

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Малышев Владислав Владимирович

**Минералогия и геохимия соединений железа почв степей Восточно-
Европейской равнины и их связь с климатическими параметрами**

Специальность: 1.5.19. Почвоведение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Москва – 2025

Диссертация выполнена в Институте физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН в отделе геохимии и физико-химии почв, лаборатории геохимии и минералогии почв.

Научный руководитель:

Алексеев Андрей Олегович – доктор
биологических наук, член-корреспондент РАН

Официальные оппоненты:

Толпешина Инна Игоревна – доктор
биологических наук, доцент, ФГБОУ ВО МГУ
имени М.В.Ломоносова, факультет почвоведения,
кафедра химии почв, заведующий кафедрой

Сулейманов Руслан Римович – доктор
биологических наук, профессор, Уфимский
Институт биологии – обособленное структурное
подразделение Федерального государственного
бюджетного научного учреждения Уфимского
федерального исследовательского центра
Российской академии наук (УИБ УФИЦ РАН),
лаборатория почвоведения, главный научный
сотрудник

Шоркунов Илья Германович – кандидат
географических наук, Институт географии
Российской академии наук, отдел географии и
эволюции почв, старший научный сотрудник

Защита диссертации состоится 21 октября 2025 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.015.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 12, факультет почвоведения, аудитория М-2.

E-mail: paramonovata@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале:
<https://dissovet.msu.ru/dissertation/3400>

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат биологических наук

_____ Т.А. Парамонова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Актуальность исследования

В степных почвах железо играет важную роль в большинстве элементарных почвенных процессов: оксидогенезе, гумусонакоплении, осолонцевании, иллювировании, химическом выветривании (Зонн, 1982; Бабанин и др., 1995; Иванов, 2003; Водяницкий, 2010; Алексеев, Алексеева, 2012), которые определяются комплексом почвенно-климатических условий (Алексеев и др., 1988, 2003, 2019, 2020; Maher et al., 2002, 2003; Alekseeva et al., 2007; Maxbauer et al., 2016). В этой связи исследование реакции соединений железа и направленности почвенных процессов в градиенте современного климата позволит получить качественные и количественные маркеры возможных геоэкологических изменений степных и полуаридных регионов. Для детализации роли соединений железа в процессах почвообразования степей Восточно-Европейской равнины необходимо провести оценку их пространственного и профильного распределения, учесть климатические границы формирования минералов железа и оценить факторы (например, климат, литология, рельеф), способные повлиять на варьирование содержания и форм железосодержащих минералов.

Степные почвы Восточно-Европейской равнины по большей части сформированы на позднеплейстоценовых лёссовидных суглинках (Сергеев и др., 1986; Astakhov et al., 2021), важнейшей характеристикой которых является их достаточно однородный гранулометрический состав. Благодаря этому становится возможным выделить роль климатического фактора при оценке применимости соединений железа в качестве индикаторов климатических изменений. Кроме того, для более детального изучения процессов формирования и трансформации соединений железа в почвах данного региона необходимо выполнить исследования на разных уровнях – от почвенного профиля до отдельных гранулометрических фракций. Это позволит выявить минеральные фазы, унаследованные от почвообразующей породы, а также те, которые сформировались в результате почвообразования. Оценка пространственного

варьирования соединений железа, обусловленная неоднородностью почвенного покрова степной зоны, возможна с применением поверхностного почвенного зондирования, например площадной съемки магнитной восприимчивости (Вадюнина, Смирнов, 1978; Водяницкий, 1979, Zawadzki et al., 2015; Kruglov, Menshov, 2019), отражающей интегральную характеристику соединений железа в почвах.

Целью диссертационного исследования является выявление закономерностей формирования и распределения соединений железа в степных и полупустынных почвах Восточно-Европейской равнины в связи с процессами почвообразования и градиентом климатических параметров.

В задачи исследования входило:

1. Провести анализ минералогического состава соединений железа, изменения их валентного состояния и содержания минеральных форм в степных и полупустынных почвах.
2. Дать характеристику соединений железа в гранулометрических фракциях степных почв (<2, 2-5, 5-10, 10-50, 50-250, >250 мкм), изучив распределение валового содержания Fe, магнитной восприимчивости и минералогии соединений железа.
3. Сравнить эффективность методов определения несиликатного железа в почвах с помощью химической вытяжки Мера-Джексона и мессбауэровской спектроскопии.
4. Выявить взаимосвязь между изменением климатических параметров и процессами преобразования железосодержащих минералов в степных и полупустынных почвах Восточно-Европейской равнины.
5. С использованием сравнительного анализа распределения магнитной восприимчивости по площади и профилю определить степень варьирования соединений железа в верхнем слое степных почв.

Объектами исследования были почвы степной и полупустынной зоны Восточно-Европейской равнины: черноземы ($n = 40$), каштановые ($n = 15$), солонцы ($n = 7$), бурые полупустынные ($n = 7$). **Предметом исследования**

являются минералогия и геохимические свойства соединений железа почв степной и полупустынной зоны Восточно-Европейской равнины.

Научная новизна

В рамках данной диссертации впервые проведен детальный анализ соединений железа в гранулометрических фракциях черноземов, каштановых и бурых полупустынных почв. Показана возможность использования коэффициента геохимического масс баланса ($\tau_{j,w}$) для определения поведения химических элементов в профиле степных почв Восточно-Европейской равнины. Исследование позволило установить возможность использования: 1) отношения минералов железа в илистой фракции почв (гетит/(гематит+гетит)) и прироста удельной магнитной восприимчивости в слое 0-100 см как показателей для реконструкции климатических параметров в степных почвах; 2) карт магнитной восприимчивости для определения неоднородности почвенного покрова в степной зоне.

Теоретическая и практическая значимость исследования заключается в расширении и углублении знаний о поведении соединений железа в почвах степной и полупустынной зоны Восточно-Европейской равнины. Комплексное изучение состава, распределения, преобразований и поведения соединений железа в черноземах, каштановых и бурых полупустынных почвах позволяет выявить характерные для степной зоны механизмы мобилизации и фиксации этого элемента. Полученные корреляции магнитной восприимчивости с климатическими параметрами для различных зон могут быть использованы в проведении палеоклиматических реконструкций в палеопочвах, широко представленных на территории степной зоны Восточно-Европейской равнины. Отношение гетит/(гематит+гетит) в илистой фракции коррелирует с современным среднегодовым количеством осадков, что также делает его перспективным коэффициентом для использования в реконструкции палеоклимата.

В диссертационной работе показана эффективность применения картограмм магнитной восприимчивости на малых площадках для определения почвенной неоднородности, что вносит вклад в развитие методов почвенной

геофизики и позволяет более точно оценивать пространственную вариабельность почвенных свойств. Предложенный в диссертации комплекс поверхностных и профильных измерений магнитной восприимчивости может быть использован для исследования почвенных неоднородностей, вызванных антропогенными и естественными факторами, что может быть полезно при изучении загрязненных почв и археологических памятников.

Методология и методы исследования

Для изучения соединений железа в почвах помимо стандартных почвенных физико-химических методов был применен комплексный инструментальный подход. Определение общего содержания железа выполняли методом рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр Bruker Jaguar S6), фазы и состояния соединений железа определяли с помощью мессбауэровской спектроскопии (спектрометр MS 1104Em), в качестве магнитной характеристики почв использовали удельную магнитную восприимчивость (Kappabridge KLY-2). Илстую фракцию почв (<2 мкм) выделяли методом отмучивания с разделением остатка на фракции различного гранулометрического размера (2-5, 5-10, 10-50, 50-250, >250 мкм). Для определения общего содержания железа в гранулометрических фракциях разработана методика измерения валового химического состава с использованием рентгенофлуоресцентного анализа (Bruker Jaguar S6), которая позволяет анализировать образцы с низкой массой (до 200 мг) без их разрушения.

Для решения задачи по оценке варьирования соединений железа в верхних горизонтах степных почв были проведены полевые измерения объемной магнитной восприимчивости ($n = 121$) с шагом 1 м на площадках 10 м^2 с помощью прибора КТ-20 с датчиком 3F-32. Площадки закладывались в разных типах степных почв (чернозем обыкновенный, чернозем южный, светло-каштановая почва) и в пределах катены на светло-каштановых почвах, которые имели различное положение в ландшафте (элювиальное, трансэлювиальное и трансэлювиально-аккумулятивное).

Положения, выносимые на защиту:

1. В процессе выветривания силикатных минералов крупно-пылеватых фракций степных почв происходит частичный вынос железа из их структуры, что приводит к образованию супердисперсных форм оксидов и гидроксидов железа с их последующим накоплением в илистой фракции.
2. Отношение гетит/(гематит+гетит) в илистой фракции верхних горизонтов степных почв коррелирует со средним годовым количеством осадков, что делает возможным использование этого параметра для палеореконструкции атмосферной увлажненности в аридных регионах.
3. Средневзвешенный прирост удельной магнитной восприимчивости в слое 0-100 см степных почв значимо коррелирует с среднегодовым количеством осадков, индексом аридности Де Мартона, индексом дефицита влаги и увлажненности, что делает его более перспективным показателем при проведении палеоклиматических реконструкций.

Личный вклад автора

Автор принимал участие в экспедиционных работах, где самостоятельно проводил отбор образцов, закладывал почвенные площадки и измерял магнитную восприимчивость. Автором освоены методы рентгенофлуоресцентной и мессбауэровской спектроскопии, проведены физико-химические анализы, сделана статистическая обработка аналитических данных. На основе полученного материала подготовлена диссертация и автореферат, результаты исследований опубликованы в российских и зарубежных журналах.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 7 научных работ в рецензируемых журналах, из них 7 работ в журналах, входящих в системы цитирования WOS, Scopus и RSCI. Личный вклад автора в публикации по теме диссертации в работе [1] составил 0,71 печатных листа (п.л.) из 1,42 п.л., в работе [2] 0,77 п.л. из 1,54 п.л., в работе [3] 0,51 п.л. из 1,53 п.л., в работе [4] 0,28 п.л. из 1,96 п.л., в работе [5] 0,49 п.л. из 1,46 п.л., в работе [6] 0,45 п.л. из 2,68 п.л., в работе [7] 0,15 п.л. из 0,75 п.л.

Апробация работы

Материалы, представленные в диссертационной работе и основные положения, изложенные в ней, были доложены и обсуждены на заседании ученого совета Института физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, а также на 9 российских и международных научных конференциях: V конференции молодых ученых «Почвоведение: Горизонты будущего» (Москва, 2021), VII международном симпозиуме «Биокосные взаимодействия в природных и антропогенных системах» (Санкт-Петербург, 2022), Седьмом всероссийском молодежном научном форуме «Наука будущего – наука молодых» (Новосибирск, 2022), Международной научной конференции XXVI Докучаевские молодежные чтения «Матрица почвоведения» (Санкт-Петербург, 2023), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Москва, 2023), 26-й Международной Пущинской школе-конференции молодых ученых «Биология-наука 21 века» (Пущино, 2023), XIII Международной биогеохимической школе-конференции, посвященной 160-летию со дня рождения В.И. Вернадского (Пущино, 2023), IX Всероссийском съезде общества почвоведов им. В.В. Докучаева (Казань, 2024), Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 120-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР В.А. Ковды (Пущино, 2024). Данные, представленные в диссертационной работе, внесены в три зарегистрированные базы данных.

Объем и структура диссертации

Диссертация включает введение, обзор литературы, описание объектов и методов исследования, обсуждение экспериментальных результатов, выводы, приложение и список литературы. Материалы диссертации изложены на 136 страницах, она содержит 11 таблиц и 41 рисунок. Список литературы включает 179 наименований, в том числе 114 англоязычных.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

ГЛАВА 1. Геохимия и минералогический состав соединений железа в почвах степной зоны Восточно-Европейской равнины (литературный обзор)

Первая глава включает три раздела, которые раскрывают актуальность и степень изученности выбранной темы, а также методологические подходы к изучению соединений железа в почвах. В первом разделе обсуждается роль соединений железа в степных почвах, их распространенность, химическая активность и изменчивость валентных состояний.

Во втором разделе показано, что в степных почвах Восточно-Европейской равнины распространены следующие оксиды и гидроксиды железа: магнетит (Fe_3O_4), маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$), лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$), ферригидрит ($\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$ или $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Иванов, 2003; Maher, et al., 2003; Водяницкий, 2010; Алексеев и др., 2003). Дано описание каждого минерала, приведены схемы путей их формирования в лабораторных и естественных условиях (Schwertmann, Cornell, 1991; Bigham et al., 2002; Алексеев, Алексеева, 2012), показано применение магнетита, маггемита, гематита и гетита в палеоклиматических реконструкциях (Alekseeva et al., 2007; Liu et al., 2010, Bugle et al., 2014; Long et al., 2016; Lepre, Olsen 2021).

В третьем разделе основное внимание уделяется химическим и физическим методам изучения соединений железа в почвах. Показано, что химические вытяжки не способны точно отразить количественное содержание присутствующих в образце минеральных фаз железа (Бабанин и др., 2017), в связи с чем необходимо оценить их эффективность по сравнению с другими методами. Содержание гетита и гематита часто ниже предела обнаружения рентгеновской дифрактометрии (Jiang et al., 2021), а их выделение в составе магнитных фракций осложняется антиферромагнитными свойствами, что делает мессбауэровскую спектроскопию предпочтительным методом для определения содержания этих минералов железа.

ГЛАВА 2. Объекты и методы исследований

В *разделе 2.1.* рассмотрены объекты исследования (рис. 1) – почвы степной и полупустынной зоны Восточно-Европейской равнины: черноземы ($n = 40$), каштановые ($n = 15$) и солонцы ($n = 7$), сформированные на лессовидных суглинках, и бурые полупустынные ($n = 7$), сформированные на морских отложениях, состоящих из суглинков, глин и песков (Величко и др., 2006).

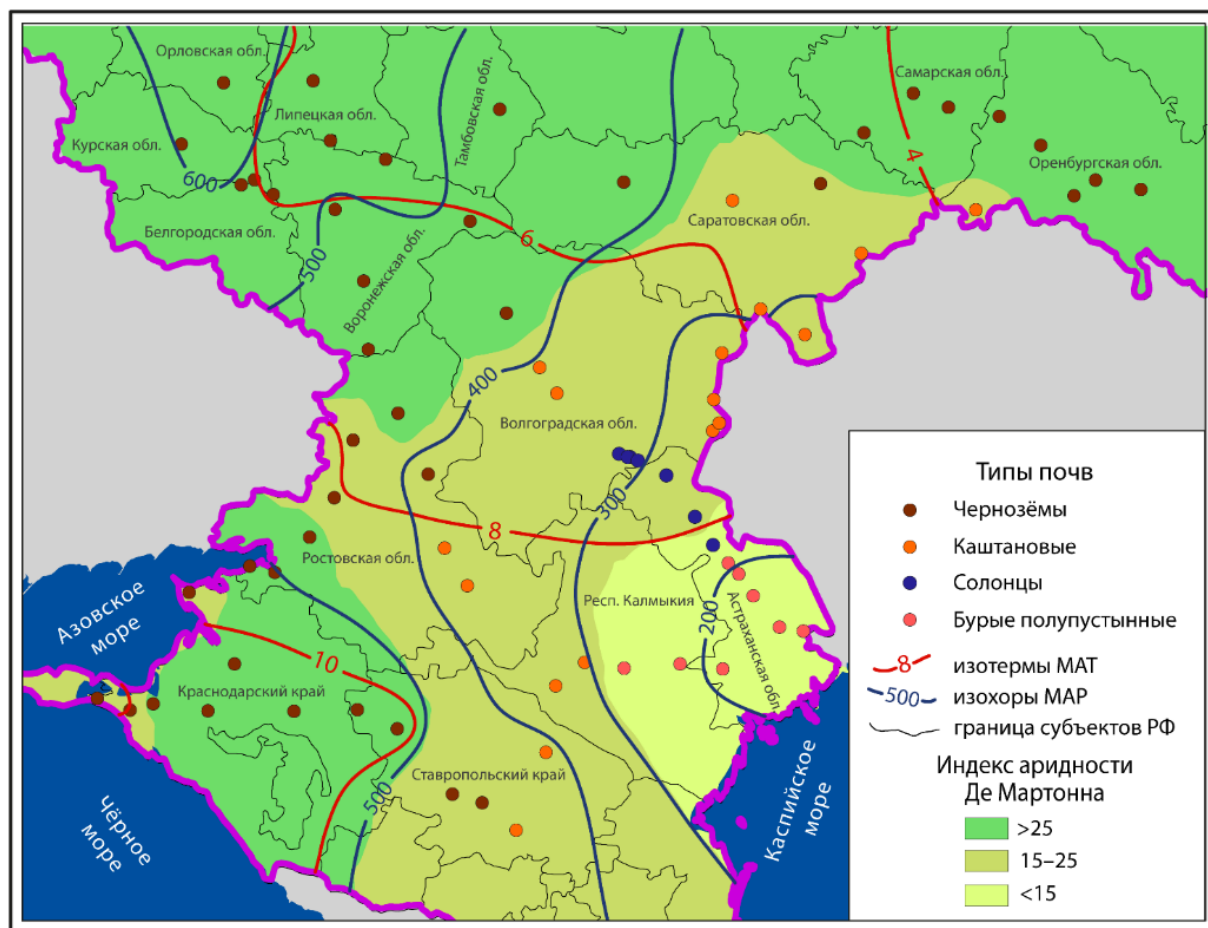


Рисунок 1. Карта расположения объектов исследования с указанием климатических параметров.

Регион исследования находится в трех климатических зонах по классификации Кеппена (Beck et al., 2023): 1) DFB – холодный (континентальный, без сухого сезона, теплое лето); 2) DFA – холодный (континентальный, без сухого сезона, жаркое лето); 3) BSK – холодный сухостепной. Изученные почвы развиваются в широком градиенте климатических параметров, подробно представленных в таблице 1.

Таблица 1 – Климатические параметры, характеризующие исследуемую территорию

Почвы	MAP	MAT	IDM	AET	PET	WD	MI	Климат по Кеппену
Черноземы	362-706	4,5-12,3	23-35	346-632	685-1559	233-1011	0,4-0,8	DFB
Каштановые и солонцы	255-520	5,2-10,2	27-13	290-457	912-1664	561-1370	0,2-0,5	DFA
Бурые полупустынные	200-260	9,0-10,2	10-15	205-253	1580-1754	1335-1519	0,1-0,2	BSK

Примечание: MAP – среднее годовое количество осадков, мм/год; MAT- средняя годовая температура, °C; IDM – индекс аридности Де Мартона; AET – фактическая эвапотранспирация, мм/год, PET – потенциальная эвапотранспирация, мм/год; WD – индекс дефицита влаги, мм/год; MI – индекс влажности.

В **разделе 2.2.** представлен перечень основных химико-аналитических и инструментальных методов, использованных в работе. Описаны ключевые этапы исследования, выполненные как в лабораторных, так и в полевых условиях. Количественная оценка перераспределения железа в профиле почв была рассчитана по формуле:

$$\tau_{j,w} = \frac{C_{j,w} C_{i,p}}{C_{j,p} C_{i,w}} - 1,$$

где $\tau_{j,w}$ – баланс массы изучаемого элемента в слое, $C_{j,w}$ – содержание изучаемого элемента в слое, $C_{i,p}$ – содержание неподвижного элемента в почвообразующей породе, $C_{j,p}$ – содержание изучаемого элемента в породе, $C_{i,w}$ – содержание неподвижного элемента в слое (Brimhall, Dietrich, 1987; Sheldon, Tabor, 2009; Yoo K. et al., 2015). Положительные значения τ свидетельствуют о накоплении элемента, а отрицательные — о его выносе. Выбранным неподвижным элементом для исследуемых почв является цирконий (Zr), поскольку он содержится в устойчивом к выветриванию цирконе (Sheldon, Tabor, 2009).

Для сравнительного анализа почв был использован показатель средневзвешенного прироста удельной магнитной восприимчивости ($\Delta\chi$), который характеризует средний прирост χ в почве по сравнению с почвообразующей породой и высчитывается по формуле:

$$\Delta\chi = \sum h_i(\chi_i - \chi_{мп}) / \sum h_i,$$

где h_i – мощность горизонта i , $\chi_{мп}$ – магнитная восприимчивость материнской породы, χ_i – магнитная восприимчивость горизонта i (Алексеев и др. 1988). Расчеты проводили для слоя 0-50 ($\Delta\chi_{50}$) и 0-100 см ($\Delta\chi_{100}$).

В разделе 2.3

приводятся основные физико-химические свойства исследуемых почв. Для черноземов характерны высокие значения магнитной восприимчивости (МВ) и $S_{орг}$. Каштановые почвы и солонцы обладают высокой степенью текстурной дифференциации, что подтверждается более высокими значениями коэффициентов степени дифференции профиля

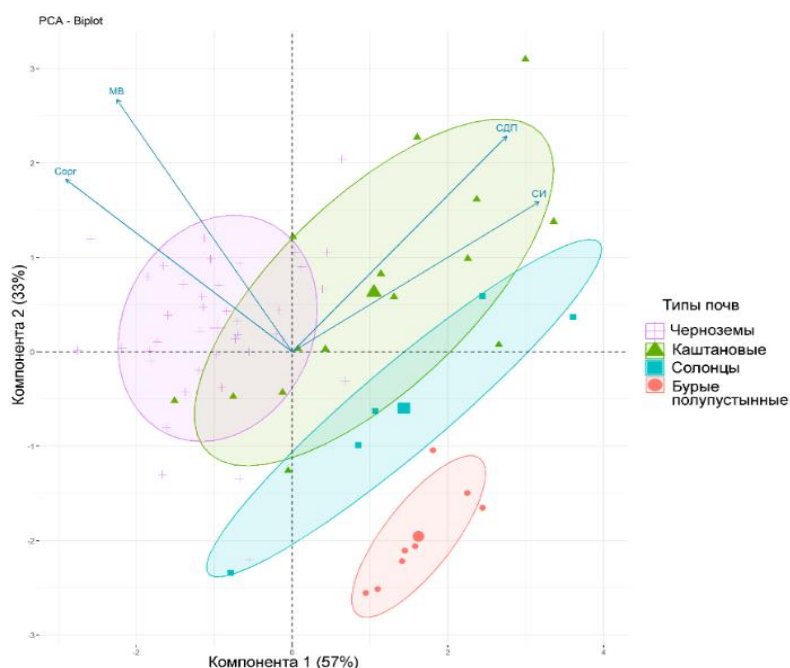


Рисунок 2. Биплот главных компонент (РСА) для исследуемых почв с векторами переменных: МВ – магнитная восприимчивость, $S_{орг}$ – органический углерод, СДП – степень дифференциации профиля, СИ – степень иллювируемости.

(СДП) и степени иллювируемости (СИ). Для бурых полупустынных почв характерны низкие значения МВ, $S_{орг}$, СДП и СИ. Метод главных компонент (рис. 2) демонстрирует, что описанные физико-химические свойства в наибольшей степени влияют на разделение исследуемых почв на группы.

ГЛАВА 3. Особенности минерального состава соединений железа и их распределения в степных почвах Восточно-Европейской равнины

Поведение соединений железа в профиле степных почв. Профиль удельной магнитной восприимчивости (χ) исследованных почв представляет собой кривую аккумулятивного характера (рис. 2). Для черноземов, каштановых и солонцов характерно уменьшение χ вниз по профилю, где наименьшие значения приурочены к почвообразующим породам $((15-30) \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг})$, а наибольшие к верхним горизонтам $((40-90) \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг})$. В бурых полупустынных почвах значения по профилю изменяются незначительно от 7 до $8 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$. Основные изменения χ в профиле черноземов происходят выше 80 см, в каштановых и солонцах выше 40 см. Поведение χ и валового Fe_2O_3 в профиле имеют разную тенденцию (рис. 3), так как величину магнитной восприимчивости определяет не общее содержание железа, а содержание ферромагнитных и антиферромагнитных форм.

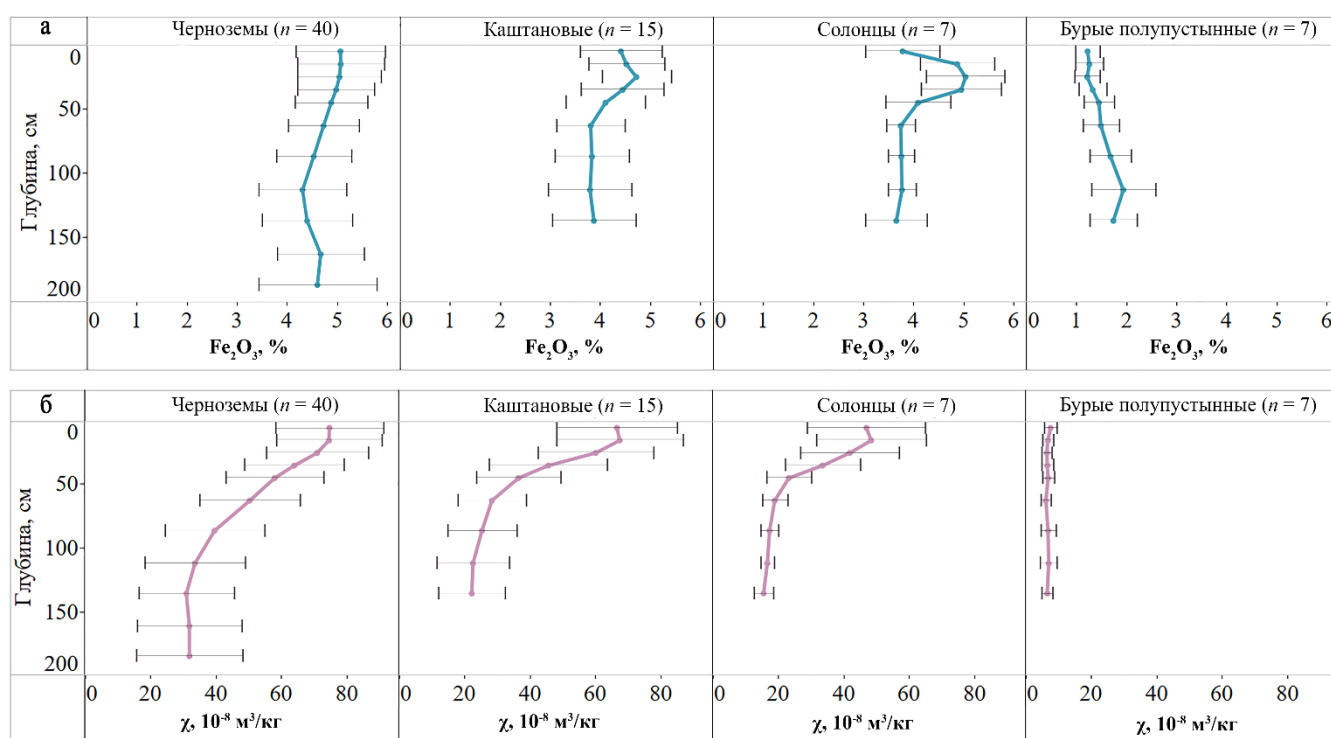


Рисунок 3. Профильное распределение общего содержания железа (а) и удельной магнитной восприимчивости (б) со стандартным отклонением.

Оценка перераспределения соединений железа в профиле исследуемых почв была проведена с помощью коэффициента геохимического баланса массы (τ) (рис. 4). В среднем для черноземов характерно равномерное распределение $\tau_{Fe,Zr}$ по профилю. Значения $\tau_{Fe,Zr}$ близки к 0, что говорит об отсутствии признаков выноса или накопления соединений железа в черноземах. Резкое увеличение $\tau_{Fe,Zr}$ в профиле солонцов является результатом зависимости соединений железа от степени выраженности солонцового процесса (Алексеева и др., 2010). В результате последнего в солонцовом горизонте происходит накопление илистой фракции, которая является наиболее богатой железом частью степных почв.

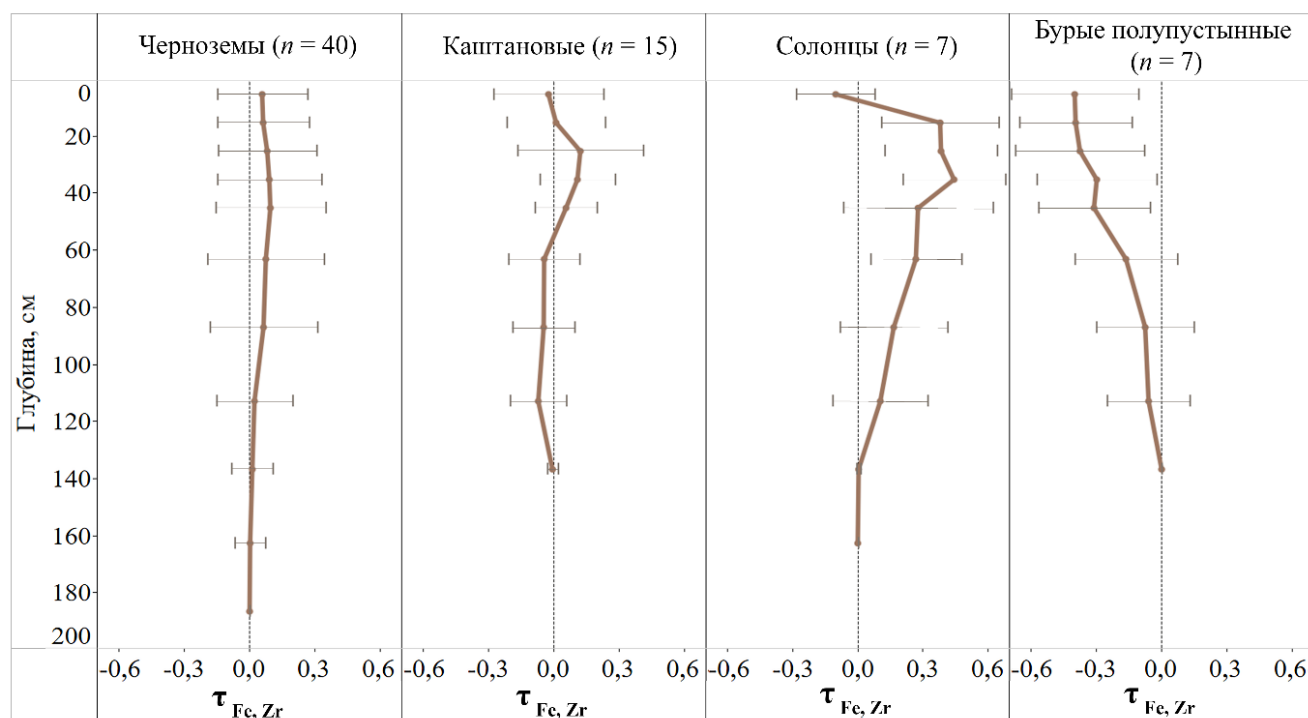


Рисунок 4. Баланс массы (τ) для общего содержания железа относительно Zr со стандартным отклонением.

Профильное распределение $\tau_{Fe,Zr}$ каштановых почв имеет схожий с солонцами вид с максимальным пиком на глубине 20-30 см. Увеличение значений связано с тем, что большинство каштановых почв имеют признаки солонцового процесса. Для изученных бурых полупустынных почв характерно нахождение показателя $\tau_{Fe,Zr}$ в отрицательной области с плавным увеличением до 0 к почвообразующей породе. По-видимому, подобное распределение в бурых

полупустынных почвах происходит вследствие их развития на различных по своему литологическому составу почвообразующих породах, что подтверждается увеличением илистой фракции вниз по профилю (Демкин, Иванов, 1985). Корреляционный анализ показал, что общее содержание железа в исследуемых почвах имеет положительную корреляцию с илистой и пылеватыми фракциями, а с фракцией мелкого песка отрицательную (Малышев, Алексеев, 2024).

Поведение соединений железа в гранулометрических фракциях степных почв. Илистая фракция (<2 мкм), фракция тонкой (2-5 мкм), средней (5-10 мкм), крупной пыли (10-50 мкм), мелкого (50-250 мкм), среднего и крупного песка (>250 мкм) изучались в черноземах (n=10), каштановых (n=5), бурых полупустынных почвах (n=3) в слое 0-20 см и почвообразующей породе.

Илистая фракция является основным носителем соединений железа (рис. 5), ее вклад в общее содержание Fe_2O_3 в черноземах и каштановых почвах достигает 40%, а фракции мелкой и крупной пыли до 20%. В слое 0-20 см происходит уменьшение вклада крупной пыли на 5% и

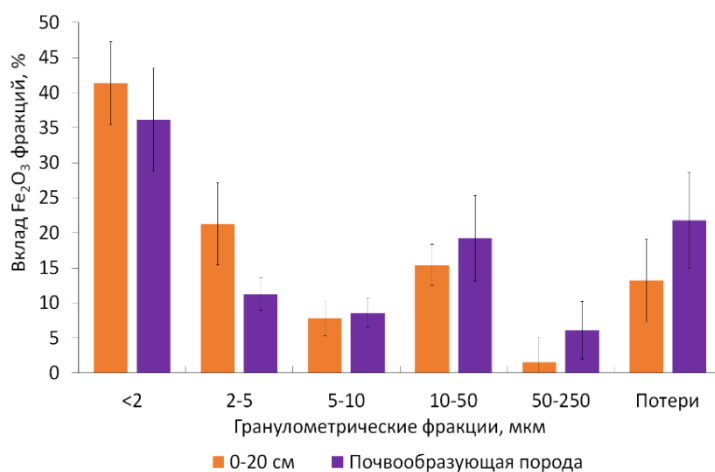


Рисунок 5. Вклад железа гранулометрических фракций в его общее содержание в черноземах и каштановых почвах.

увеличение вклада илистой фракции и мелкой пыли на 5-10%, что, скорее всего, связано с перераспределением соединений железа в ходе почвообразования.

В слое 0-20 см черноземов и каштановых почв от 40 до 50% вклада в общую удельную магнитную восприимчивость вносит χ илистой фракции, а от 16 до 19% - фракции мелкой и крупной пыли (таблица 2). При этом в почвообразующих породах вклад χ илистой фракции и фракции мелкой пыли снижается, а мелкого песка, средней и крупной пыли увеличивается. В бурой полупустынной почве наибольший вклад χ (18 до 28%) вносит фракция мелкого песка и крупной пыли, а в меньшей степени илистая фракция и фракция средней пыли.

Таблица 2. Вклад χ гранулометрических фракций в общую удельную магнитную восприимчивость исследованных почв (среднее значение $\pm$ стандартное отклонение), %

Почва	Слой, см	Вклад χ фракции (мкм), %					
		<2	2–5	5–10	10–50	50–250	>250
Черноземы ($n = 10$)	0–20	51 $\pm$ 8	19 $\pm$ 2	9 $\pm$ 4	16 $\pm$ 4	4 $\pm$ 4	0.4 $\pm$ 0.6
	ПП	36 $\pm$ 9	11 $\pm$ 4	13 $\pm$ 9	30 $\pm$ 4	8 $\pm$ 3	2 $\pm$ 3
Каштановые ($n = 5$)	0–20	43 $\pm$ 7	16.5 $\pm$ 0.5	9 $\pm$ 2	25 $\pm$ 5	6 $\pm$ 2	0.4 $\pm$ 0.5
	ПП	34 $\pm$ 4	12 $\pm$ 1	8 $\pm$ 4	35 $\pm$ 4	12 $\pm$ 0.3	0 $\pm$ 4
Бурые полупустынные ($n = 3$)	0–20	18 $\pm$ 5	10 $\pm$ 5	18 $\pm$ 10	21 $\pm$ 14	25 $\pm$ 0.3	9 $\pm$ 4
	ПП	28 $\pm$ 14	7 $\pm$ 4	13 $\pm$ 3	24 $\pm$ 8	9 $\pm$ 3	19 $\pm$ 5

Примечание. ПП – почвообразующая порода

Полученные данные показывают перераспределение магнитного сигнала в гранулометрических фракциях черноземов и каштановых почв, связанного, в первую очередь, с процессом оксидогенеза ферромагнитных минералов в ходе почвообразования (Малышев, Алексеев, 2024). Данный процесс приводит к формированию дисперсных форм магнетита (Алексеев и др., 2003, Алексеев. Алексеева, 2012), ассоциированного с глинистой матрицей. Его аккумуляция происходит в илистой фракции и фракции мелкой пыли. Высокий вклад χ фракции крупной пыли определяется, по-видимому, наследуемостью минералов железа от почвообразующей породы. В бурых полупустынных почвах процесс оксидогенеза железа выражен слабо, соответственно, полученное перераспределение магнитного сигнала в них может определяться литологической

неоднородностью (Alekseev et al., 2023).

По результатам мессбауэровской спектроскопии было получено (рис. 6), что как в гранулометрических фракциях исследуемых почв, так и в общем образце,

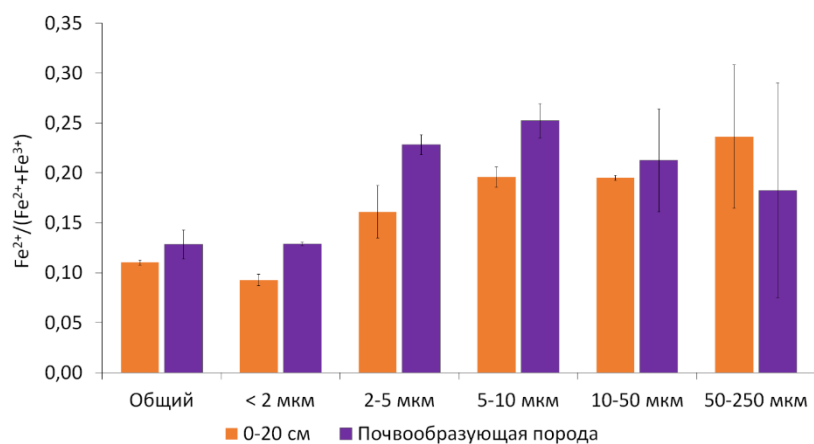


Рисунок 6. Изменение отношения $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ в гранулометрических фракциях черноземов и каштановых почв.

80-90% соединений железа находится в форме Fe^{3+} , а доля Fe^{2+} составляет 10–20%. В слое 0-20 см черноземов и каштановых почв с увеличением размера фракции доля Fe^{3+} снижается до 71-85%. В свою очередь доля Fe^{2+} увеличивается с размером фракции от илистой до мелкого песка с 9 до 28%. Было рассчитано отношение $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$, которое используется как показатель интенсивности выветривания (Алексеева и др., 1988; Иванов, 2003). Отношение $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ уменьшается с размером фракции от крупной пыли к илистой с 0,25 до 0,1, причем его значения в слое 0-20 см ниже, чем в почвообразующей породе (рис. 6).

В процессе выветривания Fe^{2+} выносятся из силикатных минералов, расположенных в илистой фракции, фракции мелкой, средней и крупной пыли. В щелочных условиях среды полное или частичное окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} приводит к формированию оксидов и гидроксидов железа. В гранулометрических фракциях присутствие секстета линий указывает на магнитоупорядоченную фазу железа. Площадь секстета возрастает с размером фракций: в черноземах — с 11% в иле до 18% во фракции крупной пыли, в каштановых почвах — с 7 до 15% соответственно.

Значения эффективного магнитного поля ($H_{\text{эф}}$) увеличиваются от 500 до 515 кЭ, что свидетельствует о присутствии гематита разной степени окристаллизованности, а его магнитоупорядоченное состояние с размером частиц больше 20 нм предполагает литогенное происхождение (Murad, 1988; Иванов, 2003).

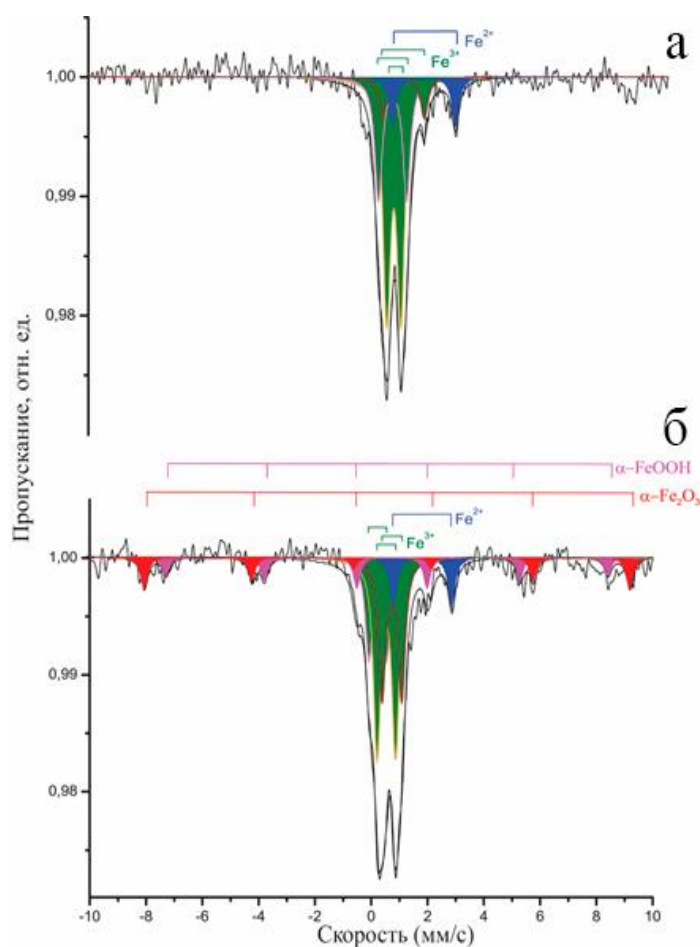


Рисунок 7. Мессбауэровские спектры илистой фракции светло-каштановой почвы при комнатной температуре (а) и при температуре 90 К (б).

Илистая фракция степных почв вносит основной вклад как в общее содержание, так и в общую удельную магнитную восприимчивость, в связи с чем проведен ее детальный анализ с помощью мессбауэровской спектроскопии (рис. 7). На основе результатов анализа минералогического состава и предварительной программной обработки мессбауэровских спектров илистой фракций применяли четырех дублетную и двух секстетную модели (табл. 3). Так, Fe^{2+} может находиться в октаэдрическом окружении хлорита (CH), а Fe^{3+} – в структуре иллита (IL), смектита (Sm) и в составе высокодисперсной гидроокиси железа (FeOH) (табл. 3).

Таблица 3. Содержание фаз соединений железа в илистых фракциях исследуемых почв по результатам Мессбауэровской спектроскопии ($t = 90 \text{ K}$), % от общей площади спектра

Фаза соединений железа	Черноземы ($n=10$)		Каштановые ($n=5$)		Бурые полупустынные ($n=3$)		Параметры Мессбауэровского спектра		
	0–10 см	ПП	0–10 см	ПП	0–10 см	ПП	δ , мм/с	Δ , мм/с	$H_{\text{эф}}$, кЭ
Fe^{2+} , (CH)	6,74	8,11	10,94	13,69	10,68	11,49	0,33	0,73	–
Fe^{3+} , (Sm)	0,72	8,84	1,37	4,30	3,59	4,50	1,26	2,79	–
Fe^{3+} , (FeOOH)	63,66	58,42	53,17	52,68	58,44	55,70	0,46	0,43	–
Fe^{3+} , (IL)	7,19	7,55	13,32	11,59	9,22	8,18	0,46	0,56	–
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8,5	4,50	8,40	5,50	10,10	9,30	0,47	–0,19	525
$\alpha\text{-FeOH}$	13,5	10,3	12,70	13,70	8,70	10,90	0,47	–0,25	470
Gt/(Hm+Gt)	0,58	0,72	0,61	0,69	0,49	0,53	–	–	–

Примечание. CH – Fe^{2+} в октаэдрическом окружении хлорита. Sm, FeOH, IL – Fe^{3+} в структуре иллита, смектита и в составе высокодисперсного гидроксида железа соответственно. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – гематит (Hm), $\alpha\text{-FeOOH}$ – гетит (Gt). δ – изомерный сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление, $H_{\text{эф}}$ – эффективное магнитное поле, ПП – почвообразующая порода.

Минералы каолининовой группы обычно содержат незначительное количество изоморфного железа, поэтому при составлении расчетной модели они не учитывались. Съемка образцов при температуре жидкого азота (90 K) привела к увеличению линий секстета, которое связано с наличием в образцах гетита ($H_{\text{эф}} = 470 \text{ кЭ}$) и гематита ($H_{\text{эф}} = 525 \text{ кЭ}$) в суперпарамагнитном состоянии и размером

частиц 10–15 нм (рисунок 6 б), что говорит об их формировании в ходе почвообразования (Vandenberghe, De Grave 2013).

В изученных почвах фиксируется сокращение доли Fe^{2+} в составе хлорита и Fe^{3+} в составе смектита (табл. 3). При этом в спектрах возрастает площадь дублета, отнесенного к Fe^{3+} в составе высокодисперсных гидроксидов. В связи с этим можно предположить, что в гумусово-аккумулятивных горизонтах степных почв Fe может высвобождаться из структуры алюмосиликатных минералов и осаждаться в виде оксидов и гидроксидов железа. В частности, в аэробных условиях и pH от 7 до 8.5 Fe^{2+} , высвобождаемое из структуры хлоритов, легко окисляется (Чухров и др., 1975).

Частичный выход Fe^{3+} из состава алюмосиликатов возможен в ходе бактериального восстановления соединений железа железоредукторами с его последующим медленным окислением (Заварзина и др., 2003). В зависимости от окислительно-восстановительных условий, присутствия органического вещества и воды, Fe^{2+} окисляется и формируются слабоокристаллизованные высокодисперсные гидроксиды или оксиды (магнетит и гематит). Растительность и микроорганизмы в степных почвах также могут подкислять среду и активизировать процессы гидролиза алюмосиликатных минералов в ризосфере (Касимов, 1969; Schwertmann, 1991; Colombo et al., 2014; Kudrevatykh et al., 2021), что может приводить к мобилизации соединений железа из кристаллической решетки минералов и его переход в почвенный раствор. В карбонатных средах почв степей растворенное двухвалентное или органически сложное соединение Fe может быть повторно осаждено, что препятствует его выносу из верхней части профиля (Перельман, Касимов, 1999).

Сравнение методов определения несиликатных форм железа (рис. 8) показало, что с помощью мессбауэровской спектроскопии в несколько раз больше определяется содержание железа, чем при обработке реактивом Мера–Джексона. Максимальные различия характерны для гумусово-аккумулятивных горизонтов, в которых выявлено накопление новообразованных оксидов и гидроксидов железа. Не смотря на различия абсолютных значений, оба метода хорошо фиксируют

увеличение несиликатного железа в слое 0-10 см исследуемых почв и его снижение от черноземов к более сухим типам почв.

Наблюдаемые различия в слое 0-10 см, вероятно связаны с формированием в гумусово-аккумулятивных горизонтах устойчивых комплексов супердисперсных оксидов и гидроксидов железа с глинистыми минералами или агрегатами, которые выступают протекторами при химической обработке (Малышев, Алексеев, 2024). Выход соединений железа в вытяжку сильно зависит от размера минеральных частиц, строения кристаллической решетки, степени гидратированности оксидов и гидроксидов, наличия примесей (Бабанин и др., 1995; Водяницкий, 2004; Водяницкий, Шоба, 2014). Соответственно вытяжка Мера–Джексона отражает реакцию железосодержащих соединений на изменение окислительно-восстановительных условий в ходе химической обработки (Бабанин и др., 2017), а не реальное содержание несиликатных форм железа. Таким образом, действие химических вытяжек целесообразно контролировать методами минералогического анализа, возможно применение мессбаэровской спектроскопии, позволяющую получить более полную картину о состоянии соединений железа в почвах.

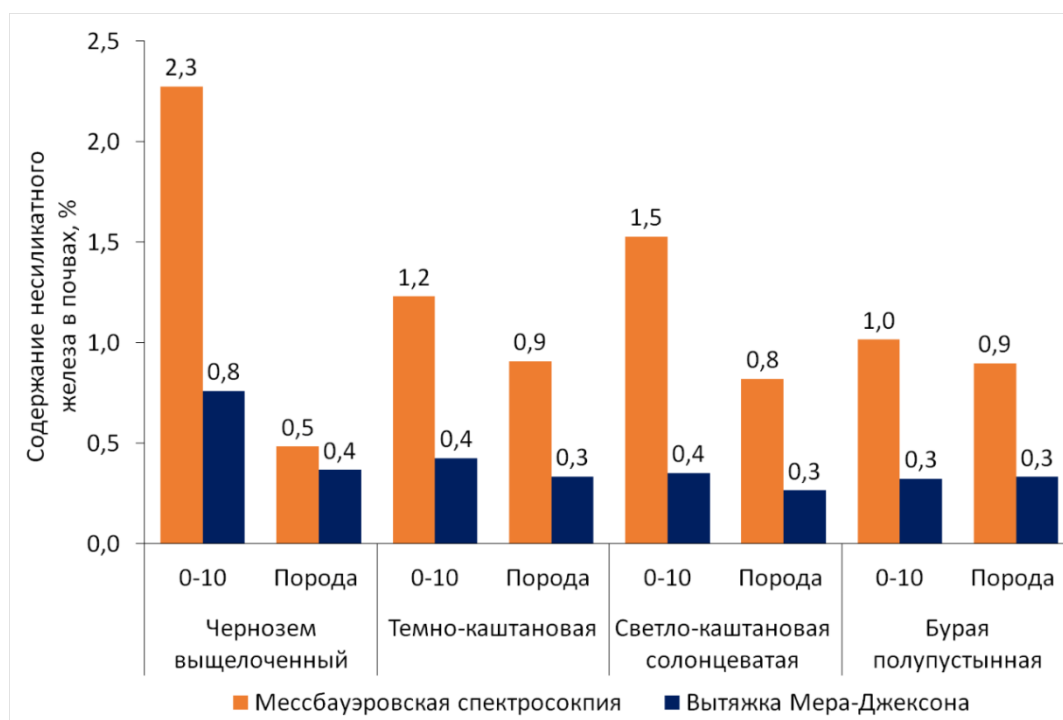


Рисунок 8 – Содержание несиликатного железа в почвах (валовое, %), полученное с помощью мессбаэровской спектроскопии и вытяжки Мера–Джексона

Изменение соединений железа в градиенте климатических параметров.

Определение количественного содержания гетита и гематита в илистой фракции с помощью мессбауэровской спектроскопии при температуре жидкого азота (90 К) позволило рассчитать отношение гетит/(гематит+гетит), далее $Gt/(Hm+Gt)$, которое чувствительно к изменению гидротермических условий (Schwertmann, Kämpf, 1985; Stucki et al., 1988; Long et al., 2016). Корреляционный анализ отношения $Gt/(Hm+Gt)$ был проведен со всем набором климатических параметров, при этом корреляция с средним годовым количеством осадков в слое 0-10 см была наиболее значимой (рис. 9).

При значении отношения $Gt/(Hm+Gt) < 0,5$ и $MAP < 300$ мм/год в илистых фракциях исследуемых почв преобладает гематит, а при $Gt/(Hm+Gt) > 0,5$ и $MAP > 300$ мм/год преобладает гетит (рис. 9 а). Для почвообразующих пород исследуемых почв значимой взаимосвязи обнаружено не было (рис. 9 б). Таким образом, для степных почв становится возможным использование отношения $Gt/(Hm+Gt)$ в илистой фракции как палеоклиматического показателя для реконструкции осадков.

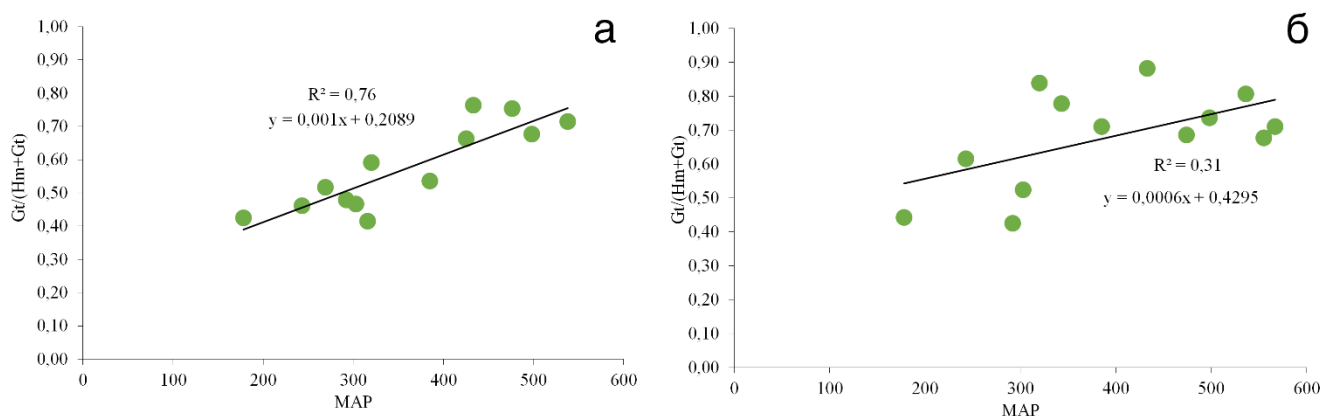


Рисунок 9 – Взаимосвязь отношения $Gt/(Hm+Gt)$ со средним годовым количеством осадков (мм/год)(MAP) в слое 0-10 см (а) и почвообразующей породе (б)

Изменения магнитного профиля каштановых и бурых полупустынных почв наблюдаются до глубины 50 см, а в черноземах — до 100 см. Поэтому для построения климатических функций для исследуемых почв использовали $\Delta\chi_{50}$ и $\Delta\chi_{100}$. Немонотонная зависимость $\Delta\chi_{50}$ от MAP для исследуемых почв дает

основание разделить их на зоны изменения климатических параметров, в которых такие зависимости являются монотонными и близкими к линейным.

Почвы, сформированные в климатических условиях с $MAP < 400$ мм/год и $MAT > 6$ °C относятся к сухой зоне ($n = 30$), в условиях с $MAP > 400$ мм/год и $MAT > 6$ °C к влажной зоне ($n = 26$). При $MAT < 6$ °C выделяется группа почв, которую можно отнести к холодной полувлажной зоне ($n = 13$) (среднее значение $MAP = 420$ мм/год, $MAT = 5,4$ °C). При $MAP > 500-600$ мм/год $\Delta\chi_{50}$ начинает снижаться, что связано с увеличением влажности, в результате чего происходит растворение и уменьшение содержания сверхтонкого магнетита (Alekseev et al., 2023) с увеличением доли гетита и гематита. Климатические функции, полученные в ходе множественного регрессионного анализа представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Климатические функции, построенные с использованием прироста удельной магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{50}$ и $\Delta\chi_{100}$

Климатическая зона	Климатические параметры	R ²	Уравнение	р-значение
Сухая ($n = 30$)	MAP	0,75	$MAP = 217,809 + 6,117 * \Delta\chi_{50}$	$<10^{-8}$
	IDM	0,73	$IDM = 11,943 + 0,392 * \Delta\chi_{50}$	$<10^{-7}$
	AET	0,71	$AET = 247,461 + 5,381 * \Delta\chi_{50}$	$<10^{-8}$
	WD	0,65	$WD = -4,306 \cdot \Delta\chi_{50} + 748,0$	$<10^{-6}$
	MI	0,70	$MI = 0,2514 \cdot \exp(0,01163 \cdot \Delta\chi_{50})$	$<10^{-6}$
Холодная и полувлажная ($n = 13$)	PET	0,78	$PET = 842,5 \cdot \exp(-0,005295 \cdot \Delta\chi_{100})$	$<10^{-4}$
	WD	0,76	$WD = 559,8 \cdot \exp(-0,01787 \cdot \Delta\chi_{100})$	$<10^{-4}$
	MI	0,74	$MI = 0,01055 \cdot \Delta\chi_{100} + 0,3440$	$<10^{-4}$
Влажная зона ($n = 26$)	IDM	0,50	$IDM = 17,201 + 0,357 * \Delta\chi_{100}$	$<10^{-5}$
	PET	0,48	$PET = 1776,441 * \exp(-0,017 * \Delta\chi_{100})$	$<10^{-5}$
	WD	0,48	$WD = 1408,314 * \exp(-0,029 * \Delta\chi_{100})$	$<10^{-5}$
Для всех исследуемых почв ($n = 69$)	IDM	0,73	$IDM = 0,47 * \Delta\chi_{100} + 13,07$	$<10^{-8}$
	MAP	0,62	$MAP = 6,67 * \Delta\chi_{100} + 247,74$	$<10^{-8}$
	MI	0,64	$MI = 0,112 * \Delta\chi_{100} + 0,1651$	$<10^{-8}$
	WD	0,65	$WD = 0,01 * \Delta\chi_{100} + 0,17$	$<10^{-8}$

Примечание: MAP – среднее годовое количество осадков, мм/год; IDM – индекс аридности Де Мартона; AET – фактическая эвапотранспирация, мм/год; PET – потенциальная эвапотранспирация, мм/год; WD – индекс дефицита влаги, мм/год; MI – индекс влажности; $\Delta\chi_{50}$ – прирост удельной магнитной восприимчивости в 50 см; $\Delta\chi_{100}$ – прирост магнитной восприимчивости в 100 см.

Для всех исследованных почв была получена значимая линейная зависимость $\Delta\chi_{100}$ с климатическими параметрами (IDM, MAP, MIM WD), что делает использование $\Delta\chi_{100}$ более перспективным при проведении палеоклиматических реконструкций. $\Delta\chi_{50}$ позволяет реконструировать характеристики прошлого климата (MAP, IDM, AET, WD, MI) только для сухой зоны (MAP < 400 мм/год, MAT > 6 °C). Для полувлажной холодной области была получена зависимость $\Delta\chi_{100}$ с PET, WD, MI. Для влажной зоны климатические функции с $R^2 > 0,5$ не обнаружены.

ГЛАВА 4 Изучение неоднородности почвенного покрова степи с помощью магнитной восприимчивости

Площадное картографирование степных почв с использованием магнитной восприимчивости. Варьирование объемной магнитной восприимчивости (κ_s) и χ в чернозёмах обыкновенных, южных и светло-каштановых почвах значительно различаются (рис. 11). Величина κ_s в пределах изученного участка с черноземом обыкновенным (рис 11 а) изменяется от 0,3 до $0,8 \times 10^{-3}$ ед. СИ. Имеются области размером 1–2 м со значениями κ_s $0,4\text{--}0,5 \times 10^{-3}$ ед. СИ. Значения κ_s в диапазоне $0,6\text{--}0,7 \times 10^{-3}$ ед. СИ занимают 32% от общей площади, а в $0,5\text{--}0,6$ и $0,7\text{--}0,8 \times 10^{-3}$ ед. СИ по 20% соответственно. Вариации κ_s на данной площадке определяются агрогенным воздействием. Помимо механического перемешивания материала в ходе распашки, происходит изменение гидрологических, окислительно-восстановительных, кислотнo-щелочных и биохимических условий среды. В результате меняется направленность процесса образования, накопления и превращения в почве оксидов железа (Малышев, Алексеев, 2023). Исследуемая площадка с черноземом южным располагалась имела значения κ_s с наибольшей вариаций в диапазонах $0,3\text{--}0,4$; $0,6\text{--}0,7$; $0,7\text{--}0,8$; $0,8\text{--}0,9 \times 10^{-3}$ ед. СИ (рис. 11 б). Эти диапазоны составляют до 14% от всей площади. Значения κ_s в диапазонах $0,4\text{--}0,5$ и $0,5\text{--}0,6$ составляют 18 и 23% соответственно. Подобное пространственное распределение магнитной восприимчивости на данной площадке зависит от микрорельефа, который определяет биогеохимические

особенности и видовую структуру растительности, что, по-видимому, приводит к различному содержанию соединений железа в верхних горизонтах почв (Касимов, 1969; Kudrevatykh et al., 2021).

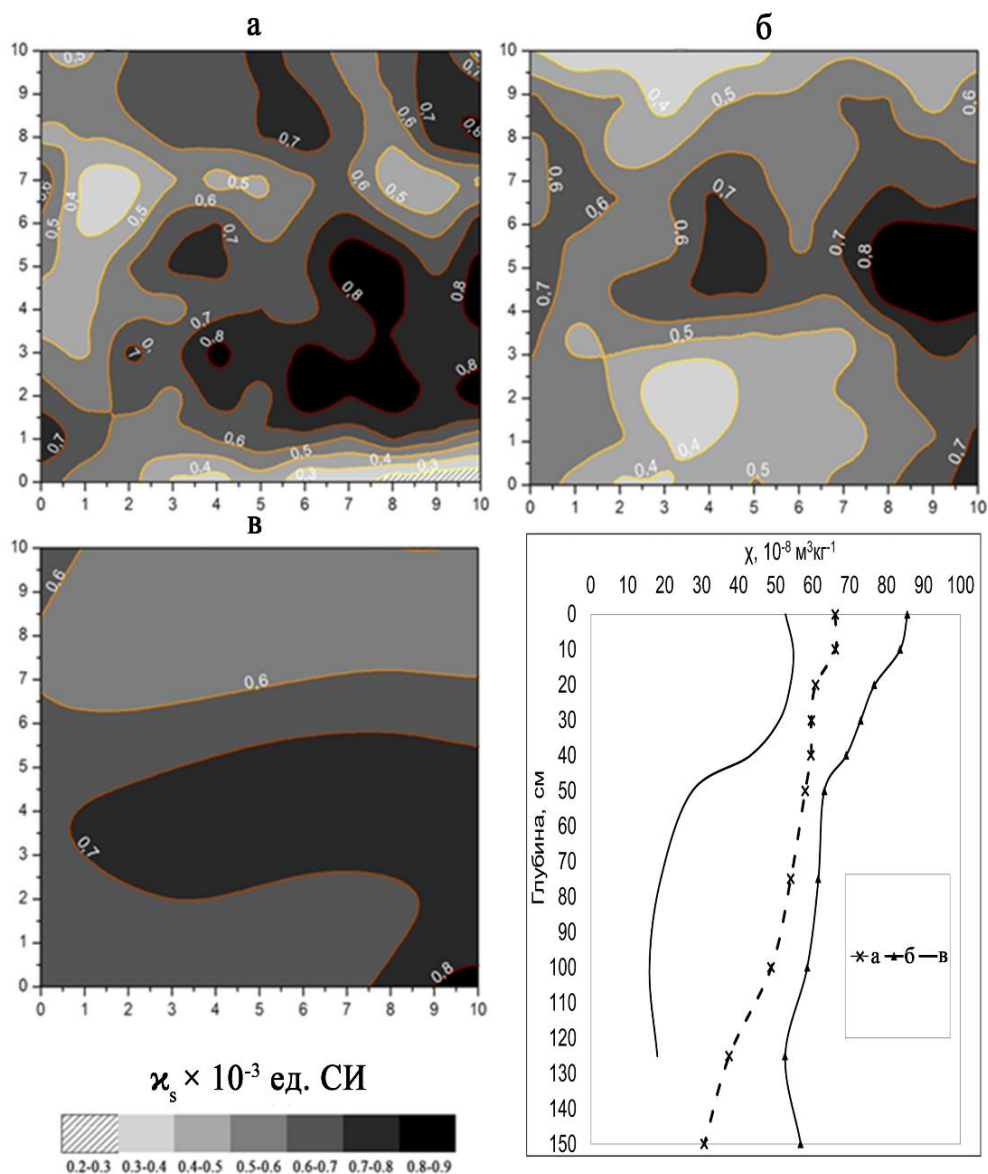


Рисунок 11 – Пространственные карты χ_s на площадках 10×10 м и профильное распределение χ в черноземе обыкновенном (а), черноземе южном (б) и светло-каштановой почве (в).

При анализе площадки со светло-каштановой почвой (рис. 11 в) обнаружено, что χ_s в основном представлена диапазонами 0,5–0,6; 0,6–0,7 и 0,7–0,8 $\times 10^{-3}$ ед. СИ, которые составляют соответственно 39, 29 и 20% от всей площади распределения. Профиль удельной магнитной восприимчивости светло-каштановой почвы носит аккумулятивный характер с увеличением χ в слое 0–40

см до $50 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$. Низкое варьирования χ_s на данной площадке может быть связано с процессами агрогенной эрозии, которые могут нивелировать пестроту и неоднородность почвенного покрова характерного для сухостепной зоны, что приводит к усреднению показателя магнитной восприимчивости.

Изменение магнитной восприимчивости на площадках в различных позициях ландшафта. Изменения χ_s на площадках и χ в профиле почвы на различных типах ландшафта представлены на рисунке 12. Значения χ_s и χ верхнего слоя светло-каштановых почв, а также варьирование χ_s снижаются от элювиальной к трансэлювиально-аккумулятивной позиции склона. Подобная закономерность обусловлена сочетанием литологических, геохимических и ландшафтных факторов, которые изменяются в зависимости от положения почвы в рельефе (Малышев, Алексеев, 2023). На трансэлювиальных позициях усиливается латеральная миграция вещества, в результате чего происходит вынос пылевой и илистой фракции (Калинин и др., 2018), что снижает магнитную восприимчивость. В трансэлювиально-аккумулятивной зоне накапливаются крупнопылеватые частицы, что приводит к низким значениям χ_s и χ . Увеличение рН, рост содержания карбонатов, снижение окислительно-восстановительного потенциала и изменение органического вещества в нижней части катены ослабляют процессы оксидогенеза железа (Алексеев и др., 1988).

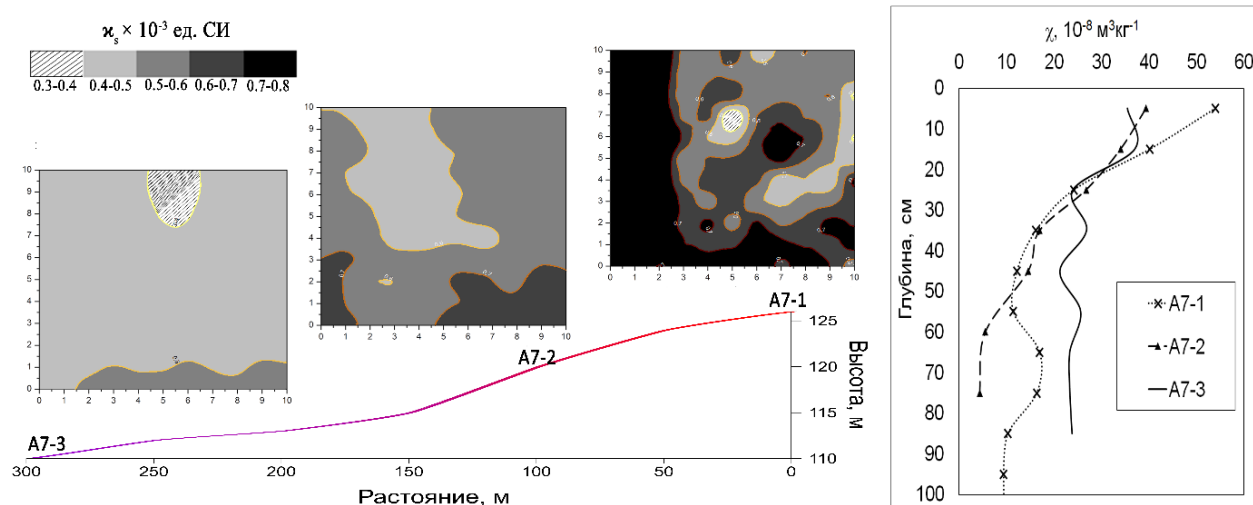


Рисунок 12 – Пространственные карты χ_s на площадках $10 \times 10 \text{ м}$ и профильные распределение χ для почв в них. Площадки расположены в пределах катены на различных типах ландшафта: A7-1 – элювиальный, A7-2 – трансэлювиальный, A7-3 – трансэлювиально-аккумулятивный

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования существенно расширены представления о минералогии и геохимии соединений железа в степных почвах. Установлено, что соединения железа являются важным индикатором, чувствительным к изменениям условий почвообразования, прежде всего климатических. На основе полученных данных сформулированы следующие основные выводы:

1. Фракция ила, мелкой и крупной пыли вносит основной вклад в общее содержание железа и удельную магнитную восприимчивость степных почв. В ходе почвообразования происходит перераспределение соединений железа из крупно-пылеватых фракций в илистую.

2. При сравнении эффективности методов определения содержания несиликатного железа в почвах (Мессбауэровская спектроскопия и вытяжка Мера–Джексона) отмечены существенные различия в результатах, что указывает на недооценку количества свободных форм железа химическим методом.

3. При MAP от 550 до 300 мм/год в илистых фракциях верхних горизонтов исследуемых почв преобладает гетит, при MAP <300 мм/год преобладает гематит. Выявленная взаимосвязь отношения гетит / (гематит + гетит) с среднегодовым количеством осадков делает этот параметр важным инструментом для палеореконструкций.

4. Средневзвешенный прирост удельной магнитной восприимчивости в слое 0-100 см степных почв значимо коррелирует с климатическими параметрами (IDM, MAP, MI, WD) для всех исследованных почв. Для прироста удельной магнитной восприимчивости в слое 0-50 см наибольшее количество значимых климатических функций с MAP, IDM, AET, WD, MI при $R^2 > 0,7$ было получено при климатических условиях MAP <400 мм/год и MAT >6 °C.

5. Применение комплекса профильных и площадных измерений магнитной восприимчивости являются чувствительным инструментом, который

позволяет определить неоднородность распределения минералов Fe в верхнем 0-30 см слое, вызванную естественными и антропогенными факторами.

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю доктору биологических наук, члену корреспонденту РАН Андрею Олеговичу Алексееву за помощь и поддержку в научной деятельности и написании диссертационной работы. Благодарю всех сотрудников лаборатории геохимии и минералогии почв ИФХиБПП РАН за помощь в организации исследований, а также за создание дружелюбной и продуктивной атмосферы. Выражаю слова благодарности д.г.-м.н. Т. В. Алексеевой за научные консультации по результатам работы и помощь в проведении экспериментов. Отдельные слова благодарности автор выражает П. И. Калинин, В. Н. Пинскому, А. Ю. Овчинникову, М. В. Ельцову, А. С. Бухонову за неоценимую помощь в проведении полевых работ. Хотелось бы выразить признательность д.б.н. О. И. Худякову, который интересовался результатами и поднимал многие вопросы, затронутые в диссертации.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых WoS, Scopus и RSCI

1. **Малышев В.В.**, Алексеев А.О. Соединения железа в степных почвах Восточно-Европейской равнины, связь с почвенными процессами и палеоклиматические аспекты // *Почвоведение*. 2024. № 9. С. 1207-1221. EDN: WMBOYG. DOI: 10.31857/S0032180X24090048 (общий объем – 1,42 п.л., импакт-фактор 2,437 (РИНЦ), личный вклад – 0,71 п.л.).
[**Malyshev V.V.**, Alekseev A.O. Iron compounds in steppe soils of the East-European plain: association with soil processes, paleoclimatic aspects. *Eurasian Soil Science*. 2024. Vol. 57. № 9. pp. 1461–1473. EDN: NRPPQV. DOI: 10.1134/S1064229324601070 (общий объем – 1,58 п.л., импакт-фактор 1,575 (Scopus), личный вклад – 0,79 п.л.)].
2. **Малышев В.В.**, Алексеев А.О. Сравнение площадных и профильных показателей магнитной восприимчивости степных почв Восточно-Европейской равнины // *Почвоведение*. 2023. № 7. С. 843-852. EDN: VPDTAR. DOI: 10.31857/s0032180x22601591 (общий объем – 1,54 п.л., импакт-фактор 2,437 (РИНЦ), личный вклад – 0,77 п.л.).
[**Malyshev V.V.**, Alekseev A.O. Comparison of areal and profile distribution of magnetic susceptibility in steppe soils of the Russian plain. *Eurasian Soil Science*. 2023. Vol. 56. №. 7. pp. 902-910. EDN: EQXJIN. DOI: 10.1134/S1064229323600562 (общий объем – 0,85 п.л., импакт-фактор 1,575 (Scopus), личный вклад – 0,45 п.л.)].
3. Alekseev A.O., Shary P.A., **Malyshev V.V.** Magnetic susceptibility of soils as an ambiguous climate proxy for paleoclimate reconstructions. *Quaternary International*. 2023. Vol. 661. pp. 10-21. EDN: UUKSIF. DOI: 10.1016/j.quaint.2023.04.002 (общий объем – 1,53 п.л., импакт-фактор 1,945 (Scopus), личный вклад – 0,51 п.л.).
4. Kalinin P.I., Kudrevatykh I.Y., **Malyshev V.V.**, Pilguy L.S., Buhonov A.V., Mitenko G.V., Alekseev, A.O. Chemical weathering in semi-arid soils of the Russian plain. *Catena*. 2021. Vol. 206: 105554. EDN: XIRRRP. DOI: 10.1016/j.catena.2021.105554 (общий объем – 1,96 п.л., импакт-фактор 5,7 (WoS), личный вклад – 0,28 п.л.).
5. Алексеев А.О., **Малышев В.В.**, Алексеева Т.В. Минералогия и геохимия гранулометрических фракций как инструмент изучения преобразований твердой фазы почв. *Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение*. 2025. № 1. С. 50-58. EDN: VYAYOA. (общий объем – 1,46 п.л., импакт-фактор 0,333 (РИНЦ), личный вклад – 0,49 п.л.).
6. Kalinin P.I., Kudrevatykh I.Y., Panin P.G., Mitenko G.V., **Malyshev V.V.**, Alekseev A.O. A model of loess formation and atmospheric circulation regimes in the

Azov region during the Middle and Late Pleistocene. *Quaternary Science Reviews*. 2025. Vol. 349: 109135. EDN: QVARYR. DOI: 10.1016/j.quascirev.2024.109135 (общий объем – 2,68 п.л., импакт-фактор 3,2 (WoS), личный вклад – 0,45 п.л.).

7. Alekseev A.O., Kalinin P.I., **Malyshev V.V.**, Mitenko G.V., Alekseeva T.V. Inorganic carbon: an important component in the global carbon cycle of steppe soils. *Biology Bulletin*. 2024. Vol. 51 (3). pp. 395-404. EDN: CQANEX. DOI: 0.1134/S1062359024613053 (общий объем – 0,75 п.л., импакт-фактор 0,49 (Scopus), личный вклад – 0,15 п.л.).