

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



ЗАМУЛИНА ИННА ВАЛЕРЬЕВНА

**ТРАНСФОРМАЦИЯ СВОЙСТВ ГИДРОМОРФНЫХ ПОЧВ ПОД
ВЛИЯНИЕМ ДЛИТЕЛЬНОГО ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ
ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

1.5.19. Почвоведение (биологические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Ростов-на-Дону – 2026

Работа выполнена на кафедре почвоведения и оценки земельных ресурсов
Академии биологии и медицины имени Д.И. Ивановского
Южного федерального университета

Научный руководитель: **Минкина Татьяна Михайловна,**
доктор биологических наук, профессор, ФГАОУ ВО
«Южный федеральный университет», Академия
биологии и медицины им. Д. И. Ивановского, кафедра
почвоведения и оценки земельных ресурсов,
заведующий.

Официальные оппоненты: **Умарова Аминат Батальбиевна,**
доктор биологических наук, профессор, ФГБОУ ВО
«Московский государственный университет имени М.В.
Ломоносова», факультет почвоведения, кафедра физики
и мелиорации почв, заведующий;

Самофалова Ираида Алексеевна
доктор биологических наук, доцент, ФГБОУ ВО
«Пермский государственный аграрно-технологический
университет имени академика Д. Н. Прянишникова»,
Институт фундаментальных и прикладных
агроэкобиотехнологий и лесного хозяйства, кафедра
агрохимии и почвоведения, профессор.

Защита диссертации состоится «**29**» **сентября 2026** года в **14:00** на заседании
диссертационного совета ЮФУ801.01.13 по биологическим наукам на базе Академии
биологии и медицины им. Д. И. Ивановского Южного федерального университета по адресу:
344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/1, к. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке им. Ю.А.
Жданова Южного федерального университета по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Р.
Зорге, 21ж, и на сайте Южного федерального университета
<https://hub.sfedu.ru/diss/show/1356721/>

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Отзыв на автореферат в двух экз. (с указанием даты, полностью ФИО, ученой степени
со специальностью, звания, организации, подразделения, должности, адреса, телефона, e-
mail), заверенный печатью организации, просим направлять по адресу: 344090, г. Ростов-на-
Дону, пр. Стачки, 194/1, к. 707, ученому секретарю диссертационного совета ЮФУ 801.01.13
Бурачевской М.В., а также в формате .pdf на e-mail: mburachevskaya@sfedu.ru.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.б.н.



Бурачевская Марина Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Почвы, формирующиеся на территориях бывших шламонакопителей и осушенных водоемов-приемников промышленных стоков, представляют собой особый тип природно-техногенных систем. Их развитие определяется сочетанием нескольких факторов: длительным поступлением загрязняющих веществ, изменением гидрологического режима, трансформацией донных отложений в почвообразующий субстрат, а также последующим зарастанием поверхности и началом современных почвообразовательных процессов. Особенность таких систем заключается в том, что педогенез протекает не на зональных почвообразующих породах, а на техногенных отложениях, которые уже на начальном этапе обладают аномальным химическим и минералогическим составом. Это определяет первичную техногенную обусловленность всех последующих почвенных процессов от формирования органического вещества до трансформации минеральной матрицы и приводит к формированию буферных свойств почв по отношению к тяжелым металлам (ТМ), т.е. способности почв регулировать состав соединений и подвижность ТМ в почве.

В связи с этим актуальным является изучение трансформации состава и свойств техногенно нарушенных почв бывших шламонакопителей, определяющих их буферный потенциал в условиях загрязнения. При этом остается недостаточно изученным, какие компоненты техногенно сформированных гидроморфных почв выступают основными, контролирующими их буферную способность в условиях длительного полиэлементного загрязнения. Решение данного вопроса имеет определяющее значение не только для оценки современного экологического состояния таких почв, но и для прогноза риска вторичной мобилизации загрязняющих веществ при изменении гидрологических условий.

Цель работы – выявить закономерности трансформации гидроморфных почв территории бывшего шламонакопителя, сформировавшихся на техногенных илах, в условиях длительного загрязнения тяжелыми металлами.

Задачи исследования:

1. Оценить уровень и характер загрязнения пойменных почв р. Северский Донец на основе комплекса геохимических критериев с учётом их пространственного распределения.

2. Установить буферную способность исследуемых почв по отношению к приоритетным тяжелым металлам (Zn, Pb, Cu) и выявить вклад органического вещества, тонкодисперсной минеральной фазы, карбонатов, полуторных оксидов и кислотно-щелочных условий в формирование градаций буферности.

3. Установить направленность трансформации физических, физико-химических свойств почв и минералогического состава при длительном техногенном воздействии.

4. Выявить роль органического вещества и его водорастворимых фракций в стабилизации почвенной системы при многолетнем техногенном загрязнении.

5. Идентифицировать ведущие фазы-носители тяжелых металлов и установить закономерности их распределения по гранулометрическим фракциям почв различных категорий загрязнения.

6. Оценить влияние влажности почв на экстрагируемость подвижных форм Zn, Pb, Cu и оксалаторастворимого Fe, а также обосновать методологический подход для корректной оценки подвижности тяжелых металлов и устойчивости Fe-минералов в гидроморфных почвах.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Многолетнее техногенное загрязнение в сочетании со сменой окислительно-восстановительного режима формирует мозаичное распределение свойств и состава гидроморфных почв. При росте техногенной нагрузки возрастает вклад органического вещества, физической глины, оксидов Fe и Al в формирование буферности почв по отношению к тяжелым металлам, терригенный минералогический комплекс сменяется аутигенным сульфатно-гидроксидным.

2. Особенностью органического вещества загрязненных гидроморфных почв, сформированных на техногенных илах, является накопление лабильных водорастворимых фракций, снижение ароматичности и гидрофобности гуминовых кислот.

3. Распределение Cu, Zn, Pb по гранулометрическим фракциям почв определяется не только размером частиц, но и составом фаз-носителей: во фракции <0,08 мкм наблюдается наиболее высокая концентрация всех металлов и доля органически связанных форм; во фракциях 0,2-5 мкм преобладают Fe-Mn-оксидные и карбонатные ассоциации. С ростом загрязнения доля остаточной фракции снижается, в то время как доли обменных, карбонатных и связанных с Fe-Mn-оксидами форм возрастают.

4. Оценка подвижности тяжелых металлов в гидроморфных почвах в условиях длительного техногенного загрязнения должна базироваться на анализе свежих влажных образцов, поскольку высушивание способствует кристаллизации Fe(III)-гидроксидов и снижает растворимость металлосодержащих фаз. Реактив Тамма позволяет наиболее полно извлекать сидерофильные формы тяжелых металлов в загрязненных почвах. Разница между содержанием оксалаторастворимого Fe во влажных и высушенных образцах отражает долю неустойчивых Fe-минералов.

Научная новизна. Для гидроморфных почв юга России, сформировавшихся на территории бывшего шламонакопителя, впервые выявлены механизмы, определяющие трансформацию свойств и минералогического состава в условиях длительного полиэлементного загрязнения, дана оценка загрязнения почв с применением независимых геохимических критериев (Kc, Zc, I-geo, EF). Установлены особенности трансформации физических и химических свойств гидроморфных почв при многолетнем техногенном загрязнении. Установлено, что механизмы устойчивости этих почв к тяжёлым металлам перестраиваются от карбонатного и кислотно-щелочного барьеров к преимущественной фиксации поллютантов органическим веществом, оксидами Fe и Al, а также тонкодисперсной фракцией. Показана трансформация минералогического состава (смена терригенного комплекса на аутигенный сульфатно-гидроксидный) и органического вещества. Предложен индикатор деградиационных изменений органического вещества по содержанию водорастворимого органического углерода холодной экстракции и на его основе разработана шкала оценки состояния почв. Впервые для гидроморфных почв установлены закономерности распределения Cu, Zn и Pb по гранулометрическим фракциям (от <0,08 мкм до 5 мкм) во взаимосвязи с фракционным составом соединений (метод Тессье), что позволило идентифицировать ведущие фазы-носители металлов.

Теоретическая значимость. Результаты исследования вносят вклад в развитие теоретических представлений о трансформации гидроморфных почв в условиях длительного полиэлементного загрязнения. Полученные данные о трансформации структурно-функционального состава гуминовых кислот развивают представления о механизмах взаимодействия органического вещества с тяжелыми металлами. Полученные данные позволяют определить вклад органического вещества, полуторных оксидов, карбонатов и тонкодисперсных фракций в формирование буферности почв и

механизмы фиксации ТМ. Выявленные закономерности распределения ТМ по гранулометрическим фракциям с учетом минералогического состава и фракционного распределения соединений расширяют теоретические представления о фазах-носителях металлов в гидроморфных почвах. Предложенный методологический подход к оценке подвижности тяжелых металлов с учетом влажности образцов и устойчивости Fe-минералов к высушиванию может быть использован для совершенствования схем химического фракционирования применительно к гидроморфным почвам.

Практическая значимость. Полученные результаты позволяют оценить трансформацию свойств гидроморфных почв под влиянием хронического загрязнения, определить их устойчивость к техногенной нагрузке и прогнозировать риск вторичной мобилизации тяжелых металлов. Разработанная шкала оценки состояния почв на основе отношения фракций водорастворимого органического вещества может быть использована для экспресс-диагностики деградационных изменений органического вещества при техногенном загрязнении. Характеристика территории и используемые показатели могут быть применены при разработке природоохранных нормативов, программ восстановления загрязненных почв и при организации экологического мониторинга. Закономерности распределения ТМ по гранулометрическим фракциям могут служить основой для прогнозирования миграционной способности металлов и оценки риска их поступления в сопредельные среды. Результаты дифференциации Fe-минералов по степени устойчивости к смене окислительно-восстановительных условий позволяют рекомендовать использование образцов при их естественной влажности для корректной оценки подвижности тяжелых металлов в гидроморфных почвах.

В учебный процесс кафедры почвоведения и оценки земельных ресурсов ЮФУ включены разработанные материалы: они применяются в преподавании курсов «Современные методы исследований в почвоведении», «Химическое загрязнение почв» и «Управление земельными ресурсами».

Личный вклад соискателя. Соискатель непосредственно участвовала в разработке программы исследования, выполнила лабораторные анализы на базе Академии биологии и медицины им. Д.И. Ивановского ЮФУ, провела статистическую обработку, обобщение и интерпретацию полученных результатов. Доля личного участия соискателя в выполнении работы составляет 80 %.

Степень достоверности и апробация работы. Степень достоверности результатов исследований обусловлена комплексным подходом: репрезентативная выборка проб, использование сертифицированных методик анализа и статистическая обработка данных. Полученные зависимости характеризуются хорошей воспроизводимостью и согласованностью с литературными данными. Результаты исследований, представленные в диссертационной работе, доложены и обсуждены на Международной конференции «Водосбор-река-устье: исследования эрозии почв, русловых и устьевых процессов» (Ростов-на-Дону, 2025); Международном симпозиуме по агроэкологическому качеству (International Symposium on Agro-Environmental Quality, 2024, 2025, Нанкин, Китай); Девятой международной конференции СНГ МГО «НІТ-2024» «Гуминовые вещества и зеленые технологии»; II Международной конференции «Проблемы и перспективы устойчивого развития почвенного покрова горных и равнинных территорий» (Геленджик, 2024); II Международной междисциплинарной научной конференции «Фундаментальные концепции физики почв: развитие, современные приложения и перспективы» (Москва, 2024); заседании рабочей группы по изучению черноземов VIII Съезда Общества почвоведов им. В.В. Докучаева (2021), Генеральной ассамблее Европейского Совета по геонаукам (EGU General Assembly) (Вена, Австрия, 2021), XXII Международной научно-

практической конференции «Актуальные проблемы экологии и природопользования» (Москва, 2021); Международной научной конференции, посвященной В.В. Никитину, а также 100-летию аграрного образования на Урале I Никитинские чтения «Актуальные проблемы почвоведения, агрохимии и экологии в природных и антропогенных ландшафтах» (Пермь, 2019); X Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Устойчивое развитие территорий: теория и практика» (Сибай, Республика Башкортостан, 2018, 2019); XIII Международной научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития агропромышленного комплекса» (Ростов-на-Дону, 2020); Международной научной конференции «Современное состояние черноземов» (Ростов-на-Дону, 2018); «Докучаевские молодежные чтения» (Санкт-Петербург, 2016); IX съезда Общества почвоведов им. В.В. Докучаева (Казань, 2024); XXIII Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Таганрог, 2017).

Соответствие темы паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.5.19. «Почвоведение» по п. 1 в части «Теоретические проблемы генезиса и географии почв, их естественной и антропогенной эволюции», по п. 4 в части «Изучение трансформации минералогического состава почв в процессе естественного, техногенного и агрогенного педогенеза», по п. 6 «Теоретические и научно-методические вопросы химии почв. Изучение взаимодействия органических и минеральных компонентов почв. Техногенное и агрогенное химическое загрязнение почв, изменение их естественной кислотности, химического состава и физико-химических свойств».

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликовано 30 научных работ, в том числе 7 статей в изданиях, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Scopus и/или Web of Science, приравниваемых к K1 журналов, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ, по научной специальности 1.5.19. Почвоведение (биологические науки).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка использованной литературы, изложена на 161 странице. Содержит 21 таблицу, 33 рисунка, 1 приложение. Список литературы включает 243 наименования, в том числе 97 на иностранном языке.

Конкурсная поддержка работы. Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета («Приоритет 2030»), Министерства науки и высшего образования РФ, соглашения № 075-15-2025-686 и № FENW-2026-0019).

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, зав. кафедрой почвоведения и оценки земельных ресурсов ЮФУ, д.б.н., проф. Татьяне Михайловне Минкиной за неоценимую помощь при подготовке работы, заложенный вектор мышления и любовь к почвоведению; всему коллективу кафедры почвоведения и оценки земельных ресурсов ЮФУ за внимание и научные консультации при подготовке диссертации, студентам и аспирантам кафедры почвоведения и оценки земельных ресурсов ЮФУ за помощь в проведении аналитических испытаний, С.С. Манджиевой за помощь в интерпретации результатов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Обзор литературы

В главе рассмотрены геохимические особенности гидроморфных почв юга России, источники и геохимические барьеры миграции Cu, Zn, Pb, распределение ТМ по гранулометрическим фракциям и роль органического вещества в их закреплении. Показано, что вопросы трансформации ТМ в техногенно-преобразованных гидроморфных почвах остаются недостаточно изученными, что обуславливает актуальность настоящей работы.

Глава 2. Объекты и методы исследования

Ландшафты окрестностей города Каменск-Шахтинский Ростовской области – пример многолетнего интенсивного техногенного воздействия. С 1948 года на данной территории функционировали промышленные предприятия и химические комбинаты, сбросы стоков которых в пойменные озера и аварийные выбросы продолжались до середины 1990-х гг., что привело к уничтожению природных пойменных ландшафтов и формированию техногенных водоемов-накопителей, функционирующих как устойчивые очаги вторичного загрязнения (Приваленко и др., 2000; Алексеенко, Алексеенко, 2003; Бауэр и др., 2018).

Одним из таких объектов является территория бывшего оз. Атаманское, расположенная в пойме реки Северский Донец. Прекращение сброса стоков и аридизация климата в последние 30 лет привели к сокращению водного зеркала и активизации педогенетических процессов (рис. 1). В настоящее время территория представляет собой подковообразную депрессию площадью 0,36 км². Осушение обусловило выход на дневную поверхность загрязненных донных отложений, которые стали почвообразующим субстратом, что сформировало естественную модель для изучения начальных стадий педогенеза в условиях экстремального загрязнения.

На участках, прилегающих к бывшему оз. Атаманское, в 2016–2022 гг. выполнено литохимическое опробование с закладкой 47 мониторинговых площадок по регулярной сетке (прибрежная зона и центр озера, рис. 2). Образцы отбирали из слоя 0–20 см. Идентификацию почв проводили согласно трем классификаторам: российским («Классификация и диагностика почв России», 2004; «Классификация и диагностика почв СССР», 1977) и международному (WRB, 2022). Фоновые почвы относятся к двум подтипам. На аллювиальных суглинках сформированы гумусово-квазиглеевые карбонатные почвы (луговые карбонатные (Иванов и др., 1977); Humic Calcic Gleysols (WRB, 2022)). На аллювиальных отложениях развиты аллювиальные темnogумусовые квазиглееватые глубокооглеенные почвы (аллювиальные луговые насыщенные (Иванов и др., 1977); Fluvisols (WRB, 2022)). Большая часть территории загрязнена; сформировавшиеся почвы отнесены к аллювиальным токсикостратифицированным почвам (Шишов и др., 2004) (Spolic Technosol (WRB, 2022)) (рис. 3).

Использованы стандартные методы анализа физических, физико-химических и химических свойств почв (Воробьева, 2006; Вадюнина, Корчагина, 1986; Теории и методы..., 2007). Гранулометрический состав определяли методом пипетки (способ подготовки образцов пирофосфатный); гигроскопическую влажность – гравиметрически, верхний (W) и нижний (W₂) пределы методом Аттерберга; линейную и объемную усадку, водопрочность агрегатов размером 2–3 мм – по Андрианову; рНвод. – потенциометрически (почва: вода 1:2,5); валовый элементный состав – методом рентгенфлуоресцентного анализа.

Общий органический углерод (Сорг) определяли методом мокрого сжигания по Тюрину, фракционно-групповой состав гумуса – по методу Пономаревой и Плотниковой (Агрохимические методы ..., 1975). Лабильное органическое вещество экстрагировали холодной (22–24°C, вода, 1:5) и горячей водой (70°C, 20 ч, 1:20) (Аринушкина, 1970; Sekaran et al., 2021). Содержание углерода в холодной вытяжке определяли перманганатным и бихроматным окислением (легко- и трудноокисляемые формы), в горячей – бихроматным методом. Препараты гуминовых кислот выделяли из воздушно-сухих образцов после удаления карбонатов (10% HCl) и декальцирования (0,05 н H₂SO₄).

Щелочную экстракцию проводили 0,1 н NaOH (1:7, 2–5-кратно), осаждение ГК – при pH 2, очистку диализом (Орлов, Гришина, 1981). ИК-спектры ГК регистрировали на Vertex 70 (Bruker, ATR, 4000–400 см⁻¹, KBr). Жидкофазную ¹³C-ЯМР-спектроскопию осуществляли на Bruker Avance-600 (150 МГц, в 1 М NaOH в D₂O).

Минеральные агрегаты изучали на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU (Tescan) с приставкой INCA ENERGY 450/XT. Образцы исследовали в ненарушенном состоянии после напыления углерода в установке «Emitech K450». Для получения гранулометрических фракций был использован метод выделения органо-глинных комплексов (Шаймухаметов, Воронина, 1972). Выделение фракций проводили с помощью лабораторных центрифуг с предварительным ультразвуковым воздействием (около 1 мин, при частоте 22 кГц). В полученных гранулометрических фракциях проводили последовательное фракционирование ТМ по Тессье (Tessier et al., 1979).

Экстрагируемость подвижных форм Cu, Zn и Pb в образцах разной влажности оценивали методом параллельного фракционирования с использованием трех типов реагентов (Минкина и др., 2013): 1 н. ААБ (pH 4,8), реактив Тамма (0,14 М H₂C₂O₄ + 0,20 М (NH₄)₂C₂O₄) и 1% ЭДТА в ААБ. Содержание металлов в экстрактах определяли с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (Квант-2). Эффективность реагента вычисляли как $p=100(TM_{подв}/TM_{вал})$, %. Устойчивость Fe-минералов оценивали по разности оксалорастворимого Fe во влажных и высушенных образцах (Vodyanitskii, Minkina, 2020).

Для интегральной оценки уровня загрязнения использовали суммарный показатель Zc (Саеи и др., 1990; МУ 2.1.7.730-99).

Для характеристики загрязнения почв ТМ путем сравнения текущих концентраций с доиндустриальными уровнями рассчитан геоаккумуляционный показатель (I-geo) (Muller, 1969): $I-geo = \log_2(C_{si} / 1.5 C_{bi})$, где C_{si} - концентрация элемента i в пробах, C_{bi} - фоновое значение элемента i, фактор 1.5 используется для учета возможной литологической вариабельности.

Для идентификации источников поступления металлов рассчитывали фактор обогащения EF (Loska et al., 2004), где $EF = \frac{(C_n/C_{ref})}{(B_n/B_{ref})}$ C_n и C_{ref} – концентрации определяемого и эталонного элемента в пробе; B_n и B_{ref} – их содержания в фоновом образце. В качестве эталона использован Al, отличающийся низкой вариабельностью и литофильным характером.

Буферность и градации буферности почв по отношению к ТМ рассчитаны по методу В.Б. Ильина (1995). Изолинейные карты пространственного распределения свойств почв и содержания ТМ построены в ГИС-пакете QGIS по методу обратно взвешенных расстояний. Статистическая обработка результатов проведена в Statistica 10, Grapher, Excel.



Рисунок 1 – Ретроспективные спутниковые снимки, отображающие динамику изменения гидрологических условий территории бывшего озера Атаманское

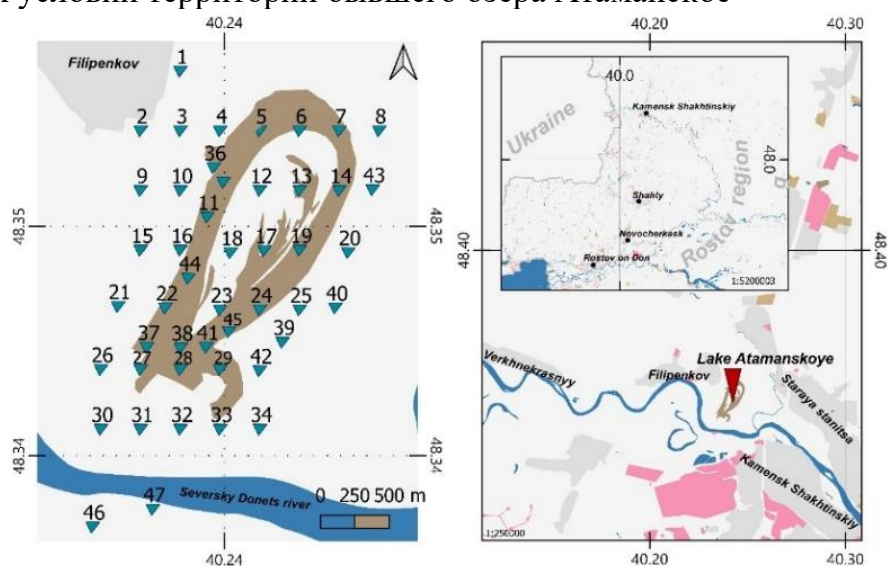


Рисунок 2 – Общая схема отбора образцов почв

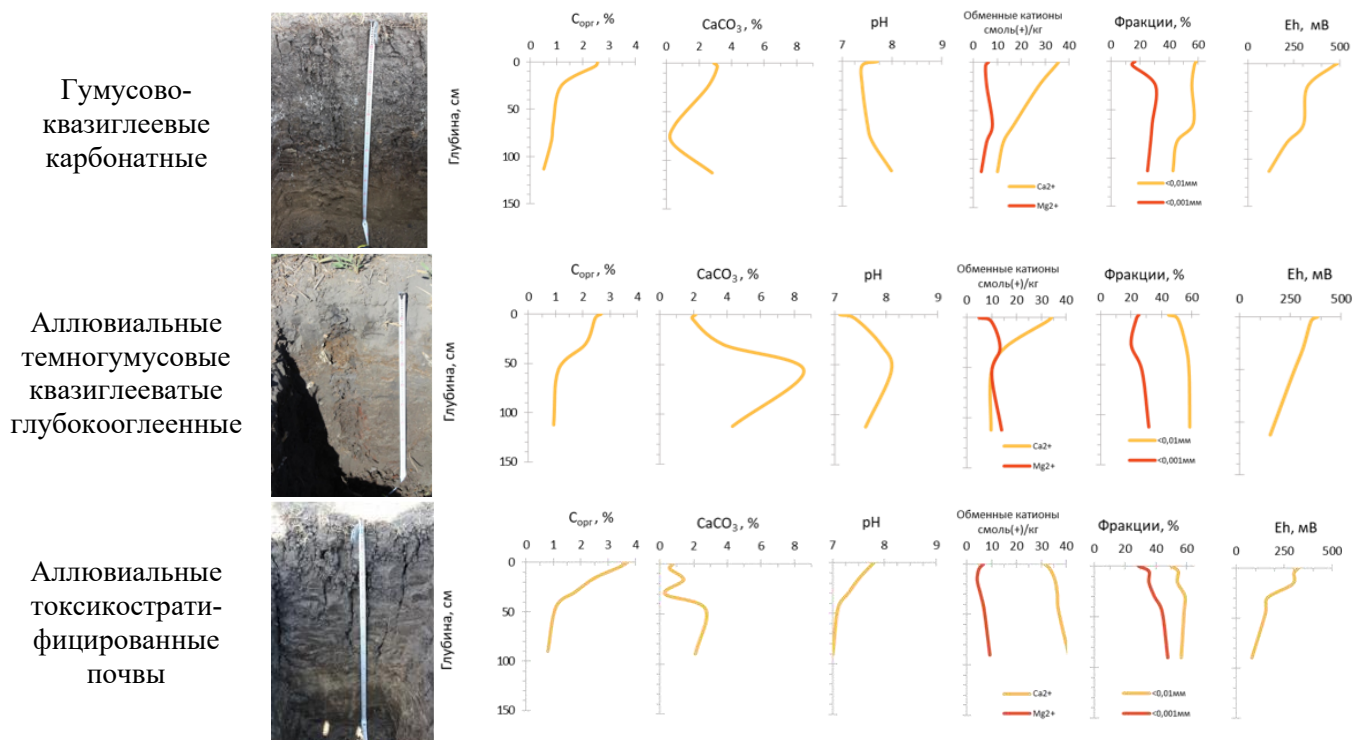


Рисунок 3 – Свойства исследуемых почв территории

Глава 3. Геохимическая оценка состояния почв территории техногенного воздействия в пойме р. Северский Донец

В поверхностном слое почв исследованной территории содержание элементов варьирует в широких пределах, наиболее значительно для таких элементов, как Pb (CV=164%), As (CV=132%), Zn (CV=149%), Cu (CV=171%) и Co (CV=101%). Содержание Mn составляет от 99,2 до 2651,2 мг/кг, Cr – 51,7-344,3 мг/кг, Ni – 18,6–380,1 мг/кг, Cu – 0,5-1535,0 мг/кг, Zn – 85,8–91158,4 мг/кг, Pb – 8,9-1899,9 мг/кг, Co – 2,8–183,5 мг/кг, As – 6,4–277,3 мг/кг (табл. 1). Почвы характеризуются полиэлементным загрязнением: кларковые уровни Zn превышены в сотни раз, Pb и Cu – в десятки; превышения ОДК максимальны для Zn (413×), Pb (59×) и Cu (11×) (табл. 1). Ранжирование средних валовых концентраций ТМ по убыванию выглядит следующим образом: Zn > Mn > Sr > Pb > Cu > Cr > V > Ni > As > Co.

Таблица 1 – Статистические параметры распределения элементного состава почв исследуемой территории (слой 0–20 см, n=47)

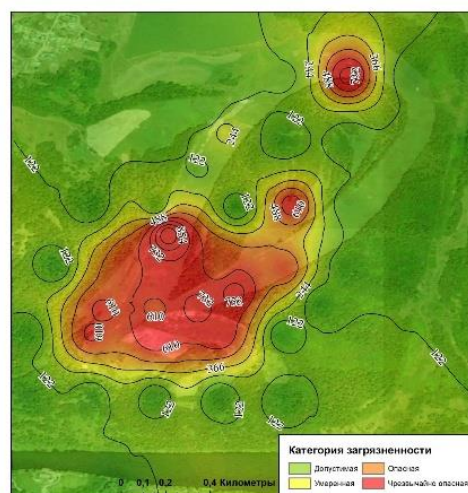
Показатель	Среднее	Медиана	Минимум	Максимум	Стандартная ошибка среднего	Среднеквад- ратическое отклонение	Коэффициент вариации, %
Fe ₂ O ₃ , %	5,1	4,9	2,2	9,2	0,2	1,5	29,9
Al ₂ O ₃ , %	8,6	8,0	2,8	13,9	0,5	3,2	37,1
SiO ₂ , %	48,0	53,6	5,1	67,5	2,4	16,3	34,0
P ₂ O ₅ , %	0,3	0,3	0,2	0,5	0,0	0,1	27,4
K ₂ O, %	1,7	1,9	0,2	2,5	0,1	0,6	35,9
CaO, %	7,7	4,0	0,3	35,1	1,5	9,8	128,1
MgO, %	1,7	1,4	0,5	4,7	0,2	1,1	66,1
TiO ₂ , %	0,6	0,6	0,1	1,4	0,0	0,3	45,7
S, %	3,3	1,9	0,03	7,3	1,2	3,0	92,9
V, мг/кг	99,8	102,6	12,4	269,8	7,5	51,1	51,2
Cr, мг/кг	118,6	107,7	57,1	344,3	7,6	51,9	43,8
MnO, мг/кг	882,9	723,5	99,2	2651,2	86,7	594,6	67,4
Co, мг/кг	42,0	24,3	2,8	183,5	7,9	42,5	101,1
Ni, мг/кг	90,6	63,9	18,6	380,1	9,9	67,0	73,9
Cu, мг/кг	154,2	49,8	0,5	1535,0	38,4	263,0	170,6
Zn, мг/кг	19502,5	1978,6	85,8	91158,4	4220,9	28936,9	148,4
As, мг/кг	63,5	21,6	6,4	277,3	19,3	84,0	132,3
Sr, мг/кг	315,8	211,6	89,1	1030,4	40,7	276,4	87,5
Pb, мг/кг	291,6	69,1	8,9	1899,9	70,5	477,9	163,9

Медианные значения Кс образуют ряд: Zn (49,5) >> Pb (4,3) > Ni (2,6) > Cu (2,5) > Co (2,3) > Cr (1,5) > Mn (1,4), что указывает на Zn как основной компонент выбросов. Суммарный показатель загрязнения Zс варьирует в широких пределах – от 2,9 до 2502,4 (медиана – 62,9). Чрезвычайно опасной степенью загрязнения характеризуется 42,5% территории (рис. 4).

Медиана		62,9
Минимум		2,9
Максимум		2502,4
Количество площадок с различными уровнями загрязнения	< 16	$\frac{14,9^*}{7}$
	16–32	$\frac{19,1}{9}$
	32–128	$\frac{23,4}{11}$
	> 128	$\frac{42,5}{20}$

*Примечание: в числителе – процент от выборки, в знаменателе – абсолютное число площадок

Рисунок 4 – Пространственное распределение суммарного показателя Zс и его статистические параметры для территории бывшего оз. Атаманское



Наибольшее значение I-geo для почв установлено для Zn (медиана 5,1), что обуславливает экстремальный уровень загрязнения исследуемой территории. Для других ТМ медианные значения указывают на умеренное загрязнение почвенного покрова (Pb) и отсутствие или слабое загрязнение (Mn, Cr, Ni, Cu и Co) (рис. 5).

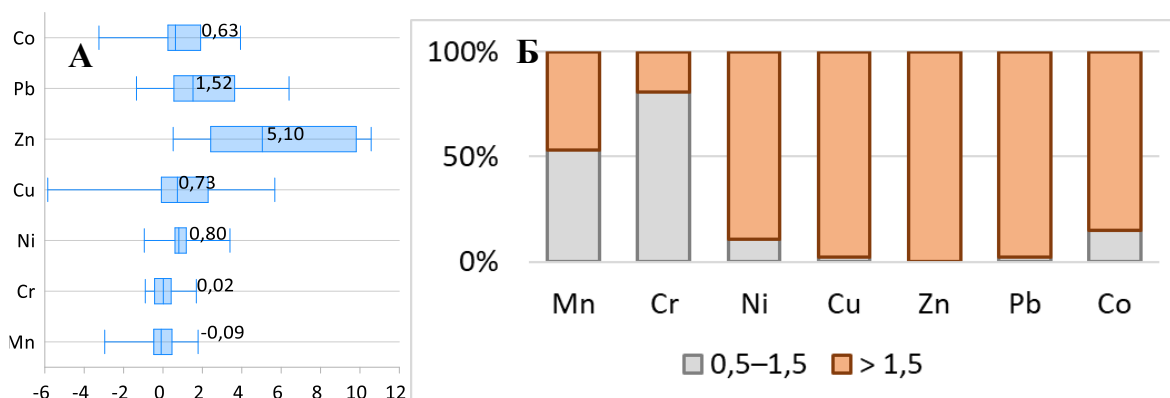


Рисунок 5 – Индекс геоаккумуляции I-geo почв импактной территории (центральная линия – медиана, границы ящика – квартили, концы усов – минимум и максимум) (А); Доля площадок с различными величинами фактора обогащения EF (0,5–1,5 – природное происхождение элементов; > 1,5 – антропогенное) (Б)

Расчет величины EF также показал экстремальное обогащение Zn. На самой загрязненной площадке значение EF достигает 7066; медиана составляет 59,4 (рис. 5). На втором месте по обогащению почв находится Pb, почвы слабо обогащены Mn и Cr.

Анализ величин буферности почв площадок мониторинга по отношению к ТМ выявил их неоднородный характер, что обусловлено мозаичным распределением элементов и свойств почв, сформировавшихся после высыхания озера (рис. 6).

Загрязненные почвы, сформированные на техногенных илах, отличаются большей неоднородностью защитного потенциала. По мере снижения буферности происходит перераспределение механизмов инактивации ТМ: возрастает вклад органического вещества, физической глины и оксидов Fe-Al при снижении роли карбонатов и pH (рис. 7).

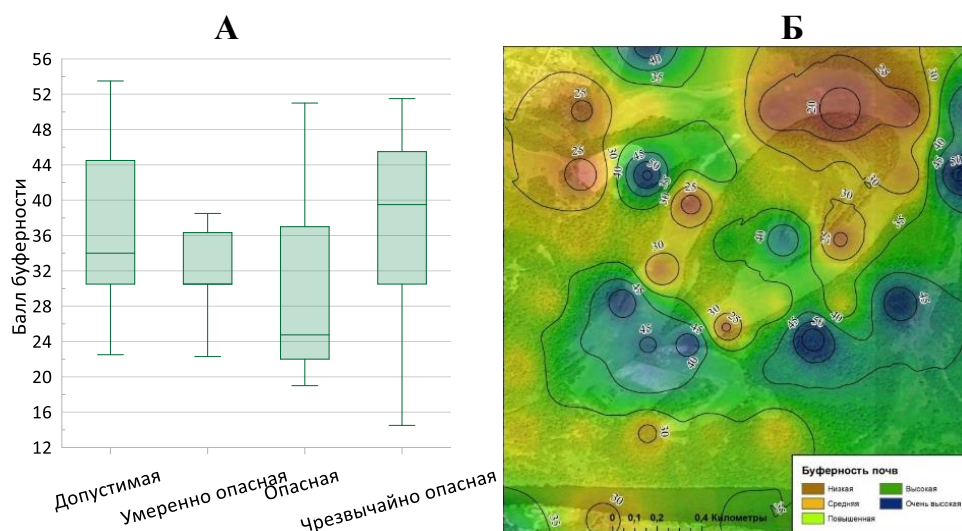


Рисунок 6 – Статистические параметры (центральная линия – медиана, границы ящика – квартили, концы усов – минимум и максимум) (А) и пространственное распределение степени буферности почв территории бывшего озера Атаманское (Б)

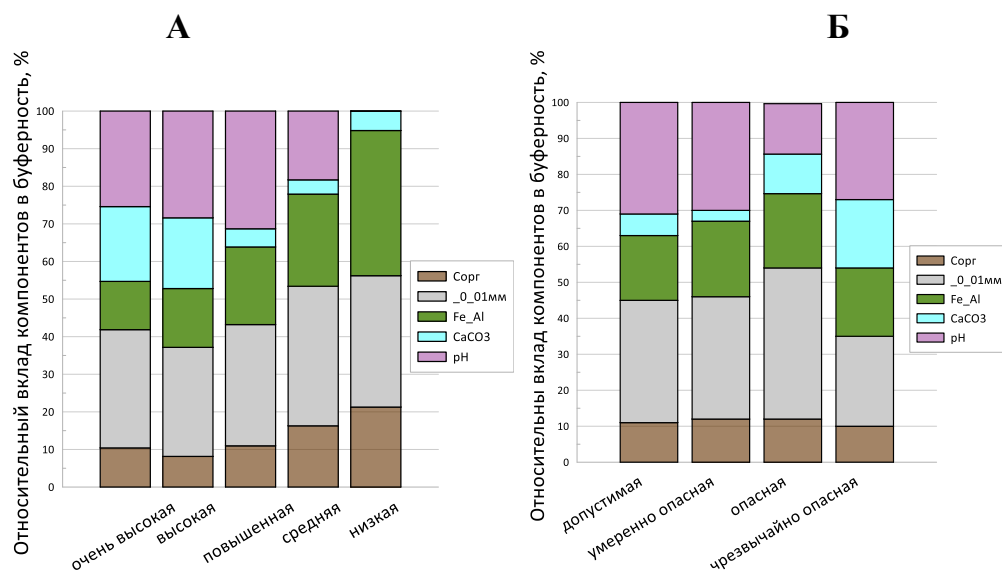


Рисунок 7 – Доля вклада свойств почв в формирование разных степеней буферности (А) и для категорий загрязнения почв (Б) импактной территории

Глава 4. Структурно-функциональные характеристики гидроморфных почв и их роль в устойчивости к загрязнению

Сравнительный анализ физико-химических свойств почв с различной степенью загрязнения свидетельствует о высокой изменчивости изученных показателей. Диапазон значений рН составил 3,6–8,1, тогда как содержание CaCO_3 изменялось от 0 до 33,5%. (табл. 2, рис. 8).

Медианные значения содержания Сорг в исследуемых почвах составляют 2,0%. Для почв различных категорий загрязнения характерна высокая неоднородность данных, проявляющаяся в сдвиге межквартильного размаха в сторону больших значений для допустимого и чрезвычайно опасного загрязнения (рис. 9).

При диагностике техногенно-трансформированных почв, загрязненных ТМ, установлено, что фракция ВОВ выступает основным компонентом, инициирующим мобилизацию металлов. При этом в условиях техногенного загрязнения увеличивается растворимость органического вещества, обусловленная модификацией молекулярной

структуры гумусовых кислот под воздействием ТМ и генерацией новых функциональных групп (Минкина и др., 2006). Почвы допустимой категории загрязнения характеризуются наименьшим содержанием водорастворимого Сорг холодной экстракции: легкоокисляемого – 45 мг/л, трудноокисляемого – 84 мг/л (рис. 10).

Таблица 2 – Статистические параметры свойств почв исследуемой территории ($n=47$)

Показатель	Среднее	Медиана	Минимум	Максимум	Стандартная ошибка среднего	Среднеквадратическое отклонение	Коэффициент вариации, %
$pH_{\text{водн}}$	6,6	7,0	3,6	8,1	0,2	1,3	19,0
Физ. глина (<0,01 мм), %	38,2	37,0	4,0	70,6	2,4	16,8	44,0
Ил (<0,001 мм), %	13,1	12,3	0,0	38,7	1,5	10,1	77,2
Сорг, %	2,1	2,0	1,0	5,6	0,1	0,7	34,9
$CaCO_3$, %	3,3	0,2	0,0	33,5	1,2	7,9	241,8
Ca^{2+} , смоль(+)/кг	26,8	29,2	8,0	38,8	1,1	7,6	28,5
Mg^{2+} , смоль(+)/кг	3,2	3,0	0,6	8,0	0,2	1,4	42,9

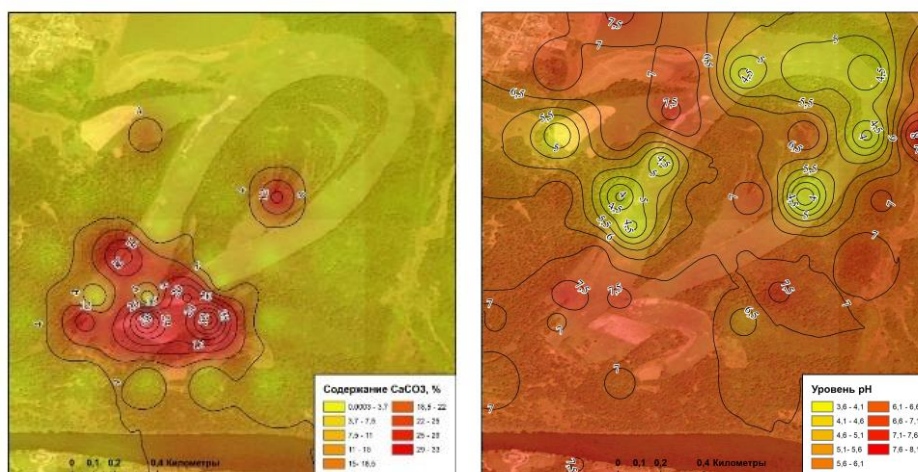


Рисунок 8 – Пространственное распределение показателя pH и содержания карбонатов в почвах территории бывшего озера Атаманское

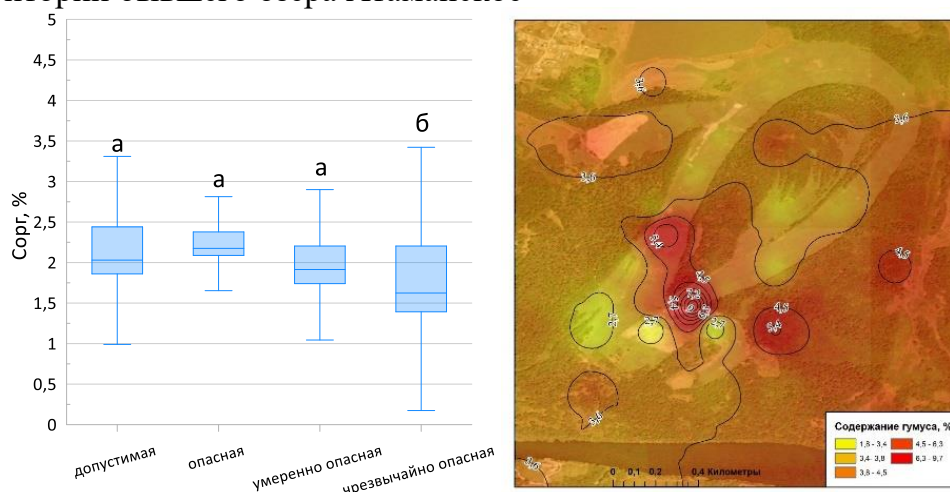


Рисунок 9 – Варьирование содержания органического углерода (центральная линия – медиана, границы ящика – квартили, концы усов – минимум и максимум) и пространственное распределение содержания гумуса в почвах импактной территории

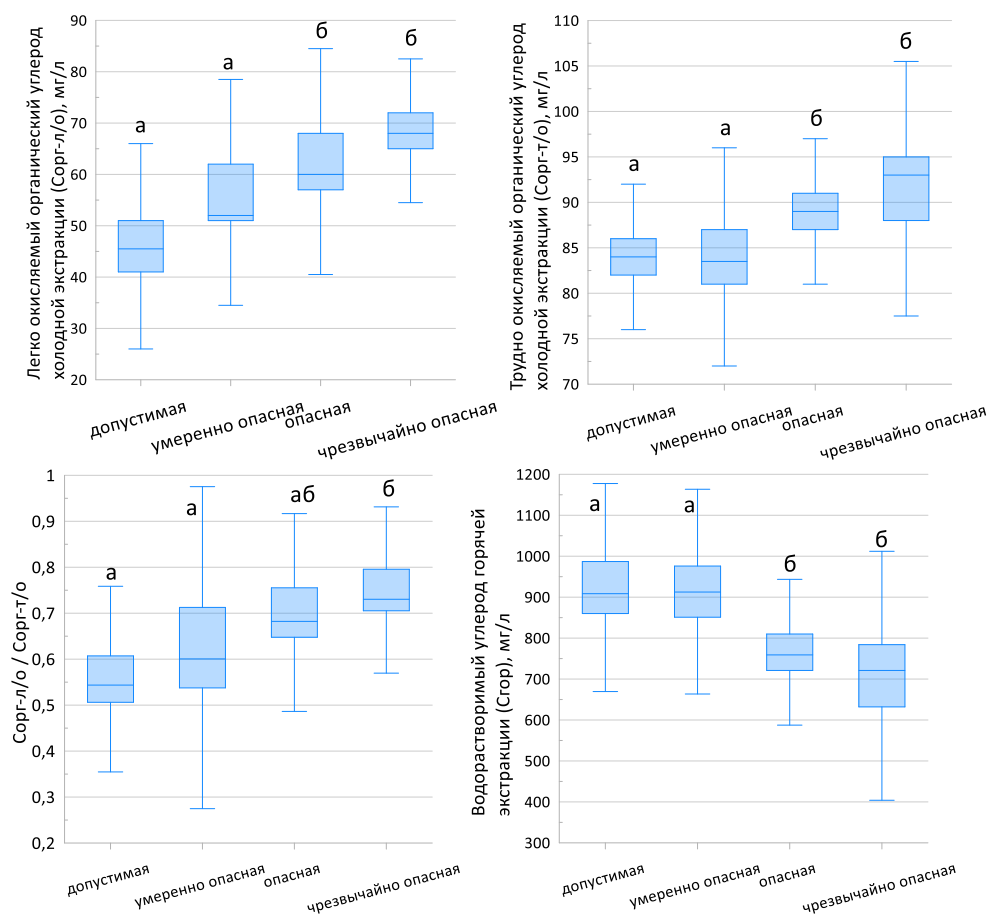


Рисунок 10 – Содержание водорастворимого углерода в почвах территории бывшего озера Атаманское разной категории загрязнения

При возрастании загрязнения до чрезвычайно опасной категории эти показатели увеличиваются до 68 и 93 мг/л соответственно. Содержание водорастворимого Сорг горячей экстракции в 10 раз выше и снижается с 909 до 721 мг/л при росте загрязнения. Отношение легкоокисляемой фракции к трудноокисляемой увеличивается с 0,54 до 0,73.

В почвах допустимой и умеренно опасной категорий загрязнения ведущими компонентами являются гуминовые кислоты, тип гумуса – гуматно-фульватный (Сгк/Сфк = 0,7–1,0). Содержание негидролизуемого остатка 27,1–28,5% от Собщ. В почвах опасной и чрезвычайно опасной категорий загрязнения соотношение Сгк/Сфк снижается до 0,6–0,7 и возрастает доля негидролизуемого остатка до 38,9%.

Содержание свободных и связанных с полуторными оксидами ГК-1 составляет 10,0–12,3%, свободных – ФК-1а – 11,7–12,6% (табл. 3). В составе гумуса почв опасной и чрезвычайно опасной категорий загрязнения на долю свободных ГК-1, ФК-1а и ФК-1 приходится соответственно 14,5–16,8%, 11,0–14,8%, 8,1–13,5%.

ИК-спектры ГК, выделенных из образцов почв различных категорий загрязнения, различаются. ГК почв допустимой и умеренно опасной категорий загрязнения характеризуются схожей структурой, в то время как ГК почв опасной и чрезвычайно опасной категорий загрязнения отличаются наличием пиков при 2850 и 2930 см⁻¹, обусловленных валентными колебаниями СН₂- и СН₃-групп, что указывает на разветвленные алифатические цепи и углеводные компоненты (рис. 11).

Таблица 3 – Фракционно-групповой состав гумуса почв импактной территории

Образцы почв, разной категории загрязнения	Собщ, %	Сгк			Σ Сгк	Сфк				Σ Сфк	Сгк + Сфк	$\frac{Сгк}{Сфк}$	Гумин (НО)	Степень гумифи- кации, %
		1	2	3		1a	1	2	3					
Допустимая	2,4	12,3	9,8	10,1	32,2	11,7	10,6	8,3	10,1	40,7	72,9	0,8	27,1	32,2
Умеренно опасная	2,0	10,0	10,6	14,9	35,5	12,6	7,8	7,7	7,9	36,0	71,5	1,0	28,5	35,5
Опасная	2,6	14,5	3,8	6,6	24,9	11,0	13,5	9,5	5,7	39,7	64,6	0,6	35,4	24,9
Чрезвычайно опасная	3,6	16,8	2,1	5,8	24,7	14,8	8,1	10,9	2,6	34,6	61,1	0,7	38,9	24,7

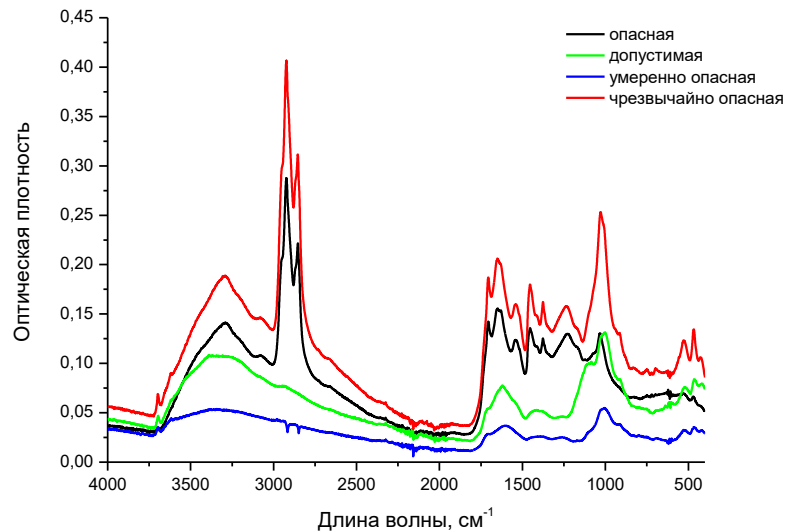


Рисунок 11 – ИК-спектры гуминовых кислот, выделенных из образцов почв разной категории загрязнения

Таблица 4 – Содержание (%) атомов углерода молекулярных фрагментов гумусовых веществ (по данным ¹³C-ЯМР-спектроскопии)

Образцы почв, разной категории загрязнения	Спектральные области, м.д.						fa	fh/h
	5-48	48-108	108-145	145-165	165-187	187-220		
	C _{Alk} - H, R	C _{Alk} - O, N	C _{Ar} - H, R	C _{Ar} - O, N	C _{COO} - H, R	C _{C=O}		
Допустимая	22	20	41	3	14	0	44	0,58
Умеренно опасная	25	21	37	1	16	0	38	0,61
Опасная	69	6	17	3	5	0	20	0,16
Чрезвычайно опасная	75	9	12	0	4	0	12	0,14

Анализ ^{13}C -ЯМР-спектров показал, что в ГК почв допустимой и умеренно опасной категорий преобладают ароматические фрагменты (37–41% от общего пула углерода), степень ароматичности ($f_a = (C_{\text{Ar-H,R+}} + C_{\text{Ar-O, N}})$) составляет 38–44%, показатель гидрофобности (f_h/h), рассчитываемый как отношение суммы групп ($C_{\text{Ar-O, N}} + C_{\text{COO-H, R}} + C_{\text{C=O}} + C_{\text{Alk-O, N}}$) к сумме ($C_{\text{Ar-H,R+}} + C_{\text{Alk-H, R}}$) – 0,58–0,61. В ГК почв опасной и чрезвычайно опасной категорий доминируют алифатические цепи (69–75%), содержание ароматических структур снижается до 12–17%, карбоксильных групп – до 4–5%, f_a падает до 12–20%, f_h/h – до 0,14–0,16 (табл. 4).

Выявленные изменения позволяют использовать отношение содержания Сорг-л/о к Сорг-т/о как экспресс-индикатор деградации органического вещества при полиметаллическом загрязнении. На основе полученных данных разработана шкала оценки состояния органического вещества гидроморфных почв Ростовской области в условиях техногенного загрязнения ТМ (Zn, Cu, Pb): <0,50 – стабильное; 0,51–0,60 – умеренно стабильное; 0,61–0,70 – деградационные изменения средней степени; 0,71–0,80 – критическое состояние; >0,81 – выраженная деградация органического вещества.

Гранулометрический состав почв исследуемой территории крайне неоднороден: от песчаных (6,4%) до легкоглинистых (10,6%) разновидностей, с преобладанием среднесуглинистых (38,6%). Содержание физической глины (<0,01 мм) в почвах допустимой категории загрязнения выше (43,2%), чем в чрезвычайно опасной (29,2%). Содержание илистых частиц (<0,001 мм) варьирует от 0 до 33,0% (в среднем 12,8%). В почвах чрезвычайно опасной категории преобладают песчаные и пылеватые фракции (рис. 12).

Выявлено изменение физических свойств почв в ряду допустимая → чрезвычайно опасная категория загрязнения: снижение числа пластичности, объемной и линейной усадки, показателей гидрофильности и пластичности, что указывает на трансформацию гидрофильных свойств коллоидного комплекса и снижение связности тонкодисперсных фракций (табл. 5).

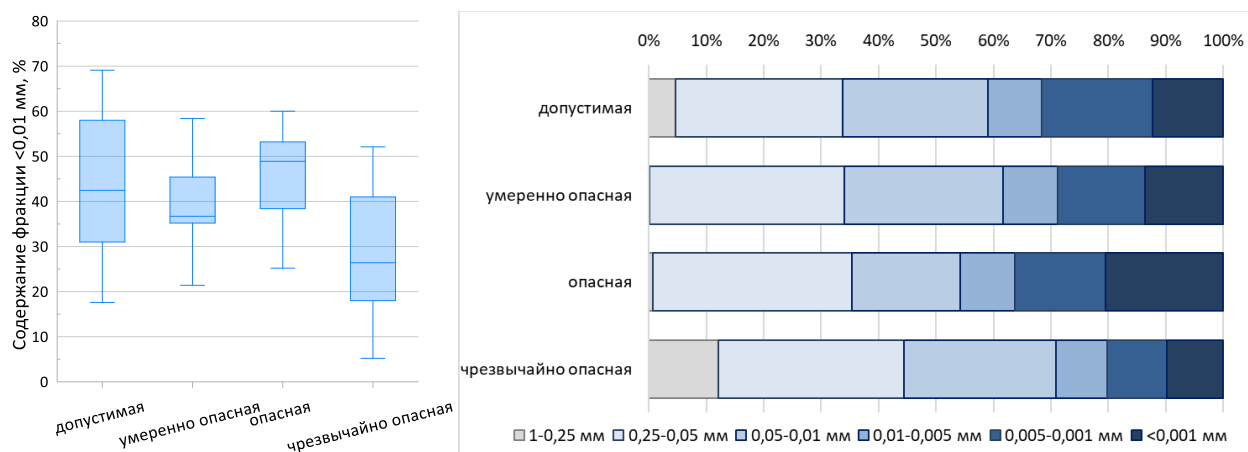


Рисунок 12 – Содержание физической глины и соотношение гранулометрических фракций в почвах импактной зоны

Таблица 5 – Сравнительная характеристика физических свойств почв разной категории загрязнения

Категория загрязнения почв	предел Нижний пластичности	предел Верхний пластичности	Число пластичности	Показатель пластичности	Показатель гидрофильности	Объемная усадка, %	Линейная усадка, %	Водопрочность, %
допустимая	20,8±2,3	35,8±2,6	15,0	0,3	0,8	35,9±2,8	25,6±2,1	96,1±2,4
умеренно опасная	22,1±2,5	35,5±2,8	13,4	0,4	1,0	24,1±2,2	15,2±3,4	75,1±6,2
опасная	18,4±1,1	28,0±3,3	9,6	0,2	0,7	15,3±0,5	13,1±1,2	68,4±5,6
чрезвычайно опасная	11,5±2,0	21,2±2,1	9,7	0,2	0,5	13,3±1,3	10,8±1,1	95,6±6,4

Минералогический состав почвы допустимой категории загрязнения включает терригенные минералы – магнетит, гематит (57 %), циркон (8 %), ильменит (5 %), рутил (4 %), пироксен (3 %) (Бауэр и др., 2018). Аутигенные фазы представлены гидроксидами железа (13%), тогда как сульфаты и сульфиды составляют 1,0–6,0%. Рентгеноструктурный анализ выявил наличие четырех фаз: 36% кварца SiO_2 , 15,1% альбита (Albite), $\text{Al}_{1.02}\text{Ca}_{0.02}\text{Na}_{0.98}\text{O}_8\text{Si}_{2.98}$, 13,7% $\text{Al}_3\text{NaO}_{11}\text{Si}_3$, 35,3% весселсита (Wesselsite), $\text{Ba}_{0.5}\text{CuO}_{12}\text{Si}_4\text{Sr}_{0.5}$. Электронно-зондовые исследования и энергодисперсионный микроанализ показали, что в образцах почв допустимой и умеренно опасной категорий загрязнения наблюдаются микроагрегаты глинистых минералов, содержащие тонкие зерна кварца, кальцита, пленки оксидов железа и марганца, органические соединения (рис. 13).

В почвах опасной и чрезвычайно опасной категорий выявлены изменения в составе минеральной фазы и высокая степень трансформационных изменений. Доминируют аутигенные минералы, преимущественно сульфаты 55–60% и гидроксиды железа (15–20%). По данным XANES и EXAFS, электронной и мессбауэровской спектроскопии в загрязненных аллювиальных токсистратифицированных почвах выявлены как обычные минералы (иллит, гетит, гематит, гипс), так и редкие минералы (швертманит, Zn-сидерит, частично окисленные магнетит и вюстит, а также гидрогетит, обогащенный Zn). Zn входит в состав оксидов или гидроксидов, образуя также сульфиты и сульфаты (Бауэр и др., 2018; Vodyanitskii et al., 2020). Рентгеноструктурный анализ показал наличие шести фаз: кварца SiO_2 (22,2%), $\text{Cu}_4\text{Si}_2\text{Zr}_3$ (1,6%), $\text{Al}_3\text{NaO}_{11}\text{Si}_3$ (31,2%), $\text{Cu}_{0.92}\text{Mn}_{1.08}\text{O}_7\text{P}_2$ (14,4%), альбита (Albite) $\text{Al}_{1.02}\text{Ca}_{0.02}\text{Na}_{0.98}\text{O}_8\text{Si}_{2.98}$ (18,7%), весселсита (Wesselsite) $\text{Ba}_{0.5}\text{CuO}_{12}\text{Si}_4\text{Sr}_{0.5}$ (11,9%). Микроморфологически в аллювиальных токсистратифицированных почвах фиксируются железистые пленки в полостях агрегатов, микрокристаллические корки водных сульфатов цинка с примесью меди и ожелезненные глинистые агрегаты, обрамляющие растительные остатки (рис. 14).

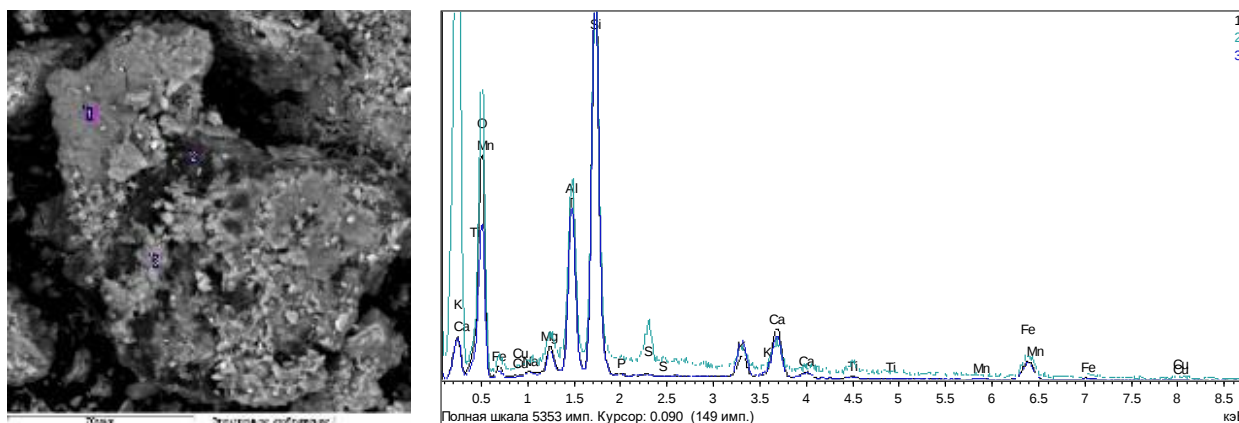


Рисунок 13 - Состав микроагрегатов аллювиальной луговой насыщенной почвы (допустимая степень загрязнения), сцементированных карбонатами (1), органическим веществом (2) и пленкой водных оксидов железа и марганца (3)

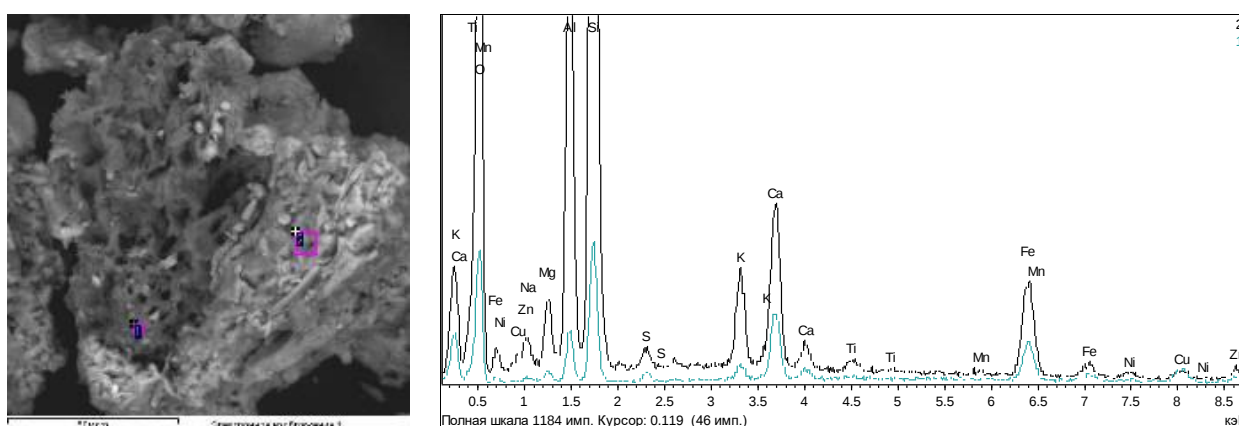


Рисунок 14 - Ожелезненный глинистый агрегат аллювиальных токсикостратифицированных почв, обрамляющий фрагмент растительного остатка и содержащий Cu и Zn

Глава 5. Содержание и фракционный состав тяжелых металлов в тонкодисперсных фракциях почв

Фракционный состав соединений Cu, Zn, Pb (метод Тессье) в почвах разных категорий загрязнения в целом подчиняется закономерности: доминирующей фракцией для всех изученных металлов является остаточная (до 68%); менее значимы, в порядке убывания, фракции, ассоциированные с Fe–Mn-гидроксидами, органическим веществом, карбонатами, и наименьший вклад приходится на обменную фракцию. С увеличением загрязнения доля остаточной фракции снижается, а доля подвижных форм возрастает.

Содержание ТМ в составе тонкодисперсных гранулометрических фракций почв как природных, так и техногенных ландшафтов выше, чем в почве в целом: Cu – в 4–9 раз, Zn – в 4–6 раз, Pb – в 4–6 раз. С увеличением доли тонких фракций в условиях загрязнения в них возрастает концентрация ТМ. Наибольшее количество Cu, Zn и Pb сосредоточено во фракции <0,08 мкм (рис. 15). С уменьшением размера частиц растёт доля двух групп соединений – Fe–Mn-гидроксидных (особенно для Cu и Zn) и органических. В загрязнённых почвах Fe-гидроксиды составляют 20–30 % и обогащены Zn и Cu (Бауэр и др., 2018). Органическая фракция металлов также увеличивается с ростом загрязнения и уменьшением размера частиц (рис. 16).

Карбонаты играют важную роль в удержании ТМ в почвах допустимой и умеренно опасной категорий. Микроморфологически они идентифицированы как цементирующий

материал микроагрегатов. Фракция ТМ, связанная с карбонатами, максимальна в частицах размером 1–5 мкм (для Pb) и 0,2–1 мкм (для Zn, Cu). Основными фазами-носителями Cu, Zn и Pb в тонкодисперсных фракциях являются гидроксиды железа, органическое вещество и карбонаты. При возрастании техногенной нагрузки карбонаты и терригенные минералы частично замещаются сульфатами, что сопровождается перераспределением ТМ из остаточной фракции в обменную, связанную с карбонатами и гидроксидными Fe–Mn и увеличением подвижности ТМ, особенно Zn.

Глава 6. Методологические аспекты анализа содержания подвижных соединений тяжелых металлов в гидроморфных почвах

При изменении влажности образцов почв происходит изменение их свойств, что особенно актуально для почв гидроморфного ряда (Bartlett, James, 1980). При естественной влажности (20,8–35,0%) эффективность экстрагентов различна. ААБ извлекает из почв опасной и чрезвычайно опасной категорий 29–31% Zn, 25–26% Pb, 11–13% Cu; из допустимой и умеренно опасной – 22–23% Zn, 18–24% Pb, 5–6% Cu (рис. 17).

Количество экстрагируемых форм металлов при обработке ЭДТА в ААБ заметно выше. Из почв опасной и чрезвычайно опасной категорий загрязнения экстрагируется 37–39% валового количества Zn, 29–40% Pb, 15–16% Cu; из почв допустимой и умеренно опасной категорий загрязнения – 29–32% Zn, 29–34% Pb, 9–11% Cu.

Реактив Тамма при естественной влажности почв растворяет в случае опасной и чрезвычайно опасной категорий загрязнения 46–54% Zn, 44–54% Pb, 21–24% Cu, в почвах допустимой и умеренно опасной категорий загрязнения – 73–74% Zn, 49–55% Pb, 16–18% Cu (рис. 17). После высушивания (влажность 4,0–4,7%) эффективность всех экстрагентов снижается. Кинетика экстрагируемости ТМ из почв развивается неравномерно: растворимость металлов быстро снижается в первый месяц (на 12–24%), и медленно – в течение 3 лет за счет кристаллизации части соединений ТМ (на 2–5%) (рис. 18).

Реактив Тамма (оксалат аммония) является наиболее эффективным экстрагентом подвижных форм ТМ во всех типах образцов гидроморфных почв, что обусловлено его способностью восстанавливать и растворять Fe(III)-соединения, с которыми ассоциированы металлы. Сидерофильность выступает главным фактором, определяющим подвижность ТМ в ожелезненных гидроморфных почвах. Среди изученных металлов оксалат наиболее интенсивно растворяет Zn, тогда как Pb, хотя и способен связываться с гидроксидами железа, в меньшей степени проявляет сидерофильные свойства и наряду с Cu характеризуется выраженной органофильностью.

Для понимания поведения ТМ необходимо оценивать подвижность самого железа, определяющего буферную емкость по отношению к окислительно-восстановительным процессам. Реактив Тамма восстанавливает и растворяет Fe(III)-соединения – фазы-носители этих металлов. В гидроморфных почвах при доведении образца до воздушно-сухого состояния изменяются окислительно-восстановительные условия, что трансформирует минеральные фазы. Схема фракционирования (Vodyanitskii, Minkina, 2019) выделяет три пула лабильных Fe-соединений: 1) Fe(III)–Fe(II)-неустойчивые — разность оксалаторастворимого Fe во влажном и сухом образцах; 2) Fe(III)-неустойчивые — оксалаторастворимый Fe в сухом образце; 3) устойчивые — разность между валовым Fe и его содержанием во влажном образце.

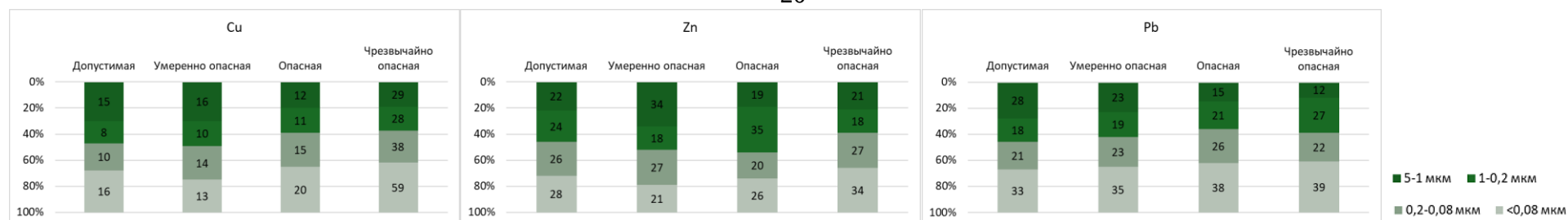


Рисунок 15 - Распределение ТМ по гранулометрическим фракциям почв разных категорий загрязнения

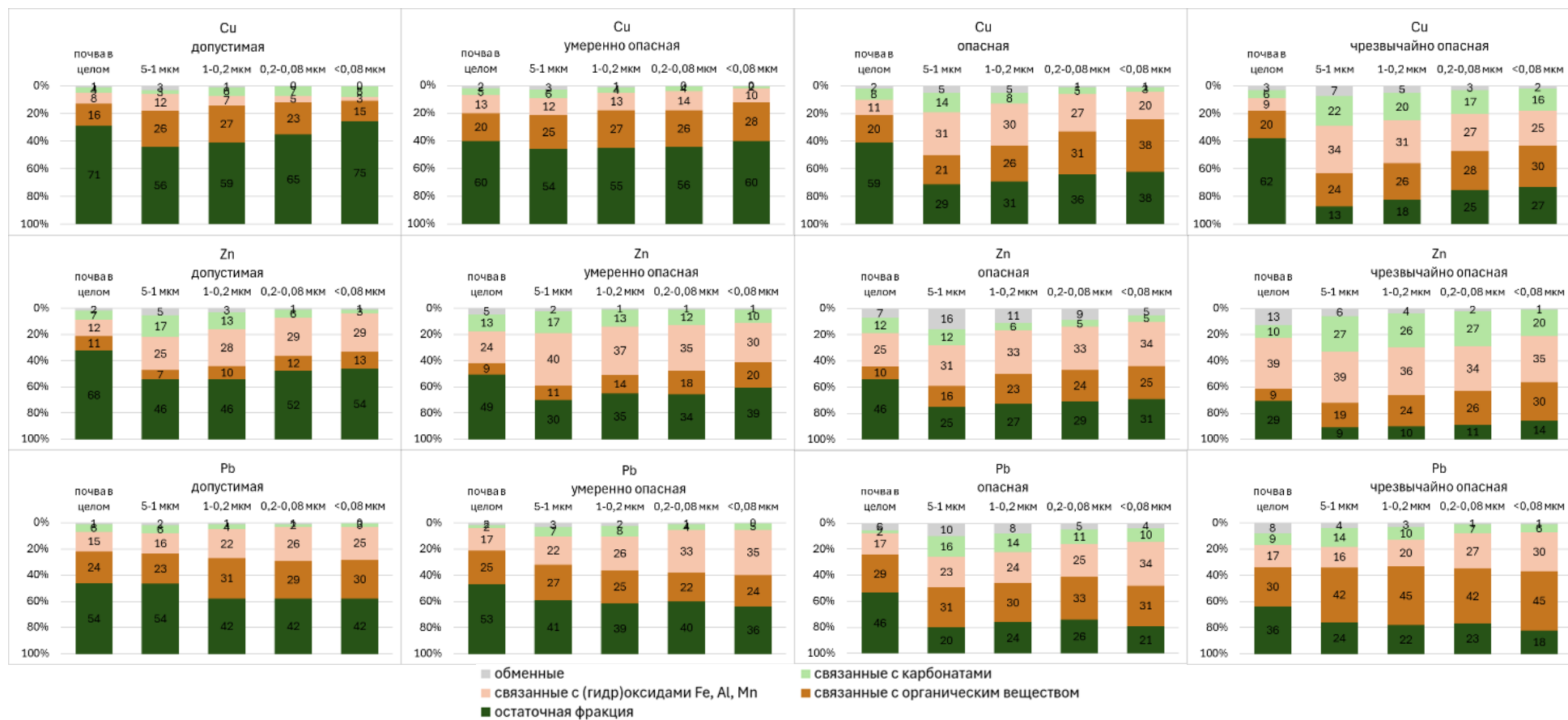


Рисунок 16 - Распределение Cu, Zn и Pb (%) по гранулометрическим фракциям в почвах с разным уровнем загрязнения

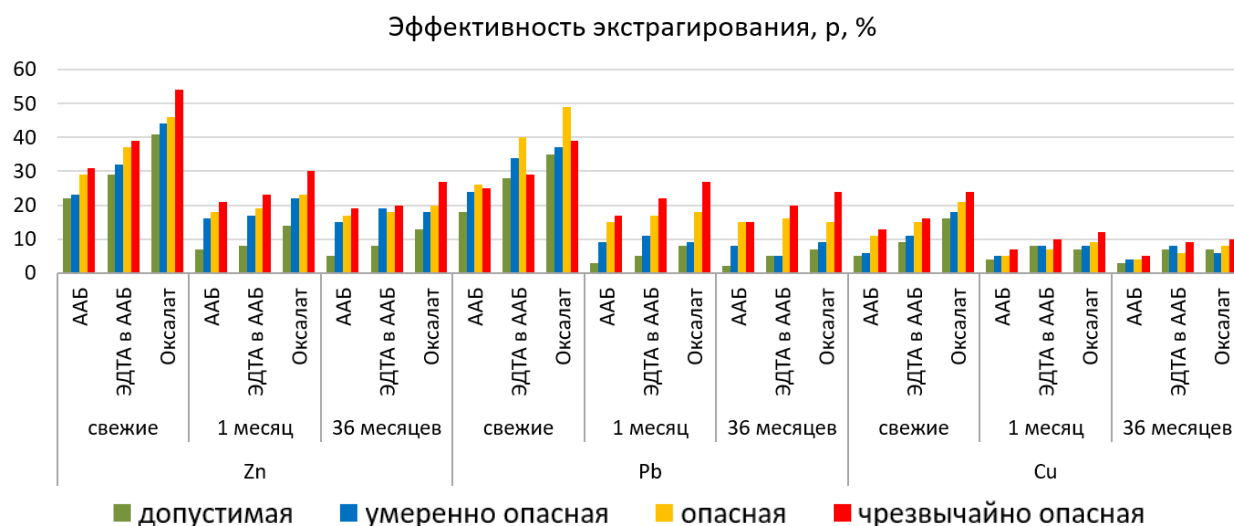


Рисунок 17 – Относительное содержание экстрагируемых форм Cu, Pb, Zn в почвах с разным уровнем загрязнения

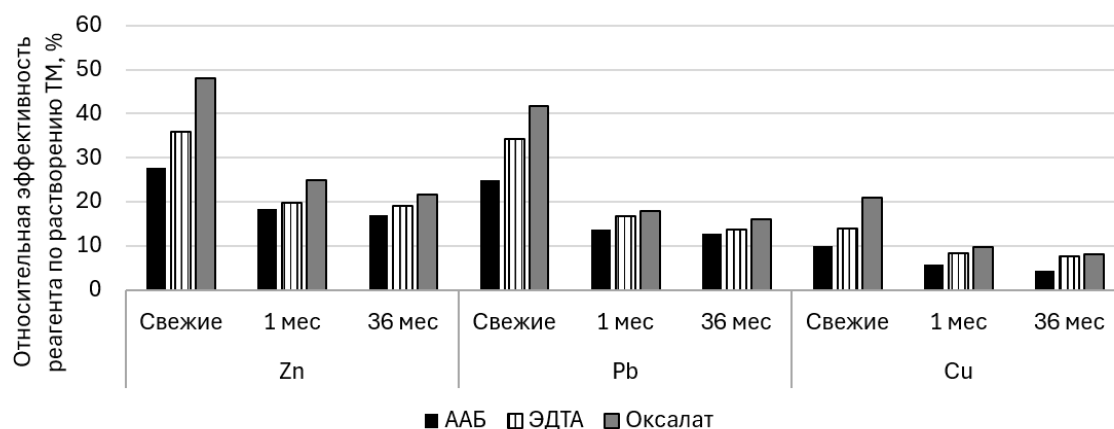


Рисунок 18 – Доля экстрагируемых форм Cu, Pb, Zn для образцов разных сроков хранения

Из свежих влажных образцов оксалат извлекает 10,4–18,9% Fe от валового содержания, после 1 месяца хранения – 6,3–11,7%, через 3 года – 3,6–5,8% (табл. 6).

Таблица 6 – Фракционный состав соединений Fe в почвах различных категорий загрязнения

Категория загрязнения почв	Фракции Fe, сроки хранения образцов												
	Fe _{вал}	Свежие				Хранение 1 месяц				Хранение 36 месяцев			
		Аморфное, слабоокриста- лизованное Fe		Устойчивое Fe		Fe(III)- неустойчивое		Fe(III)- Fe(II)- неустойчивое		Fe(III)- неустойчивое		Fe(III)- Fe(II)- неустойчивое	
		Fe _{окс-вл}	% от вала	Fe _{вал}	% от Fe _{окс-вл}	Fe _{окс-сух}	% от вала	Fe _{окс-вл}	% от Fe _{окс-сух}	Fe _{окс-сух}	% от вала	Fe _{окс-сух}	% от Fe _{окс-сух}
Допустимая	34132	3550	10,4	30582	89,6	2158	6,3	1392	4,1	1420	4,2	2130	6,2
Умеренно опасная	34622	3982	11,5	30640	88,5	2665	7,7	1317	3,8	2021	5,8	1961	5,7
Опасная	43784	7487	17,1	36297	82,9	4854	11,1	2633	6,0	1568	3,6	5919	13,5
Чрезвычайно опасная	42246	7984	18,9	34261	81,1	4957	11,7	3027	7,2	1568	3,7	6416	15,2

В образцах опасной и чрезвычайно опасной категорий доля устойчивых Fe-соединений ниже (81–83%), чем в допустимой и умеренно опасной (88–90%), а доля оксалаторастворимого Fe выше. Высушивание образцов гидроморфных почв ведет к кристаллизации Fe(III)–гидроксидов и снижению содержания оксалаторастворимого Fe.

ВЫВОДЫ

1. Почвы исследуемой территории представляют собой особый тип природно-техногенных образований, педогенез которых протекает на донных отложениях, длительное время аккумулировавших промышленные стоки. Формирование почвенного профиля здесь происходит в результате постседиментационной трансформации техногенного субстрата при смене гидрологического режима. Это обуславливает чрезвычайно высокую степень загрязнения тяжелыми металлами. Приоритетным загрязнителем является Zn: медианные значения коэффициента техногенной концентрации (49,5), индекса геоаккумуляции (5,1) и фактора обогащения (59,4) соответствуют экстремальному загрязнению. Для Pb и Cu установлен техногенный источник поступления, тогда как содержание Mn и Cr в почвах обусловлено природными факторами. Пространственное распределение загрязнения имеет очаговый характер.

2. Пространственная вариабельность распределения кислотно-щелочных условий, карбонатов, органического углерода, физической глины и полуторных оксидов Fe и Al определяет широкий диапазон буферной способности гидроморфных почв по отношению к Cu, Zn и Pb – от низких и средних до повышенных, высоких и очень высоких значений. Снижение степени буферности исследуемых гидроморфных почв по отношению к Cu, Zn и Pb сопровождается сменой механизмов их инактивации: уменьшается вклад карбонатов и pH, при этом возрастает значение органического углерода, физической глины и полуторных оксидов Fe и Al.

3. Длительное техногенное воздействие и смена окислительно-восстановительного режима привели к высокой вариабельности физико-химических свойств почв и направленной перестройке минеральной матрицы. Изменение физических свойств заключается в снижении числа пластичности и уменьшении объемной усадки с увеличением загрязнения. В почвах опасной и чрезвычайно опасной категорий загрязнения минералогический состав трансформируется от терригенного (магнетит, гематит, циркон, ильменит) к аутигенному сульфатно-гидроксидному (сульфаты до 55–60%, гидроксиды Fe до 15–20%), что указывает на доминирование техногенного фактора над литогенным в формировании современного состояния этих почв.

4. При увеличении категории загрязнения исследуемых гидроморфных почв от допустимой к чрезвычайно опасной возрастает содержание водорастворимого органического углерода холодной экстракции: легкоокисляемой фракции – с 45 до 68 мг/л, трудноокисляемой – с 84 до 93 мг/л. Увеличение отношения легкоокисляемой к трудноокисляемой фракции с 0,54 до 0,73 отражает накопление лабильных низкомолекулярных соединений. На основе данного соотношения предложена шкала оценки состояния почв: значения <0,50 – стабильное состояние; 0,51–0,60 – умеренно стабильное; 0,61–0,70 – деградационные изменения средней степени; 0,71–0,80 – критическое состояние; >0,81 – выраженная деградация органического вещества. Данные фракционно-группового состава гумуса, ИК- и ¹³C-ЯМР-спектроскопии показывают, что в составе гумуса в почвах опасной и чрезвычайно опасной категорий загрязнения увеличивается доля свободных ГК-1, ФК-1а и ФК-1 и содержание гумина. В структуре гуминовых кислот почв допустимой и умеренно опасной категории загрязнения преобладают ароматические фрагменты (37–41%) при высокой степени ароматичности

($f_a=38-44\%$) и гидрофобности ($f_h/h=0,58-0,61$). В почвах опасной и чрезвычайно опасной категорий доминируют алифатические цепи (69–75 %) при снижении ароматичности до 12–20% и гидрофобности до 0,14–0,16, что указывает на деструкцию поликонденсированных структур, накопление углеводных компонентов и трансформацию гуминовых кислот в сторону повышенной растворимости и гидрофильности.

5. Содержание тяжелых металлов в тонкодисперсных гранулометрических фракциях почв выше, чем в почве в целом: Cu – в 4–9 раз, Zn и Pb – в 4–6 раз. Максимальные концентрации Cu, Zn и Pb установлены во фракции <0,08 мкм. Сорбционная способность по отношению к Zn возрастает с уменьшением размера частиц, тогда как Pb характеризуется более равномерным распределением между фракциями 1–5 и 0,2–1 мкм, что связано с его повышенной аффинностью к Fe-, Al-, Mn-гидроксидам и силикатам. По данным фракционирования по Тессье, в частицах <1 мкм с уменьшением их размера увеличивается доля форм, связанных с Fe–Mn (гидр)оксидами и органическим веществом. При этом доля остаточной фракции в тонких частицах возрастает во всех категориях загрязнения, однако с повышением категории загрязнения от допустимой до чрезвычайно опасной содержание остаточной фракции закономерно снижается. Карбонаты играют важную роль в удерживании ТМ в почвах допустимой и умеренно опасной категорий, особенно во фракциях 1–5 мкм (Pb) и 0,2–1 мкм (Zn, Cu).

6. Экстрагируемость тяжелых металлов существенно зависит от влажности и условий хранения образцов: максимальное снижение подвижности происходит в первый месяц хранения (на 12–24% в зависимости от металла и экстрагента), тогда как дальнейшее хранение в течение 36 месяцев не оказывает существенного влияния. Реактив Тамма (оксалат аммония) является наиболее эффективным экстрагентом для оценки подвижных форм ТМ, независимо от влажности образца, что связано с сидерофильностью Zn, Pb и Cu и способностью оксалата восстанавливать и растворять Fe(III)-соединения. Высушивание образцов гидроморфных почв приводит к кристаллизации Fe(III)-гидроксилов и снижению содержания оксалаторастворимого Fe с 18,9% до 3,6–5,8%, что позволяет дифференцировать Fe-минералы по степени устойчивости и рекомендовать использование свежих влажных образцов для корректной оценки подвижности тяжелых металлов в гидроморфных почвах.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

По теме диссертационного исследования опубликовано 30 научных работ, ниже приведены основные публикации:

Статьи в научных изданиях, входящих в Scopus, Web of Science, RSCI

1. Effect of Soil Buffer Capacity on the Transformation of Lead and Cadmium Compounds / M. V. Burachevskaya, T. M. Minkina, S. S. Mandzhieva [et al.] // Eurasian Soil Science. – 2024. – Vol. 57, No. 7. – P. 1110-1121. – DOI 10.1134/S1064229324600441. – EDN LAKWPM. [*Русскоязычная версия*: Влияние буферной способности почв на трансформацию соединений свинца и кадмия / М. В. Бурачевская, Т. М. Минкина, С. С. Манджиева [и др.] // Почвоведение. – 2024. – № 7. – С. 936-949. – DOI 10.31857/S0032180X24070029. – EDN XVKUGN]. K1
2. Geochemical transformation of soil cover and vegetation in a drained floodplain lake affected by long-term discharge of effluents from rayon industry plants, lower Don River Basin, Southern Russia / E. Konstantinova, M. Burachevskaya, S. Mandzhieva [et al.] // Environmental Geochemistry and Health. – 2022. – Vol. 44, No. 2. – P. 349-368. – DOI 10.1007/s10653-020-00683-3. – EDN RARRUV. K1.
3. Soil organic matter and biological activity under long-term contamination with copper / I. V. Zamulina, A. V. Gorovtsov, T. M. Minkina [et al.] // Environmental Geochemistry and Health. – 2022. – Vol. 44, No. 2. – P. 387-398. – DOI 10.1007/s10653-021-01044-4. – EDN FMMOBU. K1.

4. The influence of long-term Zn and Cu contamination in Spolic Technosols on water-soluble organic matter and soil biological activity / I. V. Zamulina, A. V. Gorovtsov, T. M. Minkina [et al.] // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2021. – Vol. 208. – P. 111471. – DOI 10.1016/j.ecoenv.2020.111471. – EDN LHFORS. K1.

5. Exchangeable form of potentially toxic elements in floodplain soils along the river-marine systems of Southern Russia / E. Yu. Konstantinova, T. M. Minkina, D. G. Nevidomskaya [et al.] // *Eurasian Journal of Soil Science*. – 2021. – Vol. 10, No. 2. – P. 132-141. – DOI 10.18393/ejss.838700. – EDN YWGDCH. K1

6. Soil physical and chemical properties changes after zinc contamination / T. Bauer, T. Minkina, D. Pinskiy [et al.] // *Biological Communications*. – 2019. – Vol. 64, No. 1. – P. 46-54. – DOI 10.21638/spbu03.2019.106. – EDN VFNIXI. K1

7. Chemical contamination in upper horizon of Haplic Chernozem as a transformation factor of its physicochemical properties / T. M. Minkina, I. V. Zamulina, D. G. Nevidomskaya [et al.] // *Journal of Soils and Sediments*. – 2018. – Vol. 18, No. 6. – P. 2418-2430. – DOI 10.1007/s11368-017-1740-2. – EDN SPKOJR. K1

Публикации в сборниках трудов конференций

8. Metodological aspects in the studying of soil particle size distribution under contamination and after reclamation / I. Zamulina, M. Burachevskaya, S. Mandzhieva [et al.] // *E3S Web of Conferences* : [Actual Problems of Ecology and Environmental Management: Cooperation for Sustainable Development and Environmental Safety (APEEM 2020), Moscow, Russia, April 23-25, 2020]. – 2020. – Vol. 169. – P. 01025. – DOI 10.1051/e3sconf/202016901025. – EDN UJNVZR.

9. Absorption capacity of hydromorphic soils in relation to heavy metal / T. V. Bauer, T. M. Minkina, S. S. Mandzhieva [et al.] // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* : [The VIII Congress of the Dokuchaev Soil Science Society 19-24 July 2021, Syktyvkar, Komi Republic, Russian Federation]. – 2021. – Vol. 862, No 1. – P. 012017. – DOI 10.1088/1755-1315/862/1/012017. – EDN CNXXHW.

Иные публикации 1 квартиля

10. Vodyanitskii, Y. Methodological aspects in the analysis of the content of mobile compounds of heavy metals in hydromorphic soils / Y. Vodyanitskii, T. M. Minkina, I. V. Zamulina // *Applied Geochemistry*. – 2020. – Vol. 113. – P. 104493. – DOI 10.1016/j.apgeochem.2019.104493. – EDN SUNKQM. K1