

4. Королев В.А. Мониторинг геологической среды: учебник / под редакцией В.Т. Трофимова. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 272 с.
5. Малинников В.А. Мониторинг природной среды аэрокосмическими средствами: учебное пособие / В.А. Малинников, А.Ф. Стеценко, А.Е. Алтынов, С.М. Попов. – М: Изд-во МИИГАиК, 2009. – 140 с.

УДК 550.47+504.054

**Евдокимова В.П., Попова Л.Ф., Тюлева В.В.,
Бечина И.Н., Усачева Т.В.**

*Институт естественных наук и биомедицины Северного (Арктического)
федерального университета им. М.В. Ломоносова (г. Архангельск)*

ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ПОЧВАХ ГОРОДОВ АРХАНГЕЛЬСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ АГЛОМЕРАЦИИ

V. Evdokimova, L. Popova, V. Tuleva, I. Bechina, T. Usacheva

*Institute of Natural Sciences and Biomedicine, M.V. Lomonosov
Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk*

FEATURES OF ACCUMULATION OF IRON AND MANGANESE IN THE SOILS OF THE CITIES OF ARKHANGELSK INDUSTRIAL AGGLOMERATION

Аннотация. В статье дана оценка экологического состояния почвенного покрова городов Архангельской промышленной агломерации по степени его загрязнения железом и марганцем. Предложена шкала экологического нормирования содержания в почвах подвижных форм этих металлов. Проведен анализ особенностей накопления подвижных форм железа и марганца в почвах различных ландшафтов и основных функциональных зон городов Архангельска, Новодвинска и Северодвинска. Установлено, что почвы урбанизированных ландшафтов городов Архангельской промышленной агломерации активно аккумулируют железо и марганец. В техногенно-антропогенных зонах городов преобладают почвы незагрязненные или слабо загрязненные подвижными формами железа и марганца, а в природно-антропогенной зоне г. Архангельска – со средним, высоким и очень высоким уровнем загрязнения этими металлами.

Ключевые слова: железо, марганец, почва, актуальные запасы, валовое содержание, ландшафты, функциональные зоны.

Abstract. The ecological state of soils in the cities of Arkhangelsk industrial agglomeration is assessed by the degree of their contamination with iron and manganese. A scale of ecological regulation of the content of mobile forms of these metals in the soils is proposed. The peculiarities of accumulation of mobile forms of iron and manganese in the soils of different landscapes and the major functional areas of Arkhangelsk, Novodvinsk and Severodvinsk are analyzed. It is found that the soils of urbanized landscapes of the cities of Arkhangelsk industrial agglomeration actively accumulate iron and manganese. In technogenic and anthropogenic zones of the cities, soils uncontaminated or slightly contaminated with mobile forms of iron and manganese dominate. The natural-anthropogenic zone of Arkhangelsk exhibit medium, high and very high levels of contamination with these metals.

Key words: iron, manganese, soil, current inventories, gross content, landscapes, functional zones.

Урбанизация и развитие промышленности повышают уровень техногенной нагрузки на окружающую среду. Особенно велика техногенная нагрузка в городах, где высокая плотность населения сочетается с большим количеством промышленных и коммунально-бытовых предприятий, автотранспорта, газопылевые выбросы которых создают мощные техногенные

потоки токсичных веществ на поверхности почв и растений, вызывая их загрязнение. Тяжелые металлы (далее ТМ) относятся к числу приоритетных загрязняющих веществ. Распределение этих загрязнителей в пространстве – сложный процесс и зависит от многих факторов, но именно почва является главным приемником и аккумулятором техногенных масс тяжелых металлов. Большой интерес из ТМ представляют железо и марганец, которые, выполняя важнейшие почвообразующие и биологические функции, могут являться и техногенными загрязнителями окружающей среды. Извлечение огромных количеств железа и марганца из недр литосферы и поступление значительной их части в почвы создают особый антропогенный круговорот. Этот круговорот может таить целый ряд непредвиденных опасностей для почв, а следовательно, и для растений, выполняющих защитную функцию нашей планеты.

Железо – макроэлемент, кларк которого составляет 4,1% [9]. Известно более 300 железосодержащих минералов. Значительное количество его входит в состав различных силикатов и алюмосиликатов, составляющих горные породы, при выветривании которых соединения железа, главным образом оксиды и гидроксиды, попадают в кварцевый песок, глины и почву. По содержанию в почвах железо занимает среди химических элементов четвертое место после О, Si, Al. Нижняя граница содержания железа (0,5%) свойственна торфяным и песчаным почвам, а верхняя (12,0%) – красноземам [3]. Количество железа в почвах определяется как составом материнских пород, так и характером почвенных процессов. Железистые конкреции и железомарганцевые новообразования, зоны аккумуляции железа в почвах широко распространены в подзолистых и дерново-подзолистых почвах Европейского Севера России. Вследствие этого содержание подвижных форм железа в зональных почвах варьирует от 669 мг/кг до 12932 мг/кг [8]. Вместе с тем данный металл в очень высокой степени вовлечен в антропогенную деятельность, отличается высокой технофильностью. В техносферу в процессе антропогенной

деятельности вовлечено более 10 млрд.т железа, 60% которого рассеяно в пространстве [3]. Железо считается важнейшим металлом, участвующим в преобразовании энергии, необходимой для синтеза и других жизненных процессах в клетках. Железистая недостаточность влияет на различные физиологические процессы, что находит отражение в ослаблении роста растений и развитии хлороза. Но существует и токсическое воздействие железа на растения, связанное с избытком растворимых форм железа в почвах.

Марганец является одним из наиболее распространенных микроэлементов в литосфере, его кларк составляет 0,1% [9]. Валовое содержание марганца в почвах может изменяться от 100 до 4000 мг/кг, среднее содержание подвижных форм – 110 мг/кг [5]. Значение соединений марганца для состояния почв очень велико, он контролирует поведение ряда микроэлементов вследствие образования марганцевых конкреций, способных их концентрировать. Марганец оказывает существенное влияние на некоторые свойства почв, в частности на равновесие системы Eh-pH. Несмотря на необходимость марганца растениям, при высоких концентрациях он оказывается токсичным. Предельно допустимая концентрация (ПДК) валового содержания марганца составляет 1500 мг/кг, а подвижных форм в дерново-подзолистой почве с pH > 6 – 500 мг/кг [6]. Геохимия соединений марганца тесно связана с поведением соединений железа. В частности, предполагается их взаимосвязь при окислительно-восстановительных реакциях. Образование железомарганцевых конкреций в кислых почвах отражает это сродство.

Объектом исследования были выбраны почвы городов Архангельской промышленной агломерации (Архангельск, Северодвинск, Новодвинск), расположенных в устье Северной Двины. Архангельск – крупный научный и промышленный город Северо-Запада России (площадь 294,4 км²), административный центр Архангельской области, основанный в 1584 г. Главной отраслью промышленности Архангельска является лес-

ная, деревообрабатывающая и целлюлозно-бумажная промышленность, развиты также теплоэнергетика, машиностроительная и добычающая промышленность. Северодвинск, основанный в 1938 г. (площадь 120,5 км²), является центром атомного судостроения России. Новодвинск получил статус города в 1977 г. (его площадь 41 км²), имеет градообразующее предприятие – Архангельский целлюлозно-бумажный комбинат.

Анализу подвергались почвенные образцы (в слое 0 – 20 см) на 100 пробных площадях (ПП). В Архангельске обследовались почвы как техногенно-антропогенной зоны: промышленного (П) и селитебного (С) ландшафтов; так и природно-антропогенной зоны: лугового (Луг) и лесного (Лес) ландшафтов. В Северодвинске и Новодвинске – почвы только техногенно-антропогенной зоны. Для анализа уровней содержания железа и марганца в почвенном покрове городов Архангельской промышленной агломерации использовались объединенные данные содержания этих элементов в почвах только техногенно-антропогенной зоны. В качестве фоновой была выбрана условно-чистая природная дерновая маломощная легкосуглинистая почва, сформированная на суходольном лугу в 35 км от г. Архангельска. Особое внимание уделялось определению актуальных запасов железа и марганца в почвах (подвижных форм – ПФ), поскольку это та часть элементов в почвенном растворе, которая в данный момент времени является доступной растениям и может быть вовлечена в биогеохимический круговорот веществ.

Определение содержания ПФ железа и марганца в почвах проводилось на базе лаборатории биогеохимических исследований Института естественных наук и биомедицины Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова из кислотных (0,1 Н Н₂SO₄) вытяжек фотометрическим методом согласно имеющимся государственным стандартам [1; 2]. Для определения степени подвижности марганца в сезоннопромерзающих почвах Севера было определено его валовое содержание рентгенофлуоресцентным

методом анализа (РФА) согласно аттестованной Госстандартом РФ методике выполнения измерений [7], с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова (при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, ГК от 29.04.2011 г № 16.552.11.7023).

Анализ экспериментальных данных показал, что содержание ПФ железа в почвах исследуемых ПП колеблется от 50 мг/кг до 3127 мг/кг, при содержании его в природной почве 186 мг/кг. При сопоставлении среднего содержания подвижного железа в почвах городов Архангельской промышленной агломерации установлено, что почвы Северодвинска содержат наибольшие количества этого элемента (496,0 мг/кг). В почвах Архангельска и Новодвинска содержание железа находится в среднем на одном уровне (380,0 мг/кг). Это обусловлено тем, что, в отличие от гг. Архангельска и Новодвинска, в г. Северодвинске есть мощный техногенный источник поступления железа в городские почвы – судостроительные и судоремонтные предприятия. В почвах различных ландшафтов г. Архангельска увеличение содержания железа наблюдается в следующей последовательности: $C_{401} \leq P_{442} < \text{Лес}_{1135} < \text{Луг}_{2021}$. Данная последовательность обусловлена тем, что почвы техногенно-антропогенных зон г. Архангельска имеют более легкий гранулометрический состав, чем почвы природно-антропогенных зон, поэтому при промывном водном режиме, характерном для региона, железо в значительной степени вымывается из верхних слоев в нижележащие горизонты. Напротив, почвы природно-антропогенной зоны – преимущественно глинистые и суглинистые с повышенным содержанием органического вещества, что способствует закреплению железа в их поверхностном слое.

Более полную оценку экологического состояния исследуемых почв позволяют дать диаграммы частотного распределения уровней содержания ПФ элементов на обследуемой территории (рис. 1-2). В почвах

техногенно-антропогенных зон городов Архангельской промышленной агломерации преобладают почвы, не загрязненные подвижными формами железа (рис. 1А). В почвах техногенно-антропогенных зон г. Архангельска – преимущественно почвы незагрязненные или с самым низким уровнем загрязнения железом. В почвах городских лесов и лугов чаще можно встретить более загрязненные почвы (рис. 1Б). Видимо, процессы естественного почвообразования, которые более выражены у почв данного типа, позволяют накапливать железо, содержащееся в почвообразующих породах. При валовом содержании марганца в городских почвах 144,7-890,0 мг/кг, содержание ПФ находится в пределах 8,7 - 311,0 мг/кг, на фоновой территории валовое содержание составило 399,0 мг/кг, а содержание ПФ – 35,0 мг/кг. Характер изменения средних значений как валового содержания, так и содержания ПФ марганца в почвенном покрове городов Архангельской промышленной агломерации одинаков и отражается следующим рядом: Северодвинск < Новодвинск < Архангельск. Это обусловлено различной длительностью процессов почвообразования.

В почвах различных ландшафтов г. Архангельска увеличение содержания подвижного марганца наблюдается в следующей последовательности: $P_{88,4} \leq L_{90,6} < C_{107,0} < L_{191,3}$. По его валовому содержанию в почвах ландшафты можно выстроить в следующий ряд: $P_{324,8} < C_{451,5} < L_{588,0} < L_{790,9}$. Сравнивая эти ряды, можно отметить, что промышленный ландшафт отличается наименьшим содержанием как валового, так и подвижного марганца. Несмотря на значительную техногенную нагрузку на почвы в промышленном ландшафте, их относительная незагрязненность ТМ объясняется как коротким сроком использования этих земель, так и особенностями гранулометрического состава почв (высокая опесчаненность и переслоенность), не способствующие их аккумуляции ($K_{\Pi} = 39,0\%$). В луговых почвах, несмотря на самое высокое валовое содержание марганца, количество подвижных форм невелико. Это связано с преобладанием в данном ландшафте глинистых и суглинистых почв, прочно закрепляющих металл, что подтверждается низким коэффициентом подвижности ($K_{\Pi} = 9,0\%$). Лесные почвы – преимущественно торфяные с высоким содержанием органического

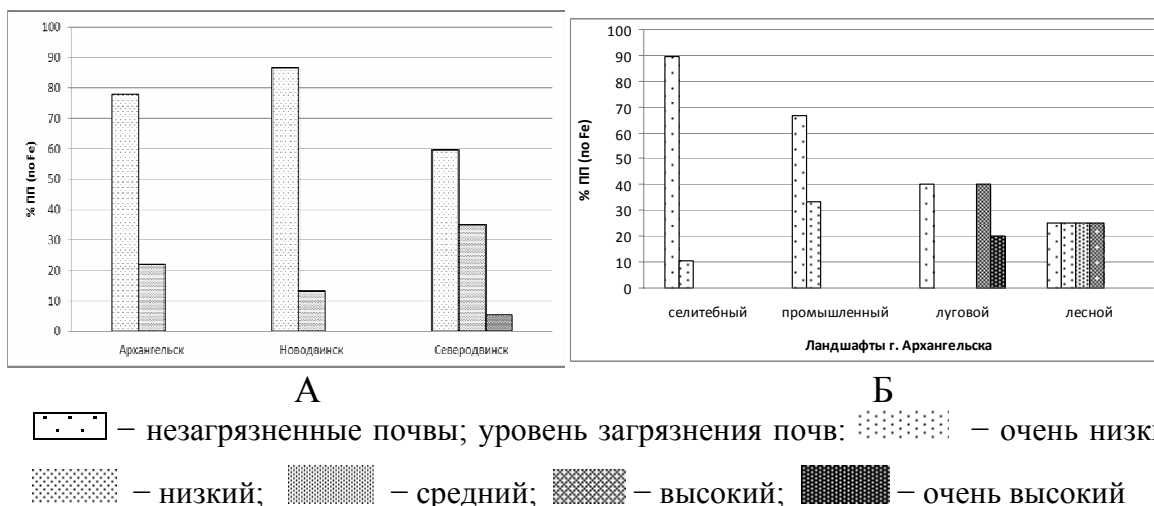


Рис. 1. Частотное распределение уровней содержания подвижного железа в почвах техногенно-антропогенных зон городов Архангельской промышленной агломерации (А); в почвах различных ландшафтов г. Архангельска (Б)

вещества, характеризующегося высокой долей фульвокислотной фракции гумуса, слабо удерживающей ТМ, поэтому в них наблюдается меньшая степень закрепления марганца ($K_{\Pi} = 33,0\%$) и, как следствие, максимальные количества подвижного марганца. Селитебный ландшафт, отличающийся многообразием почв (культуросемы, урбаноземы, реплантоземы), характеризуется довольно высокой подвижностью марганца ($K_{\Pi} = 32,0\%$).

Большинство почв молодых городов (Северодвинска и Новодвинска) характеризуются минимальным уровнем содержания марганца (рис. 2А), а почвы г. Архангельска за многие годы накопили в себе довольно значительные количества данного элемента, на отдельных ПП приближающиеся к ПДК. В почвах селитебного и промышленного ландшафтов г. Архангельска преобладают почвы незагрязненные и с низким уровнем загрязнения марганцем (рис. 2Б), в почвах лесного и особенно лугового ландшафтов большое число ПП характеризуется высоким уровнем загрязнения данным металлом.

Широко известен антагонизм железа и марганца. Как правило, эти металлы связаны в своих метаболических функциях, а их адекватное соотношение (1,5-2,5) является

необходимым условием для нормального развития растений [4]. Адекватные соотношения железа и марганца в почвах селитебного (3,7), промышленного (4,9) ландшафтов г. Архангельска и почвах г. Новодвинска (5,9) незначительно превосходят оптимальные значения. Но оно же в почвах г. Северодвинска (11,0), лесного (12,5) и особенно лугового (22,3) ландшафтов г. Архангельска достаточно велико, что будет препятствовать поглощению растениями избыточного железа. На основании экспериментальных данных и нормативных документов нами разработана и предложена шкала экологического нормирования содержания в почвах ПФ железа и марганца (см.табл.), использованная, в частности, для оценки состояния почвы урбанизированных ландшафтов городов Архангельской промышленной агломерации с активной аккумуляцией железа и марганца ($K_K > 1,0$).

В техногенно-антропогенных зонах городов преобладают почвы незагрязненные или слабо загрязненные подвижными формами железа и марганца. В природно-антропогенной зоне (на примере г. Архангельска) преобладают почвы со средним, высоким и очень высоким уровнем загрязнения этими металлами. Это обусловлено тем, что почвы техно-

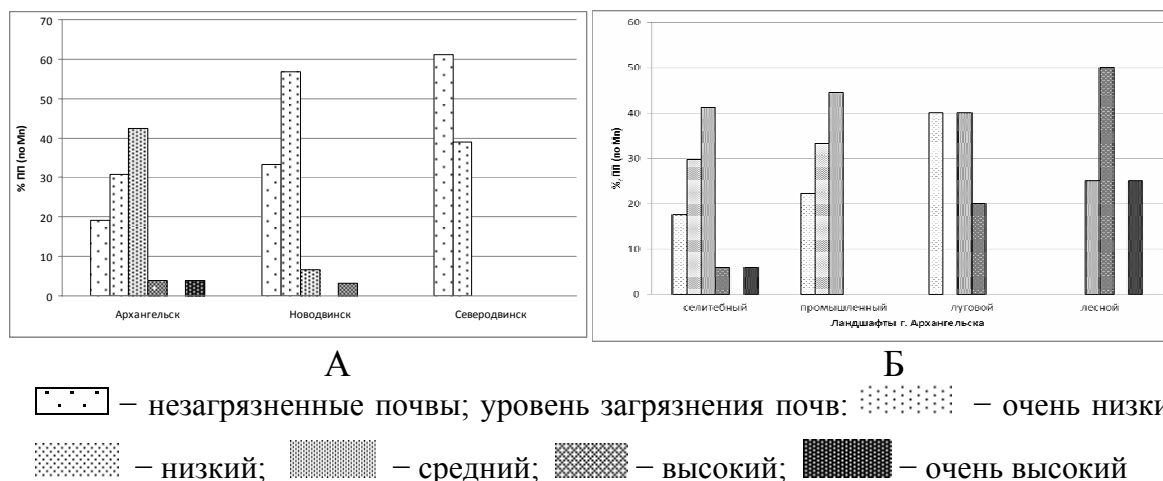


Рис. 2. Частотное распределение уровней содержания подвижного марганца в почвах техногенно-антропогенных зон городов Архангельской промышленной агломерации (А); в почвах различных ландшафтов г. Архангельска (Б)

Таблица

Шкала экологического нормирования содержания в почвах ПФ железа и марганца

Незагрязненные почвы	Загрязненные почвы				
	Уровень загрязнения				
	Очень низкий	Низкий	Средний	Высокий	Очень высокий
Железо, мг/кг					
100 – 500	500 – 1000	1000 – 1500	1500 – 2000	2000 – 2500	2500 – 3000
Марганец, мг/кг					
1 – 50	50 – 100	100 – 150	150 – 200	200 – 250	250 – 300

генно-антропогенных зон имеют более легкий гранулометрический состав, чем почвы природно-антропогенных зон, поэтому при промывном водном режиме, характерном для региона, железо и марганец в значительной степени вымываются из верхних слоев в нижележащие горизонты. Напротив, почвы природно-антропогенных зон преимущественно глинистые и суглинистые с повышенным содержанием органического вещества, что способствует закреплению ТМ в их поверхностном слое. Предложенная шкала экологического нормирования содержания в почвах подвижных форм железа и марганца может быть использована для оценки уровня загрязнения почв этими ТМ при разработке нормативов управления качеством городских почв.

ЛИТЕРАТУРА И ИСТОЧНИКИ:

- ГОСТ 27395-87: Почвы. Метод определения подвижных соединений двух- и трехвалентного железа по Веригиной-Ариушкиной (утвержден с 01.07.88 до 01.07.93. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 10 с
- ГОСТ Р 50682-94: Почвы. Определение подвижных соединений марганца по методу Пейве и Ринькиса в модификации ЦИНАО (утвержден 01.07.95. – М.: Изд-во стандартов, 1994. – 12 с.
- Зонн С.В. Железо в почвах. – М.: Наука, 1992. – 327 с.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях / пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
- Орлов Д.С. Почвенно-экологический мониторинг и охрана почв. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 272 с.
- Пилюгина М.В., Попова Л.Ф., Корельская Т.А. Экологический биогеохимический мониторинг: критерии, нормативы, коэффициенты. – Архангельск: Изд-во ПГУ, 2007. – 48 с.
- ПНД Ф 16.1.42-04: Методика выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа (свидетельство Госстандарта РФ № 242/18-2010) / ООО «НПО «Спектрон» [сайт]. URL: <http://www.spectron.ru/products/27.html> (дата обращения: 03.09.2012).
- Скляр Г.А., Шарова А.С. Почвы лесов Европейского Севера. – М.: Наука, 1970. – 272 с.
- Эмсли Дж. Элементы. – М.: Мир, 1993. – 256 с.