

УДК 502/504:631.423.1

КОНЦЕНТРАЦИИ NI, CR И ZN В ПОЧВАХ ОСОБО ОХРАНЯЕМЫХ ПРИРОДНЫХ ТЕРРИТОРИЙ ПРИМОРСКОГО КРАЯ**Кошелева Ю.А.***ФАНО ФГБУН «Биолого-почвенный институт Дальневосточного отделения Российской академии наук» (БПИ ДВО РАН), Владивосток, e-mail: yuliyashoo@yandex.ru*

В работе проведен сравнительный анализ валовых и «псевдоваловых» форм тяжелых металлов в буроземах Сихотэ-Алинского, Лазовского и Уссурийского заповедников. Раскрывается вопрос важности выбора критерия для оценки содержания тяжелых металлов в почве. Проанализирован элементный состав почв заповедников Приморского края с целью возможности использования этих территорий как фоновых. Полученные результаты подтверждают, что для целей почвенно-экологического мониторинга наиболее подходящим является определение «псевдоваловых» форм тяжелых металлов и сравнение их с установленными предельно допустимыми концентрациями (ПДК). Сравнение содержания валовых форм тяжелых металлов должно проводиться с кларком, однако эти значения не могут быть использованы для установления уровня загрязнения, поскольку, в процессах миграции участвует лишь часть элементов из валового объема и лишь часть элементов находится в доступной для растений форме.

Ключевые слова: геохимия, элементный состав почв, экология почв, кларки, валовые формы элементов, тяжелые металлы, предельно допустимые концентрации

CONCENTRATION OF NI, CR AND ZN IN THE NATURE RESERVE SOILS OF PRIMORSKY REGION**Kosheleva Yu.A.***Institute of biology & soil science Far Eastern branch of Russian academy of sciences (IBSS FEB RAS), Vladivostok, e-mail: yuliyashoo@yandex.ru*

The comparative analysis of two forms of heavy metal in soils of the Primorsky Krai Nature Reserves in the article. Reveals the importance of choice the assess criteria of heavy metals the content in the soil. Analysis the elemental composition of the Nature Reserves soils for the possibility of using these areas as a background was held in this research. The obtained results confirm that, for the purpose of soil-ecological monitoring is the most appropriate definition of «pseudo gross» forms of heavy metals and their comparison with the established maximum permissible concentrations (MPC). The content of total forms of heavy metals should be compared to the clark value, however, these values cannot be used to establish the level of contamination, because in the process of migration involved only part of the elements of the gross and only part of the elements to be in plant-available form.

Keywords: geochemistry, elemental composition of soils, soil ecology, clarkie, gross forms of elements, heavy metals, maximum permissible concentration

В связи с увеличением темпов индустриализации все чаще возникает проблема ухудшения качества окружающей среды и ее загрязнения. За последние несколько десятилетий исследование элементного состава почв стало неотъемлемой составляющей в системе экологического контроля. Почва является важнейшим компонентом биосферы, исполняя роль буферной системы, она препятствует попаданию повышенных концентраций тяжелых металлов и других загрязнителей через растения в организм человека.

Для получения достоверных статистических данных о содержании тяжелых металлов в почвенном покрове того или иного региона важно выделить фоновые, ненарушенные почвы. Однако в связи с активным увеличением числа новых жилых и промышленных объектов на территории Приморского края площади участков не-

затронутых антропогенной деятельностью стремительно сокращаются. На сегодняшний день полностью ненарушенные почвы, с минимальным техногенным воздействием, сохранились только на территориях заповедников.

Кроме того, большинство данных по содержанию загрязняющих веществ в почве к настоящему моменту устарели и предлагаемые для расчета фоновые показатели утратили свою актуальность, вследствие все более нарастающего антропогенного пресса. Выбор критерия для сравнения также является важнейшим этапом при почвенно-экологическом мониторинге. В большинстве случаев в качестве критерия для оценки качества почв используются установленные уровни предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно допустимых концентраций (ОДК), однако это не всегда актуально. Поскольку зачастую выявляется

несоответствие между используемыми исследователями методиками извлечения металлов из почв и методами, рекомендованными разработчиками ПДК и ОДК. Чаще всего в почвах определяется содержание валовых форм элементов [1, 10]. Но определение содержания только валовых форм элементов не позволяет дать полную оценку экологического состояния почв, поскольку токсическое действие поллютантов зависит от степени их окисления, от формы их нахождения в почвах, а кроме того, характера и направленности почвообразовательного процесса.

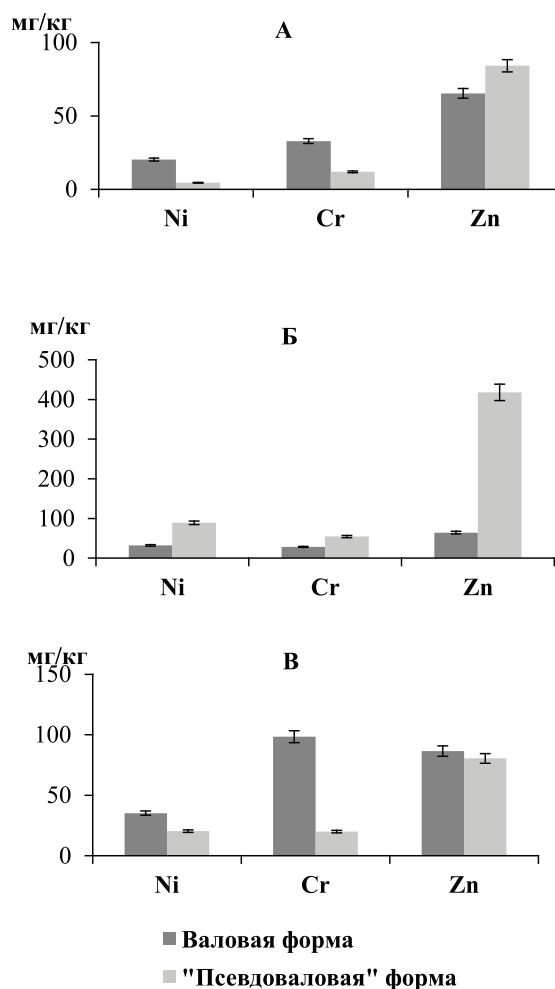
Выбор критерия для оценки качества почв по содержанию тяжелых металлов должен зависеть от извлекаемой формы исследуемого элемента. Наиболее подробно эта проблема описана в статье О.В. Нестеровой и др., в которой авторы предлагают называть валовое содержание элементов, о котором идет речь в нормативных документах – «псевдоваловым» [7]. Традиционно под валовым содержанием элемента в почве принято считать его общее содержание, независимо от форм соединений [9]. В такой форме содержание элемента можно получить в случае полного разложения навески почвы до раствора, либо физическими методами. А формы тяжелых металлов, приведенные в нормативных документах, рекомендуется извлекать из почв экстракцией пятимолярной азотной кислотой, чего недостаточно для извлечения валовых форм элементов.

Целью нашей работы была оценка содержания Ni, Cr и Zn в буроземах трех заповедников Приморского края и установление возможности использования данных почв как фоновых.

В качестве объектов исследования были выбраны буроземы типичные, сформированные на территориях Сихотэ-Алинского государственного природного биосферного заповедника им. К.Г. Абрамова, Лазовского государственного природного заповедника им. Л.Г. Капланова и Уссурийского государственного природного заповедника им. ак. В.Л. Комарова. Буроземы являются зональным типом почв для всей территории края. Климат исследуемых заповедников носит ярко выраженный муссонный характер, проявляющийся в резко противоположной смене направления ветра зимой и летом, с сухой, холодной, малоснежной зимой и жарким, влажным, дождливым летом [5].

Анализ элементного состава почвенных образцов проводили методом энерго-

дисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа в формате количественного анализа в вакуумной среде с использованием государственных стандартных образцов сравнения, а также методом атомно-абсорбционной спектроскопии [6, 11]. Содержания элементов в опытных образцах, извлеченных пяти молярным раствором азотной кислоты сравнивались с установленными уровнями ПДК и ОДК, данные, полученные методом рентгенофлуоресцентного анализа с установленными кларками [2–4].



Содержание валовых и «псевдоваловых» форм тяжелых металлов в почвах Сихотэ-Алинского (А), Лазовского (Б) и Уссурийского (В) заповедников

Состав коренных горных пород может быть одной из основных причин возникновения повышенных концентраций тяжелых металлов в ненарушенных почвах. Территории Лазовского и Сихотэ-Алинского заповедников располагаются в зонах природных геохимических аномалий, с по-

вышенным содержанием Zn и Fe [8]. Природных геохимических аномалий с повышенным содержанием элементов в горных породах на территории Уссурийского заповедника не отмечено. Подробное геохимическое описание, а также состав коренных горных пород представлены в предыдущих работах [12, 13].

По величине среднего содержания в почвах Сихотэ-Алинского заповедника валовые и «псевдоваловые» формы располагаются в следующем убывающем ряду: $Zn > Cr > Ni$. В почвах Лазовского заповедника распределение элементов по величине среднего содержания всех исследуемых форм тяжелых металлов, имеет следующий вид: $Zn > Ni > Cr$. Убывающие ряды среднего содержания тяжелых металлов в почвах Уссурийского заповедника различаются в зависимости от формы нахождения элемента, валовые формы: $Cr > Zn > Ni$; «псевдоваловые» формы: $Zn > Ni > Cr$ (рисунок).

Профильное распределение исследуемых элементов указывает на накопление их «псевдоваловых» форм в верхней и средней частях почвенного профиля, в Лазовском заповеднике. В почвах Сихотэ-Алинского заповедника накопление «псевдоваловых» форм Cr и Zn приурочено к верхней и средней частям почвенного профиля, а максимальная концентрация

Ni обнаружена в нижней части почвенного профиля. Максимальные концентрации Ni и Zn в почвах Уссурийского заповедника отмечаются в верхней и нижней частях почвенного профиля, в то время как максимальное содержание Cr приурочено к нижней части почвенного профиля. Максимальные концентрации элементов, обнаруженные в верхнем и среднем горизонтах, могут быть связаны с несколькими факторами: направленностью процесса буроземообразования, процессами взаимодействия элементов с органической частью почв, а также возможным поступлением этих элементов в составе техногенных потоков (таблица).

Превышения установленных значений ПДК и ОДК в почвах Лазовского и Сихотэ-Алинского заповедников были характерны и ожидаемы для исследуемых территорий, поскольку концентрации Zn, Cr и Ni повышены в горных породах, что подтверждается картографическими данными о природных геохимических аномалиях на данных [8]. На территории Уссурийского заповедника зон с природными геохимическими аномалиями исследователи не выделяют, однако в исследованных почвах наблюдается превышение концентрации Cr установленной ПДК по всему профилю, а также превышение ПДК Ni в верхнем горизонте почвенного профиля.

Содержание валовых и «псевдоваловых» форм тяжелых металлов в почвах заповедников Приморского края (мг/кг)

Тип почв, заповедник	Горизонт	Ni		Cr		Zn	
		валовые формы	«псевдоваловые» формы	валовые формы	«псевдоваловые» формы	валовые формы	«псевдоваловые» формы
Сихотэ-Алинский заповедник	AУ	25,90	3,64	89,40	6,02	64,10	232,04
	AУВМ	21,51	3,02	90,30	2,19	71,51	33,76
	ВМ1	19,62	4,16	90,51	3,11	50,32	45,52
	ВМ2	18,73	4,21	91,23	2,73	49,78	37,56
Лазовский заповедник	AУ	16,21	116,90	91,20	73,10	72,13	313,50
	AУВМ	21,00	102,60	95,80	74,30	52,32	471,20
	ВМ1	32,32	172,20	80,51	105,90	69,71	558,70
	ВМ2	24,50	79,00	95,91	50,20	39,00	385,70
Уссурийский заповедник	AУ	21,00	7,89	100,10	11,95	74,10	103,02
	AУВМ	41,40	27,61	100,40	10,63	102,60	66,42
	ВМ1	24,20	19,03	99,20	9,37	77,00	36,47
	ВМ2	30,40	20,55	97,80	20,02	92,20	80,49
ПДК			4,00		6,00		
ОДК			40,00				110,00
Кларк по А.П. Виноградову, 1957		40,00		90,00		50,00	

Уссурийский заповедник расположен в 50 км от ближайшего населенного пункта, г. Уссурийска. Несколько лет назад, через территорию заповедника проходила грунтовая автомобильная дорога, эти факторы могут оказывать непосредственное влияние на повышенные концентрации элементов в почвенном профиле.

Общая тенденция внутривертикального распределения валовых форм элементов в почвах Сихотэ-Алинского заповедника указывает на их накопление в верхней и средней частях почвенного профиля, за исключением Сг, максимальное содержание которого отмечается в средней и нижней частях почвенного профиля (таблица). В почвах Лазовского заповедника внутривертикальное распределение валовых форм указывает на их накопление в верхней и средней частях почвенного профиля, а максимальная концентрация Ni приурочена к средней и нижней части почвенного профиля.

Кларковый уровень превышен по содержанию Zn до 2 раз и Сг до 1,2 раза во всех исследованных почвах. Повышенная по сравнению со значением кларка концентрация Ni отмечена в почвах Уссурийского заповедника, где наблюдаются наибольшие превышения кларковых значений по всем исследуемым элементам (таблица). Как уже отмечалось, повышенные концентрации элементов в нижней части почвенного профиля определяются составом подстилающих пород и направленностью процесса буроземообразования. А возможной причиной возникновения повышенных концентраций элементов в верхних горизонтах может быть их техногенный привнос.

Повышенный уровень концентрации тяжелых металлов по сравнению со значением кларка не может быть использован для установления уровня загрязнения, поскольку меньшая доля элементов из валового объема способна участвовать в миграционных процессах и быть доступной для растений.

Результаты исследований подтвердили, что для целей почвенно-экологического мониторинга наиболее подходящим является определение «псевдоваловых» форм тяжелых металлов. Исходя из особенностей элементного состава исследованных почв, буроземы типичные Сихотэ-Алинского заповедника подходят в качестве фоновых почв при мониторинге содержания Ni и Сг. Почвы Уссурийского заповедника подхо-

дят в качестве фоновых для мониторинга содержания Ni и Zn. Буроземы типичные Лазовского заповедника не могут быть использованы в качестве фоновых при мониторинге содержания Ni, Zn и Сг, поскольку находятся в зоне концентрации нескольких природных геохимических аномалий с повышенным содержанием этих элементов. В этом случае необходимо разрабатывать региональную шкалу, учитывающую эти особенности территории.

Список литературы

1. Большаков В.А., Краснова Н.М., Борисочкина Т.И., Сорокин С.Е., Граковский В.Г. Аэрогенное загрязнение почвенного покрова тяжелыми металлами: источники, масштабы, рекультивация. – М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1993. – 90 с.
2. Виноградов А.П. Геохимия редких рассеянных химических элементов в почвах. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 238 с.
3. ГН 2.1.7.2511-09. «Ориентировочно-допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы». – М., 2006. – 15 с.
4. ГН 2.1.7.2041-06 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы». – М., 2006. – 15 с.
5. Иванов Г.И. Почвообразование на юге Дальнего Востока. – М.: Изд-во Наука, 1976. – 200 с. РД 52.18.191-89.
6. М-02-0604-2007 «Методика выполнения измерений массовой доли кремния, кальция, титана, ванадия, хрома, бария, марганца, железа, никеля, меди, цинка, мышьяка, стронция, свинца, циркония, молибдена, в порошковых пробах почв и донных отложений рентгеноспектральным методом с применением энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров типа EDX фирмы Shimadzu». <http://csl.isc.irk.ru/BD/Books/почвы%20дал%20востока.pdf>.
7. Нестерова О.В., Трегубова В.Г., Семаль В.А. Использование нормативных документов для оценки степени загрязнения почв тяжелыми металлами // Почвоведение. – 2014. – № 11. – С. 1375-1380.
8. Олейников А.В., Сясько А.А. Геологическое строение и полезные ископаемые бассейнов рек Партизанской, Киевки, Черной и Милоградовки // Отчет Партизанского участка Сергеевской партии о результатах геологического доизучения. – Масштаб 1:200000. 1991–1998 г.
9. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: Изд-во Моск ун-та, 1985. – 376 с.
10. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высшая школа, 2002. – 334 с.
11. РД 52.18.191-89 «Методика измерений доли кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом». <http://docs.cntd.ru/document/1200048597>.
12. Шутова Ю.А. Содержание тяжелых металлов и редких рассеянных элементов в почвах Сихотэ-Алинского и Лазовского заповедников // Почвы Дальнего Востока России: генезис, география, картография, плодородие, рациональное использование и экологическое состояние (к 90-летию Г.И. Иванова): сб. докл. всерос. конф. с междунар. уч-м (Владивосток, 26–29 августа 2014 г.). – Владивосток, 2014. – С. 228–232.
13. Шутова Ю.А. Редкие рассеянные элементы в почвах заповедников Приморского края // Современные исследования в естественных науках: матер. II междунар. науч. конф. (Владивосток, 26–28 августа 2015 г.). – Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2015. – С. 257–259.