



УДК 631.416.8(571.6)

Роль железо-марганцевых конкреций в накоплении тяжёлых металлов в почвах участков, прилегающих к автотрассе

Я. О. Тимофеева

Биолого-почвенный институт ДВО РАН, Владивосток
E-mail: timofoeva@biosoil.ru

Аннотация. Выполнены исследования по изучению влияния выбросов автотрассы федерального значения на содержание тяжёлых металлов в прилегающих почвах и почвенных новообразованиях – железо-марганцевых конкрециях. Получены данные об относительном распределении валовых и подвижных форм тяжёлых металлов в почвах и конкрециях. Содержание тяжёлых металлов в почвах и конкрециях превышает природный геохимический фон. Конкреции являются активными накопителями Mn, Co, Pb, Cr, Cu, Cd. Наиболее контрастно процесс захвата тяжёлых металлов конкрециями проходит в верхней части почвенного профиля. Интенсивность поступления и повышенное содержание тяжёлых металлов провоцирует усиление накопления элементов в конкрециях. Показано, что конкреции являются своеобразными депонентами почвенной системы, которые оказывают существенное влияние на перераспределение тяжёлых металлов в почвенном покрове.

Ключевые слова: экология почв, тяжёлые металлы, железо-марганцевые конкреции.

Введение

Формы и виды современного техногенного воздействия на почвенный покров весьма разнообразны. Исследования, проведённые в последние 20 лет, показали, что в мировом балансе загрязнений более половины (54 %) относятся к автомобильному транспорту. В России выбросы автомобильного транспорта составляют около 22 млн т в год [5]. Почвенный покров прилегающих к автомагистралям территорий служит накопителем пыли и твёрдых частиц, поступающих с выбросами отработанных газов бензиновых и дизельных двигателей, продуктами износа шин и тормозных колодок, сыпучими и пылящими грузами и пр. Около 75 % транспортно-дорожных выбросов распределяются на поверхности почв [1; 5].

Набор тяжёлых металлов, содержащихся в выбросах автотранспорта, весьма разнообразен (Zn, Cd, Cu, Ni, Cr), наиболее распространённым и токсичным транспортным загрязнителем считается Pb. Загрязнения поверхности почвы накапливаются постепенно, зависят от интенсивности движения и сохраняются длительное время даже после ликвидации дороги. Последствия взаимодействия тяжёлых металлов с почвенными компонентами нередко приводят к сокращению продуктивности экосистем и представляют реальную опасность для человека.

Одна из наиболее характерных особенностей почв проявляется в естественной способности к самоочищению и детоксикации. Естественная устойчивость почв к воздействию потоков с несвойственной для природы концентрацией тяжёлых металлов зависит от многих факторов (содержания высокодисперсных минеральных частиц, гумусовых веществ, реакции среды и т. д.), среди которых особое место занимают почвенные железо-марганцевые конкреции. Конкреции являются неотъемлемыми компонентами и важными индикаторами многих процессов, происходящих в почвах. Характерная особенность конкреций – аккумулярующая способность, приводящая к ограничению миграции определенного набора тяжёлых металлов [7–9; 11].

Несмотря на достаточно большой объём информации о содержании тяжёлых металлов в прилегающих к автотрассам почвах, до настоящего времени остаётся неясным, насколько прочно поступающие в составе автотранспортных выбросов тяжёлые металлы задерживаются почвой, и какое участие в этом процессе принимают почвенные железо-марганцевые конкреции. Исследование этих характеристик послужило основной целью настоящих исследований.

Материалы и методы

Район проведения работ охватывает юго-восточную часть Ханкайско-Уссурийской равнины (131°57,1' с. ш. – 43°48,5' в. д.). Почвенный покров территории представлен тёмногумусовыми подбелами. Обследование проводилось на участке федеральной автодороги М-60 Хабаровск – Владивосток в середине сентября в период максимально высокого уровня транспортной нагрузки, сезонно возросшего с окончанием периода летних отпусков за счёт индивидуального транспорта. Наблюдения за интенсивностью движения проводились с 8.00 до 14.00 часов. В транспортном потоке преобладали легковые автомобили (более 80 %). Средняя интенсивность транспортного потока составила 234 автомобилей в час, в том числе легковых – 188 авт./ч; грузовых – 21 авт./ч; автобусов – 25 авт./ч.

Опытный материал отобран из 6 разрезов, заложенных на расстоянии 13 м вдоль дорожного полотна в 100 м друг от друга. Почвенные образцы собраны на разной глубине по почвенным генетическим горизонтам.

Конкреции выделяли из почвы методом мокрого просеивания через мелкоячеистые капроновые сита. Дальнейшую очистку конкреций проводили с применением электромагнитного сепаратора 138Т. Определение элементного состава (Mn, Zn, Ni, Co, Pb, Cr, Cu, Cd) почв и конкреций выполнено на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800 (Shimadzu, Япония) и атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 2100 DV (Perkin Elmer, США). Содержание валовых (общих) и кислоторастворимых (доступных и потенциально доступных для растений) форм тяжёлых

металлов в опытных образцах было определено согласно стандартным методикам [2].

Для оценки степени накопления тяжёлых металлов в образцах были использованы региональные кларковые (средние) содержания элементов в почвах [4]. По результатам определения валового содержания рассчитывали коэффициент накопления (Kx), показывающий, во сколько раз интенсивность процесса накопления элементов в конкрециях опережает интенсивность их накопления во вмещающей почвенной массе: $Kx = C_{\text{конкр.}} / C_{\text{почв.}}$, где $C_{\text{конкр.}}$ и $C_{\text{почв.}}$ содержание элемента (x) в конкрециях и почве. Для выделения техногенной составляющей в общем содержании тяжёлых металлов определён коэффициент техногенности (Km): $Km = \text{активная форма (\%)} / \text{инертная форма (\%)}$, где активная форма – подвижная кислоторастворимая (1н HCl), инертная форма – прочно связанная (рассчитывается по разности между содержанием валовых и подвижных форм) [3].

Определение каждого элемента проводили в трёхкратной повторности. Все полученные данные подвергали статистической обработке, уровень значимости не превышал 5 % ($\alpha < 0,05$) [6].

Результаты и обсуждение

Техногенные потоки вдоль исследуемого участка автотрассы, в состав которых входят тяжёлые металлы, оказывают заметное влияние на эколого-геохимическую обстановку почв прилегающих территорий. Превышение кларковых концентраций в почвах отмечено по ряду элементов, при этом максимальное накопление установлено в верхнем, гумусово-аккумулятивном горизонте (табл. 1).

Таблица 1

Содержание тяжёлых металлов в почвах, прилегающих к автодороге М-60 (мг/кг)

Элемент	Региональный кларк в почвах	Горизонт, глубина (см)			
		A1 0–16	A1B 16–23	B1 23–39	B2g 39–79
Mn	1510	1290/501	1130/429	1124/573	1013/520
Zn	70	75/2	36/1	22/0,5	24/0,7
Ni	46	158/18	62/11	66/3	33/3
Co	22	31/15	18/7	18/5	16/5
Pb	32	91/26	54/8	39/5	37/7
Cr	66	61/9	60/7	58/7	58/8
Cu	20	137/18	62/9	56/10	63/10
Cd	0,6	1,6/0,3	0,8/0,1	0,8/0,1	0,5/0,1

Примечание: В числителе – валовое (общее) содержание элемента; в знаменателе – содержание кислоторастворимой формы.

Pb во всех горизонтах исследуемых почв присутствует в количестве, превышающем величину кларка в 1,5–3 раза. С глубиной наблюдается плавное снижение величины концентрации элемента. При этом даже в нижней части профиля содержание Pb остаётся выше величины кларка. Согласно шкале экологического нормирования, верхняя часть почвенного профиля характеризуются большим, средняя и нижняя повышенным содержанием этого элемента, что соответствует невысокому уровню загрязнения [10]. Загрязнённость почв Cu также невысока, но содержание по всему профилю определяется как высокое и очень высокое, выше регионального значения кларка в 3–7 раз. Профильное распределение Cu обнаруживает два пика максимального содержания в верхнем и нижнем горизонте. Концентрация валовых Cd и Ni в почвах в 1,5–3 раза выше фоновых значений, с продвижением вглубь профиля снижается до величины ниже кларковой. Содержание Cd в верхних и средних горизонтах также характеризуется как высокое и очень высокое, хотя общий уровень загрязнения остаётся небольшим. Наибольшие значения Zn, Co, Cr обнаружены в горизонте A1. Превышение значений кларка для этих элементов отмечается не более, чем в 1,4 раза. В нижележащих

горизонтах их содержание снижается. Содержание Mn ниже кларка.

Общей особенностью почв, находящихся возле дорожного полотна, является увеличение содержания кислоторастворимой фракции тяжёлых металлов, за исключением Mn и Zn, в горизонте A1 (см. табл. 1). В верхней части почвенного профиля 47 % Co, 30 % Pb, 18 % Cd содержатся в виде кислоторастворимых соединений. Содержание кислоторастворимых форм Ni, Cr, Cu колеблется от 11 до 15 %. Максимальное содержание Mn приурочено к нижней части почвенного профиля и составляет 50 % от общего содержания. Повышение общего содержания и подвижности большей части тяжёлых металлов в верхней части почвенного профиля, несомненно, обусловлены активным воздействием выбросов близрасположенной автотрассы. В таких условиях трансформации подвергаются даже те элементы, валовое содержание которых не превышает фоновых значений.

Влияние автотранспорта может оказывать значительное воздействие на преобразование состава железо-марганцевых конкреций. Конкреции, сформированные в различных горизонтах почв, содержат повышенное количество Co (превышает кларк в горизонте A1 в 20 раз), Pb (в 14), Cu (в 9,8), Ni (в 7 раз), Mn, Cr, Cd (в 3,5–4,5 раза) (табл. 2).

Таблица 2

Содержание тяжёлых металлов в железо-марганцевых конкрециях почв, прилегающих к автодороге М-60 (мг/кг)

Элемент	Горизонт, глубина (см)			
	A1 0–16	A1B 16–23	B1 23–39	B2g 39–79
Mn	7001 (5,4)	6346 (5,6)	5870 (5,2)	6732 (6,6)
Zn	49 (0,6)	9 (0,2)	6 (0,2)	6 (0,2)
Ni	327 (2,1)	181 (2,9)	146 (2,2)	112 (3,4)
Co	310 (9,8)	215 (11,6)	239 (12,9)	91 (5,6)
Pb	305 (3,5)	319 (5,9)	176 (4,5)	154 (3,7)
Cr	168 (2,7)	139 (2,3)	102 (1,6)	79 (1,4)
Cu	183 (1,3)	90 (1,4)	64 (1,1)	78 (1,2)
Cd	2 (1,3)	1 (1,2)	0,8 (1)	0,4 (0,9)

Примечание: В скобках – коэффициент накопления элементов в конкрециях

Несмотря на значительное превышение фона, содержание Pb, Cu, Cd согласно шкале экологического нормирования соответствует умеренному уровню загрязнения [10]. Химический состав конкреций различных горизонтов профиля показывает, что конкреции гумусово-аккумулятивного горизонта, как и вмещающий мелкозём, характеризуются самым высоким содержанием всех исследуемых элементов.

Приоритетность в накоплении тяжёлых металлов конкрециями не отличается от установленной ранее [8; 9]. Уровень концентрации Co явно преобладает над остальными элементами, ярко выражена аккумуляция Mn, Pb, Ni, Cr (см. табл. 2). Железо-марганцевые конкреции этих почв являются очагами накопления Cd. Показатель *K_x* этого элемента в двух верхних горизонтах профиля увеличивается и незначительно превышает единицу. Активными накопителями

Mn, Co, Pb, Cr, Cu, Cd являются новообразования, сформированные в гумусовом (A1) и переходном горизонтах (A1B). Интенсивность концентрации Ni увеличивается с продвижением вглубь почвенного профиля. Концентрации Zn в конкрециях не происходит.

Абсолютное содержание кислоторастворимых форм Mn, Ni, Co, Pb, Cr, Cu в конкрециях в несколько раз превышает их содержание в почве (рис. 1). Однако величина их относительного содержания, выраженная в % от валового, указывает на то, что по сравнению с вмещающей почвенной массой в железо-марганцевых конкрециях снижается доля кислоторастворимых соединений Mn, Ni, Co, Cr,

Cd. Содержание Zn и Cd в конкрециях ниже, чем в почве и в ряде случаев оценивается как "следовое", кислоторастворимую фракцию Cd в конкрециях нижних горизонтов профиля определить и вовсе невозможно. Профильное распределение кислоторастворимой формы элементов в конкрециях не всегда соответствует таковому в почве и определяет некоторые независимые отличительные свойства почвенных новообразований. Так, кислоторастворимыми формами Mn, Cr обогащены конкреции гумусово-аккумулятивного горизонта. Содержание Co, Pb и Cu увеличивается в конкрециях нижней части профиля (см. рис. 1).

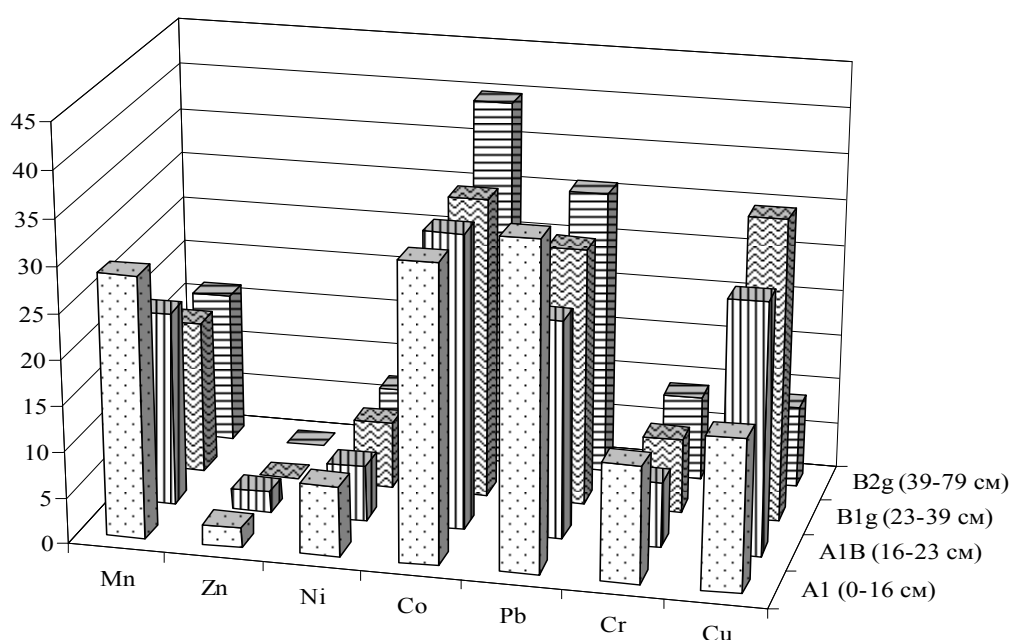


Рис. 1. Содержание и профильное распределение кислоторастворимых форм тяжёлых металлов в железо-марганцевых конкрециях тёмногумусовых подбелов, прилегающих к автодороге М-60 (% от валового содержания)

Вычленение техногенной составляющей в общем потоке тяжёлых металлов в исследуемых почвах и конкрециях выполнимо на основании расчёта коэффициента техногенности (*K_t*). Этот показатель позволяет выделить долю технофильных тяжёлых металлов в биогеохимических циклах миграции прямым путём, без сравнения с фоновыми концентрациями, что даёт возможность определить зависимость между размером *K_t* и уровнем антропогенного воздействия даже при незначительном загрязнении [3]. Расчёт *K_t* проводился для Pb, Cu, Cr и Cd в пределах гумусово-аккумулятивного горизонта как наиболее информативной в от-

ношении антропогенного преобразования химического состава части профиля (рис. 2). Элементный ряд составлен из основных загрязнителей, присутствующих в тёмногумусовых подбелах в количестве, превышающем среднее региональное содержание. При высоком уровне техногенного воздействия и вовлечении большого объёма поступающих элементов в почвообразовательные процессы значения *K_t* оказываются больше единицы. Данные, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что, несмотря на явное превышение кларковых величин, существенного техногенного загрязнения в почвах не наблюдается.

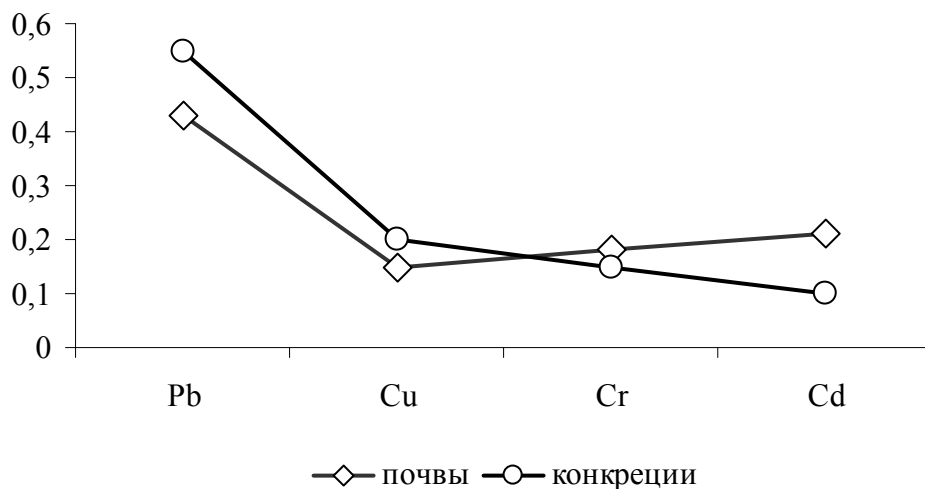


Рис. 2. Коэффициент техногенности Pb, Cu, Cr и Cd, содержащихся в прилегающих к автодороге М-60 почвах и во входящих в их состав железо-марганцевых конкрециях

Заключение

Полученные результаты позволяют говорить об устойчивости тёмногумусовых подбелов к техногенной трансформации. Вклад железо-марганцевых конкреций в этот процесс сопровождается усилением их участия в аккумуляции и инактивации тяжёлых металлов с ростом техногенной нагрузки на почву. Различия в способности конкреций фиксировать отдельные элементы отражаются на значениях величин K_x и K_m , которые, с одной стороны, указывают на идентичные свойства конкреций и вмещающих их почвенных горизонтов относительно элементного состава накапливаемых тяжёлых металлов и снижения их подвижности. С другой стороны, выявляется способность конкреций «адаптироваться» к поступлению продуктов техногенеза и увеличивать объёмы аккумуляции элементов, которые в природных условиях накапливаются в гораздо меньших количествах, либо не накапливаются вовсе.

Литература

1. Амбарцумян В. В. Экологическая безопасность автомобильного транспорта / В. В. Амбарцумян, В. Б. Носов. – М. : Научтехлитиздат, 1999. – 208 с.
2. Булатов А. И. Справочник инженера-эколога по методам анализа загрязнителей окружающей среды. Ч. 2. Почва / А. И. Булатов, П. П. Макаренко,

В. Ю. Шеметов. – М. : Недра-Бизнесцентр, 1999. – 634 с.

3. Васильева Л. И. Формы тяжелых металлов в почвах урбанизированных и заповедных территорий / Л. И. Васильева, В. Б. Кадацкий // Геохимия. – 1998. – № 4. – С. 426–429.

4. Голов В. И. Содержание микроэлементов в почвах Приморья / В. И. Голов // Характеристика агроземов Приморья. – Уссурийск, 2002. – С. 145–155.

5. Евгеньев И. Е. Автомобильные дороги и окружающая среда / И. Е. Евгеньев, Б. Р. Каримов. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1997. – 174 с.

6. Лакин Г.Ф. Биометрия / Г. Ф. Лакин. – М. : Высш. шк., 1990. – 344 с.

7. Свинец в марганцовисто-железистых конкрециях различного размера из аллювиальных почв и отложений / В. Н. Орешкин [и др.] // Геохимия. – 2000. – № 6. – С. 680–684.

8. Тимофеева Я. О. Накопление и фракционирование микроэлементов в почвенных железо-марганцевых конкрециях различного размера / Я. О. Тимофеева // Геохимия. – 2008. – № 3. – С. 293–301.

9. Тимофеева Я. О. Железо-марганцевые конкреции как накопители тяжелых металлов в некоторых почвах Приморья / Я. О. Тимофеева, В. И. Голов // Почвоведение. – 2007. – № 12. – С. 1463–1471.

10. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию / Г. Фелленберг. – М. : Мир, 1997. – 232 с.

11. Physical speciation of trace metals in Fe-Mn concretions from a rendzic lithosol developed on Sinemurian limestone (France) / C. Latrill [et al.] // Geoderma. – 2001. – Vol. 100. – P. 127–146.

The role of iron-manganese nodules in accumulation of heavy metals in the soils of areas adjacent to motorway

Ya. O. Timofeeva

Institute of Biology and Soil Science FEB RAS, Vladivostok

Abstract. The influence of federal importance motorway emissions on content of heavy metals in soils and new soil formation – iron-manganese nodules have been studied. Data on the relative distribution of the total and acid-soluble (potentially available) compounds of heavy metals in soils and nodules are obtained. The concentrations of heavy metals in soils and nodules are greater than the natural geochemical background. The nodules are active accumulators of Mn, Co, Pb, Cr, Cu, Cd. The process of heavy metals uptake by the nodules is most contrasting in the upper part of the soil profile. High content and intensity of the proceeds of heavy metals provokes an increase accumulation of elements in the nodules. It is shown that iron-manganese nodules play the role of specific depositors in the soil system, affect the redistribution of heavy metals in the soil cover.

Key words: soils ecology, heavy metals, iron-manganese nodules.

*Тимофеева Яна Олеговна
Биолого-почвенный институт ДВО РАН
690022, г. Владивосток, проспект 100 лет
Владивостоку, 159
кандидат биологических наук,
научный сотрудник
тел. (423) 231-01-80
E-mail: timofeeva@biosoil.ru*

*Timofeeva Yana Olegovna
Institute of Biology and Soil Science FEB RAS
159 100 let Vladivostoku Av., Vladivostok

Ph. D. in Biology
research scientist
phone: (423)231-01-80
E-mail: timofeeva@biosoil.ru*