепользования является актуальной задачей. Изменения степных и лесостепных почв при распашке изучались ранее [2, 3, 10, 17, 27, 31, 32, 34–36, 38]. Залежные почвы исследованы в меньшей степени [11, 12, 19, 25, 26, 37]. Согласно [15], в степной и лесостепной зонах европейской территории Рос-

сии около 20 млн га земель, заброшенных после распашки.

Трансформация пахотных и целинных черноземов при изменении погодных условий изучалась в Курской области [3, 22]. При увеличении увлажненности трехметровой толщи наблюдалась активизация процесса выщелачивания, с одной стороны, и образования большого количества миграционных форм карбонатных выделений, с другой. Другие авторы провели сравнение целинного, пахотного и залежного черноземов миграционно-мицелярных в Курской области и отметили увеличение значений рН, содержания водопептизируемого ила, подвижного фосфора и уменьшение содержания гумуса, обменного кальция, органических

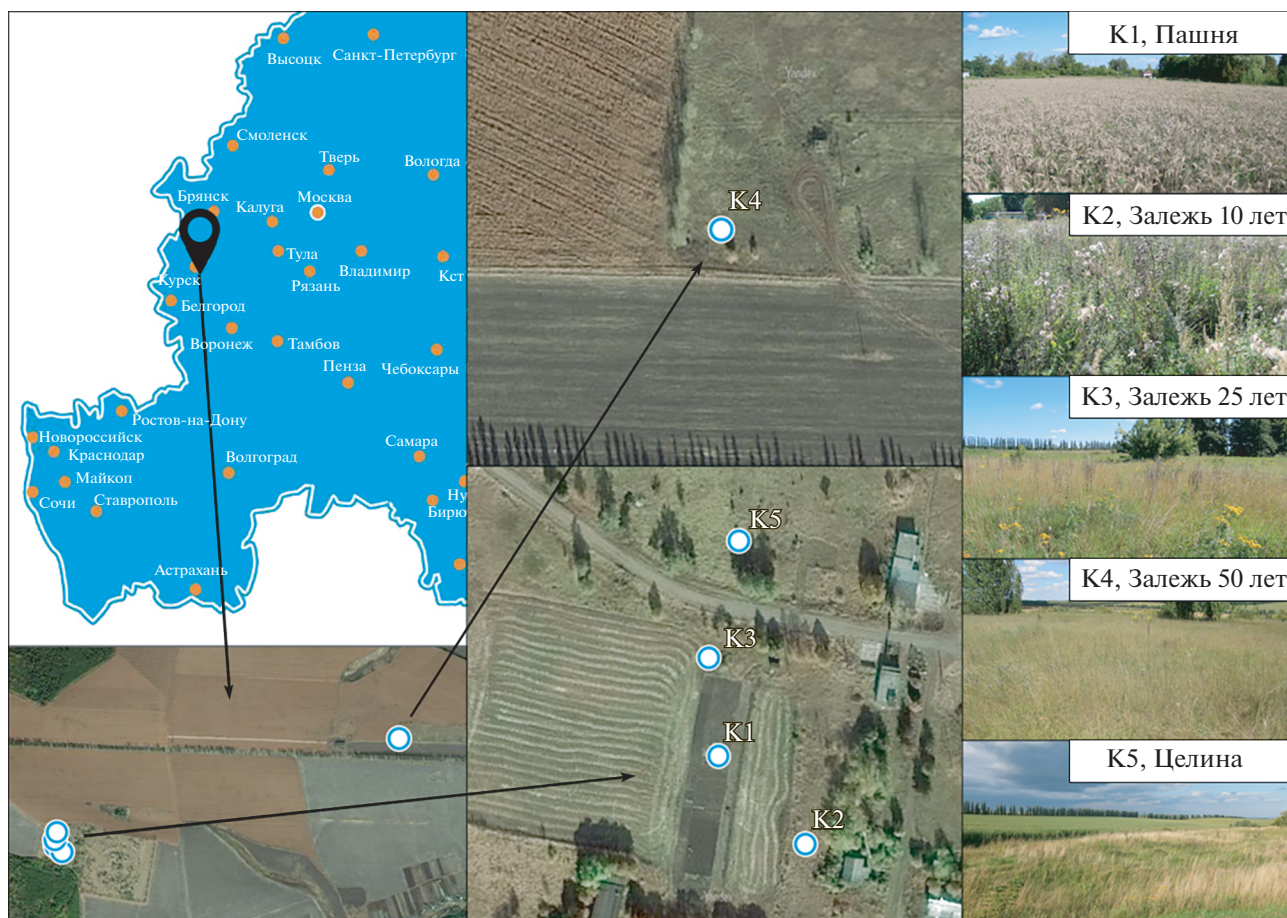


Рис. 1. Месторасположение и растительность участков исследования (спутниковый снимок взят с сайта: <https://yandex.ru/maps>).

форм фосфора, емкости катионного обмена, а также водоустойчивых агрегатов в пахотном черноземе по сравнению с целинным [20]. Восстановление гумуса при нахождении черноземов в залежи происходит медленно, со скоростью 0.04% в год [20]. Однако не проведено планомерного исследования, направленного на всестороннее изучение изменений морфологических свойств залежных почв при нахождении их на разных этапах самовосстановления.

Цели работы: установление трендов изменения морфологии и свойств разновозрастных залежных почв по сравнению с пахотными и целинными аналогами в Курской области; выявление общих закономерностей трансформации карбонатного состояния и других свойств при переходе из пашни в залежь лесостепных и степных почв, рассмотренных в настоящей статье (черноземы Курской области), и ранее для почв Белгородской, Ростовской и Липецкой областей.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводили на территории Курской биосферной станции ИГ РАН и прилегающих сельскохозяйственных землях на юго-западе Сред-

нерусской возвышенности на водораздельной территории (рис. 1). Участок исследования расположен в пределах Воронежского кристаллического щита, сложенного гранито-гнейсами, кристаллическими сланцами, железистыми кварцитами. Древние массивы перекрыты осадочными породами: глинами с редкими прослоями мергелей, известняков, песчаников и песков, залегающих на глубине 70–120 м. Выше располагаются отложения меловой системы, представленные глиной, песком, мелом, мергелем. Почвообразующими породами являются карбонатные лёссовидные суглинки четвертичного периода. Рельеф территории типично эрозионный, она изрезана глубокими балками с многочисленными разветвлениями. Грунтовые воды залегают на глубине 8 м, то есть увлажнение почв является атмосферным [22]. Естественная растительность данной местности относится к типу северных луговых степей. Характерны широколиственные высокостебельные злаки: костер береговой (*Bromopsis riparia*), вейник наземный (*Calamagrostis epigeios*), костер безостый (*Bromopsis inermis*), тимофеевка степная (*Phleum phleoides*) и др.

Объектом исследования явился хроноряд постагрогенных агрочерноземов миграционно-ми-

Таблица 1. Характеристика объектов исследования

Номер разреза	Координаты WGS 84	Тип землепользования	Название почвы	
			КиДПР [16]	WRB [38]
K1	51.538976 N, 36.087134 E	Пашня	Агрочернозем миграционно-мицелярный	Haplic Chernozem (Loamic, Aric, Pachic)
K2	51.538674 N, 36.087620 E	Залежь 10 лет	Агрочернозем миграционно-мицелярный постагрогенный	Haplic Chernozem (Loamic, Aric, Pachic)
K3	51.539315 N, 36.087079 E	Залежь 25 лет	Чернозем миграционно-мицелярный постагрогенный	Haplic Chernozem (Loamic, Pachic)
K4	51.544787 N, 36.117036 E	Залежь 50 лет	Чернозем миграционно-мицелярный постагрогенный	Haplic Chernozem (Loamic, Pachic)
K5	51.539714 N, 36.087250 E	Целина	Чернозем миграционно-мицелярный	Haplic Chernozem (Loamic, Pachic)

целярных, находящихся на разных стадиях самовосстановления: в течение 10, 25, 50 лет (по сведениям, полученным от администрации Курской биосферной станции ИГ РАН и администрации Панинского сельсовета) (рис. 1). В качестве сравнения изучены агрочернозем миграционно-мицелярный на пашне, а также целинный чернозем миграционно-мицелярный (табл. 1). Распашка рассматриваемых земель началась около 100 (разрезы K1, K2, K3 и K5) и 100–150 лет назад (разрез K4), согласно архивным картам [7, 13, 14].

На участках залежей растительность представлена разными стадиями восстановительной сукцессии. На 10-летней залежи произрастают рудеральные виды растений: бодяк полевой (*Cirsium arvense*), полынь обыкновенная (*Artemisia vulgaris*), подсолнечник клубненосный (*Helianthus tuberosus*) и др. Среди растений 25- и 50-летней залежей преобладают злаки, присутствуют бобовые, цикорий (*Cichorium intybus*). При этом на залежи 25 лет все еще присутствуют рудеральные виды. Пашня на момент полевых исследований была засеяна пшеницей (*Triticum aestivum*). Среди сорных растений распространены щетинник зеленый (*Setaria viridis*), живокость полевая (*Delphinium consolida*), ромашка аптечная (*Matricaria recutita*), мелколепестник канадский (*Coryza Canadensis*). На целинном участке преобладают злаки, в том числе ковыль (*Stippa pennata*). Произрастает земляника зеленая (*Fragaria viridis*), тысячелистник обыкновенный (*Achillea millefolium*).

Проведено подробное полевое морфологическое описание почвенных разрезов. Названия почв и индексы горизонтов даны по Классификации и диагностике почв России [16], а также по WRB [40]. Цвет почвенных горизонтов определяли по шкале Манселла. Для образцов ненарушенного сложения, отобранных из карбонатных горизонтов, дано мезоморфологическое описание при помощи бинокулярного стереомикроскопа МБС-10. Ненарушенные микромолиты для последующего мезоморфологического изучения отобрали из тех же горизонтов, что и образцы для

мезоморфологического анализа. Из них готовили шлифы, которые изучали с помощью микроскопа CarlZeiss AxioScopeA1 в ЦКП ИФХиБПП РАН (г. Пушкино, Россия).

Дополнительно для определения основных физико-химических характеристик в заложенных разрезах отбирали пробы из каждых 10 см для верхнего метра и из каждых 20 см – для нижнего. В лаборатории определяли гранулометрический состав пипет-методом с диспергацией суспензии пирофосфатом натрия [23]; содержание общего углерода на CHNS-932-анализаторе, Лесо, США, содержание углерода карбонатов – манометрически [8]. Углерод органических соединений рассчитывали по разности между общим и карбонатным. Определяли рН потенциометрически в водной суспензии с соотношением почва и вода 1 : 2.5 и потери при прокаливании (900°C, 1 ч).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Морфологическое строение профилей почв. Исследованные залежные почвы состоят из одного или двух постагрогенных пахотных горизонтов (PUра) (рис. 2). У залежных почв за 25 и 50 лет на поверхности пахотного горизонта сформировалась дернина из густо переплетенных корней злаков. Под бывшим пахотным горизонтом располагаются переходные горизонты АВ (АВса). Глубже выделяются аккумулятивно-карбонатные горизонты с миграционными формами карбонатных новообразований (КНО) – псевдомицелием. Самые нижние изученные слои – это переходные к породе горизонты ВСса. Агрочернозем отличается наличием свежеспаханного горизонта (PU). Целинная почва имеет единый темногумусовый горизонт АУ, в верхней части которого располагается дернина.

Почвы на пашне и молодых залежах характеризуются развитой трещинной сетью в пахотных горизонтах. Встречаются трещины до 3 м толщиной, расстояние между трещинами 20–30 см. В более старых залежных почвах и целинной

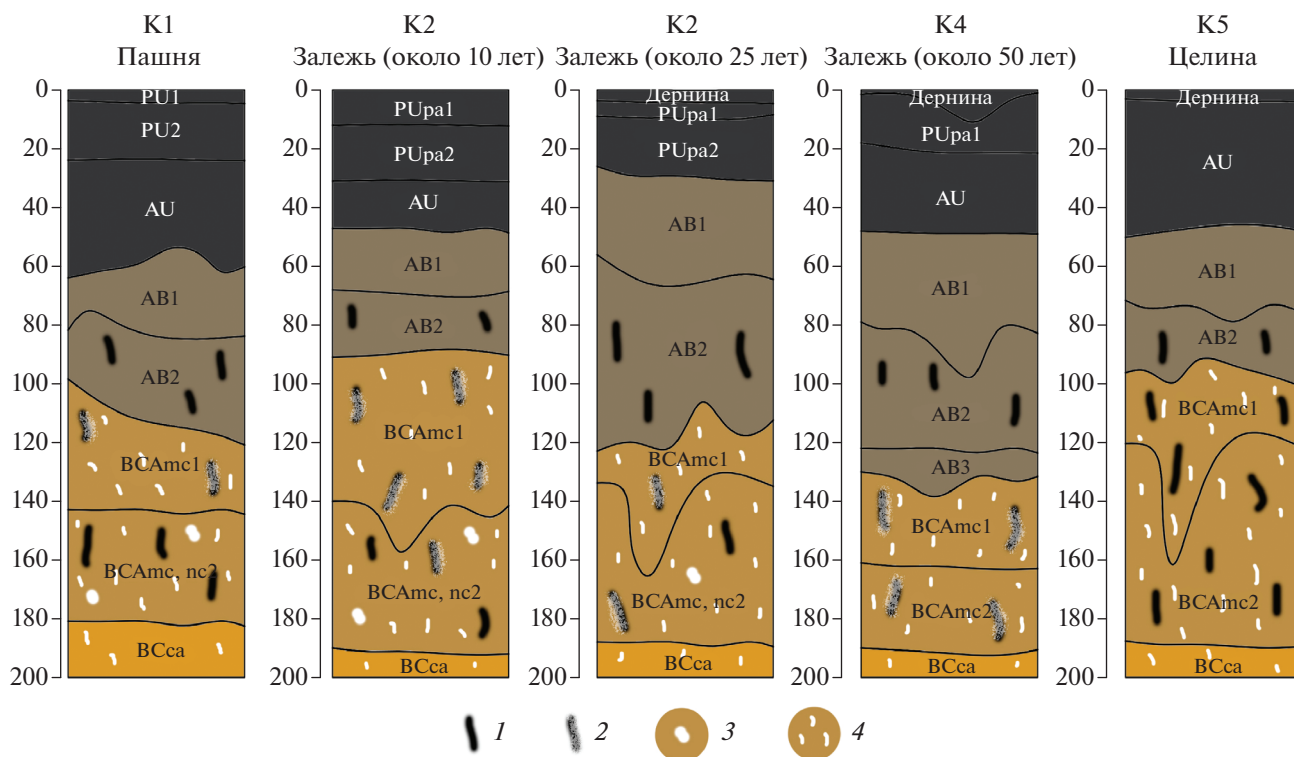


Рис. 2. Изображение почвенных профилей изученного хроноряда: 1 – корнеходы, 2 – окарбоначенные корнеходы, 3 – журавчики, 4 – карбонатный псевдомицелий.

почве трещины исчезают за счет развития корневых систем и улучшения водного режима.

В залежном ряду четко прослеживается изменение структуры пахотных горизонтов. В пахотном агрочерноземе структура комковато-порошистая. В почве 10-летней залежи отмечается тенденция к зернистости, но в целом структура комковатая. В почвах 25- и 50-летних залежей, как и в целинном аналоге, структура комковато-зернистая. То есть через 25 лет нахождения в залежи структура пахотного горизонта возвращается в естественное (до распашки) состояние.

Отличия в залежном ряду прослеживаются и в изменении цвета верхнего пахотного горизонта. Если в пахотной почве цвет горизонта имеет буроватый оттенок (10YR 4/2, цвет здесь и далее определялся для естественно влажного образца при полевом описании почв), то с увеличением возраста залежи цвет горизонта приобретает более темную окраску и больше серого тона (10YR 3/2 very dark grayish brown, 10YR 3/1 very dark gray), а почва 50-летней залежи, как и целинная, совсем не имеет буроватого или коричневатого оттенка (10YR 2/1 black). В залежном ряду от пахотной почвы и молодых залежных почв к 50-летней залежи и целинному чернозему уменьшается светлота пахотного (или верхнего гумусового) горизонта. Так, по шкале Манселла в пахотной почве она составляет 4 ед., в 10- и 25-летней залежах – 3 ед., а в 50-летней залежи и пахотной почве –

2 ед. Эти различия обусловлены несколько пониженным содержанием органического углерода в почвах пашни и молодых залежах по сравнению с целинным черноземом и старопашотной почвой.

Горизонты АВ изученных черноземов сильно переработаны деятельностью землероев. Вся масса горизонта состоит из свежих и старых кротовин (прямых и обратных), в том числе с карбонатным псевдомицелием внутри. Обильны прогумусированные корнеходы, в горизонтах АВ1 они выражены слабо, а в АВ2 – хорошо, при этом в старых залежах корнеходы покрыты вторичными карбонатами.

Карбонатные горизонты располагаются на разных глубинах (рис. 2). Залегание аккумулятивно-карбонатных горизонтов неоднородное и не подчиняется закономерности, предположительно, за счет наличия на разных глубинах палеогоризонтов почв брянского мегаинтерстадиала, которые могут располагаться на месте почвообразующих или подстилающих пород в голоценовых черноземах центра Среднерусской возвышенности [29]. Согласно исследованиям других авторов [23, 29], глубина палеогоризонтов ископаемой брянской почвы 170–200 см. Содержание карбонатов в них не изучалось детально, но предположительно такое подстиление могло повлиять на распределение карбонатов в изучаемых почвах. На рис. 1 во всех почвах, кроме пашни, имеются клинья и заклинки (грани-

Таблица 2. Характеристика карбонатных новообразований изученных почв

№ разреза	Тип землепользования	Псевдомицелий	Журавчики	Белоглазка	Корнеходы	
					BCAmc1	BCAmc(nc)2
K1	Пашня	Есть	Есть	—	Окарбоначенные	Неокарбоначенные
K2	Залежь 10 лет	Есть	Есть	—	Окарбоначенные	Слабоокарбоначенные
K3	Залежь 25 лет	Есть	Фрагменты	Редкая	Окарбоначенные	Окарбоначенные
K4	Залежь 50 лет	Есть	—	—	Окарбоначенные	Сильноокарбоначенные
K5	Целина	Есть	—	—	Неокарбоначенные	Неокарбоначенные

ца горизонта ВСА), что не характерно для аккумулятивно-карбонатных горизонтов. Вместе с тем известно, что вследствие поздневалдайских криогенных воздействий брянская ископаемая почва сильно деформирована и имеет неровную границу с глубокими клиньями и заклинками. Ширина клиньев может достигать 100–120 (до 150) см, глубина 100–150 см. Именно в заклинках располагается карбонатно-аккумулятивный горизонт брянской почвы [39]. Полагаем, что такое неоднородное и неопределенное положение горизонта аккумуляции карбонатов в подстилающей палеопочве могло оказать влияние на распределение карбонатов в изучаемых голоценовых черноземах. За счет различной исходной окарбоначенности горизонты аккумуляции карбонатов и в современной почве располагаются на разных глубинах. Главные отличия между почвами исследованного ряда заключаются в особенностях форм КНО (табл. 2).

Для всех почв характерен карбонатный псевдомицелий в горизонтах ВСА. В верхних аккумулятивно-карбонатных горизонтах ВСAmc1 почв пашни и 10-летней залежи псевдомицелий редкий и приурочен к граням структурных отдельностей. В более старых залежах и целинной почве псевдомицелий располагается в общей массе, нет приуроченности к граням. В нижнем аккумулятивно-карбонатном горизонте во всех изученных почвах псевдомицелий расположен как в массе горизонта, так и на поверхностях педов.

В почвах пашни, 10- и 25-летней залежей в нижнем аккумулятивно-карбонатном горизонте (BCAmc,nc2) обнаружены журавчики. Если в почвах пашни и 10-летней залежи журавчики оформлены хорошо, твердые размером от 2×2 до 2×4 см, то в залежи 25 лет они представляли дезинтегрированные фрагменты журавчиков размерами 1×1 , 1×1.5 см и белоглазку с мелкими твердыми ядрами.

Все залежные почвы отличаются от пахотного и целинного черноземов по окарбоначенности корнеходов. В гор. ВСAmc1 в залежных почвах и пахотном агрочерноземе корнеходы окарбоначены, и только в целинной почве окарбоначенность почти не выражена. В нижнем аккумулятивно-карбонатном горизонте ни в пахотной, ни в целинной почвах нет окарбоначенности корнеходов, а в залежных почвах окарбоначенность корнеходов повышается с возрастом залежи.

Мезоморфологический анализ образцов аккумулятивно-карбонатных горизонтов в целом подтвердил выводы, сделанные при полевом описании профилей почв. Окарбоначенность корнеходов отмечена в образцах залежных почв, а также горизонта BCAmc1 пахотной почвы. На корнеходах, выполненных темным гумусовым материалом, располагается волокнистый кальцит. При этом площадь покрытия карбонатным налетом корнеходов в молодых залежах меньше (рис. 3, А), а в старых — больше (рис. 3, Б).

В аккумулятивно-карбонатных горизонтах всех исследованных почв обнаружены карбонатные налеты, состоящие из волокнистого кальцита. В целинной почве и почве 50-летней залежи волокнистый кальцит располагается по граням структурных отдельностей и в крупных порах, слой кальцита тонкий, расположен фрагментарно (рис. 3, В); в пахотной почве он располагается по трещинам, при этом слой волокнистого кальцита хорошо выражен (рис. 3, Г), а в залежных почвах 10, 25 лет волокнистый кальцит встречается и по граням структурных отдельностей, и по трещинам. Карбонатный налет образуется на участках передвижения влаги [18]. В пахотных и молодых залежных почвах влага поступает вглубь почвы по крупным трещинам, а в целинных просачивается по порам и трещинам, что не позволяет перувлажняться нижним горизонтам.

Псевдомицелий под бинокулярным микроскопом при увеличении $16\times$ выглядит как трубочки (рис. 3, Д), состоящие из кристаллов в виде тетрагональных призм с округленными вершинами (рис. 3, Е). Изменение водного режима практически не отражается на наличии псевдомицелия, так как для его формирования и нахождения в профиле подходят различные условия. Данный тип КНО формируется при миграции карбонатов с пленочной влагой, а также из растворов высокой концентрации, целиком заполняющих пору [21].

При мезоморфологическом описании в почве 25-летней залежи отмечена единичная белоглазка, ранее отмеченная в поле: однородная по составу, без включений, без ожелезнения. Внутри у белоглазки имеются твердые ядра. Такая белоглазка может быть результатом перекристаллизации и разрыхления материала журавчиков при изменении водного режима почвы [30].

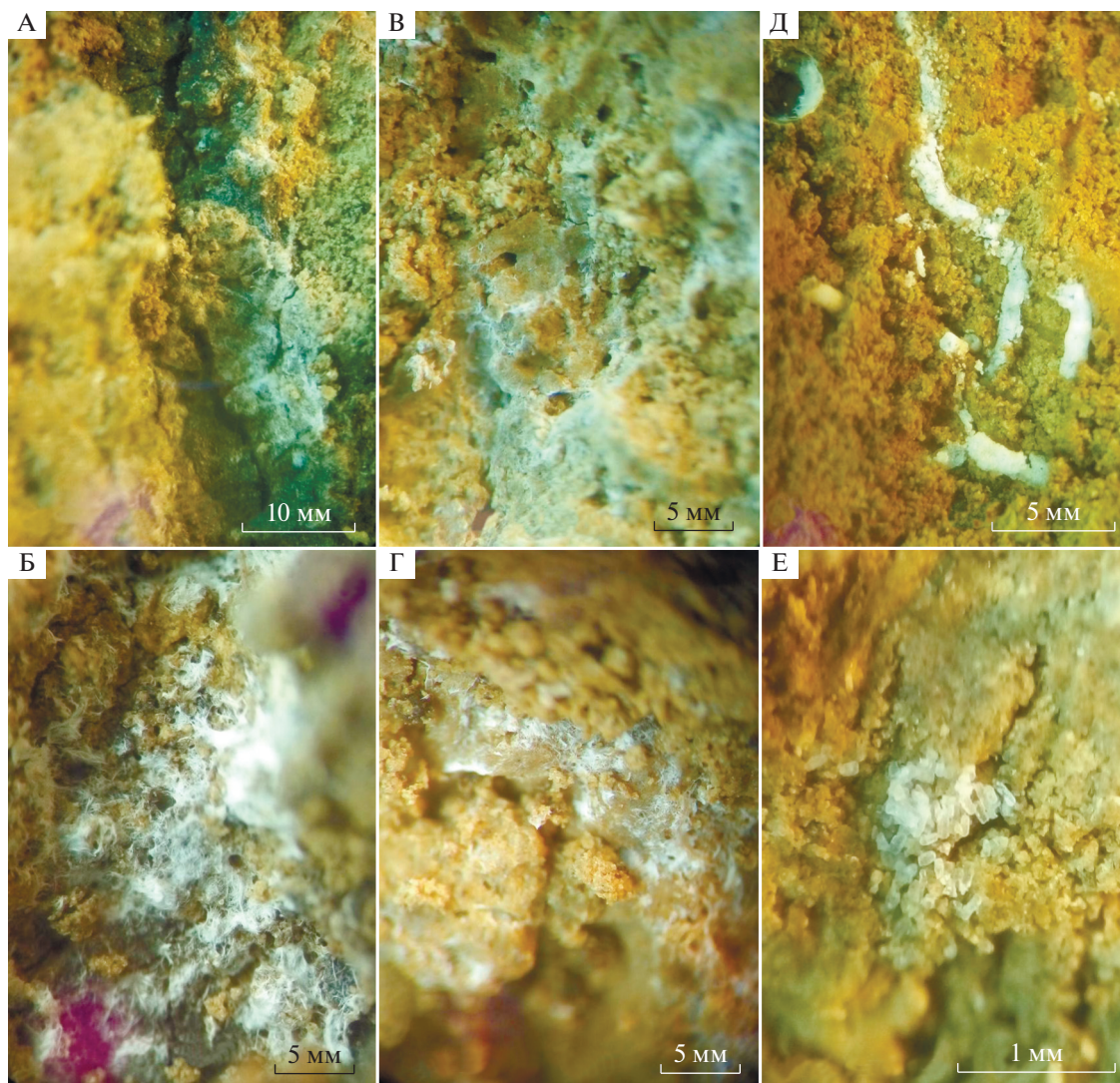


Рис. 3. Мезоморфологическое строение горизонтов ВСА исследуемых почв. А – корнеход в гор. ВСАтс,пс2 (разрез К2), Б – корнеход в гор. ВСАтс2 (разрез К4), В – налет волокнистого кальцита в горизонте ВСАтс2 (разрез К5), Г – налет волокнистого кальцита в гор. ВСАтс,пс2 (разрез К1), Д – псевдомицелий в гор. ВСАтс2 (разрез К2), Е – псевдомицелий в гор. ВСАтс1 (разрез К2).

Микроморфологический анализ верхних аккумулятивно-карбонатных горизонтов ВСАтс1 показал, что от пашни к залежам более старшего возраста и целинной почве увеличивается разнообразие карбонатных новообразований, а в некоторых почвах ряда явно преобладает одна из форм карбонатов. В пашне и молодой залежи (10 лет) встречается в основном карбонатная пропитка тонкодисперсной массы и карбонатные кутаны в порах, часто карбонатные аккумуляции дезинтегрированы деятельностью мезофауны (рис. 4, А, В). В залежи 25 лет абсолютно преобладают окарбоначенные корневые клетки (ОКК), приуроченные к порам (рис. 4, Е). Хотя в порах имеются и микритовые кутаны, и игольчатый кальцит. В залежи 50 лет и целинном черноземе встречаются как микритовые карбонатные кутаны, нарушенные деятель-

ностью мезофауны, так и игольчатый кальцит, выстилающий поры. Отдельные спаритовые зерна бывших упорядоченных ОКК рассеяны в тонкодисперсной массе (рис. 4, Ж, И).

В горизонтах, расположенных ниже 150 см, это горизонт ВСАтс,пс2 или ВСАтс2, в пашне и молодой залежи еще наблюдаются карбонатная пропитка и микритовые кутаны в порах (рис. 4, Б, Г). В залежах 25 и 50 лет в порах преобладают кутаны, сложенные игольчатым кальцитом (рис. 4, Е, З). В почве залежи 25 лет еще встречаются отдельные ОКК в порах, много спаритовых зерен от ОКК рассеяно в тонкодисперсной массе, а в почве залежи 50 лет в рассматриваемом горизонте начинает преобладать ооидное микростроение, свойственное брянской палеопочве, ооиды пропитаны карбонатным веществом. В целинной почве

встречаются редкие тонкие микритовые кутаны в порах и все вышеперечисленные КНО в незначительном количестве.

На микроуровне удалось проследить дезинтеграцию твердых карбонатных новообразований (журавчиков или карбонатных нодулей), встречающихся в самых нижних горизонтах почв пашни и залежей 10 и 25 лет. Если в почве пашни нодули имеют очень четкую внешнюю границу с вмещающей окарбонированной почвенной массой, а также по цвету контрастно отличаются от нее (рис. 5, А, Б), в залежи 10 лет эта граница уже теряет четкие очертания, постепенно размываются и цветовые отличия (рис. 5, В, Г), то в залежи 25 лет нодуль распадается на несколько фрагментов (белоглазка с твердыми ядрами на макроуровне наблюдения) (рис. 5, Д), при этом каждый из фрагментов имеет менее четкие, чем раньше, границы и мало отличается по цвету от вмещающей почвенной массы, что особенно четко видно при наблюдении с анализатором (рис. 5, Е).

Основные химические и физические свойства почв. Верхняя часть профиля всех изученных почв (до 100–120 см) имеет тяжелосуглинистый крупнопылеватый состав (табл. 3). Нижняя часть профиля легкоглинистая. В горизонтах ВСА исследованных почв обнаружены клиновидные структуры, характерные для палеопочв брянского мегаинтерстадиала (подробно рассмотрены на примере целинной почвы). Материал клиньев и заклинков различается по гранулометрическому составу. У первых преобладает только одна фракция – крупная пыль (0.05–0.01 мм), у вторых преобладающими являются две фракции: крупная пыль и ил (<0.001 мм).

Значения $pH_{\text{вод}}$ изменяются от нейтральных значений в верхних горизонтах почв до щелочных в аккумулятивно-карбонатных горизонтах ВСА и переходных к породе ВССа (табл. 3).

В верхних 20 см наименьшие значения $C_{\text{орг}}$ у почв пахотной и 10-летней залежи, наибольшие величины характерны для почвы залежи 25 лет. Глубже, до 140 см, наименьшие значения $C_{\text{орг}}$ имеет пахотная почва за исключением пары скачков, которые, видимо, обусловлены наличием кротовин. У всех исследованных почв распределение $C_{\text{орг}}$ зигзагообразное (рис. 6) с 30–40 и до 100 см, то есть в горизонтах АВ, за счет перерывности. В целом наибольшее содержание $C_{\text{орг}}$ наблюдается у почв залежей 25 и 50 лет. Здесь отмечается тенденция увеличения содержания $C_{\text{орг}}$ при переходе от пахоты в залежь, но при этом целинная почва не обладает наибольшими значениями, что может быть связано с тем, что в изучаемых залежах 25 и 50 лет при распашке применяли агротехнические приемы улучшения плодородия, что привело к увеличению содержания органического углерода.

В распределении углерода карбонатов не наблюдается уменьшения вниз по профилю макси-

мум содержания $C_{\text{карб}}$ в изучаемом хронологическом ряду почв с увеличением возраста залежи, как обнаружено ранее в других залежных хронорядах: черноземов сегрегационных Ростовской области [5] и темно-серых почв Белгородской области [4]. Выше всего максимум содержания $C_{\text{карб}}$ расположен в почве 25-летней залежи, а глубже всего – в почвах 10- и 50-летней залежи. В целом нельзя выделить почвы, где содержание $C_{\text{карб}}$ было бы наибольшим или наименьшим.

Распределение величины потери при прокаливании (ППП) в верхней части профиля очень близко к таковому $C_{\text{орг}}$ в профиле, а в нижней части профиля – к содержанию $C_{\text{карб}}$. Наименьшие значения ППП обнаружены в пахотной почве по всему профилю, кроме нижних 50 см, где уменьшается значения ППП у почв залежи 25 и 50 лет.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механизм трансформации КНО в рассмотренном хроноряду. В пахотной почве за счет позднелетнего иссушения почвы и ухудшения структуры образуются глубокие трещины. Согласно исследованию Лебедевой и Овечкина [18] и других авторов, твердые формы карбонатных новообразований (журавчики), образуются при дополнительном увлажнении даже в автоморфных черноземах. В пахотной почве журавчики формируются и сохраняются за счет существования периодов весенне-раннелетней и осенней влагозарядки. В эти сезоны пашня стоит без растительного покрова, влага не расходуется на транспирацию, поэтому может проникать в глубокие горизонты по трещинам и там застаиваться. Возможно, в залежных почвах, где растительность постоянно покрывает поверхность почвы, периодов переувлажнения нет, а трещинная сеть развита слабее или не развита совсем, так как от перегрева почва прикрыта постоянным растительным покровом. Следовательно, журавчики, образованные в пахотную стадию функционирования почвы начинают постепенно растворяться. Корни естественной растительности проникают и высасывают воду с растворенными карбонатами с большей глубины по сравнению с корнями культурных растений. Часть карбонатов оседает на поверхности корней и в прикорневом пространстве. Наиболее ярко окарбонирование проявилось в почве залежи 25 лет, в которой на микроуровне наблюдения тотально преобладают ОКК. Таким образом, образуются окарбонированные корнеходы и исчезают журавчики. Также необходимо отметить, что на первых стадиях перераспределения КНО главную роль играют корни растений, что не позволяет образовываться игольчатому кальциту в результате высыхания почвы. Поэтому в молодых залежах он практически не обнаружен. На поздних стадиях залежи в порах формируются кутаны из игольчатого кальцита. Похожие закономерности

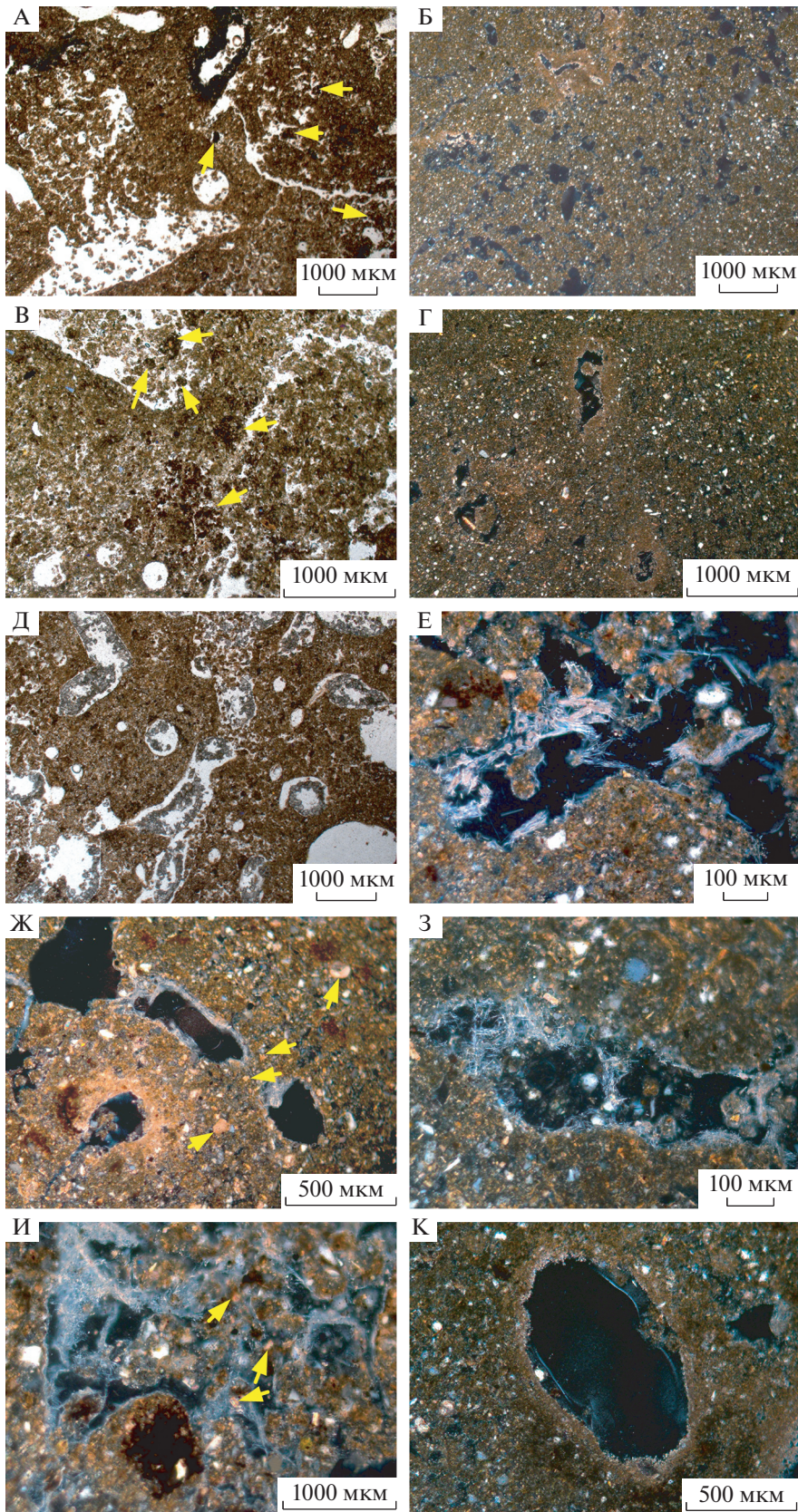


Рис. 4. Микростроение аккумулятивно-карбонатных горизонтов в почвах исследуемого ряда: А – гор. ВСАмс1, 132–140 см, пашня; Б – гор. ВСАмс,пс2, 153–160 см, пашня; В – гор. ВСАмс1, 131–136 см, залежь 10 лет; Г – гор. ВСАмс,пс2, 174–181 см, залежь 10 лет; Д – гор. ВСАмс1, 120–127 см, залежь 25 лет; Е – гор. ВСАмс, пс2, 170–175 см, залежь 25 лет; Ж – гор. ВСАмс1, 153–158 см, залежь 50 лет; З – гор. ВСАмс2, 182–189 см, залежь 50 лет; И – гор. ВСАмс1, 115–125 см, клин, целина; К – гор. ВСАмс1, 149–160 см, заклинок, целина. Фото А, В, Д сделаны без анализатора (PPL); остальные – с анализатором (XPL). На фото А и В стрелками указаны места дезинтеграции карбонатных аккумуляций в выбросах мезофауны; на фото Ж и И стрелки указывают на спаритовые кристаллы.

исчезновения твердых форм КНО обнаружены в двух других залежных хронорядках: черноземов сегрегационных Ростовской области [5] и черноземов миграционно-мицелярных Липецкой области [6].

Сравнение выявленных изменений свойств почв и их карбонатного состояния в залежных рядах Белгородской, Ростовской, Липецкой и Курской областей [4–6]. Для почв всех исследованных ря-

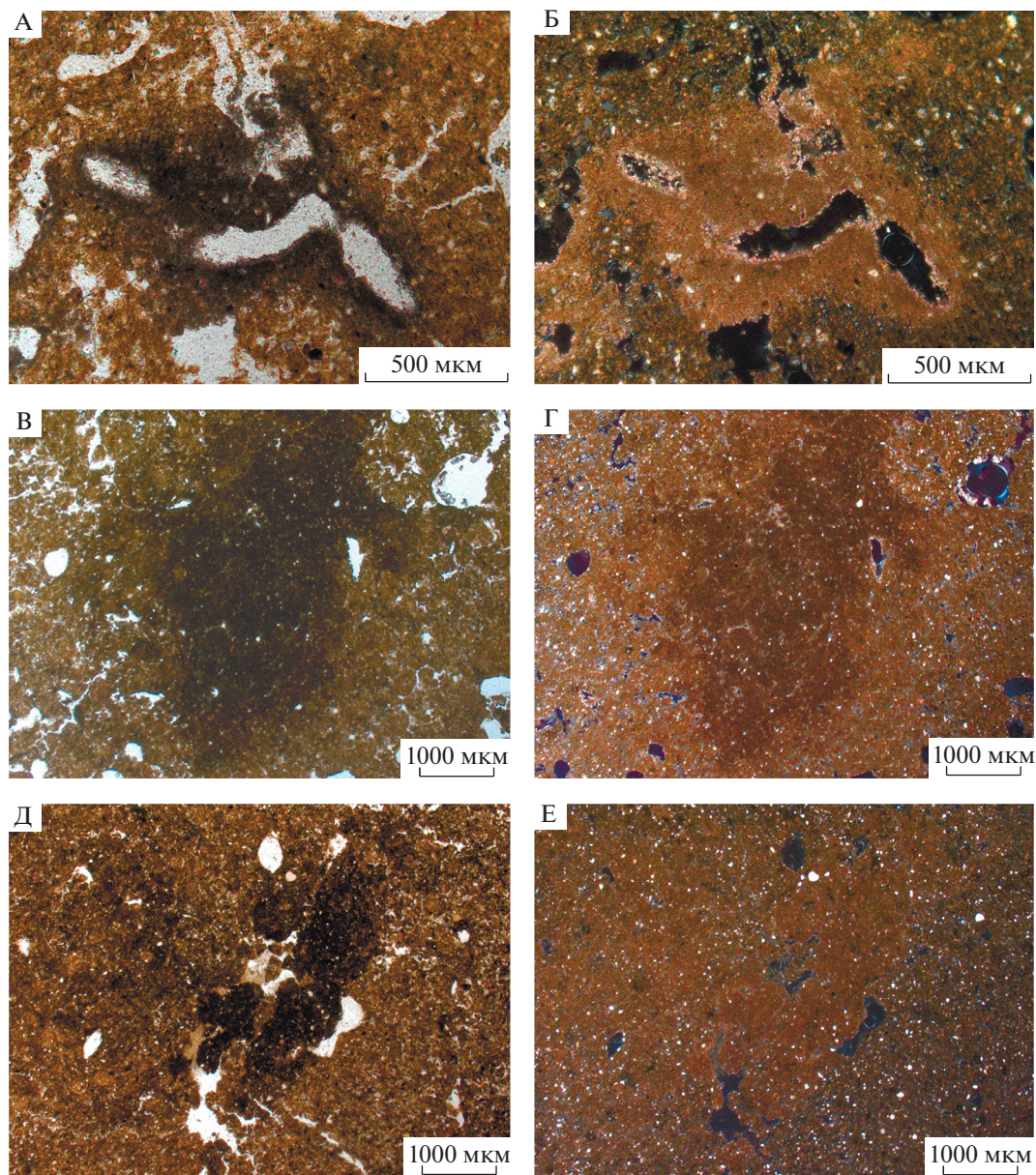


Рис. 5. Микростроение твердых карбонатных аккумуляций (журавчиков или нодулей) в нижних горизонтах почв исследуемого ряда: А, Б – гор. ВСАмс,пс2, 153–160 см, пашня; В, Г – гор. ВСАмс,пс2, 174–181 см, залежь 10 лет; Д, Е – гор. ВСАмс, пс2, 170–175 см, залежь 25 лет. Фото А, В, Д сделаны без анализатора (PPL); Б, Г, Е – то же, что и на А, В, Д, соответственно, но с анализатором (XPL).

Таблица 3. Значения рН водной вытяжки, потери при прокаливании и гранулометрический состав исследованных почв

Глубина, см	рН _{вод}	ППП	Содержание фракций (мм), %					
			1–0.25	0.25–0.05	0.05–0.01	0.01–0.005	0.005–0.001	<0.001
К1, пашня								
0–10	7.0	9.34	0	8	42	6	21	22
10–20	6.9	9.52	0	2	47	10	17	24
20–30	7.0	7.22	0	8	42	9	15	26
30–40	6.9	5.70	0	8	43	8	14	27
40–50	7.1	6.24	0	9	42	9	14	26
50–60	7.1	6.07	0	12	40	8	14	25
60–70	7.0	5.29	0	2	50	10	13	25
70–80	7.0	5.88	0	15	39	9	15	22
80–90	7.1	4.34	0	10	43	8	15	24
90–100	7.4	5.81	0	16	36	9	15	24
100–120	7.5	9.83	0	3	44	8	20	25
120–140	7.7	10.41	0	3	43	10	20	24
140–160	7.7	9.85	0	17	27	10	20	26
160–180	7.7	9.43	0	4	38	13	17	27
180–200	7.8	8.87	0	3	35	11	24	27
К2, залежь 10 лет								
0–10	7.5	10.11	0	0	49	13	20	17
10–20	7.4	9.51	0	4	50	12	20	15
20–30	7.26	9.70	0	5	44	14	16	21
30–40	7.3	9.50	0	0	48	13	18	21
40–50	7.2	9.20	0	3	47	12	17	20
50–60	7.3	8.69	0	0	51	13	17	19
60–70	7.2	7.72	0	4	50	13	17	16
70–80	7.2	7.24	0	11	40	12	16	21
80–90	7.2	8.83	0	11	39	11	16	23
90–100	7.2	7.81	0	2	49	11	16	22
100–120	7.5	9.86	0	2	46	13	17	22
120–140	7.7	11.00	0	1	46	12	17	24
140–160	7.8	11.06	0	0	42	13	20	25
160–180	7.9	9.43	0	4	37	12	21	27
180–200	7.9	6.41	0	1	37	12	22	27
К3, залежь 25 лет								
0–10	6.7	11.56	1	8	46	12	17	16
10–20	6.8	9.80	0	12	40	9	17	21
20–30	6.8	9.43	0	9	44	10	19	17
30–40	6.9	7.66	0	9	42	10	17	22
40–50	7.1	7.62	0	5	49	11	16	18
50–60	7.1	7.47	0	3	49	11	17	20
60–70	7.1	6.87	0	7	45	11	16	21
70–80	7.2	9.66	0	3	48	11	17	21
80–90	7.5	11.31	0	1	51	10	19	20
90–100	7.7	11.70	0	9	39	11	18	22
100–120	7.8	10.82	0	3	49	11	18	19
120–140	7.8	10.47	0	3	43	11	19	25
140–160	7.9	9.54	0	6	36	12	19	26
160–180	7.9	7.95	0	1	39	13	21	26
180–200	7.9	8.05	0	5	36	12	21	25
К4, залежь 50 лет								
0–10	7.0	11.02	1	3	50	13	20	13
10–20	7.1	9.90	0	4	47	12	18	19
20–30	7.1	9.51	0	0	48	13	17	22
30–40	7.1	9.29	0	2	48	13	18	20
40–50	7.1	8.76	0	4	51	14	15	16
50–60	7.1	8.45	0	0	52	13	16	18
60–70	7.1	7.98	0	3	48	11	17	22
70–80	7.2	6.97	0	3	49	10	16	22

Таблица 3. Окончание

Глубина, см	рН _{вод}	ППП	Содержание фракций (мм), %					
			1–0.25	0.25–0.05	0.05–0.01	0.01–0.005	0.005–0.001	<0.001
80–90	7.3	6.22	0	2	50	11	15	23
90–100	7.5	7.10	0	3	49	11	15	22
100–120	7.6	9.83	0	2	47	11	16	24
120–140	7.8	10.19	0	2	47	11	16	23
140–160	7.9	10.09	0	2	45	12	18	24
160–180	7.9	9.07	0	2	40	13	20	25
180–200	7.9	8.88	0	3	40	14	21	21
K5, целина								
0–10	6.9	10.39	1	6	48	13	16	17
10–20	6.9	10.53	1	2	49	12	17	19
20–30	6.9	8.94	0	2	49	12	17	20
30–40	6.9	8.18	0	4	46	12	16	21
40–50	6.9	6.62	0	2	49	13	14	22
50–60	6.9	6.22	0	4	49	12	14	20
60–70	7.0	6.59	0	27	27	11	14	22
70–80	6.9	5.06	0	14	39	11	14	22
80–90	7.1	5.62	0	19	34	11	15	22
90–100	7.4	8.41	0	2	51	12	17	19
100–120	7.6	10.24	0	20	29	11	18	22
120–140, клинья	7.7	9.65	0	0	49	12	18	20
120–140, заклинки	7.7	10.52	0	23	23	8	18	28
140–160, клинья	7.7	10.49	0	4	42	9	18	27
140–160, заклинки	7.8	9.79	0	15	30	10	17	28
160–180	7.8	9.49	1	6	48	13	16	17
180–200	7.9	9.10	1	2	49	12	17	19

дов характерно постепенное приобретение естественных черт по мере увеличения возраста залежи за счет восстановления растительности и смены водного режима.

По данным некоторых авторов при длительной распашке почв происходит ухудшение их водно-физических свойств, структурного состояния [1, 17, 35, 36, 38]. На примере исследованных объектов видно, что в залежном состоянии почвы происходят проградационные процессы: оструктуривание и разуплотнение пахотных горизонтов, в первую очередь за счет деятельности корневых систем.

Во всех рядах изученных черноземов наблюдается постепенное растворение и исчезновение твердых КНО, таких как журавчики и белоглазка с твердым ядром, из нижних горизонтов профиля по мере увеличения длительности нахождения почвы в залежи. При этом в ряду в Курской области отмечали, что белоглазка с твердым ядром может являться одной из стадий трансформации журавчика при его дезинтеграции.

В Ростовском ряду почв выявлены особенности изменения белоглазки в аккумулятивно-карбонатных горизонтах при нахождении черноземов сегрегационных в залежи. С возрастом залежи в почвах увеличивалась доля белоглазки с размытыми границами и уменьшалось количество белоглазки с четкой границей. Таким образом, в залежную стадию функционирования почвы белоглазка под-

вергается процессам растворения и перекристаллизации за счет меньшего высушивания аккумулятивно-карбонатного горизонта, уменьшения восходящих потоков влаги.

Изменение содержания и запасов углерода органических соединений в черноземах и серых почвах может идти по-разному. Если в черноземах (и темно-серых почвах) в основном происходит увеличение содержания C_{орг} и его запасов, то в серых почвах наблюдается их уменьшение. Такие различия обусловлены тем, что в процессе распашки черноземов происходит дегумификация, а при распашке серых почв лесостепи, напротив, содержание гумуса чаще всего увеличивается [1, 25, 26, 29, 32, 33, 35]. Тем не менее, уменьшение содержания C_{орг} в черноземах при распашке и увеличение после забрасывания пашни происходит не всегда, что отмечено в залежном ряду Липецкой области. Это связано с высокой культурой обработки почвы, внесением удобрений, почвосберегающими технологиями, применяемыми в передовых хозяйствах крупных агрохолдингов. При проведении полевых работ в августе 2017 г. отмечено сохранение стерни на поле после уборки урожая, которую впоследствии запахивали. Это предохраняет почвенный профиль от сильного пересыхания, предотвращает ветровую и водную эрозию, при микробном разложении запаханной стерни пополняются запасы органического углерода и др.

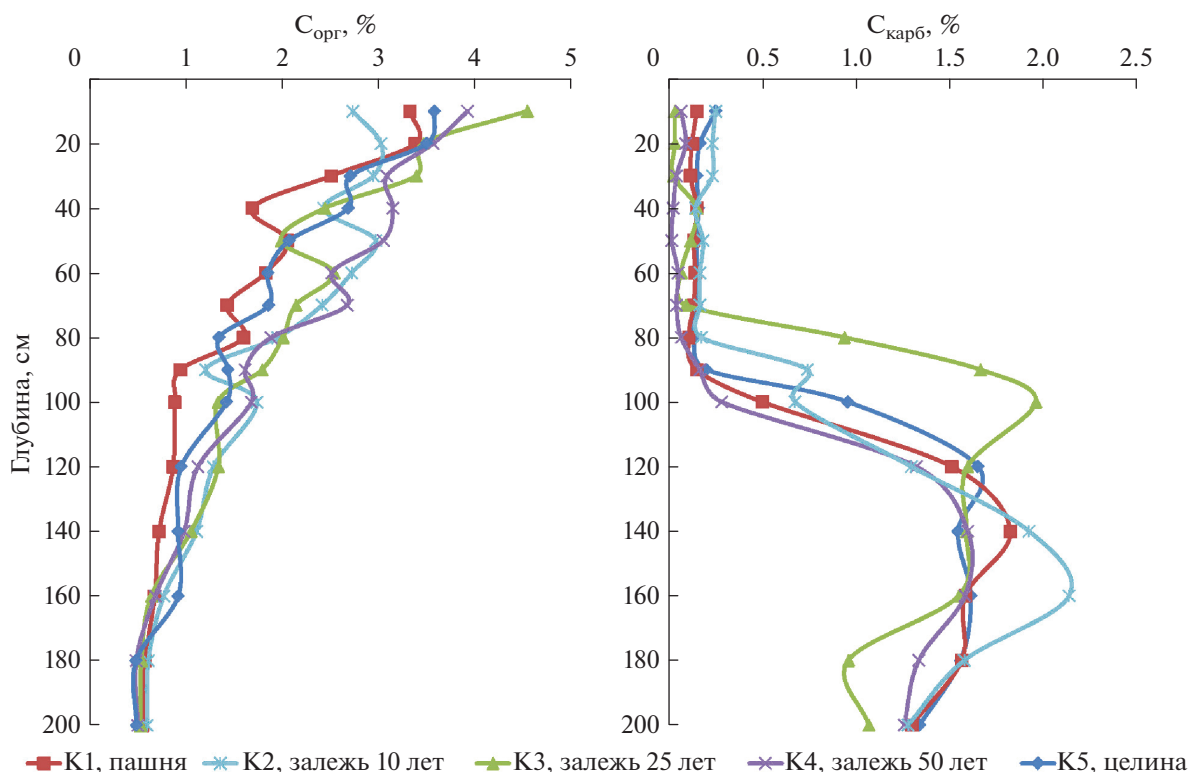


Рис. 6. Содержание $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{карб}}$ в изученных почвах, %.

В залежных рядах Белгородской, Ростовской и Липецкой областей с увеличением возраста залежей обнаружено вымывание карбонатов вглубь профиля за счет смены водного режима: интенсивность восходящих потоков влаги снижается и нисходящих — увеличивается. Это выразилось в уменьшении верхней границы вскипания от 10% НС1, снижении содержания и запасов углерода карбонатов. Такая закономерность отмечена не только для темно-серых почв и черноземов, но и для темногумусовых карбонатных почв Липецкой области.

Изменение радиоуглеродного возраста карбонатов почв Белгородского и Ростовского ряда происходит одинаково. ^{14}C -возраст карбонатов уменьшается в почвах залежей за счет интенсификации нисходящих потоков влаги в почве при переходе в залежь. В пашнях древние карбонаты подтягиваются ближе к дневной поверхности, при переходе в залежь они постепенно вымываются вглубь профиля. При сравнении залежей разной длительности наибольший ^{14}C -возраст карбонатов наблюдается в залежных почвах с крупной травянистой растительностью, которая мощными корнями высасывает влагу с глубины. В залежном ряду Липецкой области возраст карбонатов в первую очередь зависел от включения зерен литогенного кальцита в КНО: чем больше зерен, тем больше радиоуглеродный возраст карбонатов.

В табл. 4 в обобщенном виде представлено изменение ряда характеристик черноземов, темно-серых и серых почв на разных залежных стадиях.

Согласно исследованиям разных авторов, при распашке северных подтипов черноземов их свойства меняются в сторону южных подтипов [2, 10, 32]. По совокупности результатов исследования четырех залежных рядов, можно сделать вывод, что при переходе в залежь свойства почв изменяются в обратном направлении. Если по данным Горячкина с соавт. [11] сроки восстановления почв (из пахотных в исходные) в зоне широколиственных лесов для серых почв составляют до 100 лет, в южной лесостепи для типичных черноземов — до 50–60 лет, то по нашим данным получается, что для восстановления прежнего (до распашки) карбонатного состояния изученных почв в лесостепной и степной зонах центра Среднерусской возвышенности достаточно около 30 лет. Данные о скорости восстановления естественных свойств почв в залежи позволяют согласиться с мнением Герасимова [9], Симаковой [28] о том, что пахотные почвы не отличаются кардинально от естественных почв, “так как они являются результатом взаимодействия одних и тех же, кроме растительности, факторов почвообразования и функционируют как в природной среде, так и продолжают функционировать в природно-антропогенной”. В целом снятие антропогенной нагрузки ведет к срав-

Таблица 4. Сравнение свойств почв в разновозрастных почвах залежей и пашни

Свойства	Изменения в почвах на разных этапах восстановления в залежи		
	пашня	залежь 10–15 лет	залежь 25–30 лет
	Общие свойства		
Наличие дернины	Отсутствует	Отсутствует	Появляется тонкий горизонт (<1 см)
Структура пахотного горизонта	Непрочнокомковатая, порошистая	Комковатая	Комковато-зернистая
Трещинная сеть верхней части профиля	Хорошо выражена, есть трещины (ширина – до 3–5 мм, глубина до нижней границы пахотного горизонта, в редких случаях достигают горизонта АВ)	Хорошо выражена, есть крупные трещины (шириной 3–5 мм, глубина до нижней границы пахотного горизонта)	Количество трещин снижается, они становятся тонкими, короткими
Переуплотнение подпахотного горизонта (плужная подошва)	Имеется подпахотный горизонт с переуплотнением (плужной подошвы)	Ч: исчезает; Ст: сохраняется	Ст: сохраняется
Содержание и запасы С _{орг} в слое 0–200 см	Ч и Ст: уменьшились С: увеличились относительно целинной почвы	Ч и Ст: резко возросли С: уменьшились относительно пахотной почвы	По сравнению с почвой залежи 10–15 лет Ч: стабилизировались или немного снизились (относительно предыдущей стадии); Ст: постепенно возросли (за 40 лет)
Линия вскипания от 10% НС1	Ч – в гор. АU или АВ, Ст и С – в гор. ВСт (ВТ)	Карбонатное состояние почвы	Стабилизировалась на новом уровне
КНО	Имеются твердые формы КНО в нижних горизонтах почвы	Начало дезинтеграции твердых форм КНО, появляются мобильные КНО	Твердые формы КНО отсутствуют
Запасы С _{карб} в слое 0–200 см	Высокие за счет подтягивания карбонатов вверх	Высокие	Равновесное состояние
Радиоуглеродный возраст карбонатов	Увеличивается по сравнению с целинной	Близок к таковому в пашне	Равновесное состояние

Почвы: Ч – черноземы, Ст – темно-серые, С – серые.

нительно быстрому восстановлению прежних свойств почвы. Тем не менее, нельзя не упомянуть о влиянии на этот процесс длительности распашки, агротехнических приемов обработки почв, внесения удобрений и исходного состояния почвы. Мамонтовым с соавт. [20] отмечено медленное восстановление содержания гумуса в черноземах Курской области, но по нашим данным такого вывода сделать нельзя. Содержание $C_{орг}$ в некоторых залежных черноземах больше, чем в целинных, что связано с высокой культурой обработки почвы и, возможно, с применением удобрений. Длительное восстановление содержания и запасов $C_{орг}$ отмечено только в темно-серых почвах Белгородской области.

ВЫВОДЫ

1. В изученном ряду черноземов миграционно-мицелиарных Курской области при переходе агро-чернозема из пашни в залежь меняется комплекс свойств почв, включая морфологическое строение.

В пахотном постагрогенном горизонте исчезают трещины, увеличивается оструктуренность пахотного горизонта, структурные агрегаты приобретают зернистость.

Причинами трансформации КНО становятся изменение водного режима и смена растительных сообществ при смене типа землепользования от пашни в залежь. Образованные в нижних карбонатных горизонтах пахотной почвы при дополнительном увлажнении в весенне-осенний период журавчики постепенно исчезают в залежи. При дезинтеграции журавчиков может образовываться белоглазка с твердыми ядрами, которая также постепенно исчезает. В данном случае для полного исчезновения журавчиков и белоглазки потребовалось более 25, но меньше 50 лет. В почве 50-летней залежи ни журавчиков, ни белоглазки не отмечено. Исчезновение журавчиков происходит одновременно с окарбончаванием корнеходов за счет интенсивного всасывания влаги растениями, произрастающими на залежах в разные этапы самовосстановления. Смена растительности и потоков влаги не отражается на наличии и характеристиках (форме, размере, составе) карбонатного псевдомицелия, он присутствует во всех почвах.

Формирование карбонатных налетов из волокнистого кальцита происходит на всех стадиях залежи, а также в пахотной и целинной почве. При этом в пахотной почве и молодых залежах налеты образуются по трещинам. Они ярко выражены, локализованы на стенках трещин, образуются при нисходящем токе влаги. В целинной почве и почве залежи 50 лет налеты тонкие, располагаются фрагментарно и лишь на грянях структурных отделиностей. Это указывает на то, что влага поступает вглубь почвы по-разному. В почвах пашни она проваливается по трещинам, не насыщая всю поч-

венную массу, тогда как в целинной почве и почвах поздних залежных стадий влага проникает по тонким трещинам и порам равномерно.

Отмечено увеличение содержания органического углерода при нахождении почвы в залежи. При этом в целинной почве не самые высокие значения $C_{орг}$, больше в почвах залежи 25 и 50 лет, где, скорее всего, проводились агротехнические приемы по увеличению плодородия.

2. По результатам исследования четырех залежных рядов почв в лесостепной и степной зонах можно отметить единый тренд восстановления свойств почв в направлении их естественного состояния. Идет изменение водного режима почвы в сторону большей обеспеченности влагой, смена растительности в процессе восстановительной сукцессии. При этом общая картина восстановления естественных свойств различается для залежных серых почв и черноземов (и темно-серых почв). Особенно ярко это выражается в изменении содержания и запасов углерода органических соединений: у первых его содержание уменьшается, у вторых — увеличивается.

Изменение карбонатного состояния для разных подтипов почв лесостепной и степной зон идет похожим образом: общее содержание и запасы углерода карбонатных новообразований уменьшаются, видоизменяются карбонатные новообразования (растворяются твердые формы, образуются миграционные формы), уменьшается ^{14}C -возраст карбонатов.

В сохранении содержания и запасов органического углерода и карбонатного состояния большое значение имеет применение современных методов обработки почвы на пашне, таких как сохранение стерни, обработка почвы без оборота пласта, внесение органических удобрений и т. д.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Полевые и лабораторные исследования выполнены при поддержке РФФИ, грант № 16-05-00669а; участие О.С. Хохловой и Т.Н. Мякшиной осуществлено в рамках темы государственного задания № 0191-2019-0046.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агроэкологическое состояние и перспективы использования земель России, выбывших из активного сельскохозяйственного оборота / Под ред. Г.А. Романенко. М.: Росинформагротех, 2008. 64 с.
2. Адерихин П.Г. Почвы Воронежской области, их генезис, свойства и краткая агропроизводственная характеристика. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1963. 264 с.

3. *Базыкина Г.С., Овечкин С.В.* Миграционно-мицеллярные черноземы Курской области в климатических и биосферных циклах // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2012. Вып. 70. С. 3–17.
4. *Бульшева А.М., Хохлова О.С., Русаков А.В., Мякшина Т.Н.* Изменение карбонатного состояния пахотных и залежных почв юга лесостепной зоны Среднерусской возвышенности (заповедный участок “Лес-на-Ворскле”) // Вестник Томск. гос. ун-та. Биология. 2018. № 41. С. 6–26. <https://doi.org/10.17223/19988591/41/1>
5. *Бульшева А.М., Хохлова О.С., Бакунович Н.О., Русаков А.В., Мякшина Т.Н., Рюмин А.Г.* Изменение карбонатного состояния черноземов Приазовья при переходе их из пашни в залежь // Почвоведение. 2020. № 8. С. 1025–1038. <https://doi.org/10.31857/S0032180X2008002X>
6. *Бульшева А.М., Бакунович Н.О.* Изменение свойств и карбонатного состояния залежных почв Липецкой области (Заповедник “Галичья Гора”) // Мат-лы Междунар. науч. конф. XXII Докучаевские молодежные чтения “Почва как система функциональных связей в природе”. СПб., 2019. С. 58–60.
7. Военно-топографическая карта Курского уезда Курской губернии. М-6 1 : 126000. 1875–1888 гг. Ряд. XX. Лист 14. СПб., 1920.
8. *Воробьева Л.А.* Химический анализ почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 272 с.
9. *Герасимов И.П.* Учение В.В. Докучаева и современность. М.: Мысль, 1986. 124 с.
10. *Герасимова М.И., Караваяева Н.А., Лебедева И.И.* Об агрогенных изменениях термических границ почвенных зон и подзон на восточно-европейской равнине // Генезис, география и картография почв. Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. М., 2000. С. 107–118.
11. *Горячкин С.В., Караваяева Н.А., Денисенко Е.А., Люри Д.И.* Географические факторы и механизмы постагрогенного восстановления экосистем в разных зонах // Динамика сельскохозяйственных земель России в XX веке и постагрогенное восстановление растительности и почв. М.: ГЕОС, 2010. С. 159–337.
12. *Еремин Д.И.* Залежь как средство восстановления содержания и запасов гумуса старопашотных черноземов лесостепной зоны Зауралья // Плодородие. 2014. № 1. С. 24–26.
13. Карта Курского уезда Курского наместничества. Масштаб 1 : 840000. РГАДА. Межевое хранение. Фонд 1356. 1785 г. Л., 1943.
14. Карта Курского района Курской области. Масштаб 1 : 100000. Генеральный штаб. М37-013. Состояние местности на 1988 г. М., 1992.
15. *Китов М.В., Цапков А.Н.* Изменения площадей залежных земель на Европейской территории России за период 1990–2013 гг. // Научные ведомости БелГУ. Сер. Естественные науки. 2015. Вып. 32. № 15. С. 163–171.
16. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 235 с.
17. *Лебедева И.И., Базыкина Г.С., Гребенников А.М., Чевердин Ю.И., Беспалов В.А.* Опыт комплексной оценки влияния длительности земледельческого использования на свойства и режимы агрочерноземов Каменной степи // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2016. Вып. 83. С. 77–102.
18. *Лебедева И.И., Овечкин С.В.* Карбонатные новообразования в черноземах Левобережной Украины // Почвоведение. 1975. № 11. С. 14–30.
19. *Лопес де Гереню В.О., Куранова И.Н., Ермолаев А.М., Кузяков Я.В.* Изменение пулов органического углерода при самовосстановлении пахотных черноземов // Агрохимия. 2009. № 5. С. 5–12.
20. *Мамонтов В.Г., Артемьева З.С., Лазарев В.И., Родионова Л.П., Крылов В.А., Ахмедзянова Р.Р.* Сравнительная характеристика свойств целинного, пахотного и залежного чернозема типичного Курской области // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2020. Вып. 101. С. 182–201. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2020-101-182-201>
21. *Овечкин С.В.* Генезис и минералогический состав карбонатных новообразований черноземов Левобережной Украины и Заволжья // Почвы и почвенный покров лесной и степной зон СССР и их рациональное использование. М., 1984. С. 184–189.
22. *Овечкин С.В., Базыкина Г.С.* Карбонатный профиль и режим влажности миграционно-мицеллярных черноземов разных экосистем Курской области // Почвоведение. 2011. № 12. С. 1475–1486.
23. Путеводитель научных экскурсий XII Междунар. сим. и полевого семинара по палеопочвоведению “Палеопочвы, палеоседименты и рельеф как архивы природной среды”, 10–12 августа 2013, Курская и Воронежская области, Россия. М.: Ин-т географии РАН, 2013. 124 с.
24. *Растворова О.Г.* Физика почв (практическое руководство). Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1983. 196 с.
25. *Романовская А.А.* Органический углерод в почвах залежных земель России // Почвоведение. 2006. № 1. С. 52–61.
26. *Русанов А.М., Тесля А.В., Саягфарова А.М.* Восстановление гумусного состояния степных черноземов под многолетней залежью // Вестник Оренбург. гос. ун-та. 2011. № 12(131). С. 132–134.
27. *Савин И.Ю., Чендев Ю.Г.* Изменение во времени содержания гумуса в пахотных лесостепных почвах // Почвоведение. 1994. № 5. С. 88–92.
28. *Симакова М.С.* О принципах классификации пахотных почв России // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2018. Вып. 92. С. 95–121. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2018-92-95-121>
29. *Сычева С.А., Пушкина П.Р., Хохлова О.С., Украинский П.А.* Трансформация брянской палеопочвы в западинах Центральной лесостепи Восточно-Европейской равнины в максимум валдайского оледенения и в голоцене // Почвоведение. 2020. № 11. С. 1297–1315. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20090178>
30. *Хохлова О.С., Кузнецова А.М., Хохлов А.А., Олейник С.А., Седов С.Н.* О происхождении белоглазки и журавчиков на примере мезокатены черноземных почв в Южном Приуралье // Почвоведение. 2004. № 7. С. 773–780.
31. *Чендев Ю.Г., Александровский А.Л., Хохлова О.С., Смирнова Л.Г., Новых Л.Л., Долгих А.В.* Антропогенная эволюция серых лесостепных почв южной части Среднерусской возвышенности // Почвоведение. 2011. № 1. С. 3–15.
32. *Чендев Ю.Г., Хохлова О.С., Александровский А.Л.* Агрогенная эволюция автоморфных черноземов лесостепи (Белгородская область) // Почвоведение.

- ние. 2017. № 5. С. 515–531.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X17050045>
33. Шпедт А.А., Вергейчик П.В. Оценка скорости восстановления гумусного состояния почв Красноярского края в условиях залежи // Вестник АГАУ. 2014. № 6. С. 48–52.
 34. Щеглов Д.И. Черноземы центра Русской равнины и их эволюция под влиянием естественных и антропогенных факторов. М.: Наука, 1999. 211 с.
 35. Щербаков А.П., Аbruкова В.В., Букреев Д.А. Агроэкологическое состояние черноземов ЦЧО. Курск, 1996. 327 с.
 36. Щербаков А.П., Васенев И.И. Русский чернозем на рубеже веков // Антропогенная эволюция черноземов. Воронеж, 2000. С. 32.
 37. Arevalo J.R., Fernandez-Lugo S., Reyes-Betancort J.A., Tejedor M., Jimenez C., Diaz F.J. Relationships between soil parameters and vegetation in abandoned terrace fields vs. nonterraced fields in arid lands (Lanzarote, Spain): An opportunity for restoration // *Acta Oecologica*. 2017. V. 85. P. 77–84.
<https://doi.org/10.1016/j.actao.2017.09.014>
 38. Bruun T.B., Elberling B., de Neergaard A., Magid J. Organic carbon dynamics in different soil types after conversion of forest to agriculture // *Land Degradation Development*. 2015. V. 26. P. 272–283.
<https://doi.org/10.1002/ldr.2205>
 39. Sycheva S., Khokhlova O. Genesis, ¹⁴C age, and duration of development of the Bryansk paleosol on the Central Russian Upland based on dating of different materials // *Quarter. Int.* 2016. V. 399. P. 111–121.
<https://doi.org/10.1016/j.quaint.2015.08.055>
 40. USS Working Group WRB. 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015 International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.

The Change in the Properties of Soils of Fallow Chronosequences in the Kursk Region and Comparison of Trends for Recovery of Fallow Soils in Different Areas of Forest-Steppe and Steppe Zones

A. M. Bulysheva^{1, *}, O. S. Khokhlova², N. O. Bakunovich², A. V. Rusakov¹, and T. N. Myakshina²

¹*Saint Petersburg State University, Institute of Earth sciences, Saint Petersburg, 199178 Russia*

²*Institute of Physicochemical and Biological Problems of Soil Science, Russian Academy of Sciences, Pushchino, 142290 Russia*

*e-mail: annie.bulysheva@gmail.com

The article discusses the change in the macro-, meso- and micromorphological properties of Haplic Chernozems after abandoning arable land. The research objects are located in the Kursk region. The results of the study show that the transformation of the morphological properties of soils is most pronounced in the plowed and carbonate-accumulative horizons. Upon conversion from cropland to long-term fallow the structure improves, the color changes to a darker one in the plowed horizons. Cracks formed when plowing the soil disappear. Carbonate hard nodules are formed in arable soils in deep horizons due to seepage and stagnation of moisture along cracks. Over a period of more than 25 years and less than 50 years of being in the fallow, it disappears. In this case, transitional forms – carbonate soft nodules with a hard core can form. Due to the disintegration of carbonate hard nodules during the absorption of the soil solution by the roots of plants, carbonization of the root passages occurs through the deposition of fibrous calcite on the humus-containing material surrounding the root. Carbonate incrustations consisting of fibrous deposits, are pronounced in the soils of arable land and “young” fallow lands, located along cracks; in soils of “old” fallows, as in virgin chernozem, deposits are located along the edges of structural units, they are thin, fibrous calcite is located fragmentarily. This is an indication of how water enters the soil. In the soils of arable land, water moves along large cracks into deep horizons, without saturating the bulk with moisture. Water moves along thin cracks and pores, entering the soil evenly into all the material in the “old” fallow and virgin chernozem. Additionally, the results of the study of soils of fallow chronosequences in the Belgorod, Rostov, Lipetsk and Kursk regions were generalized. The main features of the transformation of the carbonate state of fallow soils are highlighted: the disappearance of solid carbonate pedofeatures in the lower soil horizons, a decrease in the boiling line from HCl, and a decrease in the content and reserves of carbonate carbon. Different ways of changing the content and reserves of humus in fallow soils are noted: in fallow Phaeozems it decreases, in fallow chernozems it increases.

Keywords: fallow, arable land, Chernozem, self-restoration, pedogenic carbonates, carbonate pedofeatures

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.423:632.122.1

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ В ПОЧВЕННЫХ КАТЕНАХ г. СЕРПУХОВА¹

© 2021 г. Н. Е. Кошелева^а, *, Н. Ю. Кузьминская^б, Е. В. Терская^а

^аГеографический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^бООО «Газпром геотехнологии», 1-я Магистральная, 11/2, Москва, 123290 Россия

*e-mail: natalk@mail.ru

Поступила в редакцию 11.11.2020 г.

После доработки 03.03.2021 г.

Принята к публикации 04.03.2021 г.

Изучены особенности латерального и радиального распределения валового содержания и подвижных форм (в вытяжке ацетатно-аммонийного буфера с pH 4.8) тяжелых металлов и металлоидов (ТММ) в двух гетеролитных почвенно-геохимических катенах г. Серпухова (Московская область), заложенных в промышленной и парково-рекреационной функциональных зонах. Для валового содержания V, Co, Ni, As, Mo, Sb, W, Fe характерен срединно-аккумулятивный тип латеральной дифференциации с максимальными коэффициентами накопления L 2–2.4 относительно автономной позиции. ТММ аккумулируются на хемосорбционном, биогеохимическом и щелочном латеральных геохимических барьерах. Латеральная дифференциация подвижных форм ТММ (L 0.1–7.4) в катенах более контрастна, чем валового содержания ТММ (L 0.2–2.4). Наибольшее влияние на содержание подвижных форм ТММ оказывает смена окислительно-восстановительных условий, поэтому максимальное накопление подвижных форм Mn, Zn, Cu и Cr в парково-рекреационной катене и Fe и Mn в промышленной катене приурочено к супераквальным ландшафтам. Основными типами внутрипрофильного распределения валового содержания ТММ для парково-рекреационной катены являются: равномерное (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Sb, W) и регрессивное, с максимумом в нижнем горизонте (Bi, Pb, As, Ba). Для промышленной катены характерно поверхностно-аккумулятивное распределение валового содержания Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb и Bi. С ростом антропогенной нагрузки контрастность латерального и внутрипрофильного распределения ТММ усиливается в 1.3–2.2 раза.

Ключевые слова: элементарные геохимические ландшафты, подвижные формы тяжелых металлов, аккумуляция, геохимические барьеры, городские почвы

DOI: 10.31857/S0032180X21080116

ВВЕДЕНИЕ

Почвы, имеющие высокий потенциал самоочищения, в результате техногенного воздействия трансформируются и теряют его. В них меняются условия миграции элементов: утяжеляется гранулометрический состав, изменяется реакция среды, увеличивается содержание органического вещества в верхних горизонтах. Это приводит к формированию техногенных геохимических барьеров (ГХБ), на которых происходит аккумуляция поллютантов, поступающих в почвы из различных источников, в том числе тяжелых металлов и металлоидов (ТММ). Наиболее контрастно эти процессы проявляются в почвенно-геохимических катенах, где на небольших расстояниях происходит смена геохимической обстановки и условий миграции химических элементов с образованием

зон выноса и аккумуляции. В этой связи становится актуальным изучение распределения ТММ в почвах катен и диагностика в них ГХБ.

Изучение катен дает информацию о геохимической структуре исследуемой территории и таким образом обеспечивает возможность прогноза поведения поллютантов в компонентах природной среды и ее главном депонирующем компоненте – почве. Анализ латерального и радиального распределения валового содержания и подвижных форм ТММ позволяет выявить ГХБ и приуроченные к ним зоны аккумуляции элементов, а также оценить характер миграции и аккумуляции ТММ не только в конкретной катене, но и на всех аналогичных участках территории. Если закономерности миграции и аккумуляции элементов в природных катенах разных природных зон уже хорошо известны [1, 10, 18, 26, 28], то в техногенно-трансформированных катенах, располо-

¹ К статье имеются дополнительные материалы.

женных в городах и горнопромышленных центрах, их образование и функционирование изучены недостаточно [17, 19, 22, 38]. Это объясняется тем, что в одних и тех же природных условиях воздействие разных техногенных источников может приводить к неоднозначным изменениям геохимической обстановки и формированию ГХБ, отсутствующих в природных ландшафтах. Они могут значительно изменять состав и интенсивность геохимических потоков техногенных веществ, что вызывает необходимость изучения их особенностей и оценки их экологического эффекта – положительного или отрицательного [9].

Для исследования выбран г. Серпухов, поскольку он является типичным примером большого промышленного города с измененными природными ландшафтами, изначально отличавшимися высокой способностью к самоочищению, частично утраченной в результате воздействия антропогенной деятельности. Загрязнение города ТММ изучалось ранее [29], однако за прошедшие 2 десятилетия экологическая ситуация в Серпухове изменилась в связи с увеличением транспортной нагрузки, строительством новых жилых объектов и изменениями в структуре промышленности.

Цель работы – изучение латеральной и радиальной дифференциации ТММ в почвенных катенах на территории г. Серпухова. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: определить уровни содержания ТММ в генетических горизонтах почв элементарных геохимических ландшафтов; охарактеризовать латеральную и радиальную дифференциацию ТММ в катенах; выявить ведущие почвенно- и ландшафтно-геохимические факторы аккумуляции ТММ в катенах и по их сочетанию диагностировать латеральные и радиальные ГХБ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Серпухов расположен на Москворецко-Окской моренно-эрозионной возвышенности в районе широких плоских террас р. Оки. Площадь города 32.1 км², население 126 тыс. чел. В Серпухове размещено 147 промышленных предприятий, в том числе 33 крупных. Основные отрасли промышленного комплекса: машиностроение и металлообработка (производящие 35% промышленной продукции), пищевая (22%) и химическая (21%), которые, как правило, являются источниками ТММ – Cd, Cu, Ni, Zn, Ba, As, V, Cr [3, 8, 30, 33]. Значительный вклад в загрязнение города вносит автотранспорт. Выхлопные газы, содержащие присадки к топливу, обогащены S, Pb, Cu, Sr, Pd, Pt, Rh, моторные масла – Fe, Ca, Mg, S, Zn, Pb, Cu, Sb, Mo, истирание шин способствует поступлению в окружающую среду Cd, Fe, Mn, Zn, Ba, Pb, Co, Ni, Cr, Cu, Sb, абразия дорожного по-

крытия и разметки – Si, Ag, Be, As, Zn, W, Cr, V, Fe, Ti, Co, выдувание дорожной пыли и почвенных частиц – K, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Ti, Pb, Ce, Cr, Sc, Sr, Th [31, 34, 35, 39, 40].

Для изучения дифференциации ТММ в городских ландшафтах на территории Серпухова были заложены две катены на левом берегу р. Нара в разных функциональных зонах: парково-рекреационной и промышленной. Верхняя часть катен расположена на второй надпойменной террасе, нижняя – на пойме. По принадлежности к той или иной функциональной зоне и близости к основным источникам поллютантов катенам присвоены названия: парково-рекреационная и промышленная. Парково-рекреационная катена находится вдалеке от промышленных предприятий на северной границе города, на территории, используемой для отдыха горожан. Главными источниками загрязнения для почв этой катены являются: автодорога, проходящая в верхней части катены (в условно автономной позиции) и бытовой мусор. Промышленная катена расположена в 250 м к югу от завода “Химволокно”, в ее верхней части также проходит дорога. Названия почв, вскрытых в катенах, и строение их почвенных профилей приводятся в дополнительных материалах.

Протяженность парково-рекреационной катены примерно 230 м, перепад высот – 31 м. В этой катене заложено 4 полнопрофильных разреза и 2 прикопки и отобрано 18 образцов из генетических горизонтов. Протяженность промышленной катены составляет 340 м, перепад высот – 15 м. Она включает 7 разрезов, из которых получено 23 образца. Фоновые почвы отобраны в Приокско-Террасном заповеднике – 4 пробы из верхних горизонтов и 5 проб из разреза. Все пробы смешанные, отобраны в трехкратной повторности.

Во всех пробах определены основные физико-химические показатели: рН_{Н₂О} – потенциметрическим методом рН-метром Эксперт-рН (погрешность ±0.07 ед. рН), удельная электропроводность водной суспензии – кондуктометром SevenEasy S30 фирмы MettlerToledo (погрешность ±0.5%), содержание гумуса – методом Тюринга с титриметрическим окончанием, гранулометрический состав – методом лазерной гранулометрии на лазерном анализаторе Analysette 22 comfort (Fritsch, Германия). Валовое содержание ТММ анализировали масс-спектральным и атомно-эмиссионным методами с индуктивно-связанной плазмой на квадрупольных масс-спектрометрах Elan-6100 и Optima-4300 (Perkin Elmer, США) во ВНИИ минерального сырья им. Н.М. Федоровского. Относительное стандартное отклонение для всех элементов не превышало 0.2 при измерении содержания элементов менее 5 пределов обнаружения и не превышало 0.1 при превышении этого содержания. Для подробного анализа выбраны элемен-

ты I (Zn, As, Pb, Cd), II (Cr, Co, Ni, Cu, Mo, Sb), III (Mn, V, Sr, Ba, W) классов опасности [11], а также Fe, Sn и Bi. В вытяжке ацетатно-аммонийного буфера с pH 4.8 методом атомной абсорбции на спектрофотометре AA-240Z фирмы Varian Inc. проанализированы подвижные формы Cr, Mn, Cu, Zn, Bi и Pb в почвах, анализ проводили в Эколого-геохимическом центре МГУ.

Содержание ТММ в городских почвах C_r сравнивали с фоновыми аналогами C_f путем расчета коэффициентов накопления $K_c = C_r/C_f$ и рассеяния $K_p = C_f/C_r$. Для оценки контрастности распределения ТММ в катенах рассчитывали коэффициенты латеральной дифференциации отдельных металлов: $L = C_{\text{подч}}/C_{\text{авт}}$, где $C_{\text{подч}}$, $C_{\text{авт}}$ – содержания металлов в верхних горизонтах подчиненных и автономного ландшафтов соответственно. Для полнопрофильных разрезов вычисляли коэффициенты радиальной дифференциации $R = C_i/C_{\text{п.п}}$, где C_i – содержание i -го элемента в генетическом горизонте почв, $C_{\text{п.п}}$ – содержание элемента в почвообразующей породе.

Степень контрастности радиальной и латеральной дифференциации ТММ определяли по градациям, предложенным Авессаломовой [1]. Ею выделены следующие градации при $L(R) > 1$: слабая ($L(R)$ 1–1.5), средняя (1.5–5.0), сильная (>5.0). При $L(R) < 1$ слабая контрастность соответствует значениям 1–0.5, средняя – <0.5 .

Дифференциацию содержания ТММ в почвах катен в зависимости от геохимической позиции и физико-химических свойств почв анализировали методом регрессионных деревьев в пакете S-PLUS. Метод позволяет прогнозировать содержание поллютантов при разных сочетаниях влияющих факторов и оценить их значимость [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Геохимическая специализация почв города. При сравнении уровней валового содержания ТММ в верхних горизонтах (глубина 0–10 см) городских почв с фоновыми выявлены приоритетные поллютанты Cu, Pb, Zn, Sb, Ni, Cr, W, Sn, Bi с коэффициентами накопления K_c от 8.4 до 3.2. Они отражают промышленную специализацию города и воздействие автотранспорта [23]. Умеренное накопление свойственно Cd, Mo, Sr, As, V (K_c 2.5–1.9). Как правило, W, Zn, Sb, Ni, Cr, Cu, Pb содержатся в выбросах предприятий машиностроения и металлообработки, Cd, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn – пищевой, Sb, Sn, Pb, W, Cr – легкой, W, Cd, Sb, Sn, Zn, Cu, Bi, Pb – химической промышленности [3, 8, 30, 33].

В промышленной зоне г. Серпухова накапливаются Cu (K_c 7.1), Ni, Pb (5.3–4.5), Sb, Cr, W, Zn (3.6–2.9), а в парково-рекреационной – Cu, Ni, Cr (5.7–3.9), Sb, W, Zn, Sn, Pb (3.6–2.8). Относи-

тельно слабое загрязнение почв в промзоне объясняется выносом воздушными потоками выбросов в другие зоны; а в рекреационной зоне древесные растения задерживают и аккумулируют на своей поверхности часть поллютантов [23].

Уровни содержания ТММ в верхних горизонтах фоновых почв и городских почв на участках заложения катен приводятся в табл. 1. Относительно фоновых почв в верхних горизонтах почв парково-рекреационной катены накапливаются валовые Ni, Cr, Cu, Sb (K_c 11.6–4.5) и W, Sn, As, V, Bi (3.6–3.0). В промышленной катене аккумулируются Ni, Cu (K_c 7.5–7.4) и Cr, Mo, As, Sb, W (4.5–3.0). Максимальные уровни накопления Ni (K_c 16.2) в почвах промышленной катены приурочены к трансаккумулятивному ландшафту, Cu (K_c 17.4) – к элювиальному. В парково-рекреационной катене максимальное содержание Ni (K_c 13.1) наблюдается в трансэлювиальном ландшафте, а Cu (K_c 8.5) в трансаккумулятивном.

Содержание подвижных форм ТММ в верхних горизонтах почв катен также превышает фоновые значения. В промышленной катене относительно фона накапливаются подвижные формы Cu (K_c 10.2), Pb, Cr (4.0–3.0), Zn и Mn (1.7–1.3). В парково-рекреационной катене на первое место выходят подвижные формы Cr (K_c 6.7). Остальные ТММ – Cu, Pb, Zn, Fe – накапливаются умеренно, K_c их подвижных форм варьируют в пределах 2.8–1.1. Максимальное содержание подвижных форм ТММ в промышленной катене превышает фоновые уровни у Cu в 28.1 раз, Zn – 6.7, Pb – 6.1 раза. В почвах парково-рекреационной катены максимальные концентрации подвижных форм Cr, Cu и Pb превышают фоновые в 19.4, 4.7 и 4.3 раза соответственно. Большее обогащение почв парково-рекреационной катены подвижными формами Cr связано с поступлением этого элемента от автотранспорта. В промышленной катене интенсивно аккумулируются подвижные формы Cu – элемента, присутствующего в выбросах многих предприятий, размещенных на территории города, в том числе завода “Химволокно”, находящегося неподалеку от катены.

Физико-химические свойства почв в катенах. Почвы в катенах развиты на разных почвообразующих породах, то есть катены являются гетеролитными (рис. 1, 2). Верхние и средние части катен слагают аллювиальные отложения среднего и позднего плейстоцена, нижние части – современный аллювий [13]. В средних частях катен на уровне первой надпойменной террасы вскрыты дочетвертичные отложения средне-каменноугольного возраста, представленные красноцветными глинами верейского горизонта [12]. Наличие такой контрастной по гранулометрическому составу и цвету породы привело к формированию не характерных для данной территории серо- и темному-

Таблица 1. Содержание ТММ в верхних (0–10 см) горизонтах почв катен, мг/кг

Элемент (фон)	Парково-рекреационная катена						Промышленная катена						
	разрез 1	разрез 2	прикопка 3	разрез 4	прикопка 5	разрез 6	разрез 1	разрез 2	разрез 3	разрез 4	разрез 5	разрез 6	разрез 7
	Валовое содержание ТММ												
V	23.7	54.4	98.1	84.9	70.9	55.5	44.7	56.4	109	39.9	67.2	57.5	47.4
Cr	9.9	40.3	63.3	65	56.9	73.7	31.3	42.2	70.4	29.4	55.2	44.2	38.1
Co	5.2	10.7	14.2	13.5	13.4	10.9	5.95	6.89	14.8	4.73	8.37	7.61	6.48
Ni	4.2	39.1	54.3	48.6	55.2	42	21.7	28	67.9	18.7	32.5	28.5	23.9
Cu	3.7	20.8	22.3	22.7	21.3	20.2	64.2	18.6	33.8	16.7	23.5	18.8	15.7
Zn	35.6	82.5	82.1	82.2	98.9	105.3	152.8	81.2	111.8	61.9	100	95.7	77.4
As	2.3	3.6	9.32	8.21	9.62	4.78	4.32	6.28	19.8	5.24	8.5	7.88	6.16
Sr	38.2	129.6	88.9	96	118.8	125.1	84.7	84.1	97.8	92.7	126.3	99.6	88.1
Mo	0.4	0.83	0.77	0.8	0.79	0.58	1.56	2.04	2.9	1.15	1.2	1.09	1.03
Cd	0.24	0.53	0.32	0.33	0.73	0.48	0.41	0.32	0.44	0.28	0.58	0.47	0.41
Sn	1.0	2.09	2.56	2.46	8.81	1.9	3.57	2.43	2.95	1.4	4.01	3.3	2.41
Sb	0.2	0.63	0.9	0.92	0.96	0.49	0.82	0.78	1.29	0.41	0.65	0.54	0.45
Ba	200	359.6	402.9	431.6	524.2	408.7	408.2	371.8	416.8	282	753.7	457	391.3
W	0.4	1	1.54	1.57	1.63	0.96	1.24	1.64	1.75	0.9	1.13	0.89	0.85
Pb	14.2	23.5	25.1	22.1	55.3	20.1	41	20.2	23	15	32.7	28.6	28
Bi	0.1	0.31	0.37	0.27	0.26	0.22	0.24	0.28	0.37	0.16	0.26	0.19	0.15
Mn	931	728	612	635	674	1394	542	588	852	348	728	929	774
Fe	2545	10489	17621	17411	16258	13600	10803	13600	23809	8286	15174	13530	11503
	Подвижные формы ТММ												
Cu	0.08	0.32	0.16	0.14	0.23	0.38	2.25	0.13	0.27	0.30	0.75	0.52	1.52
Pb	1.11	1.32	1.90	0.89	4.73	1.14	6.78	2.53	3.24	3.11	5.87	4.66	5.05
Zn	3.28	4.62	3.19	1.75	7.82	9.79	22.02	1.85	1.80	2.84	3.63	3.35	3.64
Mn	21.95	20.06	13.03	11.10	13.27	52.37	9.63	19.29	33.31	23.97	37.89	24.75	46.30
Fe	38.35	27.09	18.67	21.64	22.10	11.16	14.86	10.11	15.64	12.05	109.9	13.36	26.51
Cr	0.16	2.02	0.20	0.17	0.74	3.10	0.49	0.54	0.52	0.32	0.50	0.53	0.48
Bi	0.04	0.04	0.02	0.05	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.02	0.04	0.02	0.02

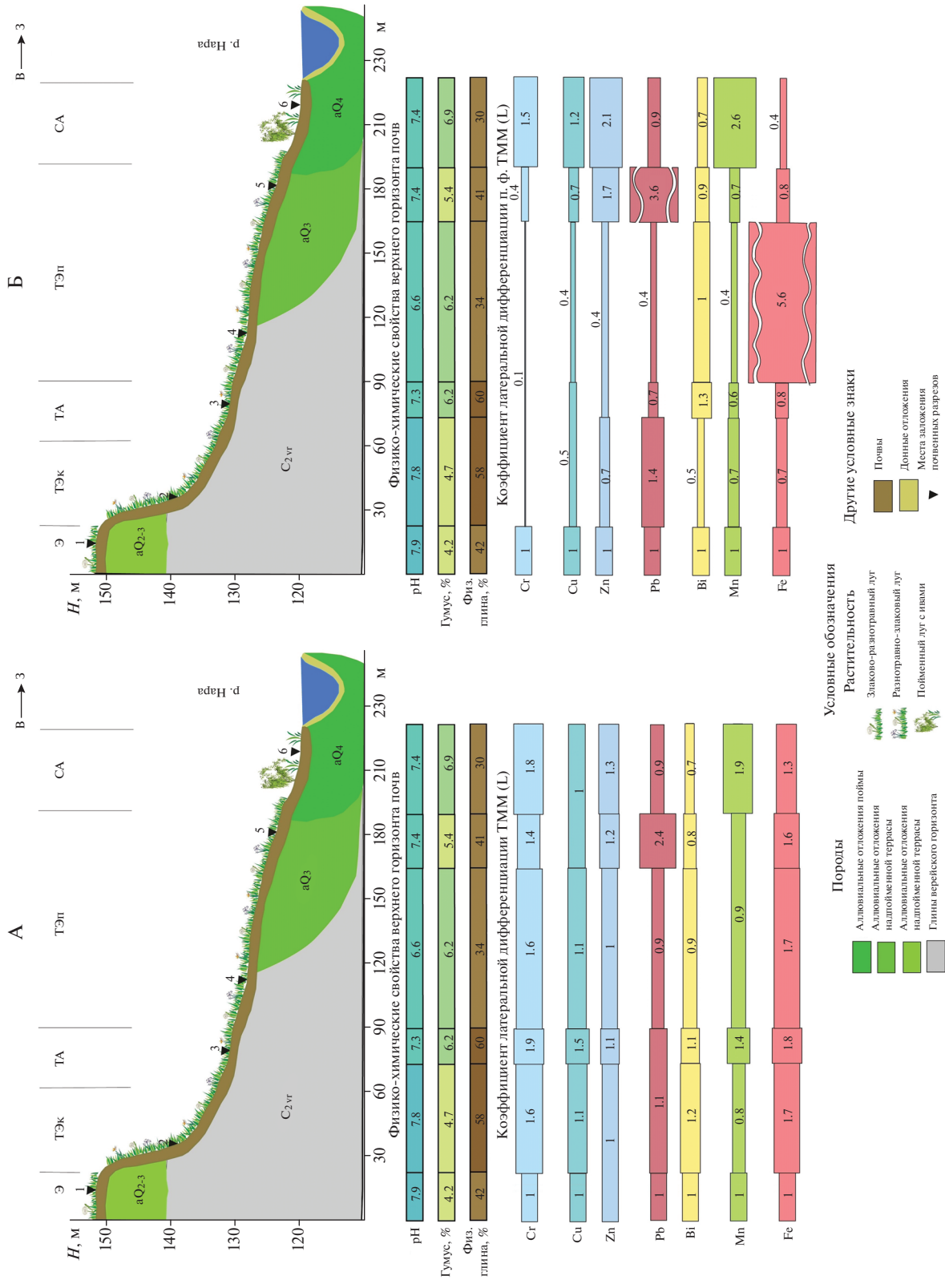


Рис. 1. Латеральное распределение ТММ (А) и их подвижных форм (Б) в почвенной парково-рекреационной catena. Элементарные ландшафты: Э – элювиальный, ТЭК (ТЭп) – трансэлювиальный круглого склона (пологого склона), ТА – трансаккумулятивный, СА – супераккумулятивный. Номера разрезов и прикопок на рисунке соответствуют номерам, указанным в табл. 1.

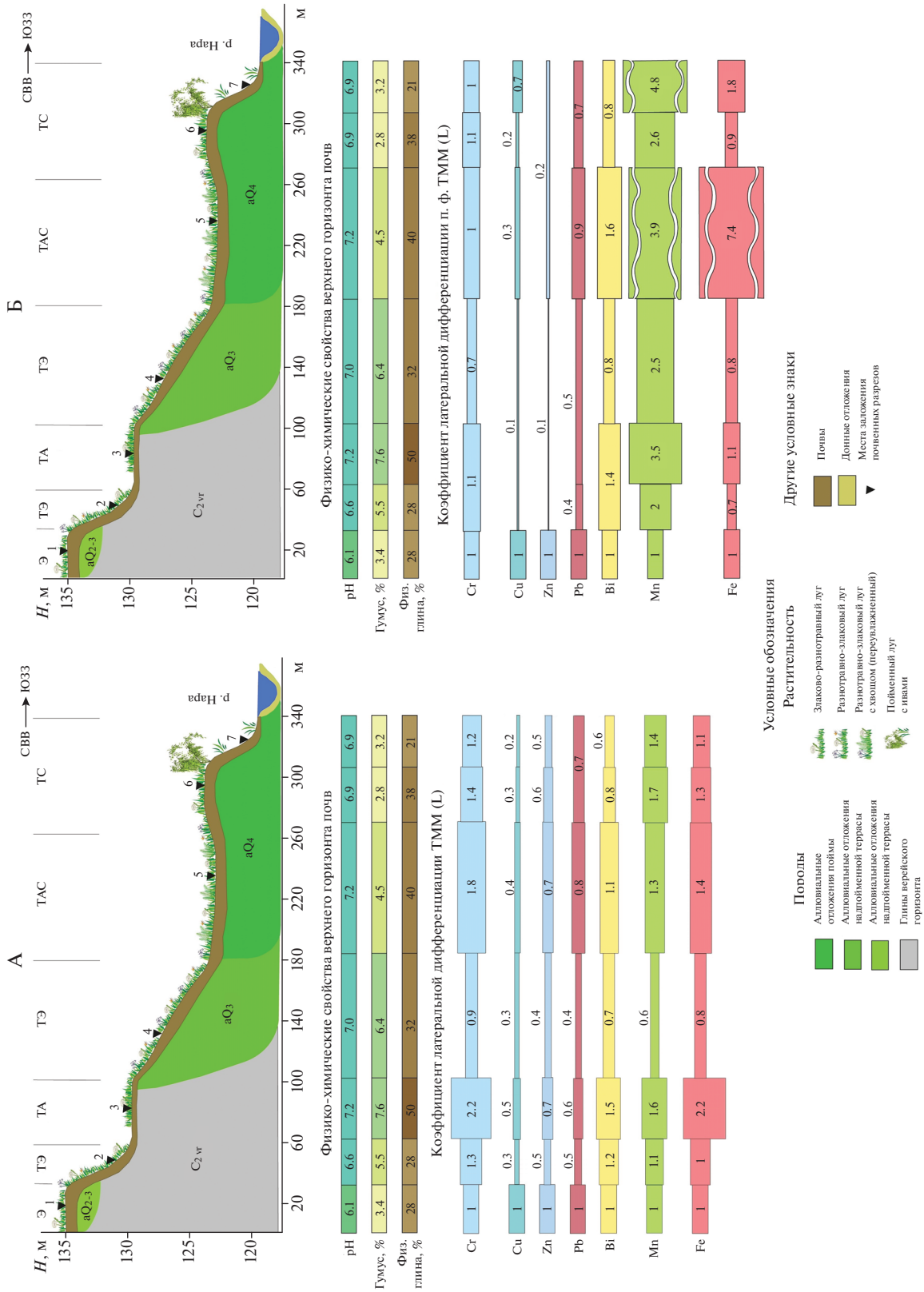


Рис. 2. Латеральное распределение ТММ (А) и их подвижных форм (Б) в почвенной промышленной катене. Элементарные ландшафты: Э – элювиальный, ТЭ – трансэлювиальный круглого склона, ТА – трансакумулятивный, ТАС – трансаккумулятивный, СВВ – трансупераккумулятивный, ТС – трансупераккумулятивный. Номера разрезов и прикопок на рисунке соответствуют номерам, указанным в табл. 1.

совых краснопрофильных остаточно-карбонатных глинистых почв, или Calcaric Folic Cambisols (Clayic) по классификации WRB [37].

Гранулометрический состав почв в катенах сильно различается и унаследован от пород, на которых сформировались почвы. В обоих катенах наиболее тяжелый гранулометрический состав приурочен к выходам дочетвертичных пород. Даже верхние горизонты этих почв относятся к легким глинам, а с увеличением глубины происходит утяжеление гранулометрического состава до средней глины. Верхние горизонты почв других участков катен отличаются легко-, средне- и тяжелосуглинистым гранулометрическим составом.

В верхней части парково-рекреационной катены ТММ мигрируют в почвах в слабощелочной обстановке (рН 7.8–7.9), а в средней и нижней частях – в нейтральной (рН 6.6–7.4). Содержание гумуса в верхнем горизонте почв колеблется от 4.23 до 6.9%. Наибольшее содержание гумуса приурочено к супераквальному ландшафту, что обусловлено большим увлажнением и плотным растительным покровом. В промышленной катене почва автономного элементарного ландшафта отличается слабокислой реакцией среды (рН 6.1), а почвы остальных геохимических позиций характеризуются нейтральной обстановкой (рН 6.6–7.2). Содержание гумуса в верхнем горизонте колеблется от 2.8 до 7.6% с максимумом в трансаккумулятивном ландшафте. Различия в величине рН в катенах объясняются подкисляющим воздействием промышленных выбросов.

Среднее значение удельной электропроводности (ЕС) почвенного раствора в парково-рекреационной катене составляет 144.6 мкСм/см, в промышленной катене – 122.5 мкСм/см. Максимальное значение ЕС в парково-рекреационной катене 274 мкСм/см приурочено к нижнему горизонту разреза, заложенного в супераквальном ландшафте, минимальное 63.8 мкСм/см наблюдается в нижнем горизонте трансэлювиального ландшафта. В промышленной катене максимальное значение ЕС 231 мкСм/см обнаружено в верхнем горизонте разреза трансаккумулятивного ландшафта, минимальное 36.7 мкСм/см в почве элювиального ландшафта. Основным источником легкорастворимых солей в этих катенах являются противололедные реагенты.

Латеральное распределение ТММ в почвах катен. В результате анализа различных классификаций распределения элементов и вещества в почвенных катенах [7, 18, 41] выделены следующие типы латерально-миграционной дифференциации ТММ: 1) равномерный – при отсутствии выраженных зон аккумуляции в пределах катены; 2) верхне-аккумулятивный – при локализации зоны аккумуляции в верхней (автономной) части

катены, 3) срединно-аккумулятивный – зоны накопления приурочены к трансэлювиальным и трансаккумулятивным позициям, 4) нижне-аккумулятивный – к супераквальным ландшафтам.

В парково-рекреационной катене для большей части анализируемых элементов характерна слабая степень контрастности латерального распределения валового содержания, а для V, Cr, As, Sn, Sb, Mn, Fe и W – средняя степень. Срединно-аккумулятивный тип дифференциации свойственен V, Co, Ni, Cu, As, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, W, Pb, Cr, Fe. Наибольшая аккумуляция Co, Ni, Cr, As, Mo, Sb, W, Fe и Cu наблюдается в почве трансаккумулятивного ландшафта, который расположен у подножия крутого склона. На этом участке миграция ТММ замедляется или полностью останавливается, что приводит к накоплению элементов. Аккумуляция Cr происходит также в супераквальной позиции. Максимум валового содержания Sn, Pb и Cd наблюдается в нижней части трансэлювиального ландшафта пологого склона.

Латеральное распределение Zn близко к равномерному, наибольшее значение коэффициента $L = 1.3$ приурочено к супераквальной позиции, что вызвано увеличением содержания гумуса и биогенной аккумуляцией. Нижнеаккумулятивный тип дифференциации присущ Mn. Его накопление в супераквальном ландшафте обусловлено характером миграции: он подвижен в глеевой обстановке и инертен в окислительной. Смена окислительно-восстановительного режима в пойменных почвах способствует осаждению Mn при межени в сухой летний период.

Распределение Bi характеризуется накоплением в верхних звеньях катены ($L = 1.0–1.2$) и рассеиванием в нижних ($L = 0.5$). Такое распределение связано с поступлением Bi с дорожной пылью в верхнюю часть катены и его слабой подвижностью, препятствующей дальнейшей миграции по звеньям катены.

В верхнем горизонте почв катены контрастность распределения подвижных форм ТММ больше, чем валового содержания. Сильная степень контрастности характерна для подвижных форм Fe, наибольшее содержание которого с $L = 5.6$ выявлено в трансэлювиальном ландшафте пологого склона, где смещение значений рН в кислый диапазон приводит к мобилизации Fe. Подвижные формы Mn, Zn, Cr и Cu отличаются нижнеаккумулятивным типом дифференциации с накоплением в супераквальном ландшафте ($L = 2.6–1.2$), для которого характерны переменные окислительно-восстановительные условия.

Максимальное содержание подвижных форм Pb ($L = 3.6$) наблюдается в том же элементарном ландшафте, что и наибольшее валовое содержание элемента ($L = 2.4$). Это свидетельствует о локальной геохимической аномалии Pb, возникшей

Таблица 2. Латеральная дифференциация почв парково-рекреационной (1) и промышленной (2) катен по валовому содержанию ТММ и их подвижных форм в верхних горизонтах

Катена	Форма ТММ	Тип дифференциации почв катен по содержанию ТММ			
		верхне-аккумулятивный	срединно-аккумулятивный	нижне-аккумулятивный	равномерный
1	Валовая	Bi	<i>V, Co, Ni, Cu, As, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, W, Pb, Cr, Fe</i>	<i>Mn</i>	Zn, Sr
2	Подвижная		Pb, Fe, Bi	Cu, Zn, <i>Mn</i> , Cr	
	Валовая	Zn, Pb, Cu, Sn	<i>V, Co, Ni, As, Mo, Sb, W, Bi, Fe, Cr</i>	Cd, <i>Mn</i> , Ba, Sr	
	Подвижная	Zn, Pb, Cu		Bi, Fe, <i>Mn</i>	Cr

Примечание. Жирным курсивом выделены элементы с одинаковым типом латеральной дифференциации в почвах парково-рекреационной и промышленной катен.

в результате антропогенной деятельности. Дифференциация подвижных форм Bi отличается слабой степенью контрастности. Минимальная аккумуляция подвижных форм Bi отмечена в трансэлювиальном ландшафте крутого склона ($L = 0.5$), максимальная – в трансаккумулятивном ландшафте ($L = 1.3$), что обусловлено миграцией элемента вниз по склону и аккумуляцией у его подножья.

Срединно-аккумулятивный тип распределения в *промышленной катене* характерен для V, Co, Ni, As, Mo, Sb, Bi, Fe, Cr, W (рис. 2). Наибольшее валовое содержание этих элементов приурочено к трансаккумулятивному элементарному ландшафту (разрез 3), где происходит резкое утяжеление гранулометрического состава из-за выхода дочетвертичных пород. В этом ландшафте также накапливается Mn ($L = 1.6$), однако наибольший коэффициент $L = 1.7$ приурочен к трансупераккумулятивному ландшафту. Латеральная дифференциация валовых Cu, Pb и Zn относится к верхне-аккумулятивному типу со средней степенью контрастности ($L = 0.2-1$). Это связано с тем, что здесь проходит дорога, и большая часть этих элементов поступает от автотранспорта: в составе выбросов и результате истирания шин.

Подвижные формы Cu, Pb, Mn, Bi и Zn характеризуются средней степенью контрастности латеральной дифференциации, Fe – сильной, а Cr – слабой. Наибольшее содержание подвижных форм Fe наблюдается в трансупераккумулятивном ландшафте ($L = 7.4$). Это обусловлено его избыточным увлажнением, на что указывает присутствие в растительном покрове хвоща, и с частой сменой окислительно-восстановительных условий. Как и Fe, подвижные формы Mn и Bi характеризуются ниже-аккумулятивным типом дифференциации.

Латеральное распределение подвижных форм Cr равномерное – значения L колеблются от 0.7 до 1.1. Подвижные формы Cu, Pb и Zn, как и их валовое содержание, имеют верхне-аккумулятивный тип дифференциации. Это можно объяснить

их поступлением от автотранспорта и закреплени-ем в верхнем горизонте почв элювиального геохимического ландшафта, что препятствует дальнейшей миграции этих элементов в катене.

Валовое содержание большей части ТММ: V, Co, Ni, As, Mo, Sb, W, Fe, Cr – как в парково-рекреационной, так и в промышленной катенах характеризуется срединно-аккумулятивным типом латеральной дифференциации (табл. 2). Валовое содержание и подвижные формы Mn в обеих катенах распределены по ниже-аккумулятивному типу. Максимум таких приоритетных поллютантов, как Cu, Pb, Zn в промышленной катене сместился в ее верхнюю часть по сравнению с парково-рекреационной, что обусловлено большим влиянием техногенных источников. По этой причине контрастность латеральной дифференциации ТММ больше в промышленной катене, чем в парково-рекреационной.

Диагностика латеральных геохимических барьеров. Путем многофакторного регрессионного анализа выявлены наиболее значимые факторы, влияющие на распределение ТММ и их подвижных форм в почвенно-геохимических катенах. При проведении анализа учитывали влияние ландшафтного фактора (элементарный геохимический ландшафт) и основных физико-химических свойств почвы: pH, содержания физической глины, гумуса, ЕС, а также содержание Fe, Al и Mn, которые в изучаемых почвах представлены преимущественно гидроксидами и оксидами [5, 6]. Значимость различий в содержании ТММ в конечных узлах дендрограмм проверяли по t -критерию Стьюдента при $P = 95\%$.

Валовое содержание Mn в почвах катен наиболее сильно варьирует при смене геохимических ландшафтов (табл. 3). Максимальное содержание элемента приурочено к подчиненным позициям: трансаккумулятивной и супераккумулятивной. Этот фактор является вторым по значимости для Cu, Co, Sr. Высокое содержание Cu в элювиальном ландшафте по сравнению с другими связано с поступлением этого элемента от автотранспорта

непосредственно в данный элементарный ландшафт. Максимальное содержание Со тяготеет к трансэлювиальному и трансаккумулятивному элементарным ландшафтам, поскольку именно в этих геохимических позициях отмечено наличие дочетвертичных пород, отличающихся тяжелым гранулометрическим составом. В этих элементарных ландшафтах происходит фиксация Со глинистыми минералами на сорбционно-седиментационном ГХБ, а также гидроксидами и оксидами Fe на хемосорбционном барьере [15]. При этом содержание гидроксидов и оксидов Fe является ведущим фактором накопления Со, содержание физической глины менее значимо. Sr преимущественно аккумулируется в почвах элювиальных и подчиненных супераквальных ландшафтов. Sr – подвижный катионогенный элемент, это объясняет его накопление в нижних звеньях парково-рекреационной катены, где он осаждается на щелочном ГХБ. Высокие значения pH в элювиальном элементарном ландшафте парково-рекреационной катены способствуют закреплению Sr в этой геохимической позиции.

Положительная корреляция между щелочностью и минерализацией (значениями ЕС) почвенного раствора и содержанием ТММ в городских почвах маркирует щелочной ГХБ. Усиление щелочной реакции среды оказывает наибольшее влияние на накопление Sr, для Со, Mn, Pb оно является вторым по значимости фактором. Увеличение значений ЕС является важным фактором накопления ряда катионогенных элементов: Bi, Ni, Zn и элемента-комплексообразователя Sr. Все эти элементы в щелочном диапазоне pH аккумулируются в почве, образуя малоподвижные соединения.

Большинство элементов в почвах катен осаждается на хемосорбционном ГХБ, который диагностируется по наличию прямой зависимости между содержанием ТММ и оксидами Fe, Al и Mn. Так, рост содержания Al_2O_3 сопровождается увеличением концентрации Cu, Fe, Ni, Sn, V, W, Zn; Fe_2O_3 – As, Ba, Co, Mo, Sb; MnO – Cd.

Содержание гумуса в почвах катены является наиболее важным фактором накопления Pb и вторым по значимости для Cd, Cr, Mn. Эти ТММ аккумулируются на биогеохимическом барьере. Важная роль органического вещества в иммобилизации Pb отмечена ранее [16, 21].

С помощью регрессионного анализа оценено влияние вышеперечисленных факторов на латеральную дифференциацию подвижных форм ТММ. Для подвижных форм Mn и Cu так же, как для их валового содержания, ведущим фактором, определяющим их накопление, является элементарный ландшафт. Наибольшее содержание подвижных форм Mn приурочено к супераквальным ландшафтам, что объясняется частой сменой

окислительно-восстановительных условий в пойменных почвах, чего не происходит на других участках. Подвижные формы Cu рассеиваются в трансэлювиальных ландшафтах и аккумулируются в остальных.

Утяжеление гранулометрического состава приводит к уменьшению содержания подвижных форм Cu и Zn, поскольку элементы включаются в решетку глинистых минералов [27, 36]. В результате эти металлы оказываются прочно связанными и не доступны растениям. Увеличение значений ЕС в почвах вызывает осаждение подвижных форм Cr, Mn и Zn на щелочном ГХБ. Однако они могут быть мобилизованы корнями растений [2].

Выявлена положительная зависимость между содержанием MnO и количеством подвижных форм Fe. В результате чередования окислительных и восстановительных условий, наличия подвижных форм Fe и Mn в почвах и почвенном растворе, присутствия гетеротрофных и автотрофных микроорганизмов в почвах формируются Fe–Mn-конкреции [14]. При их разрушении Fe вновь переходит в подвижные формы, доступные для растений.

Прямая зависимость обнаружена между содержанием Al_2O_3 и подвижных форм Bi, что указывает на непрочную связь Bi с гидроксидами и оксидами Al и малую миграционную способность последних в отличие от органо-минеральных соединений этого металла [20]. Отрицательная корреляция выявлена между содержанием Al_2O_3 и подвижных форм Pb. Исследования Чизхолм-Браузе с соавт. [32] показали, что ионы Pb связываются непосредственно с поверхностью оксида Al как внутрисферные монодентатные комплексы. Этот механизм связывания Pb подтвердился в ходе экспериментов, проведенных Левит с соавт. [24]. Таким образом, Pb осаждается на хемосорбционном ГХБ, для Zn, Cu и Mn роль этого барьера невелика, он является третьим–четвертым по значимости фактором аккумуляции.

Радиальное распределение ТММ в почвах. По характеру распределения коэффициента R в почвенном профиле выделены следующие типы радиальной дифференциации ТММ: поверхностно-аккумулятивный (максимум содержания ТММ приходится на верхний горизонт почвы), поверхностно-аккумулятивный элювиально-иллювиальный (в разрезе наблюдаются два максимума содержания элемента, первый в верхнем горизонте, второй в срединном (иллювиальном) горизонте), элювиально-иллювиальный, равномерный и регрессивный (элемент рассеивается по всему профилю, максимум содержания приходится на нижний горизонт или на почвообразующую породу) [4].

В каждой катене для более детального анализа радиальной дифференциации ТММ и их подвиж-

Таблица 3. Влияние ландшафтного фактора и основных физико-химических свойств почв на распределение валового содержания и подвижных форм ТММ в катенах г. Серпухова

ТММ	Элементарный геохимический ландшафт	Свойство почв						
		pH	частицы <0.01 мм, %	гумус, %	ЕС, мкСм/см	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	MnO, %
Валовое содержание ТММ								
As		3+				4+	1+, 2+, 3+	
Ba			3-, 4+	2-, 3-			1+, 2-	
Bi	3		1+		2+, 3+	2+		
Cd			3+	2+	3+	2-	4+	1+
Co	2	2+	3+				1+, 3+	4+
Cr				2+	1+	2+, 3+		
Cu	2			4+		1+	3+	
Fe						1+, 2+, 3+		
Mn	1	2+	3+	2+				
Mo		2-		3+			1+	
Ni					2+	1+	3+	2+
Pb		2+, 3+		1+, 2-	3+			
Sb	3				3+	2+	1+	
Sn		3-				1+, 2-, 3+	2+	
Sr	2	1+, 4+					2+	3-
V				3+		1+	2+, 3+	
W						1+, 2+	2+	3-
Zn				3+, 4-	2+	1+, 4+		
Подвижные формы ТММ								
Bi		2+		3+	3+	1+, 2+		3-
Cr		2+			1+			
Cu	2		1-			4-	3-	
Fe	3	3+		4-				1+, 2+
Mn	1	4-			2+	3-		
Pb		2-, 3-				1-, 2-, 4-		
Zn			1-	3+	2+		3-	

Примечание. Ранги от 1 до 5 показывают уменьшение значимости фактора, знаки “+” или “-” прямую или обратную связь соответственно. Для качественных факторов характер связи не определялся.

ных форм выбрано по 2 разреза: первый в элювиальной геохимической позиции, второй – в транзитной. Данные об основных физико-химических свойствах почв и радиальной дифференциации валового содержания и подвижных форм ТММ в разрезах приводятся в табл. S1–S4.

В *парково-рекреационной катене* первый разрез расположен в элювиальной геохимической позиции на второй надпойменной террасе р. Нара, в 3 м от асфальтированной дороги. Он вскрывает урбанозем тяжелосуглинистый (Urbic Technosols (Folic, Loamic)). Реакция среды в почве щелочная (pH 7.9). Содержание гумуса максимальное в верхнем горизонте (4.2%) и уменьшается вниз по профилю (рис. 3).

Основными типами радиального распределения ТММ являются: равномерное (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Sb, W) и регрессивное (Bi, Pb, As). Cd отличается элювиально-иллювиальным типом распределения (табл. S1). Аккумуляция этого

элемента в верхнем горизонте (AY) связана с его поступлением в почву из атмосферы в составе парогазовой субмикронной и мелкодисперсной фракциях аэрозоля [25]. Закреплению Cd в верхнем почвенном горизонте способствует также щелочной ГХБ, на котором элемент осаждается, поступая в почву вместе с кислотами атмосферными осадками. Для большей части ТММ характерна слабоконтрастная радиальная дифференциация. Среднеконтрастное распределение наблюдается только у Pb и As.

Почвенные горизонты верхней части профиля сильно обогащены подвижными формами Cr (R = 79 и 32). Подвижные формы Cu, Zn, Pb отличаются регрессивным типом профильного распределения, а Mn – поверхностно-аккумулятивным. Mn накапливается в верхнем горизонте на биогеохимическом барьере. Однако он остается доступным для растений, которые извлекают его из почвы с помощью кислых корневых выделе-

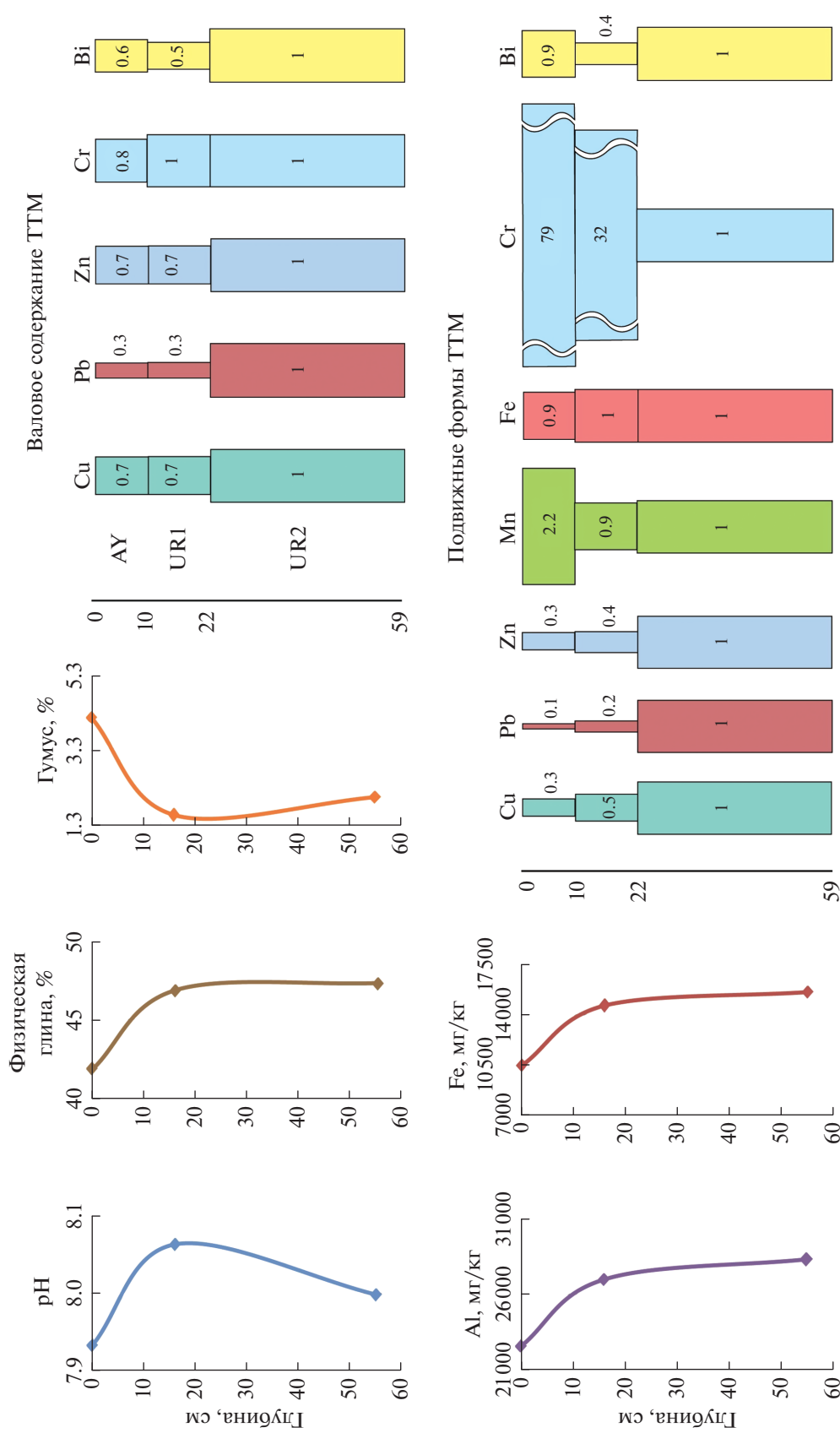


Рис. 3. Физико-химические свойства почвы и радиальная дифференциация валового содержания и подвижных форм ТТМ в элювиальном элементарном ландшафте (разрез 1) парково-рекреационной катены.

ний [2]. Распределение подвижных форм Fe по профилю равномерно. Радиальное распределение подвижных форм ТММ в этом почвенном разрезе более контрастно, чем дифференциация валового содержания. Наибольшая контрастность характерна для подвижных форм Cr, средняя – для Cu, Zn, Pb, Bi и Mn ($R = 0.1–2.2$). Cr является одним из приоритетных поллютантов для почв города. Он поступает от многих антропогенных источников (автотранспорта и промышленных предприятий). Высокое содержание подвижных форм Cr в верхнем (AY) и нижележащем (UR1) почвенных горизонтах этой почвы объясняется близостью автодороги.

Разрез 4 парково-рекреационной катены расположен в трансэлювиальном ландшафте, в верхней части пологого склона, которая является первой надпойменной террасой, не выраженной в рельефе. Он вскрывает темногоумусовую краснопрофильную глинистую почву (Ferralic Folic Cambisols (Claic)) на красноцветной верейской глине. Реакция среды всего разреза нейтральная (рН 6.6–7.4). По содержанию гумуса можно выделить два максимума: первый в гумусовом горизонте (6.2%), второй в переходном горизонте AUC1 (5.5%). Содержание физической глины изменяется от 34% в гумусовом горизонте до 75% в нижней части профиля. Утяжеление гранулометрического состава обусловлено почвообразующей породой – верейской глиной (рис. 4).

В разрезе 4 выявлены следующие типы радиального распределения ТММ: равномерный (Co, Mo, Sn, W, Pb), регрессивный (Sr, Ba), элювиально-иллювиальный (Cr, V, As, Ni, Bi) и поверхностно-аккумулятивный элювиально-иллювиальный (Cu, Cd) (табл. S2). Дифференциация валового содержания ТММ по профилю более контрастна, чем в первом разрезе, большее число элементов (Cr, Cu, Cd, Bi) отличается средней степенью контрастности. Распределение остальных элементов слабоконтрастно.

Радиальное распределение подвижных форм Zn, Pb, Bi и Cr имеет регрессивный характер, а Fe и Mn – поверхностно-аккумулятивный. В процессе минерализации растительных остатков происходит высвобождение Mn(II) и быстрое биогенное окисление совместно с Fe(II), что приводит к накоплению этих элементов в верхнем горизонте AU [5]. Подвижные формы Cu распределены по элювиально-иллювиальному типу, максимум их содержания в горизонте AUC1 совпадает с максимумами содержания оксидов Al и Fe. Радиальное распределение подвижных форм Fe отличается сильной степенью контрастности, Zn, Bi и Mn – средней, а Cu, Pb и Cr – слабой.

Разрез 1 *промышленной катены* расположен в элювиальной геохимической позиции, в средней части второй надпойменной террасы, в 20 м от ав-

тодороги. Он вскрывает серогумусовую техногенную легкосуглинисто-глинистую почву (Urbic Technosols (Folic, Loamic)). Реакция среды изменяется от слабокислой (рН 6.1) в гумусовом горизонте до нейтральной (6.5–6.9) в нижележащих горизонтах. Содержание гумуса максимальное (3.4%) в верхнем горизонте AY, вниз по профилю оно убывает до 0.26–0.42%. Гранулометрический состав становится более тяжелым вниз по профилю – от легкого суглинка (содержание физической глины 28%) в верхнем горизонте до легкой глины (65%) в нижнем (рис. 5).

Валовое содержание V, Cr, Co, Ni, As, Mo, Sb имеет регрессивный тип радиальной дифференциации. Cu, Zn, Cd, Sn, Pb отличаются поверхностно-аккумулятивным типом распределения – поступая в почву из антропогенных источников, они аккумулируются на биогеохимическом барьере (табл. S3). Профильное распределение Bi относится к поверхностно-аккумулятивному элювиально-иллювиальному типу. Распределение валового содержания Co, As, Ni, Ba, Sn по профилю слабоконтрастное, а V, Cr, Cu, Zn, Mo, Cd, Sb, Pb, Bi – среднеконтрастное.

Большая часть подвижных форм Cu, Pb, Zn, Mn, Cr сосредоточена в верхнем горизонте почвы. Распределение подвижных форм Bi по профилю почвы совпадает с распределением валового содержания, оно поверхностно-аккумулятивного элювиально-иллювиального типа. Подвижные формы ТММ имеют более контрастное распределение по профилю почвы, чем валовое содержание ТММ. Наибольшая контрастность радиальной дифференциации выявлена у Cu и Zn, средняя – у Pb, Mn, Cr и Bi. Только для подвижных форм Fe характерна слабая степень контрастности и равномерное распределение.

Разрез 6 промышленной катены расположен в трансупераквальной геохимической позиции на субгоризонтальной поверхности средней поймы р. Нары, в 3 м от грунтовой дороги, которая почти не используется (рис. 6). Он вскрывает серогумусовую (аллювиальную) среднесуглинистую почву (Folic Fluvisols (Loamic, Nechic)). Значения рН в горизонтах почвы колеблются от 6.9 до 7.1, что соответствует нейтральной реакции среды. Содержание гумуса максимальное в верхнем горизонте (2.8%) и постепенно уменьшается вниз по профилю. По гранулометрическому составу почва относится к среднему суглинку. Максимальное содержание физической глины наблюдается в верхней части почвенного профиля (38–36%).

Половина элементов (V, Cr, Co, Ni, Mo, Ba) характеризуется равномерным профильным распределением, другая половина (Cu, Zn, Sn, Sb, Pb, Bi) – поверхностно-аккумулятивным (табл. S4). Только у As и Cd радиальное распределение относится к элювиально-иллювиальному типу. Распре-

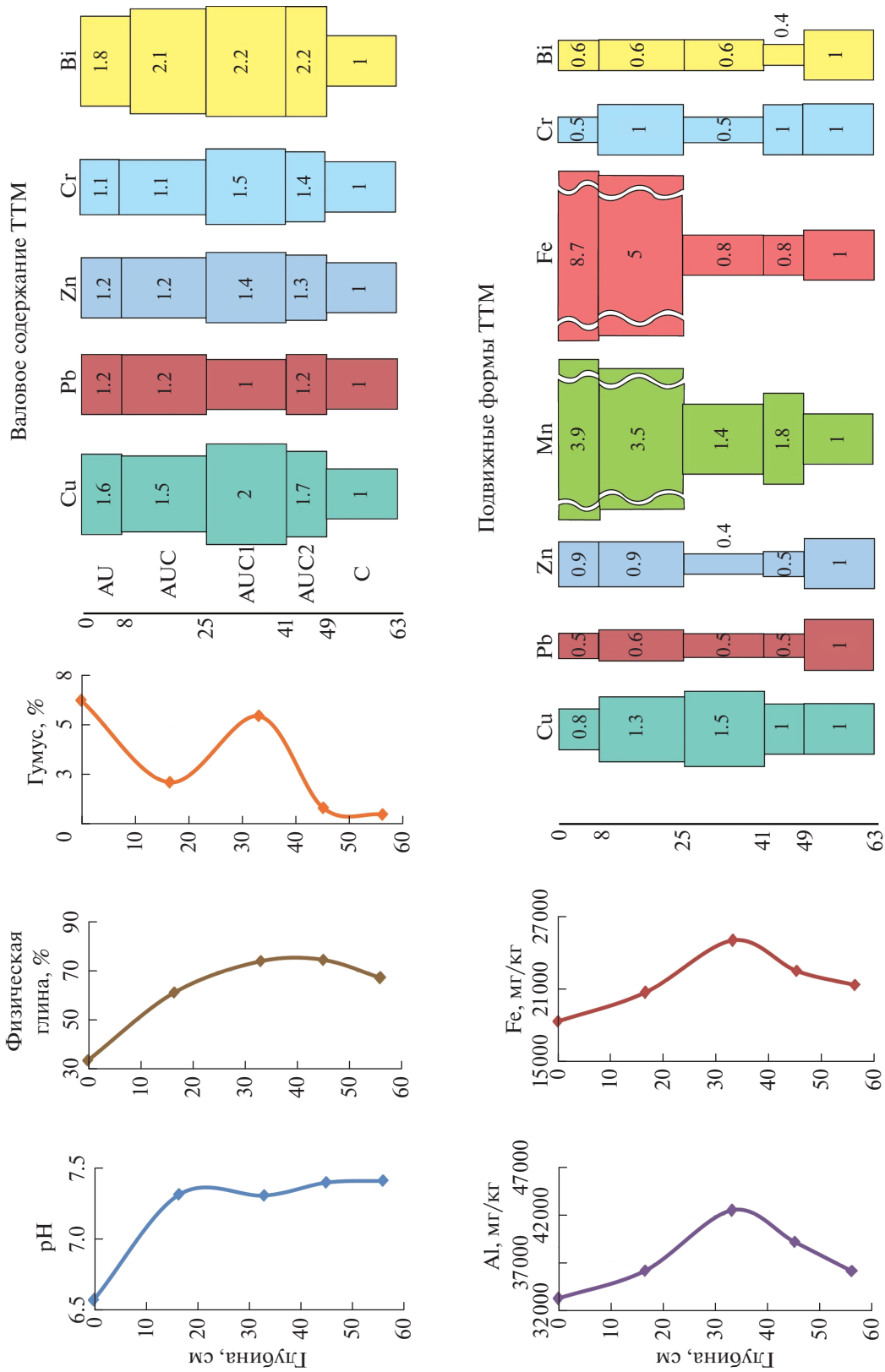


Рис. 4. Физико-химические свойства почвы и радиальная дифференциация валового содержания и подвижных форм ТТМ в трансэлевальном элементарном ландшафте пологого склона (разрез 4) парково-рекреационной катены.

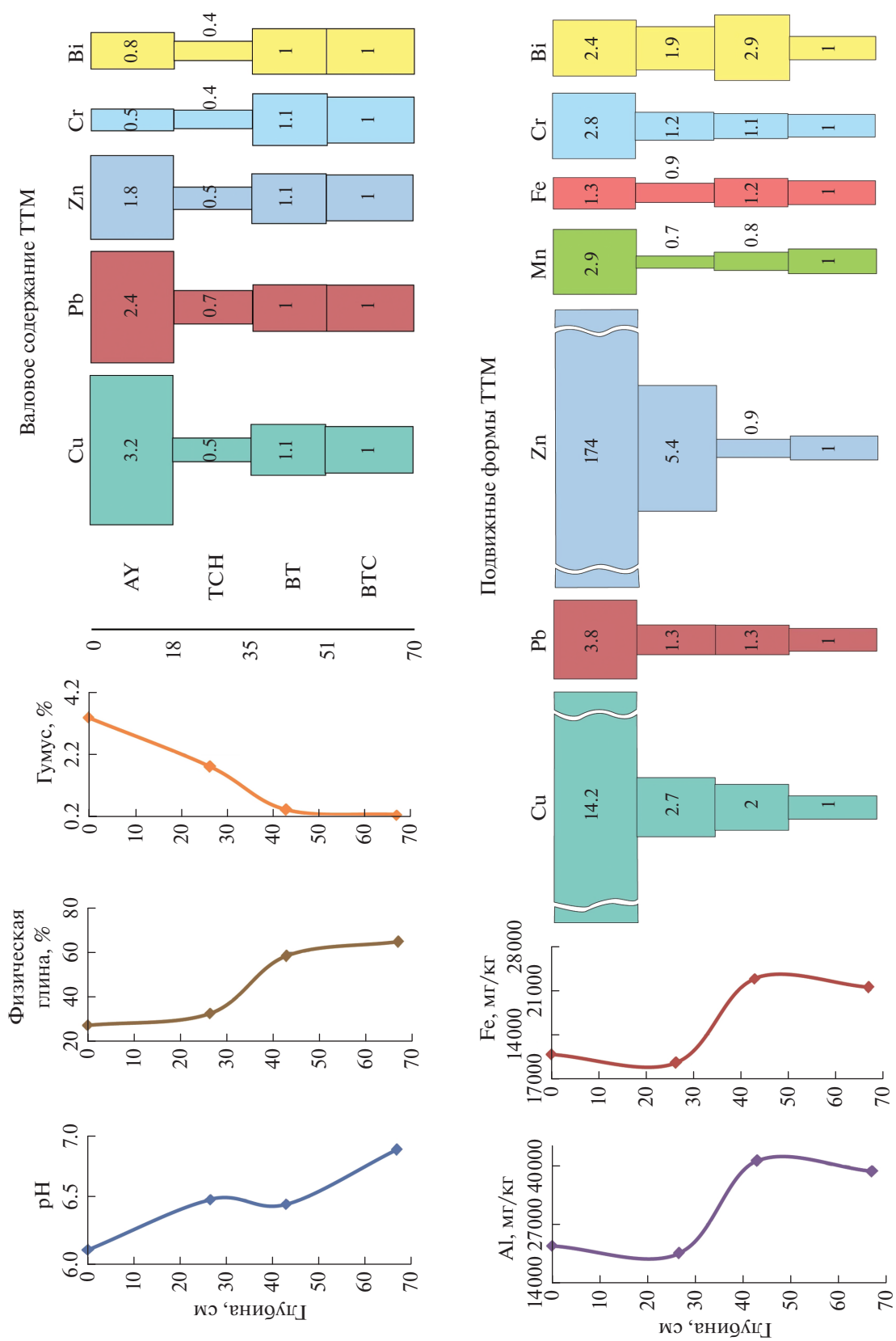


Рис. 5. Физико-химические свойства почвы и радиальная дифференциация валового содержания и подвижных форм ТГМ в элювиальном элементарном ландшафте (разрез 1) промышленной катены.

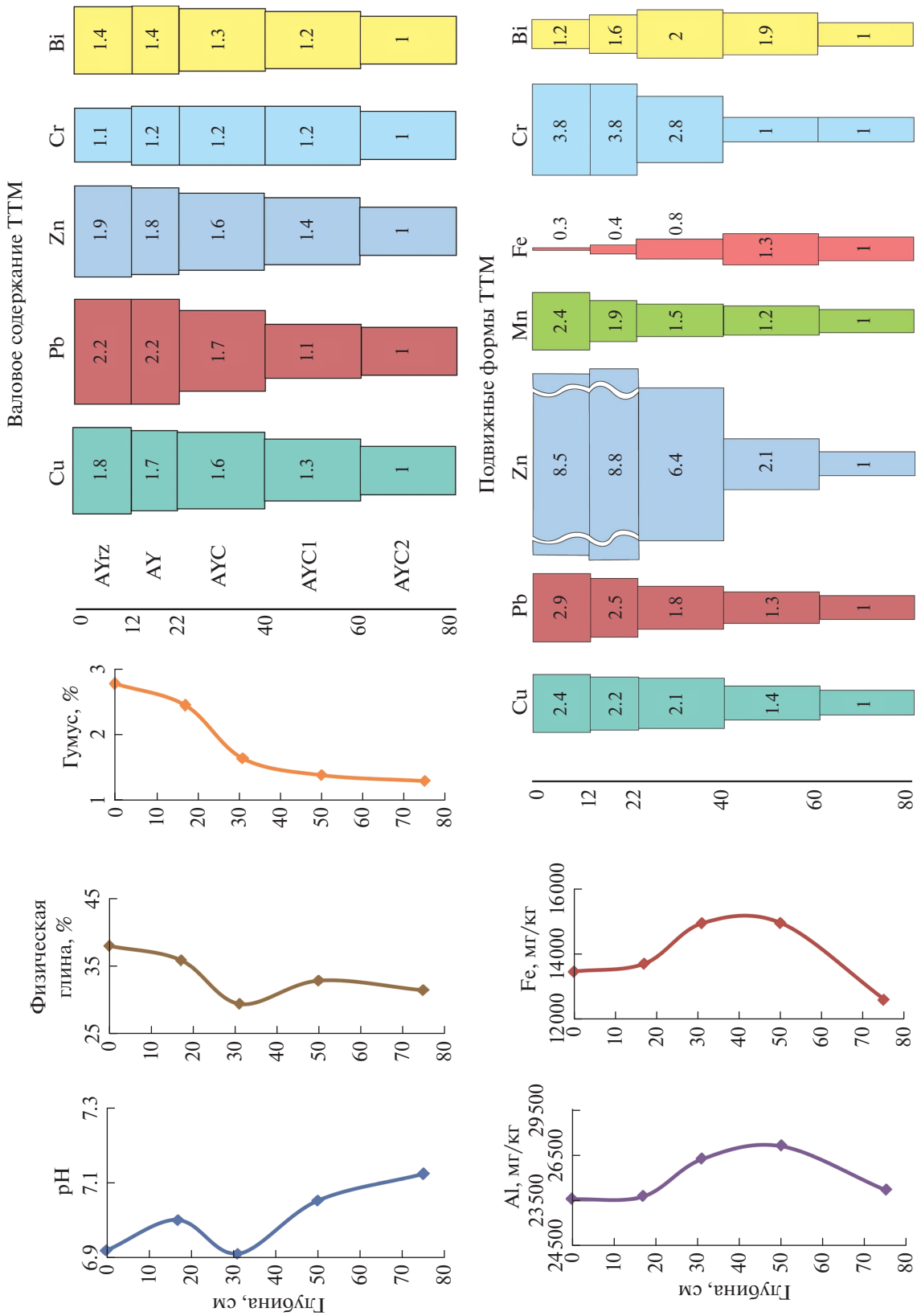


Рис. 6. Физико-химические свойства почвы и радиальная дифференциация валового содержания и подвижных форм ТТМ в трансуперклеточном элементарном ландшафте (разрез 6) промышленной катены.

деление ТММ в этом разрезе менее контрастно, чем в описанной выше почве, сформировавшейся в элювиальном ландшафте. Слабоконтрастное распределение характерно для V, Cr, Co, Ni, Mo, Cd, Sb, Ba, Bi, среднеконтрастное – для Cu, Zn, As, Sn, Pb.

Максимальное содержание подвижных форм Zn приходится на верхний (AYtz) и нижележащий (AY) горизонты и постепенно уменьшается вниз по профилю. Распределение подвижных форм этого элемента отличается сильной контрастностью. Подвижные формы Cu, Pb, Cr и Mn имеют поверхностно-аккумулятивный тип профильного распределения, Fe и Bi – элювиально-иллювиальный со средней степенью контрастности.

ВЫВОДЫ

1. Для верхних горизонтов почв в городских катенах характерно увеличение валового содержания ТММ относительно фоновых почв: Ni, Cu (*Kc* 7.5–7.4) и Cr, Mo, As, Sb, W (4.5–3.0) в промышленной катене, Ni, Cr, Cu, Sb (*Kc* 11.6–4.5) и W, Sn, As, V, Bi (3.6–3.0) в парково-рекреационной катене. Высокое содержание подвижных форм ТММ указывает на техногенное происхождение Cu (средний *Kc* 10.3), Pb (4.0), Zn (1.7) в промышленной катене и Cr (6.7) в парково-рекреационной.

2. Анализ латеральной дифференциации валовых ТММ в почвенных катенах г. Серпухова показал, что ее контрастность усиливается с ростом антропогенной нагрузки. Большая часть ТММ (V, Co, Ni, As, Mo, Sb, W, Fe) отличается срединно-аккумулятивным типом латеральной дифференциации, что связано с замедлением скорости миграции элементов в средней части катен: в трансаккумулятивном и трансупераквально-аккумулятивном элементарных ландшафтах. Причиной замедления является приуроченность к трансаккумулятивным позициям почв с наиболее тяжелым гранулометрическим составом.

3. Тип латерального распределения подвижных форм в катенах для большинства элементов не совпадает с распределением их валового содержания, за исключением Pb. Латеральная дифференциация подвижных форм ТММ в катенах более контрастна (коэффициент L колеблется от 0.1 до 7.4), чем валового содержания ТММ (L от 0.2 до 2.4). На содержание подвижных форм в почвах катен наибольшее влияние оказывает смена окислительно-восстановительных условий, поэтому максимальное содержание этих форм Mn, Zn, Cu и Cr в парково-рекреационной катене и Fe и Mn в промышленной приурочено к супераквальному ландшафтам.

4. Для валового содержания ТММ в почвах г. Серпухова выявлены три основных латеральных ГХБ: хемосорбционный, биогеохимический и

щелочной. Аккумуляция наибольшего числа ТММ происходит на хемосорбционном ГХБ: с увеличением содержания Al_2O_3 связано накопление Cu, Fe, Ni, Sn, V, W, Zn, а с Fe_2O_3 – As, Ba, Co, Mo, Sb. Гидроксиды и оксиды Al и Fe прочно связывают эти элементы. На биогеохимическом барьере осаждаются Pb, Cd, Cr, Mn. К щелочному ГХБ приурочена аккумуляция Sr, Co, Mn, Pb, Bi, Ni, Zn и Cr. Роль ГХБ для латерального распределения подвижных форм ТММ менее значима. Подвижные формы Zn и Cu аккумулируются на сорбционном барьере, что затрудняет поступление в растения сорбированных форм этих ТММ из глинистых минералов. Подвижные формы Pb прочно связываются гидроксидами и оксидами Al на хемосорбционном барьере, связь подвижных форм Bi с гидроксидами и оксидами Al, наоборот, непрочная.

5. Основным типом внутривертикального распределения валового содержания V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Sb, W для парково-рекреационной катены является равномерное, а для Bi, Pb, As, Ba – регрессивное, с максимумом в нижнем горизонте. Для разрезов промышленной катены характерно поверхностно-аккумулятивное распределение валового содержания Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb и Bi ($R = 1.8–3.2$). Это объясняется поступлением этих элементов из антропогенных источников и фиксацией на биогеохимическом барьере. Такой же тип распределения в промышленной катене характерен для подвижных форм Cu, Zn, Cr, Mn, Pb. Случаи элювиально-иллювиального распределения Cr, V, As, Ni, Bi в парково-рекреационной катене и As и Cd в промышленной катене связаны с их аккумуляцией на хемосорбционном ГХБ. Внутривертикальное распределение большинства ТММ слабо- и среднеконтрастно, при этом контрастность подвижных форм ТММ значительно больше, чем валового содержания.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Русского географического общества (проект РФФИ № 17-05-41024 РГО_a, договор № 03/2019/РГО-РФФИ).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Почвенная промышленная катена в г. Серпухове.

Таблица S1. Физико-химические свойства почвы и радиальная дифференциация валового содержания и

подвижных форм ТММ в элювиальном элементарном ландшафте (разрез 1) парково-рекреационной катены.

Таблица S2. Физико-химические свойства почвы и радиальная дифференциация валового содержания и подвижных форм ТММ в трансэлювиальном элементарном ландшафте пологого склона (разрез № 4) парково-рекреационной катены.

Таблица S3. Физико-химические свойства почвы и радиальная дифференциация валового содержания и подвижных форм ТММ в элювиальном элементарном ландшафте (разрез 1) промышленной катены.

Таблица S4. Физико-химические свойства почвы и радиальная дифференциация валового содержания и подвижных форм ТММ в трансупераквальном элементарном ландшафте (разрез б) промышленной катены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Авессаломова И.А.* Катенарная геохимическая организация таежных ландшафтов Восточно-Европейской равнины // Геохимия ландшафтов и география почв. 100 лет со дня рождения М.А. Глазовской. М.: АПР, 2012. С. 97–117.
2. *Баргальи Р.* Биогеохимия наземных растений. Пер. с англ. М.: ГЕОС, 2005. 457 с.
3. *Безуглая Э.Ю., Смирнова И.В.* Воздух городов и его изменения. СПб: Астерион, 2008. 254 с.
4. *Богатырев Л.Г.* Почвоведение. Почва и почвообразование / Под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова. М.: Высшая школа, 1988. Ч. 1. 400 с.
5. *Водяницкий Ю.Н.* Минералогия и геохимия марганца (обзор литературы) // Почвоведение. 2009. № 10. С. 1256–1265.
6. *Водяницкий Ю.Н.* Роль соединений железа в закреплении тяжелых металлов и металлоидов в почвах (обзор литературы) // Почвоведение. 2010. № 5. С. 558–572.
7. *Геннадиев А.Н., Жидкин А.П.* Типизация склоновых сопряжений почв по количественным проявлениям смыва-намыва вещества // Почвоведение. 2012. № 1. С. 21–31.
8. Геохимия окружающей среды / Под ред. Ю.Е. Саета и др. М.: Недра, 1990. 335 с.
9. *Глазовская М.А.* Геохимические барьеры в почвах: типология, функциональные особенности и экологическое значение // Геохимия ландшафтов и география почв. 100 лет М.А. Глазовской. М.: АПР, 2012. С. 26–44.
10. *Глазовская М.А., Касимов Н.С., Перельман А.И.* Основные понятия геохимии ландшафтов, существенные для фонового мониторинга // Ландшафтно-геохимические основы фонового мониторинга природной среды. М.: Наука, 1989. С. 8–25.
11. ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы (ССОП). Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения.
12. Государственная геологическая карта СССР. Карта четвертичных отложений масштаба 1 : 200 000. М., 1967.
13. Государственная геологическая карта СССР. Карта четвертичных отложений масштаба 1 : 200 000. М., 1967.
14. *Зайдельман Ф.Р., Никифорова А.С.* Генезис и диагностическое значение новообразований почв лесной и лесостепной зон. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 220 с.
15. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 437 с.
16. *Карпунин М.М., Ладонин Д.В.* Влияние компонентов почвы на поглощение тяжелых металлов в условиях техногенного загрязнения // Почвоведение. 2008. № 11. С. 1388–1398.
17. *Касимов Н.С., Власов Д.В., Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М.* Геохимия ландшафтов Восточной Москвы. М.: АПР, 2016. 276 с.
18. *Касимов Н.С., Самонова О.А.* Катенарная ландшафтно-геохимическая дифференциация // География, общество, окружающая среда. Функционирование и современное состояние ландшафтов. М.: Городец, 2004. Т. II. С. 479–489.
19. *Кошелева Н.Е., Кузьминская Н.Ю., Терская Е.В.* Засоление и осолонцевание городских почв из-за применения противогололедных реагентов (на примере Западного административного округа Москвы) // Инженерные изыскания. 2017. № 6–7. С. 64–77.
20. *Кошелева Н.Е., Власов Д.В.* Природные и техногенные факторы аккумуляции висмута и кадмия в почвах Восточного округа Москвы // Сб. научных трудов по мат-лам 6-ой Всеросс. научно-практ. конф. “Экологические проблемы промышленных городов”. Саратов, 10–12 апреля 2013 г. Саратов: Взд-во СГТУ, 2013. Т. 1. С. 212–216.
21. *Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Власов Д.В.* Факторы накопления тяжелых металлов и металлоидов на геохимических барьерах в городских почвах // Почвоведение. 2015. № 5. С. 536–553.
22. *Кузьменкова Н.В., Кошелева Н.Е., Асадулин Э.Э.* Тяжелые металлы в почвах и лишайниках тундровой и лесотундровой зон на северо-западе Кольского полуострова // Почвоведение. 2015. № 2. С. 244–256.
23. *Кузьминская Н.Ю., Кошелева Н.Е., Капустина И.С., Терская Е.В.* Механизмы формирования и параметры техногенных геохимических аномалий в почвах г. Серпухова // Доклады МНТОРЭС им. А.С. Попова. Проблемы экоинформатики. 2018. Вып. XIII. С. 217–222.
24. *Левит Р.Л., Кудрявцева В.А., Шигаева Т.Д.* Влияние основных катионов природных вод на сорбцию цинка(II), кадмия(II), свинца(II) и меди(II) оксидом алюминия и каолином // Биосфера, 2014. Т. 6. № 4. С. 382–387.
25. *Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. М.: Астрей-2000, 1999. 768 с.
26. *Самонова О.А., Асеева Е.Н.* Латеральное распределение металлов в составе гранулометрических фракций почв лесных катен (Смоленско-Московская возвышенность) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2009. № 3. С. 58–65.
27. *Самонова О.А., Шахпендерян Е.А.* Дифференциация валовых и подвижных форм тяжелых металлов в илистой фракции дерново-подзолистой почвы //

- Тяжелые металлы в окружающей среде. Пущино, 1997. С. 69–78.
28. Семенов И.Н., Касимов Н.С., Терская Е.В. Латеральная дифференциация форм соединений металлов в почвенных суглинистых catenaх центра Западно-Сибирской равнины // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2019. № 3. С. 25–37.
 29. Экологическая ситуация в городе Серпухове и перспективы ее улучшения. М.: ПОЛТЕКС, 2000, 228 с.
 30. Экология города / Под ред. А.С. Курбатовой, В.Н. Башкина, Н.С. Касимова. М.: Научный мир, 2004. 624 с.
 31. Charlesworth S.M., De Miguel E., Ordoñez A. A review of the distribution of particulate trace elements in urban terrestrial environments and its application to considerations of risk // Environ. Geochem. Health. 2011. V. 33. P. 103–123. <https://doi.org/10.1007/s10653-010-9325-7>
 32. Chisholm-Brause C.J., Hayes K.F., Roe A.L. et al. Spectroscopic investigation of Pb(II) complexes at the γ -Al₂O₃ / water interface // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V. 54. P. 1897–1909.
 33. Demetriades A., Birke M. Urban geochemical mapping manual: Sampling, Sample preparation, Laboratory analysis, Quality control check, Statistical processing and Map plotting. Brussels: EuroGeoSurveys, 2015. 162 p. http://www.eurogeosurveys.org/wp-content/uploads/2015/10/Urban_Geochemical_Mapping_Manual.pdf
 34. Gietl J.K., Lawrence R., Thorpe A.J., Harrison R.M. Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road // Atmos. Environ. 2010. V. 44. P. 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.10.016>
 35. Grigoratos T., Martini G. Brake wear particle emissions: a review // Environ. Sci. Pollut. Res. 2015. V. 22. P. 2491–2504. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3696-8>
 36. Heavy metals in soils. Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability / Ed. B.J. Alloway. Dordrecht: Springer Science+Business Media, 2013. 613 p.
 37. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome. 2014. 181 p.
 38. Kosheleva N.E., Kasimov N.S., Timofeev I.V. Potentially toxic elements in urban soil catenas of W-Mo (Zakamensk, Russia) and Cu-Mo (Erdenet, Mongolia) mining areas // J. Soils & Sedim. 2018. V. 18. P. 318–2334. <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1897-8>
 39. Limbeck A., Puls C. Particulate Emissions from On-Road Vehicles / Urban Airborne Particulate Matter. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2010. P. 63–79. https://doi.org/10.1007/978-3-642-12278-1_4
 40. Pant P., Harrison R.M. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review // Atmos. Environ. 2013. V. 77. P. 78–97. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.028>
 41. Sommer M., Schlichting E. Archetypes of catenas in respect to matter – A concept for structuring and grouping catenas // Geoderma. 1997. V. 76. P. 1–33. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(96\)00095](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(96)00095)

Distribution of Heavy Metals and Metalloids in Soil Catenas of the City of Serpukhov

N. E. Kosheleva¹, *, N. Yu. Kuzminskaya², and E. V. Terskaya¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

²LLC Gazprom Geotechnologies, Moscow, 123290 Russia

*e-mail: natalk@mail.ru

The features of the lateral and vertical distribution of the total contents and concentrations of mobile (AAB extract at pH 4.8) forms of heavy metals and metalloids (HMMs) in two heterogeneous soil-geochemical catenas of the city of Serpukhov (Moscow region) located in the industrial and park-recreational land-use zones, were studied. The total content of V, Co, Ni, As, Mo, Sb, W, Fe is characterized by the median-accumulative type of lateral differentiation with maximum accumulation coefficients L of 2–2.4. HMMs accumulate at chemisorptive, biogeochemical, and alkaline lateral geochemical barriers. Lateral differentiation of mobile HMMs (L 0.1–7.4) in the catenas is more contrasting than that of total HMMs (L 0.2–2.4). The change in redox conditions has the greatest effect on the content of mobile HMMs; therefore, maximum concentrations of mobile forms of Mn, Zn, Cu, and Cr in the “park-recreational” catena and Fe and Mn in the “industrial” catena are confined to super-aquatic landscapes. The main types of vertical differentiation of the total HMMs content for the “park-recreational” catena are: uniform (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Sb, W) and regressive, with a maximum in the lower horizon (Bi, Pb, As, Ba). The “industrial” catena is characterized by the surface-accumulative distribution of the total content of Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, and Bi. With an increase in anthropogenic load, the contrast of lateral and vertical distribution of HMMs increases by 1.3–2.2 times.

Keywords: elementary geochemical landscapes, mobile forms, accumulation, geochemical barriers, urban soils