

## ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫЕ ОРТШТЕЙНЫ ПОЧВ ПРИРОДНЫХ ЛАНДШАФТОВ ЮГА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ

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

<sup>a</sup>Федеральный научный центр биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН,  
пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

<sup>b</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,  
пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

\*e-mail: [timofeeva@biosoil.ru](mailto:timofeeva@biosoil.ru)

Поступила в редакцию 13.05.2024 г.

После доработки 09.09.2024 г.

Принята к публикации 10.09.2024 г.

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

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

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

### ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

где  $C_{\text{орт}}$  и  $C_{\text{почв}}$  — содержание элемента в ортштейнах и почве.

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

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

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

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

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

$$\tau = (C_{xП}/C_{ZrП})/(C_{xC}/C_{ZrC}) - 1,$$

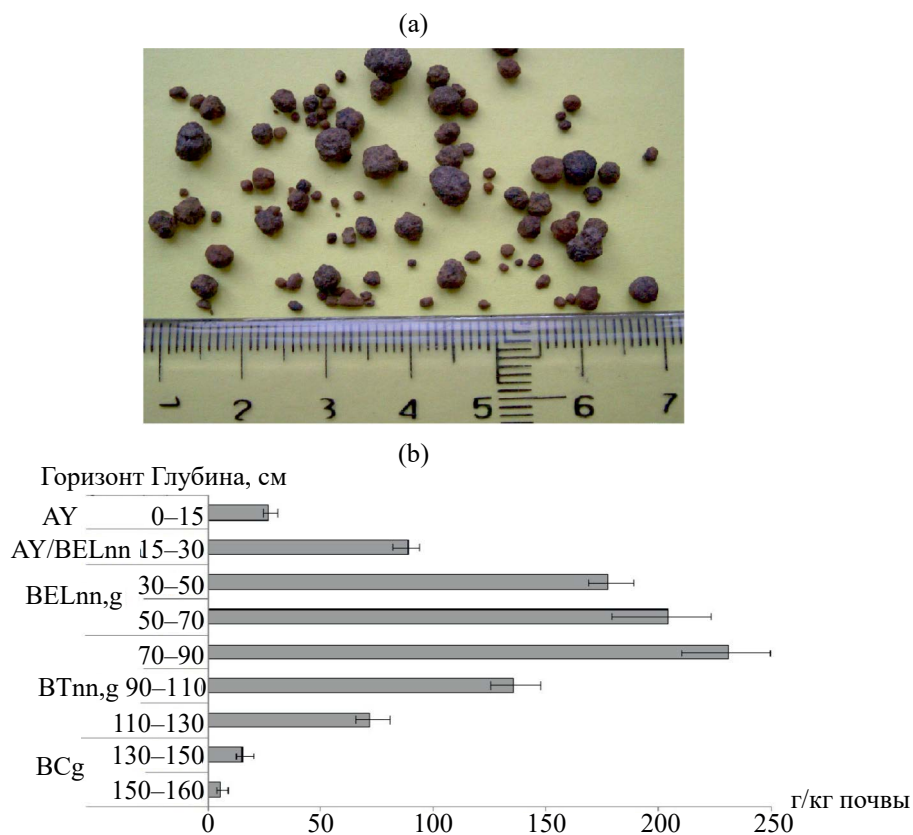
где  $C_{xП}$  и  $C_{ZrП}$  содержание элемента ( $x$ ) и Zr в опытном образце почв,  $C_{xC}$  и  $C_{ZrC}$  содержание элемента ( $x$ ) и Zr в горизонте C.

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

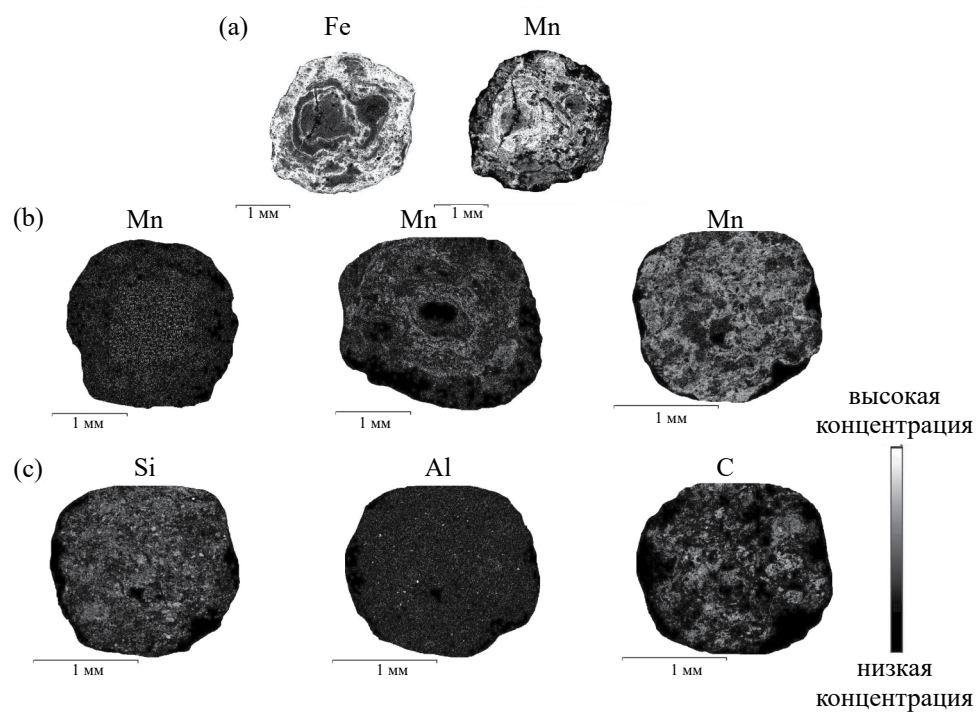
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

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

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



**Рис. 1.** Железо-марганцевые ортштейны: (a) – ортштейны разного размера, (b) – внутрипрофильное изменение содержания ортштейнов.

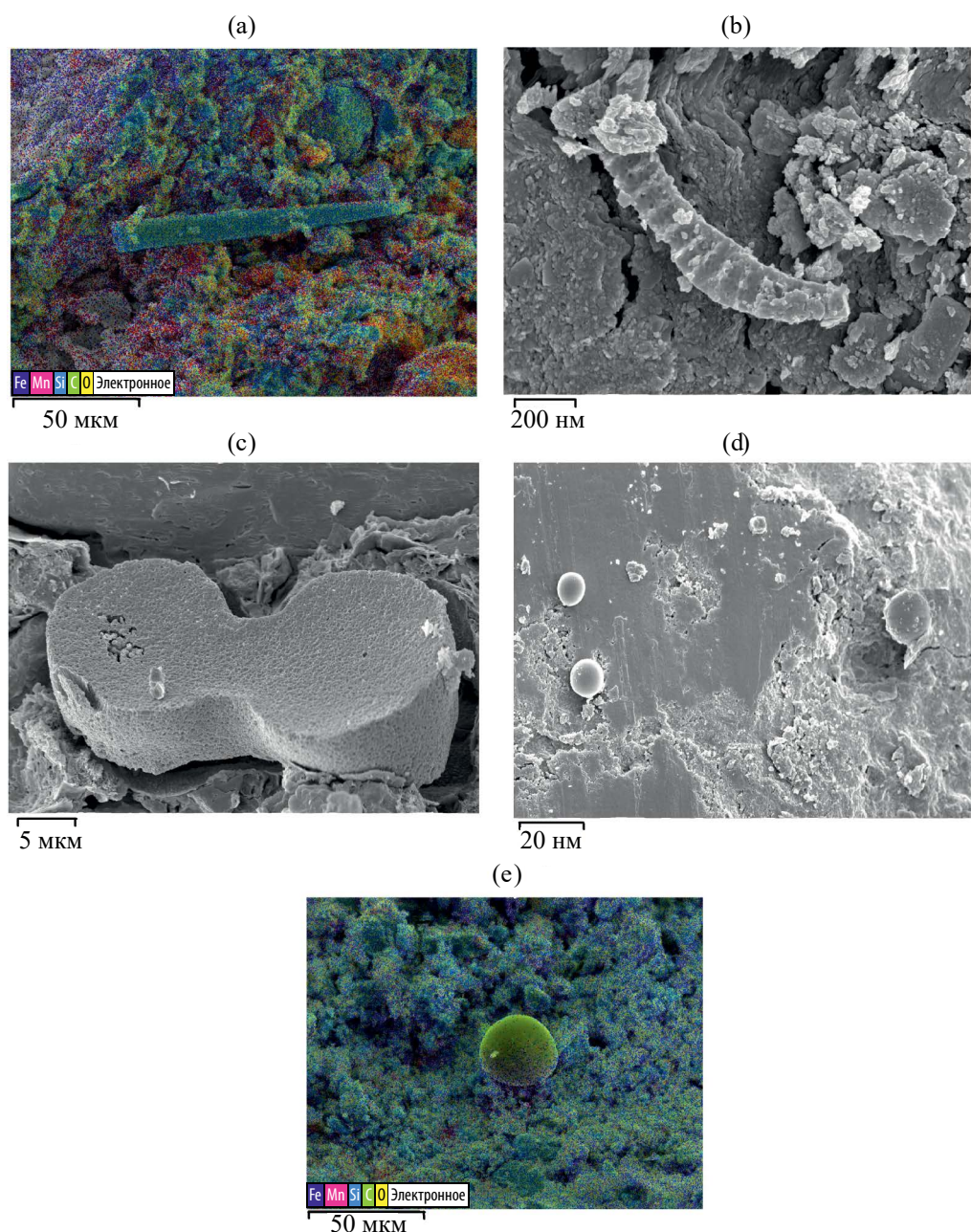


**Рис. 2.** Распределение элементов в ортштейнах: (a) – распределение Fe и Mn во внешней и внутренней зонах, (b) – распределение Mn во внутренней зоне типичных, моно- и полиядерных ортштейнов, (c) – распределение Si, Al и C.



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

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



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

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

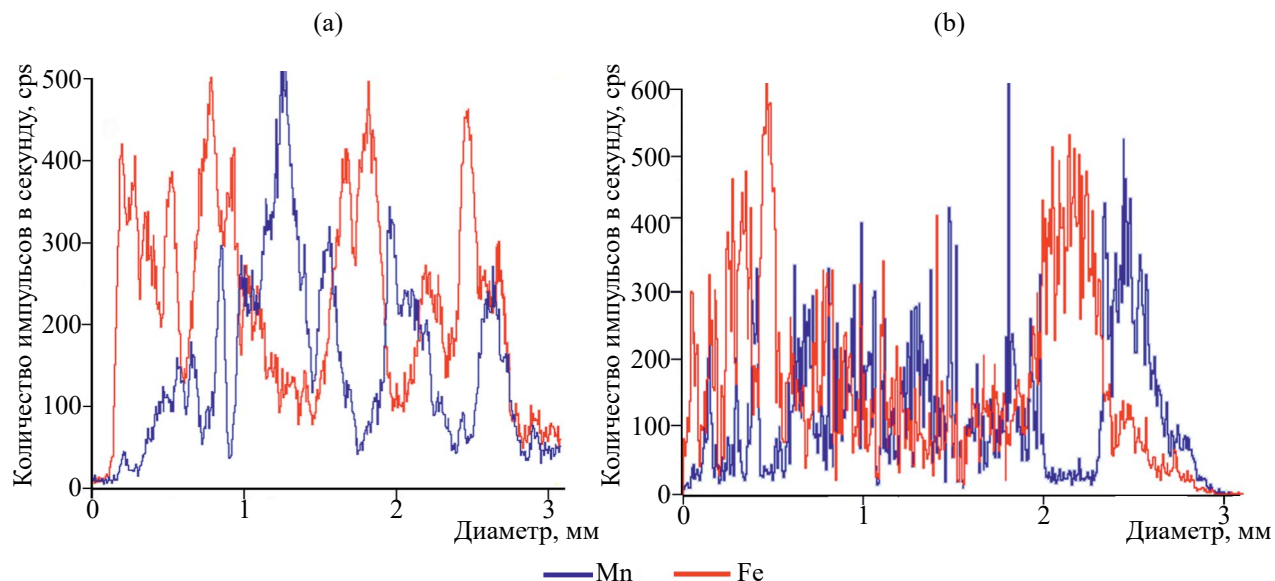
и более быстрых и контрастных перепадов окислительно-восстановительного потенциала в С-обогащенных микрозонах [1, 13, 30].

Содержание оксидов Fe и Mn в изученных ЖМО превышало их концентрацию во вмещающем почвенном мелкоземе во всех горизонтах профиля (табл. 1). Вертикальная дифференциация уровня *EF* отражает закономерное увеличение интенсивности накопления MnO в ЖМО с продвижением от верхней части профиля к нижней. Максимальная величина *EF* Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отмечена в ЖМО средней части, с продвижением вглубь профиля интенсивность накопления элемента снижается. Схожая закономерность в профильной дифференциации *EF* Fe и Mn отмечена для ортштейнов агротемногумусовых подбелов и обоснована высокой подвижностью Mn в более широком диапазоне Eh [18, 23]. Сканирование поперечного среза ЖМО указывает на стадийный характер осаждения Fe и Mn. В ЖМО выделяются стадии с увеличением интенсивности осаждения Fe и уменьшением осаждения Mn и наоборот, а также переходные стадии совместного повышения и снижения содержания Fe и Mn (рис. 4). Обогащение разных зон почвенных

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

Горизонт	Объект	C <sub>общ</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>
AY	Почва	3.11 $\pm$ 0.10	5.16 $\pm$ 0.11	0.11 $\pm$ 0.004	78.93 $\pm$ 2.61	12.97 $\pm$ 0.36	0.58 $\pm$ 0.02	0.88 $\pm$ 0.03
	Ортштейны	2.07 $\pm$ 0.07	22.09 $\pm$ 0.79	0.64 $\pm$ 0.014	76.05 $\pm$ 2.27	9.00 $\pm$ 0.14	0.29 $\pm$ 0.01	0.71 $\pm$ 0.02
	<i>EF</i> *	0.67	4.28	5.82	0.96	0.69	0.50	0.81
AY/BELnn	Почва	0.97 $\pm$ 0.04	4.83 $\pm$ 0.10	0.10 $\pm$ 0.004	80.61 $\pm$ 2.86	12.36 $\pm$ 0.29	0.60 $\pm$ 0.02	0.89 $\pm$ 0.03
	Ортштейны	2.32 $\pm$ 0.08	22.70 $\pm$ 0.77	0.67 $\pm$ 0.015	76.71 $\pm$ 2.22	9.05 $\pm$ 0.14	0.32 $\pm$ 0.01	0.73 $\pm$ 0.02
	<i>EF</i>	2.39	4.70	6.70	0.95	0.73	0.53	0.82
BELnn,g	Почва	0.42 $\pm$ 0.01	4.39 $\pm$ 0.12	0.06 $\pm$ 0.001	80.40 $\pm$ 2.97	11.20 $\pm$ 0.19	0.46 $\pm$ 0.01	0.90 $\pm$ 0.03
	Ортштейны	2.11 $\pm$ 0.09	26.05 $\pm$ 0.72	0.89 $\pm$ 0.029	75.99 $\pm$ 2.19	8.96 $\pm$ 0.12	0.25 $\pm$ 0.01	0.70 $\pm$ 0.02
	<i>EF</i>	5.02	5.93	14.83	0.94	0.80	0.54	0.78
BTnn,g	Почва	0.21 $\pm$ 0.01	4.97 $\pm$ 0.24	0.07 $\pm$ 0.002	78.02 $\pm$ 2.53	15.71 $\pm$ 0.45	0.88 $\pm$ 0.03	0.94 $\pm$ 0.03
	Ортштейны	1.25 $\pm$ 0.06	16.21 $\pm$ 0.74	1.88 $\pm$ 0.043	76.18 $\pm$ 2.28	9.30 $\pm$ 0.17	0.39 $\pm$ 0.01	0.76 $\pm$ 0.02
	<i>EF</i>	5.95	3.26	26.86	0.98	0.59	0.44	0.81
BCg	Почва	0.15 $\pm$ 0.01	5.82 $\pm$ 0.23	0.09 $\pm$ 0.003	77.84 $\pm$ 2.55	15.99 $\pm$ 0.47	0.95 $\pm$ 0.04	0.95 $\pm$ 0.04
	Ортштейны	0.57 $\pm$ 0.02	10.65 $\pm$ 0.36	4.71 $\pm$ 0.165	76.29 $\pm$ 2.36	9.35 $\pm$ 0.16	0.42 $\pm$ 0.02	0.75 $\pm$ 0.02
	<i>EF</i>	3.80	1.83	52.33	0.98	0.58	0.44	0.79
Cg	Элюво-делювий пород	—	—	—	78.71 $\pm$ 2.73	16.01 $\pm$ 0.46	0.96 $\pm$ 0.03	0.99 $\pm$ 0.04

\**EF* — коэффициент накопления в ортштейнах. Прочерк — не определяли.



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

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

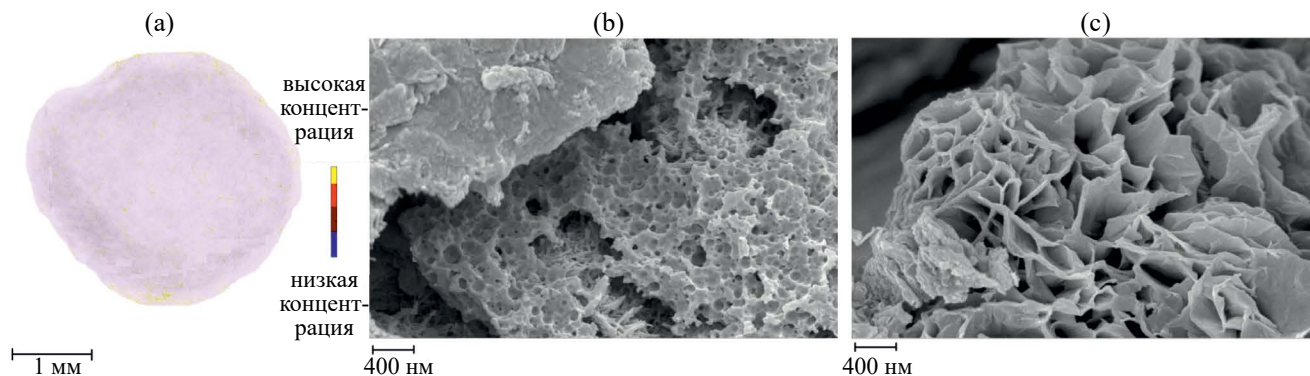
Распределение Si, Al, Mg и Ti в ЖМО имело недифференцированный характер и характеризовалось присутствием обогащенных элементами зерен, однородно распределенных в ЖМО, что указывает на постепенное включение изученных макроэлементов при образовании и развитии ЖМО (рис. S1). Содержание Si, Al, Mg и Ti в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

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

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

Интенсивное накопление Fe и Mn в ЖМО определяет присутствие как унаследованных, так и образованных в результате преобразования внутри ортштейнов Fe- и/или Mn-минеральных фаз. Минералы группы Fe в большинстве исследованных ЖМО представлены гетитом (рис. S2b). Методом сканирующей электронной микроскопии в ЖМО обнаружены псевдокристаллические структуры, схожие по морфологии с микрокристаллами гетита (рис. 5b). Такие структуры имели пористое покрытие, вероятно, образованное в результате дегидратирования массы аморфных соединений Fe. В отдельных образцах ЖМО идентифицирован нестабильный слабо кристаллизованный минерал — фероксигит (рис. S2b). Минералы группы Mn были идентифицированы в отдельных образцах ЖМО и представлены тефроитом (первичный почвенный минерал) и бернесситом (рис. S2). Внутри ЖМО размером более 3 мм в диаметре были обнаружены сотовые структуры псевдокристаллов, которые в литературе именуются как “nanoflowers” (наночеты) и представляют собой минералы группы Mn (бернессит) (рис. 5с). Гетит и бернессит являются доминирующими минералами ЖМО [25, 33]. Упоминания о наличии фероксигита в ЖМО в литературе единичны, что связано со спецификой





**Рис. 5.** Псевдокристаллические структуры в ортштейнах: (a) — участки с высокой оптической плотностью, (b) — микроморфология Fe—Mn соединений, (c) — сотовые структуры псевдокристаллов соединений Mn.

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

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

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

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

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



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

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

\* EF — коэффициент накопления в ортштейнах. Прочерк — не установлено.

подтверждает преимущественное литогенное поступление Cr в почвы.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Таблица 5.** Конфигурация параметров вмещающих почв и ортштейнов

Показатель	F1	F2	F3
Pb	0.75	0.61	0.15
Ni	0.27	0.88	0.11
Zn	–0.70	0.62	0.21
Cr	0.86	–0.18	0.31
V	0.40	0.59	0.53
Sr	–0.24	–0.45	0.78
$C_{\text{общ}}$	0.52	–0.52	–0.48
$\text{SiO}_2$	–0.73	–0.01	–0.56
$\text{Al}_2\text{O}_3$	–0.76	0.29	0.43
MgO	–0.74	0.09	0.52
$\text{TiO}_2$	–0.76	–0.54	0.07
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.90	–0.29	0.28
MnO	0.54	0.79	0.11
Собственные значения	5.70	3.47	2.17
% общей дисперсии	43.88	26.71	16.67

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## БЛАГОДАРНОСТЬ

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

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

## СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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



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

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

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

**Ya. O. Timofeeva<sup>a,\*</sup>, A. A. Karabtsov<sup>b</sup>, M. L. Burdukovskii<sup>a</sup>,  
L. N. Purtova<sup>a</sup>, and E. S. Martynenko<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia*

<sup>b</sup>*Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia*

\*e-mail: [timofeeva@biosoil.ru](mailto:timofeeva@biosoil.ru)

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

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