

вышла современную на 70–100 мм. Увеличение атмосферной увлажненности повлекло за собой региональную миграцию природных рубежей к югу, в частности, экспансию сухостепных ландшафтов в пределы пустынно-степных. На основании палеопочвенных данных мы можем говорить о существовании в нижеволжских степях «средневекового климатического оптимума», пик которого приходился на XIII в. Благоприятная почвенно-ландшафтная и климатическая обстановка, сложившаяся в золотоордынское время, в определенной мере способствовала существенному изменению этнополитической ситуации в регионе, появлению многочисленных городищ, переходу средневековых кочевников к полуоседлому образу жизни.

Таким образом, разновозрастные археологические памятники (курганы) степной зоны юга России представляют собой уникальные объекты, своего рода природный архив, сохранивший информацию о голоценовых палеопочвах, о состоянии почвенных микробных сообществ, о закономерностях вековой динамики климата и степени ее влияния на эволюцию почв и ландшафтов на протяжении последних 60 веков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Демкин В.А. Палеопочвоведение и археология: интеграция в изучении истории природы и общества. Пушино: ОНТИ ПНЦ РАН, 1997. 213 с.
2. Демкин В.А., Борисов А.В., Демкина Т.С. [и др.] Волго-Донские степи в древности и средневековье (по материалам почвенно-археологических исследований). Пушино: SYNCHROBOOK, 2010. 120 с.

3. Герасименко Н.П. Изменения природной среды в степной зоне Украины в течение среднего и позднего периодов эпохи бронзы // Эволюция почвенного покрова. Пушино, 2009. С. 187-189.
4. Демкин В.А., Демкина Т.С., Хомутова Т.Э. [и др.]. Отражение динамики увлажненности климата за историческое время в свойствах палеопочв археологических памятников степной зоны // Региональные эффекты глобальных изменений климата. Воронеж: Научная книга, 2012. С. 295-299.
5. Демкина Т.С., Хомутова Т.Э., Каширская Н.Н. [и др.] Микробиологические исследования палеопочв археологических памятников степной зоны // Почвоведение. 2010. № 2. С. 213-220.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследования проводились при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №12-04-00385) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН (направления 4 и 28).

Поступила в редакцию 25 сентября 2012 г.

Demkin V.A., Eltsov M.V., Demkina T.S., Khomutova T.E. PALEOSOILS OF STEPPE ARCHAEOLOGICAL MONUMENTS AS INDICATORS NATURE DEVELOPMENT DURING HOLOCENE

Based on the studies of under-kurgan pedo-chrono-sequences the conceptual model of evolution of soils in the Lower Volga steppes within past 6000 years has been developed. The regularities on the centennial variability of morphological, chemical, microbial properties of paleosoils are elucidated. From the paleosoil data the dynamics of climate humidity in the region within the Eneolith, Bronze, Early Iron and Middle Age epochs is reconstructed. The crises and optima stages in the history of the natural development during the Holocene are revealed.

Key words: steppe; environment; paleosoils; archaeological monuments.

УДК [546.815]:631.445.51(574.41)

СВИНЕЦ В ТЕМНО-КАШТАНОВОЙ ПОЧВЕ В УСЛОВИЯХ МОНО- И ПОЛИЭЛЕМЕНТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

© Н.В. Калентьева

Ключевые слова: почва; почвенные компоненты; тяжелые металлы; формы соединений свинца; моно- и полиэлементное загрязнение.

Впервые в темно-каштановой почве Семипалатинского Прииртышья установлены особенности содержания и распределения форм соединений свинца в зависимости от вида и уровня загрязнения. Показано, что в незагрязненной почве преобладающая часть металла прочно закреплена почвенными составляющими. Установлено, что в ходе загрязнения почвы исходное соотношение форм элемента меняется. Выявлены различия в поглощении металла почвой при разных видах и уровнях загрязнения, а также преобладающие механизмы иммобилизации элемента почвенными компонентами.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию поведения свинца в почвах в последние годы уделяется большое внимание. Повышенный интерес к свинцу вызван его приоритетным положением в ряду основных загрязнителей окружающей природной среды и токсичностью для микроорганизмов, растений, животных и людей. Степень и направленность воздействия свинца определяется не только концентрацией его почвах, но и его химическими формами

в жидкой фазе и характером взаимодействия с почвенными компонентами. Среди этих компонентов глинистые минералы, оксиды Fe, Mn, Al и органическое вещество считаются наиболее важными группами, которые участвуют и конкурируют между собой в процессах иммобилизации свинца.

Особого внимания заслуживает вопрос поведения свинца в почвах при полиэлементном загрязнении, поскольку в условиях техногенеза почва, как и другие компоненты экосистем, как правило, загрязняется не-

ким набором химических элементов из ряда тяжелых металлов (ТМ).

Цель данной работы – выявить закономерности распределения форм соединений свинца в темно-каштановой почве при разных уровнях свинцового и полиэлементного загрязнения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали образцы верхнего горизонта темно-каштановой нормальной легкосуглинистой почвы Семипалатинского Прииртышья. Выбор данного типа почв обусловлен его значимостью в сельском хозяйстве Семипалатинского Прииртышья. Определение физико-химических свойств осуществляли общепринятыми методами [1–3]. Определение общего содержания гумуса проводили по методу Тюрина; определение реакции почвенного раствора производили в суспензиях при соотношении почва : вода = 1 : 2,5 потенциометрическим методом; емкость катионного обмена – по методу Бобко-Аскинази в модификации Грабарова и Уваровой; гранулометрический состав – по методу Качинского. Анализ валового содержания элементов в почвах осуществляли по методу Ринькиса путем разложения почв минеральными кислотами [4]. Для оценки защитных возможностей почв по отношению к загрязнению ТМ был проведен расчет буферной способности почв по методике В.Б. Ильина [5].

Исследовались незагрязненные пробы, а также искусственно загрязненные свинцом (моноэлементное загрязнение) и медью, цинком, кадмием и свинцом, внесенными совместно (полиэлементное загрязнение). ТМ вносились в почву в виде нитратов в количестве 1 ммоль/кг (вариант 1), 5 ммоль/кг (вариант 2) и 10 ммоль/кг (вариант 3).

Загрязненные почвы выдерживали в течение трех месяцев при полной полевой влагоемкости с периодическим высушиванием. По окончании взаимодействия с ТМ почву сушили до воздушно-сухого состояния, измельчали до размера частиц менее 1 мм и осуществляли выделение следующих форм Рb (табл. 1).

Определение форм соединений Рb осуществляли из отдельных навесок почв. Соотношение почва : экстрагент составляло 1 : 10. Экстрагирование производили в течение 1 ч в условиях непрерывного перемешивания,

после чего пробы отфильтровывали и в фильтрате определяли содержание элементов дитизиновым методом с фотоколориметрическим окончанием [4]. Повторность определений – трехкратная.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемая темно-каштановая почва характеризуется слабощелочной реакцией среды ($pH_{\text{водн}} 7,3$), низким содержанием гумуса (2,5 %), количество физической глины составляет 26,1, илистая фракция – 15,3 %, ЕКО – 17,8 мг-экв/100 г. Буферность почвы к загрязнению ТМ по указанным физико-химическим показателям – средняя.

Валовое содержание Рb составило 14,9 мг/кг (табл. 2). Это в 1,5 раза больше кларка элемента в почве (10 мг/кг), в 1,1 раза меньше кларка в литосфере (16 мг/кг) и в 2,2 раза меньше ПДК (32 мг/кг).

В фоновой почве металл находится преимущественно в прочно закрепленных почвенных соединениях. Так, большая его часть (76,5 %) осталась в неизвлеченном состоянии при использовании даже самого «сильного» экстрагента (5 н. HNO_3).

Для форм его соединений в абсолютном и относительном выражении концентраций характерен следующий ряд: $Pb_{\text{водн}} < Pb_{\text{обм}} < Pb_{\text{сп. сорб}} < Pb_{\text{орг}} < Pb_{\text{окс/гидрокс Fe}} < Pb_{\text{силикат}}$ (табл. 2, рис. 1).

В загрязненной почве порядок накопления форм Рb сохранился: металл накапливался в порядке возрастания от $Pb_{\text{водн}}$ к $Pb_{\text{силикат}}$. Для характеристики особенностей аккумуляции свинца при разных степенях загрязнения почвы были использованы следующие соотношения показателей относительного содержания форм элемента: $\frac{C_{Pb(\text{вар.1}),\%}}{C_{Pb(\text{фон}),\%}}$, $\frac{C_{Pb(\text{вар.2}),\%}}{C_{Pb(\text{вар.1}),\%}}$, $\frac{C_{Pb(\text{вар.3}),\%}}{C_{Pb(\text{вар.2}),\%}}$,

$\frac{C_{Pb(\text{вар.3}),\%}}{C_{Pb(\text{фон}),\%}}$ (где « C_{Pb} » – относительные содержания

Рb в формах соединений; «вар. 1, 2, 3» – варианты загрязнения), с помощью которых удалось выявить преобладающее накопление Рb в тех или иных формах соединений в ходе загрязнения почв и, следовательно, судить о возможных механизмах его иммобилизации при разных видах и уровнях загрязнения.

Относительная доля свинца в первом варианте моноэлементного загрязнения возрастала от 0 до 79,1 %, во втором – от 0 до 85,8 %, в третьем – от 0,1 до 83,9 % (рис. 1а).

В минимально загрязненной почве относительно исходного варианта наибольшее накопление свинца отмечено в $Pb_{\text{окс/гидрокс Fe}}$ и $Pb_{\text{силикат}}$, в средне загрязненной почве относительно наименее загрязненной почвы – в $Pb_{\text{сп. сорб}}$, в наиболее загрязненной почве относительно второго варианта загрязнения – в $Pb_{\text{обм}}$, а относительно фонового варианта – в $Pb_{\text{окс/гидрокс Fe}}$ (табл. 3).

Относительное содержание Рb при разных уровнях полиэлементного загрязнения темно-каштановой почвы увеличивалось от $Pb_{\text{водн}}$ к $Pb_{\text{силикат}}$: при минимальном – от 0,1 до 85,4 %, среднем – от 0,1 до 88,7 %, наибольшем – от 0,2 до 85,9 % (рис. 1б).

При сравнении минимально загрязненной почвы с фоновой (табл. 4) выявлено, что значительнее всего увеличивалась доля $Pb_{\text{окс/гидрокс Fe}}$. При увеличении нагрузки на почву в большей степени накапливалась

Таблица 1

Формы соединений ТМ и условия их извлечения из почв

№	Название формы соединений	Условное обозначение	Экстрагент
1	Водорастворимая	$Pb_{\text{водн}}$	H_2O
2	Обменная	$Pb_{\text{обм}}$	0,1 М $Ca(NO_3)_2$
3	Слабо специфически сорбируемая	$Pb_{\text{сп. сорб}}$	3 % CH_3COOH
4	Связанная с органическим веществом	$Pb_{\text{орг}}$	0,1 М $K_4P_2O_7$ + 0,1 М $NaOH$
5	Связанная с оксидами/гидроксидами Fe	$Pb_{\text{окс/гидрокс Fe}}$	0,14 М $(NH_4)_2(C_2O_4)$ + 0,2 М $C_2H_2O_4$
6	Связанная с алюмосиликатами	$Pb_{\text{силикат}}$	5 н. HNO_3

форма $Pb_{\text{сп. сорб}}$. В варианте с максимальным уровнем загрязнения относительно среднего более всего увеличивалась доля $Pb_{\text{обм}}$, а по сравнению с исходной почвой – доля наиболее прочно связанных форм: $Pb_{\text{окс/гидрокс Fe}}$, $Pb_{\text{сп. сорб}}$ и $Pb_{\text{орг}}$.

Итак, характеризуя поведение свинца в исследованной почве при разных видах и уровнях загрязнения,

можно отметить следующее. Внесение возрастающих доз водорастворимых ТМ при моделировании поли- и моноэлементного загрязнения почвы способствовало значительному накоплению всех форм соединений Pb с одновременным их перераспределением, зависящим от вида, уровня загрязнения, состава и свойств почвы.

Таблица 2

Формы соединений Pb в исследуемой почве, мг/кг

Вариант	Формы соединений						Валовое содержание
	$Pb_{\text{водн}}$	$Pb_{\text{обм}}$	$Pb_{\text{сп. сорб}}$	$Pb_{\text{орг}}$	$Pb_{\text{окс/гидрокс Fe}}$	$Pb_{\text{силикат}}$	
Фон	0,03±0,002	0,16±0,01	0,53±0,02	1,65±0,07	2,10±0,08	3,50±0,13	14,90
Моноэлементное загрязнение							
1	0,06±0,003	0,40±0,02	4,20±0,20	83,32±2,50	142,22±5,40	175,70±5,48	222,09
2	0,39±0,02	2,70±0,12	70,21±2,67	520,00±14,50	720,34±20,80	901,45±20,73	1050,85
3	2,04±0,08	19,89±0,78	250,88±9,03	1060,80±35,67	1555,21±32,90	1750,00±52,50	2086,80
Полиэлементное загрязнение							
1	0,11±0,005	0,72±0,03	6,76±0,26	95,77±0,96	158,44±6,02	189,60±7,96	222,09
2	0,87±0,04	6,32±0,28	95,72±4,40	588,05±23,52	784,67±24,63	932,10±29,82	1050,85
3	3,18±0,13	36,52±1,64	391,51±14,09	1180,00±37,76	1574,22±24,64	1792,30±45,40	2086,80

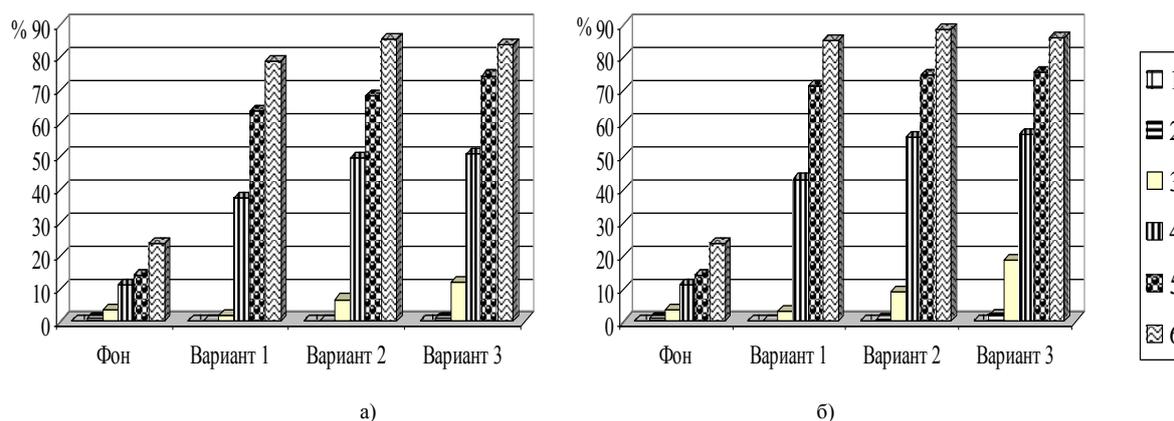


Рис. 1. Формы соединений Pb в темно-каштановой почве при моно- (а) и полиэлементном (б) загрязнении (% от валового содержания): 1 – $Pb_{\text{водн}}$, 2 – $Pb_{\text{обм}}$, 3 – $Pb_{\text{сп. сорб}}$, 4 – $Pb_{\text{орг}}$, 5 – $Pb_{\text{окс/гидрокс Fe}}$, 6 – $Pb_{\text{силикат}}$

Таблица 3

Отношения содержания форм соединений Pb в различных вариантах моноэлементного (свинцового) загрязнения темно-каштановой почвы

Накопление Pb в формах	Формы соединений					
	$Pb_{\text{водн}}$	$Pb_{\text{обм}}$	$Pb_{\text{сп. сорб}}$	$Pb_{\text{орг}}$	$Pb_{\text{окс/гидрокс Fe}}$	$Pb_{\text{силикат}}$
$\frac{C_{Pb}(\text{вар.1},\%)}{C_{Pb}(\text{фон},\%)}$	0,1	0,2	0,5	3,4	4,5	3,4
$\frac{C_{Pb}(\text{вар.2},\%)}{C_{Pb}(\text{вар.1},\%)}$	1,4	1,4	3,5	1,3	1,1	1,1
$\frac{C_{Pb}(\text{вар.3},\%)}{C_{Pb}(\text{вар.2},\%)}$	2,6	3,7	1,8	1,0	1,1	1,0
$\frac{C_{Pb}(\text{вар.3},\%)}{C_{Pb}(\text{фон},\%)}$	0,5	0,9	3,4	4,6	5,3	3,6

Таблица 4

Отношения содержания форм соединений Pb в различных вариантах полиэлементного загрязнения темно-каштановой почвы

Накопление Pb в формах	Формы соединений					
	Pb _{водн}	Pb _{обм}	Pb _{сп. сорб}	Pb _{орг}	Pb _{окс/гидрокс Fe}	Pb _{силикат}
$\frac{C_{Pb}(вар.1),\%}{C_{Pb}(фон),\%}$	0,2	0,3	0,9	3,9	5,1	3,6
$\frac{C_{Pb}(вар.2),\%}{C_{Pb}(вар.1),\%}$	1,7	1,9	3,0	1,3	1,0	1,0
$\frac{C_{Pb}(вар.3),\%}{C_{Pb}(вар.2),\%}$	1,8	2,9	2,1	1,0	1,0	1,0
$\frac{C_{Pb}(вар.3),\%}{C_{Pb}(фон),\%}$	0,8	1,6	5,3	5,1	5,4	3,7

При моноэлементном загрязнении свинец в почве фиксировался несколько прочнее, чем при полиэлементном. Так, при полиметалльном загрязнении почвы подвижные формы элемента (Pb_{водн}, Pb_{обм}, Pb_{сп. сорб}) накапливались значительно, чем при моноэлементном от 1,4 до 2,3 раза (рис. 1). Это связано с тем, что в условиях полиэлементного загрязнения в почве существуют два вида конкурентных взаимоотношений: между различными химическими элементами из группы ТМ, стремящимися взаимодействовать с одними и теми же реакционными центрами почвенных компонентов; между различными типами реакционных центров, стремящихся взаимодействовать с одними и теми же ионами ТМ [6]. В итоге при полиэлементном загрязнении каждого элемента почва поглощает меньше, чем при моноэлементном.

В минимально загрязненной почве, как при моно-, так и полиэлементном загрязнении, Pb в наибольшей степени удерживался оксидами/гидроксидами Fe и несколько в меньшей – алюмосиликатами и почвенным органическим веществом. При увеличении загрязнения более заметным в фиксации свинца становилось значение органического вещества. Роль ионного обмена в поглощении Pb являлась незначительной, в водорастворимую форму элемент практически не переходил.

Несмотря на некоторое увеличение подвижности свинца, вызванное усилением загрязнения почвы и присутствием в почвенной системе при полиэлементном загрязнении других элементов из группы ТМ, при обоих видах загрязнения почвы Pb проявил себя как довольно малоподвижный элемент.

ВЫВОДЫ

1. В незагрязненной почве Pb находился преимущественно в прочносвязанном состоянии.
2. При искусственном загрязнении почвы исходное соотношение форм соединений Pb изменилось. Увеличение общего содержания металлов в почве сопровождалось уменьшением прочности связи Pb с почвенными компонентами.
3. При полиэлементном загрязнении темно-каштановой почвы Pb закреплялся в ней менее прочно,

чем при свинцовом. Данное обстоятельство связано с наличием конкурентного влияния со стороны других элементов за возможность прочно связаться с почвенными реакционными центрами.

4. Свинец проявлял себя как прочно связанный с почвой элемент. Его иммобилизация при моно- и полиэлементном видах загрязнения осуществлялась главным образом за счет взаимодействия с оксидами и гидроксидами Fe, алюмосиликатами, органическим веществом. Более всего увеличивалась доля формы, связанной с оксидами и гидроксидами Fe. Свинец практически не переходил в водную вытяжку и обменную форму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агробиохимические методы исследования почв / под ред. А.В. Соколова. М.: Наука, 1975. 656 с.
2. Аришушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1970. 488 с.
3. Вавезин И.Г. Методы определения микроэлементов в почвах, растениях и водах. М.: Химия, 1974. 287 с.
4. Ринькис Г.Я. Методы ускоренного колориметрического определения микроэлементов биологических объектов. Рига: Зинатне, 1987. 175 с.
5. Ильин В.Б. Оценка буферности почв по отношению к тяжелым металлам // Агробиохимия. 1995. № 10. С. 109-113.
6. Ладошин Д.В. Конкурентные взаимоотношения ионов при загрязнении почвы тяжелыми металлами // Почвоведение. 2000. № 10. С. 1285-1293.

Поступила в редакцию 25 сентября 2012 г.

Kalentyeva N.V. LEAD IN DARK CHESTNUT SOIL IN MONO- AND MULTI ELEMENT CONTAMINATION

For the first time in the dark chestnut soil of Semipalatinsk Priirtyshye the peculiarities of the content and distribution of forms of lead compounds, depending on the type and level of contamination are developed. It is shown that in unpolluted soil significant part of the metal components of the soil firmly fixed. It is found that during the initial ratio of soil pollution forms of the element changes. The differences in the absorption of the metal mold with different types and levels of pollution, as well as the predominant mechanism of immobilization element soil components.

Key words: soil; soil components; heavy metals; forms of lead compounds; mono- and multi element pollution.