Дергачева М.И.¹, Некрасова О.А.²

¹Институт почвоведения и агрохимии СО РАН ²Уральский Федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина E-mail: mid555@yandex.com; o nekr@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ УРАНА И ТОРИЯ В ГУМИНОВЫХ КИСЛОТАХ ПОГРЕБЕННЫХ ПОД КУРГАНАМИ ПАЛЕОПОЧВ И КУЛЬТУРНЫХ ГОРИЗОНТОВ АРХЕОЛОГИЧЕСКОГО ПАМЯТНИКА СТЕПНОЕ 7 (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

В настоящей работе проведена оценка вклада гуминовых кислот в общий почвенный пул радиоактивных элементов U и Th на примере палеопочв, погребенных в эпоху бронзы, культурных горизонтов того же времени и территориальной локализации, а также современных фоновых почв в условиях лесостепи на Южном Урале.

Ключевые слова: радиоактивные элементы, гуминовые кислоты, современные почвы, палеопочвы, культурные слои, Южный Урал.

Хорошо известна депонирующая функция гуминовых кислот (ГК), которые способны подвижно и неподвижно связывать в своих структурах различные минеральные элементы, на долю которых может приходиться до половины от их общего содержания в почве [6]. К настоящему времени большинство сведений о возможностях связывания отдельных элементов гуминовыми кислотами относятся к оценке их содержания в препаратах, что затрудняет количественные сопоставления депонированных элементов гуминовыми кислотами по отношению к общему их пулу в почвах.

Предлагаемый нами единый количественный подход к расчетам и сопоставлению содержания элементов для гумусовых веществ и почв позволяет определить долю вклада гуминовых кислот в общий пул почвенных минеральных элементов для объектов различных условий формирования и возраста, а также сравнивать эти объекты [7]. Кроме того, сравнение уровней накопления элементов в палеопочвах, погребенных в былые эпохи палеогеографической истории под курганами, одновременно (и не одновременно) формируемых с ними культурных слоях поселений, и сравнение с состоянием в этом отношении современных почв, позволяет выявить направленность процесса загрязнения почв во времени. Палеопочвы, погребенные под курганами, в абсолютном большинстве случаев могут использоваться в качестве фоновых объектов для выявления загрязненности тяжелыми элементами конкретных территорий [1].

Способность гумусовых веществ связывать широкий ряд минеральных элементов обсуж-

дается в литературе постоянно, но сведения о таких элементах как U и Th пока недостаточны, чтобы оценить долевое их содержание в общем почвенном пуле.

В настоящей работе проведена оценка вклада гуминовых кислот в общий почвенный пул радиоактивных элементов U и Th на примере палеопочв, погребенных в эпоху бронзы, культурных горизонтов того же времени и территориальной локализации, а также современных фоновых почв в условиях лесостепи на Южном Урале.

Объекты и методы исследования

Объекты исследования – погребенная почва и культурный слой (КС) археологического памятника Степное 7, а также фоновая по отношению к ним современная почва - расположены в окрестностях села Степное Челябинской области на Южном Урале и приурочены к территории, где проходит условная граница между лесостепной и степной зонами. Гумусовый горизонт палеопочвы кургана и культурный слой поселения, являющийся продуктом преобразования верхних горизонтов палеопочвы в процессе проживания людей, относятся к близкому времени, лежащему в пределах 3,7-3,6 тыс. л.н. [5]. Эти объекты позднее были изолированы от дневной поверхности и вышли из активного биологического круговорота. Фоновая современная почва относится к чернозему выщелоченному. Характеристики фоновой почвы, погребенной под курганом палеопочвы и культурного слоя, а также гуминовых кислот, выделенных из них, даны в таблице 1.

Объекты исследования имеют различную мощность гумусовых горизонтов, достигающую максимальных значений в погребенной почве. Эти горизонты и в современной, и в погребенной почве имеют слабощелочную реакцию среды, магнитная восприимчивость (с) в них варьирует в близких пределах. В культурном слое (КС) поселения реакция среды лежит в области слабощелочных-нейтральных значений, несколько больший размах колебаний имеет и магнитная восприимчивость. Фоновая почва характеризуется средним содержанием гумуса, погребенная почва и культурный слой – низким, что типично для палеопочв и культурных горизонтов в современный период. Во всех гумусоаккумулятивных горизонтах гуминовые кислоты преобладают над фульвокислотамии и почвы характеризуются гуматным составом гумуса. Элементный состав гуминовых кислот всех объектов имеет близкие характеристики и, согласно установленным закономерностям [2], [4], соответствует почвам степных условий функционирования.

Образцы гумусовоаккумулятивных горизонтов палеопочвы и культурного слоя отбирались через каждые 25-50 см вдоль всего археологического раскопа в пределах границ горизонтов сплошной колонкой по глубине каждые 5–10 см. Образцы современной фоновой почвы отбирались из разрезов и прикопок, с использованием тех же приемов. Общий органический углерод определялся по Тюрину, групповой и фракционный состав гумуса – методом Пономаревой-Плотниковой в модификации 1968 года. Гуминовые кислоты выделялись 0,1н NaOH после декальцирования почвы и дважды переосаждались 2н HCl, жесткая очистка препаратов гуминовых кислот смесью HF и HCl или 6н HCl не применялась [3]. Элементный состав гуминовых кислот определялся в аналитической лаборатории НИОХ СО РАН на автоматических элементных СНN-анализаторах с дублированием классическим методом по Преглю. Валовое содержание U и Th в почвах и гуминовых кислотах определялось методом многоэлементного нейтронно-активационного анализа в лаборатории Томского политехнического университета по аттестованным методикам.

Содержание U и Th в препаратах гуминовых кислот было пересчитано с учетом массового процента содержащегося в них углерода, содержания в почве общего органического уг-

лерода, а также доли гуминовых кислот в составе гумуса на содержание связанных с гуминовыми кислотами элементов в почве (в мг/кг почвы) по формуле:

$$a = b \cdot c \cdot d / f \cdot 100$$
,

где а — содержание элемента в гуминовых кислотах почвы, мг/кг;

b – содержание общего органического углерода в почве,%;

c — доля гуминовых кислот в составе гумуса, %;

d — содержание элемента в препарате ГК, мг/кг;

f – масс. % углерода в гуминовой кислоте

С целью определения доли гуминовых кислот в валовом количестве соответствующего элемента этот показатель был соотнесен с его содержанием во всей почве.

Результаты и их обсуждение

Материалы изучения количеств U и Th в современных почвах, палеопочвах, культурных слоях поселений бронзового века и в выделенных из них гуминовых кислотах приведены в таблице 2.

Обращает на себя внимание одинаковый порядок величин содержания урана и тория в почвенной массе: колебания первого лежат во всех объектах в пределах 1,11–2,43 мг/кг, второго – в пределах 1,55–2,89 в палеообъектах и 2.42–3,18 – в современной почве.

Таблица 1. Характеристики объектов исследования и гуминовых кислот, выделенных из них

	Объекты, из которых выделены гуминовые кислоты			
Характеристики	Гумусовый горизонт фоновой почвы	Гумусовый горизонт погребенной почвы	Культурный слой поселения	
Мощность, см	15	22	10	
рН	7,1-7,2	7,2-7,3	6,7–7,3	
10 ⁻⁶ СГСЕ/г	2,3-3,5	2,6-3,3	2,4–4,4	
Углерод (С) общий органический, %	3,2	0,6	0,7	
Гуминовые кислоты, % С общ.	45	51	55	
$C_{\Gamma K}:C_{\Phi K}$	2,5	2,6	2,6	
С, масс. % в ГК	50,5	52,4	53,5	

Таблица 2. Содержание U и Th в палеопочвах, культурных горизонтах, современных почвах и выделенных из них гуминовых кислотах

	Образец:			Образец:		
Зачистка	горизонт, часть	II	Th	горизонт, часть	TT	Th
(разрез)	горизонта или глубина, см	U	Th	горизонта или глубина, см	U	Th
	В почвенной ма	ссе, мг/кг		В препарата	х гуминовых ки	слот, мг/кг
		Палеопочв	ы, погребенные	е под курганами		
Зачистка 3	верх	2,43	2,35	верх	0,55	9,4
	середина	1,77	2,01	середина	1,51	21,0
	низ	1,53	1,95	низ	1,42	12,6
Зачистка 4	верх	1,11	1,55	верх	0,85	20,7
	середина	2,24	2,07	середина	0,98	14,2
	низ	2,01	1,67	низ	0,74	10,9
	верх	2,07	2,30	верх	0,91	19,3
Зачистка 6	середина	1,75	2,31	середина	1,05	20,4
	низ	1,03	1,64	низ	1,09	19,3
	верх	2,29	2,39	верх	1,10	21,9
Зачистка 8	середина	1,69	1,72	середина	1,15	18,3
	низ	1,30	1,70	низ	1,41	23,3
Зачистка 7	верх	Не опре	делялось	верх	1,37	17,5
	низ	Не опре	делялось	низ	1,19	17,3
Зачистка 10	верх		делялось	верх	1,48	14,3
	середина	Не опред	делялось	середина	1,04	16,9
	низ	Не опред	делялось	низ	1,00	16,0
Среднее	n=12	$1,77\pm0,44$	1,97±0,30	n=17	1,11±0,26	17,25±3,81
		Куль	турные слои п	оселения		
квадрат Γ_3	[A]	2,31	2,18	[A]	1,64	4,5
квадрат Γ_3	[A]	2,27	2,89	[A]	0,92	7,6
квадрат Γ_4	[A]	2,37	2,23	[A]	0,78	12,7
квадрат Γ_4	[A]	2,05	2,26	[A]	1,36	2,1
квадрат Γ_6	[A]	Не опре	делялось	[A]	1,97	1,5
квадрат Γ_6	[A]	Не определялось		[A]	0,40	3,4
квадрат Γ_6	[A]	Не опре	делялось	[A]	0,76	7,5
квадрат B_6	[A]	1,11	2,07	[A]	0,94	15,1
квадрат B_6	[A]	1,67	2,40	[A]	1,14	15,8
квадрат В ₆	[A]	Не опре	делялось	[A]	1,51	11,6
Среднее	n=6	1,97±0,45	2,34±0,27	n=10	1,14±0,45	8,18±5,07
		Совр	еменная фоно	вая почва	1	
Разрез 1-03	A ₁ 0–2	1,80	3,07	A ₁ 0–2	1,30	5,2
	2–10	1,77	2,42	2–10	1,27	6,9
	10–15	2,18	2,43	10–15	1,31	7,9
Прикопка 1	A ₁ 0–2	1,90	3,11	A ₁ 0–2	2,02	3,9
	2–7	1,98	2,50	2–7	1,36	5,9
	7–12	2,10	2,54	7–12	0,51	8,7
Прикопка 2	A ₁ 0–2	1,97	3,18	A ₁ 0–2	Не опр	еделялось
	2–12	2,41	2,85	2–12	Не опр	еделялось
Среднее	n=8	2,01±0,20	2,76±0,30	n=6	1,30±0,44	6,42±1,62

Средние данные показывают устойчивый рост содержания радиоактивных элементов урана и тория в ряду: палеопочва — культурный слой — современная почва (табл. 2). Совершенно иные закономерности выявляются при анализе содержания радиоактивных элементов урана и тория в препаратах гуминовых кислот (табл. 2). Их количество различается на 1—2 порядка. Если содержание в гуминовых кислотах U лежит в пределах 0,40—2,02 мг/кг препарата, то количество связанного Th достигает 22—23 мг/кг.

Разброс величин содержания последнего элемента в разных объектах существенно различается. В палеопочвах предел колебаний этого элемента составляет 9,4–23,3 мг/кг, в культурном горизонте – 2,1–15,8 мг/кг, в гуминовых кислотах современного гумусового горизонта – 5,2–8,7 мг/кг. При этом в препаратах гуминовых кислот выявляется тенденция увеличения урана в ряду палеопочва – культурный горизонт – современная почва и сокращения в этом же направлении – тория (табл. 2).

На основе средних данных содержания радиоактивных элементов в препаратах и предложенных подходов к оценке доли их вклада в общий почвенный пул проведены расчеты непосредственного содержания U и Th в гуминовых кислотах почв, палеопочв и культурных слоев поселений и вычислена их доля в общем содержании этих элементов в объектах (табл. 3). Выявлено, что гуминовыми кислотами связано в природных условиях в современной почве 1,88% U и 6,82% Th, тогда как их содержание в погребенной почве составляет соответственно 0,33% и 4,92% от их общего пула в палеопочвах. В гуми-

Таблица 3. Доля связанных с гуминовыми кислотами U и Th, % от содержания в почвах, палеопочвах и массе культурного горизонта

Объекты исследования	U	Th
Палеопочвы, погребенные под курганами	0,33	4,92
Культурные слои поселения	0,46	2,61
Современная фоновая почва	1,88	6,82

новых кислотах почвенной массы культурных слоев поселения, представляющих собой преобразованный под влиянием жизнедеятельности человека верхний горизонт палеопочвы, величины депонированных гуминовыми кислотами урана и тория имеют тот же порядок, что и палеопочвы: десятые доли процента первого и около 3% — второго.

Обращает на себя внимание более высокая аккумуляция гуминовыми кислотами U и Th в современных почвах по сравнению с палеопочвами и одновременно формируемыми с предыдущими культурными горизонтами поселений

Результаты показывают, что исследования требуют продолжения с целью установления закономерности и выявления механизмов связывания радиоактивных элементов почвами разного возраста и разных экологических условий формирования. Полученные материалы и выводы могут служить основой мониторинга за состоянием почв конкретной локальной территории с целью выявления тренда изменения в содержании радиоактивных элементов во времени.

1.09.2013

Данные исследования в Уральском федеральном университете поддержаны грантом Правительства РФ, договор №11.G34.31.0064

Список литературы:

^{1.} Дергачева М.И., Мотузова Г.В., Карпова Е.А. Микроэлементный состав погребенных под курганами почв как фон для экологического мониторинга // Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде: докл. II Междунар. Научн.-практ. Конф.— Семипалатинск, 2002.— Т.2.— С.417—421.

^{2.} Дергачева М.И., Некрасова О.А., Васильева Д.И., Фадеева В.П. Элементный состав гуминовых кислот целинных черноземов разных условий формирования // Вестник Оренбургского государственного университета. — 2012. — №10 (146). — С. 90—96.

^{3.} Дергачева М.И., Некрасова О.А., Лаврик Н.Л. Гуминовые кислоты современных почв Южного Урала: препринт.— Новосибирск, 2002.— 24 с.

^{4.} Дергачева М.И., Некрасова О.А., Оконешникова М.В., Васильева Д.И., Гаврилов Д.А., Очур К.О., Ондар Е.Э. Соотношение элементов в гуминовых кислотах как источник информации о природной среде формирования почв // Сибирский экологический журнал. — 2012. — №5. — С. 667–676

^{5.} Зданович Г.Б., Батанина И.М. Аркаим — Страна городов: Пространство и образы (Аркаим: горизонты исследований). Челябинск: Изд-во Крокус; Юж.-Урал. кн. изд-во. — 2007. — 260 с.

^{6.} Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. – 439 с.

^{7.} Некрасова О.А., Дергачева М.И. Содержание микроэлементов в черноземах обыкновенных и их гуминовых кислотах // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2011. – №4 (16). – С. 7–16.

Сведения об авторах:

Дергачева Мария Ивановна, главный научный сотрудник Института Почвоведения и Агрохимии СО РАН, профессор кафедры почвоведения и экологии почв Томского государственного университета, доктор биологических наук, профессор, e-mail: mid555@yandex.ru

Некрасова Ольга Анатольевна, доцент кафедры экологии биологического факультета Уральского федерального университета имени Первого президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, кандидат биологических наук, доцент, e-mail: o nekr@mail.ru

UDC 631.4

Dergacheva M.I.1, Nekrasova O.A.2

¹Institute of Soil Science and Agrochemistry of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences; ²Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, e-mail: mid555@yandex.ru **URANIUM AND THORIUM CONTENT IN THE HUMIC ACIDS OF PALEOSOLS BURIED UNDER BARROWS**

AND CULTURAL HORIZONS OF ARCHAEOLOGICAL OBJECT STEPNOE 7 (SOUTHERN URALS)
In this paper the contribution of humic acids in the total soil pool of radioactive elements U and Th was estimated on the example of paleosols, buried in the Bronze Age, the cultural horizons of the same time and territorial localization, as well as modern background soils in forest-steppe conditions of Southern Urals. Key words: radioactive elements, humic acids, chernozems, paleosols, cultural layers, Southern Urals

Bibliography:

- 1. Dergacheva M.I., Motuzova G.V., Karpova E.A. Trace element composition of soils buried under barrows as a background for environmental monitoring / / Heavy metals, radionuclides and biophility elements in the environment.: Proceedings. II International. Science– practical. Conf. Semipalatinsk, 2002. Volume 2. P.417–421.
- 2. Dergacheva M.I., Nekrasova O.A., Vasilieva D.I., Fadeeva V.P. Humic acid elemental composition of different formation condition virgin chernozems // Bulletin of the Orenburg State University. − 2012. − №10 (146). − P.90–96.
- 3. Dergacheva M.I., Nekrasova O.A., Lavryk N.L. Humic acids of the Southern Ural modern soils: preprint. Novosibirsk, 2002. 24 pp.
- Dergacheva Maria, Nekrasova Olga, Okoneshnikova Matrena, Vasilieva Dariya, Gavrilov Denis, Ochur Kseniya, Ondar Elena. Ratio of Elements in Humic Acids as a Source of Information on Environmental Formation of Soils // Contemporary Problems of Ecology, 2012. Vol. 5. №5. – p. 497–504.
- 5. Zdanovich G.B., Batanina I.M. Arkaim Country towns: Space and images (Arkaim: Horizons of studies). Chelyabinsk: Publishing House of the Crocus; South-Urals. book. publ. 2007. 260 p.
- 6. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants. Moskva. Mir, 1989. 439 p.
- 7. Nekrasova O.A., Dergacheva M.I. The amount of trace elements in ordinary chernozem and their humic acids (on an example of South Urals) // Bulletin of the Tomsk State University. Biology. 2011. №4 (16). P. 7–16.