——— ХИМИЯ ПОЧВ ———

УЛК 631.41:631.453:550.47:550.424:904

ПОГРЕБЕННЫЕ ПАЛЕОПОЧВЫ КАК ФОНОВЫЕ ОБЪЕКТЫ **ДЛЯ ОЦЕНКИ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СВИНЦОМ** СОВРЕМЕННЫХ ПОЧВ НИЖНЕГО ПОВОЛЖЬЯ

© 2019 г. Т. В. Пампура^{1,} *, М. Мейли², К. Холм², Ф. Кандодап³, А. Пробст⁴

¹Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН. Россия, 142290, Пущино Московской обл., ул. Институтская, 2 $^2 \Phi$ акультет науки об окружающей среде и аналитической химии, Стокгольмский университет, Svante Arrhenius väg 8, SE-10691, Стокгольм, Швеция ³НЦНИ, Обсерватория Миди-Пиренеи, 14, Avenue Edouard Belin, Тулуза, Франция

 4 Университет Тулузы, Эколаб, Лаборатория функциональной экологии и окружающей среды, НЦНИ, BP 32607, F-31326 Кастанет-Толосан Cedex, Тулуза, Франция

*e-mail: pampura@mail.ru

Поступила в релакцию 26.12.2017 г. После доработки 04.04.2018 г. Принята к публикации 29.08.2018 г.

Чтобы оценить масштаб загрязнения почв антропогенным свинцом необходимо найти для сравнения незагрязненный аналог современных почв. В этом качестве предложено использовать палеопочву, погребенную под двухметровым курганом бронзового века и защищенную им от атмосферных выпадений в течение 4500 лет. Сопоставлены содержания и изотопный состав подвижного и валового свинца в погребенной и современных (придорожной и удаленной от источников свинца) почвах. Явные признаки антропогенного загрязнения выявлены в верхнем горизонте придорожной почвы в пределах 10 м от автомагистрали. К ним относятся повышенные абсолютные содержания всех форм свинца, высокое относительное содержание подвижных форм, высокие отношения Рb к Ті. Zr. Y. а также близость изотопного состава свинца почвы к составу свинца современных атмосферных аэрозолей и российского бензина. Существенных различий в общем содержании или изотопном составе валового свинца верхних горизонтов современной удаленной от дорог и погребенной почв не выявлено. Однако некоторые признаки антропогенного воздействия можно наблюдать при анализе подвижных форм свинца, составляющих небольшую часть от его общего содержания.

Ключевые слова: свинец в атмосферных выпадениях, свинец в почвах, свинец в палеопочвах, формы свинца в почвах, антропогенный свинец, стабильные изотопы свинца, палеоэкологические реконструкции

DOI: 10.1134/S0032180X19010118

ВВЕДЕНИЕ

Свинец является опасным загрязнителем окружаюшей среды. Он хорошо известен своим негативным влиянием на высшие психические функции, сердечнососудистую, иммунную и другие системы организма человека [26]. Считается, что развитие индустрии и атмосферный перенос загрязнителей на дальние расстояния привели к повсеместному загрязнению окружающей среды этим токсичным металлом. По некоторым оценкам [46, 47] доля антропогенных источников в общей эмиссии свинца в конце ХХ в. составила 94-99.7%.

Источники свинца в почвах в ряде случаев могут быть определены на основе анализа его изотопного состава. Специфический изотопный состав рудного свинца разных месторождений [60] во многих случаях позволяет отличить "естественный" свинец, характерный для пород и почв того или иного района, от привнесенного антропогенного свинца рудного происхождения, и иногда даже проследить его источник [18, 22, 24, 25, 34, 37-39, 41, 42, 44]. Изучая изменение концентрации и изотопного состава свинца в "естественных архивах" — донных осадках [19, 21, 56, 571. торфяных отложениях верховых болот [9, 35, 37, 39, 64, 65, 75], ледниках [12, 29, 43, 58, 68, 74], можно реконструировать историю антропогенного свинца в атмосферных выпадениях. Многочисленными исследованиями установлено, что на протяжении последних 3000-4000 лет в Европе концентрация свинца в них возрастала. Одновременно происходило изменение изотопного состава свинца от более радиогенного (то есть обогащенного изотопами ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb и ²⁰⁸Pb, образующихся и накапливающихся в результате радиоактивного распада U и Th), близкого к усредненному составу верхней земной коры, до менее радиогенного, обусловленного возрастающим поступлением антропогенного рудного свинца [10, 36, 75]. Антропогенный свинец обнаружен не только в непосредственной близи к местным источникам, но и в самых удаленных от индустриальных центров уголках планеты — в ледниках Гренландии и Антарктиды, в удаленных районах Северной Европы. Изменение доли антропогенного свинца в выпадениях прямо отражает историю производства металла в мировом масштабе [62], со взлетами в период Римской империи, в средневековье, в период индустриальной революции. Выпадения достигли максимума во второй половине XX в. Так, по оценкам шведских ученых [10], атмосферные выпадения свинца в двадцатом веке возросли в сотни, тысячи раз по сравнению с "до-антропогенным" периодом 3500-4000 лет назад. Однако на протяжении последних двух десятилетий в результате запрещения этилированного бензина ситуация с атмосферными выпадениями значительно улучшилась. Согласно недавнему отчету ЕМЕП (Совместная программа наблюдения и оценки распространения загрязнителей воздуха на большие расстояния в Европе) [73], эмиссия свинца в Европе уменьшилась с 1990 по 2010 г. на 90%, что привело к сокращению атмосферных выпадений в среднем на 75%. Эта цифра меняется от 18 до 88% в разных странах. За 20 лет изменилась и доля свинца бензина в составе атмосферных выпадений - с 75% в 1990 г. до 11% в 2010 г. Металлургия (29%) и стационарное сжигание топлива в индустрии (26%) начинают доминировать в Европейских странах в качестве источников свинца [73]. Тем не менее, даже после принятия мер по ограничению эмиссии свинца, уровень современных атмосферных выпадений этого металла в Европе все еще в десятки раз выше, чем естественный фон [10], и здоровье людей и окружающей среды продолжает подвергаться опасности.

Вывод о высокой антропогенной нагрузке атмосферных выпадений Европы и Северной Америки хорошо обоснован многочисленными исследованиями, однако последствия для почвенного покрова изучены недостаточно, а результаты исследований противоречивы и вызывают горячую дискуссию в научной литературе [51, 52, 63]. Значительное, иногда тысячекратное, загрязнение верхних горизонтов лесных почв антропогенным свинцом за счет дальнего атмосферного переноса было зафиксировано во многих удаленных от цивилизации регионах [8, 9, 11, 20, 27, 28, 34, 45, 55, 61, 67, 69]. Однако результаты картографирования сельскохозяйственных и пастбищных почв Европы в рамках проекта GEMAS [53] показывают, что характер пространственного распределения свинца и его изотопный состав в этих почвах контролируются скорее геологическими (возрастом и химическим составом пород, наличием рудных аномалий) и климатическими факторами (процессами выветривания, границами последнего оледенения), чем антропогенным. При этом существование отдельных локальных аномалий (города, промышленные центры, автомагистрали) антропогенного характера, несомненно, имеет место.

Степень загрязнения почв относительно естественного фона определяется не только уровнем атмосферных выпадений, но также исходным содержанием металла в почве. В верхних горизонтах лесных почв содержание органического вещества может достигать 70-90%, а содержание минеральной составляющей низко. При доминировании антропогенного свинца в современных атмосферных выпадениях, его относительная добавка к небольшому количеству естественного литогенного свинца в этих горизонтах может быть весьма существенной. В минеральных почвах (горизонтах), где содержание органического вещества невысоко, а концентрация литогенного свинца, унаследованного от почвообразующей породы, значительна, добавка антропогенного свинца на этом фоне может быть незаметной. Уровень загрязнения зависит также от скорости миграции антропогенного металла в почвенном профиле. Антропогенный свинец, попадая в почву, прочно связывается органическим веществом почвы, гидроксидами железа и марганца, карбонатами, и может сохраняться в почвенном профиле сотни лет [9, 33]. Почва служит барьером для попадания свинца в грунтовые воды, самоочищение почв происходит очень медленно. Загрязненная свинцом почва становится вторичным источником антропогенного металла в результате ее ветрового рассеивания.

Для понимания и моделирования поведения антропогенного свинца необходимо научится различать естественную и антропогенную составляющие в общем запасе металла в почве. Часто уровень загрязнения современных почв оценивают по разнице в содержании и изотопном составе свинца верхних и нижних горизонтов, полагая, что повышенные концентрации свинца в верхнем слое почвы по сравнению с нижними обусловлены главным образом антропогенным фактором. Именно на основании существенной разницы в концентрациях и, особенно, изотопном составе свинца в верхних, органогенных, и нижних минеральных горизонтах, делается вывод о 100-1000-кратном загрязнении лесных почв Скандинавии [9, 34, 68]. По мнению других исследователей [53, 54], разница в концентрации и изотопном составе свинца разных генетических горизонтов почвы может быть вызвана и естественными причинами, на-



Рис. 1. Раскопки одиночного кургана Перекопка 5.

пример дифференциацией вещества в ходе формирования почвенного профиля. Сравнение профилей загрязненной и незатронутой антропогенным воздействием почвы позволило бы учесть этот фактор. Учитывая глобальный характер атмосферного переноса и доминирование антропогенного свинца в современных атмосферных выпадениях, найти совершенно "чистые" почвы представляется сложным. Выходом может быть использование в этом качестве погребенных палеопочв, защищенных с момента погребения от атмосферных выпадений и, при достаточной мощности перекрывающих отложений, от проникновения антропогенного свинца в погребенный почвенный профиль [49]. Сравнение концентраций, изотопного состава, форм свинца в погребенных и современных почвах поможет оценить масштабы современного загрязнения почв и определить его источники. Этот подход был недавно использован нами для оценки уровня загрязнения современных каштановых почв по сравнению с погребенными палеопочвами железного (1700, 2000 л. н.) и бронзового (3500 л. н.) веков [4]. В настоящей работе мы рассматриваем почву, погребенную под более высоким (около 2 м) и более древним курганом, сооруженным около 4500 лет назад, что с большей степенью уверенности позволяет нам рассматривать ее в качестве незагрязненного аналога современных почв. Нашей целью является оценить, в какой мере поступление антропогенного свинца с атмосферными выпадениями приводит к загрязнению почв

ПОЧВОВЕДЕНИЕ № 1 2019

свинцом на удаленных от дорог и промышленных центров территориях.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Полевые работы проводились в рамках совместной экспедиции лаборатории археологического почвоведения ИФХиБПП РАН и Волгоградского университета в 2007 г. Погребенные и фоновые почвы расположены на территории курганного могильника "Перекопка-5" в 2 км к югозападу от с. Перекопка Клетского района Волгоградской области на территории Донской гряды в излучине Дона. Абсолютные отметки поверхности составляют около 80 м. Среднегодовая норма атмосферных осадков – около 400 мм. Территория относится к ареалу распространения каштановых почв (Kastanozems). Палеопочва погребена под одиночным курганом, отнесенным археологами Волгоградского университета к катакомбной культуре середины 3 тысячелетия до н. э. [5]. Высота кургана составляет около двух метров (рис. 1).

Разрез современной каштановой почвы (Kastanozems) расположен в 30 м к югу от края кургана. Территория курганного могильника удалена от дорог и других индустриальных объектов. Расстояние до ближайшего крупного города (Волгоград) — 108 км в ЮВ направлении. Для изучения "антропогенного сигнала", то есть изотопных отношений свинца российского этилированного бензина, были исследованы поверхностные (0–5 см) загрязненные придорожные почвы, отобранные на разном расстоянии (2, 5, 10 м) от автотрассы Москва—Волгоград Мб в 39 км к С—СВ от Волгограда, координаты точки отбора $49^{\circ}00'$ с. ш., $44^{\circ}11'$ в. д.

Образцы почв были отобраны изо всех генетических горизонтов методом бороздовой пробы по всей вертикальной протяженности горизонта. Почвы были высушены при 40°С, просеяны через нейлоновое сито с диаметром отверстий 1 мм. Проведены стандартные химические анализы (определение гранулометрического состава, содержания гумуса, легкорастворимых солей, гипса, карбонатов [1]), а также определены содержание и изотопный состав валового (Рb-вал) и подвижного (кислоторастворимого Pb-HNO₃ и связанного с карбонатами Pb-карб) свинца.

Для определения общего содержания широкого спектра элементов и изотопного состава валового свинца образцы почвы в двух повторностях разлагали в тефлоновых бюксах Savillex в смеси концентрированных плавиковой и азотной кислот при температуре 90°С, с последующей обработкой перекисью водорода и азотной кислотой для удаления органического вещества [28]. Все работы проводили с кислотами наивысшей степени очистки в условиях "чистой комнаты" изотопный лаборатории Géosciences Environnement Toulouse (GET), Франция.

Кислоторастворимую форму свинца (Pb-HNO₃) экстрагировали 0.5 н. HNO₃ [23]. Для приготовления раствора использовали реактив Merck, Suprapur 65% HNO₃. Отношение почва : раствор 1 : 10. Суспензию в пластиковых центрифужных стаканчиках встряхивали в течение 24 ч. Раствор отделяли центрифугированием при 4000 об/мин в течение 15 мин с последующим фильтрованием через PVDF мембранные фильтры (Life Science) с диаметром пор 0.45 µm.

Связанную с карбонатами форму (Pb-карб) извлекали 1 М ацетатом натрия CH₃COONa, pH которого доводили до значения 4.5 добавлением уксусной кислоты [40]. Навеску почвы в центрифужном стаканчике заливали приготовленным реактивом в отношении 1 : 10. После встряхивания в течение 5 ч, образцы центрифугировали (3000 об/мин, 15 мин) и отделяли жидкую фазу для дальнейшего анализа фильтрованием через мембранные фильтры (0.45 µm).

Концентрации элементов, а также изотопный состав свинца определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборах Q-ICP-MS Agilent 7500A (Géosciences Environnement Toulouse (GET), Тулуза, Франция) и ICP-MS Thermo Xseries II (Стокгольмский университет). Контроль качества элементного анализа проводили при помощи внутреннего (In/Re) стандарта и стандартной почвы (SRM San Joaquin Soil 2709, Национальный Институт Стандартов и Технологии США). Среднее относительное стандартное отклонение (RSD%) определения концентрации свинца составляла <10%, в стандартной почве определено 84% Рb, 87% Тi, 78% Са от сертифицированных значений. При определении изотопного состава для внесения поправки на эффект дискриминации масс (mass bias correction) использовали стандарт SRM 981 (common lead) Национального Института Стандартов и Технологии США. Перед вычислением изотопных отношений интенсивности изотопов ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb корректировали по холостому опыту. RSD% изотопных отношений равнялись: для валового свинца (29 определений) – 0.27% (²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb), 0.27% (²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb): для кислоторастворимой формы (22 определения) - 0.93% (²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb), 0.91% (²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb); для связанной с карбонатами формы (48 определений) - 1.35% $(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}), 1.08\% (^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}).$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Существует мнение, что почвы едва ли могут быть использованы в качестве архивов для исследования истории свинцового загрязнения изза возможной миграции, перераспределения и выноса металла за пределы почвенного профиля [75]. Однако в сухостепной зоне почвенные и климатические условия (малое количество осадков, высокие значения pH, присутствие карбонатов в почве), по-видимому, благоприятны для иммобилизации свинца и препятствуют его вымыванию из почвенного профиля. Это должно способствовать консервации в палеопочве черт, сформировавшихся в условиях палеоэкологической обстановки времени ее погребения.

Почвенные характеристики и климатические реконструкции. Разрезы кургана, погребенной и современной удаленной почв представлены на рис. 2. Характеристики почв представлены в табл. 1 и 2. Погребенная почва диагностирована как каштановая (Kastanozems) солонцеватая солончаковатая. Удаленная современная почва относится к темно-каштановой (Kastanozems) незасоленной маломощной среднесуглинистой на песчаных отложениях. Подробное описание разрезов представлено в работе [5]. В литологическом отношении исследованные почвы представлены легкими и средними покровными лессовидными суглинками. Подстилающими породами являются весьма неоднородные по составу отложения делювиального происхождения (ожелезненные супеси и пески с дресвой, галькой, обломками песчаника и известняка). В случае современной почвы подстилающие породы имеют более легкий гранулометрический состав, чем в случае палеопочвы (табл. 2). По сравнению с подкурганной каштановой палеопочвой, в современ-



Рис. 2. Разрезы: А – насыпи кургана Перекопка 5 и подкурганной каштановой солонцеватой солончаковатой палеопочвы, Б – современной удаленной темно-каштановой почвы.

ной темно-каштановой почве в слое 0-100 см запасы карбонатов снизились в 2.7 раза, солей – в 16 раз, гипса – в 3.3 раза (табл. 1). Сравнение погребенной и современной почв свидетельствует о том, что в катакомбное время климатические условия в регионе были более засушливыми, чем в наши дни. Согласно проведенным ранее исследованиям [2, 3, 5, 15], на территории Нижнего Поволжья наиболее аридные климатические условия приходились на конец третьего-первую четверть второго тысячелетий до н. э. На протяжении последних 4500 лет произошли существенные эволюционные преобразования почв, обусловленные сменой климатических условий от сравнительно аридных к более гумидным. Каштановые солонцеватые засоленные почвы эволюционировали в темно-каштановые незасоленные с вероятной промежуточной стадией каштановидных почв.

Климатический фактор, вместе с положением почвы в микрорельефе (приуроченность к пониженным или повышенным участкам), определяют подтип почвы и характер строения почвенного профиля — гранулометрический состав, содержание гидроксидов железа и марганца, органического вещества, карбонатов, глубину залегания карбонатных и обогащенных гидроксидами горизонтов. Эти показатели влияют на подвижность

ПОЧВОВЕДЕНИЕ Nº 1 2019

свинца и его распределение по профилю почвы. Похолодание и увеличение осадков могло способствовать изменению водного режима почв и, возможно, некоторому увеличению подвижности свинца в современной почве по сравнению с палеопочвой.

Содержание и формы свинца в почвах. Кроме общего содержания свинца в почве, важно проанализировать его содержание в формах, характеризующихся различной подвижностью и биологической доступностью. Поскольку антропогенный свинец накапливается преимущественно в менее прочно связанных формах [16, 72], то содержание этих форм и их изотопный состав являются более чувствительным показателем загрязнения по сравнению с общим содержанием свинца.

Для экстракции легкодоступных для живых организмов форм мы использовали смесь ацетата натрия и уксусной кислоты, которую обычно используют для экстракции карбонатов из почв и осадков. Классический метод Тессиера [70] предполагает использование 1 М СН₃СООNа с рН 5.0. Позже было показано [40], что более полное растворение карбонатов достигается при pH 4.5. При этом их исходное содержание не должно превышать 50%. В нашем случае вытяжка была одиночной и не являлась ступенью в серии последовательных экстракций, как в приведен-

ПАМПУРА и др.

Показатель	Погребенная почва: каштановая солонцеватая солончаковатая, К2сн,ск, разр. № Д-711	Современная почва: темно-каштановая незасоленная, К3, разр. № Д-710	
Мощность гумусового слоя (гор. А1 + В1), см	27	35	
Глубина вскипания, см	27	33	
Глубина залегания легкорастворимых солей, см	35	Нет	
Глубина залегания гипса, см	40	Нет	
Средневзвешенное содержание СаСО $_3$ в сло е $0{-}100$ см, %	5.6	2.1	
Средневзвешенное содержание легкорастворимых солей в слое 0–100 см, %	0.48	0.03	
Средневзвешенное содержание гипса в сло е $0{-}100{\rm см},\%$	1.03	0.31	

Таблица 1. Профильные характеристики подкурганной и современной почв

Таблица 2. Химические свойства и гранулометрический состав подкурганной и современной почв

Горизонт, глубина, см	Гумус, %	рН _{водн}	CaCO ₃	CaSO ₄	Содержание фракций, %		Сумма солей, %		
			%		<0.001 мм	<0.01 мм			
Курганная почва и погребенная каштановая солонцеватая солончаковатая палеопочва (разр. № Д-711)									
А1к, 0–25	2.52	7.6	2.8	0.12	8	23	0.05		
С1к, 25–75	—	8.0	2.1	0.39	13	31	0.05		
С2к, 75–176	_	7.9	1.0	0.40	9	30	0.20		
A1, 176–189	0.65	7.5	0.5	0.62	6	23	0.26		
B1, 189–203	0.91	7.5	0.8	0.50	21	41	0.23		
B2ca, 203–215	0.86	7.8	5.9	0.57	20	42	0.41		
BCca, 215-240	0.55	7.9	7.2	1.01	13	27	0.35		
Ds,g, 240-300	—	7.8	8.0	1.55	12	23	0.78		
Современная темно-каштановая незасоленная почва (разр. № Д-710)									
Ад, 0-6	1.84	6.9	0.5	0.15	17	42	0.08		
Апах, 6-33	1.97	7.0	1.0	0.28	19	37	0.04		
BCca, 33-52	1.41	8.1	5.7	0.40	6	13	0.03		
Dca, 52–80	—	8.0	2.6	0.35	6	8	0.03		
Dfe, 80–130	—	8.1	0.0	0.27	3	4	0.03		

ных выше работах [40, 70], поэтому она извлекала не только связанный с карбонатами свинец, но также (частично) обменно и специфически сорбированный различными компонентами почвы. Металлы, экстрагируемые 1 М CH₃COONa с pH 4.5, составляют небольшую часть от общего содержания свинца в почве. Однако они являются легко доступными для живых организмов, так как могут быть мобилизованы при изменении pH под действием корневых и микробных экссудатов. Для краткости мы дальше условно называем эту форму "связанная с карбонатами".

Вторую форму, в дальнейшем называемую "кислоторастворимой", извлекали 0.5 н. азотной кислотой. Эта вытяжка дает практически такие же результаты [23], что и официально рекомендованная Международной Организацией Стандартов (ISO) вытяжка 0.43 н. HNO₃ (ISO 17586:2016) [32]. Метод позволяет экстрагировать из почвы (в интервале рН 0.5-1) "потенциально доступную фракцию металлов", то есть, согласно принятому ISO определению [31] "максимальное количество, которое может быть высвобождено из почвы в (предопределенных) наихудших условиях (worstcase conditions)". Принцип экстракции состоит в переводе в раствор катионов металлов за счет конкурентной десорбции протоном и за счет частичного растворения гидроксидов Al, Fe и Mn, на которых металлы адсорбированы. При этом обменные и связанные с карбонатами формы металлов также мобилизуются. В международной ния показали, что валовые содержания свинца в двух верхних горизонтах погребенной и современной (удаленной от дорог) почв не отличаются в пределах ошибки определения. При этом концентрация свинца в нижней части почвенного профиля в современной почве меньше, чем в соответствующих по глубине горизонтах погребенной почвы, то есть возрастание концентрации свинца снизу вверх по профилю более заметно в современной почве (рис. 3А).

литературе для обозначения этой формы исполь-

зуются также термины "лабильная" и "геохими-

чески реактивная" форма. При этом подразуме-

вается, что этот пул находится в динамическом

равновесии с жидкой фазой, регулируемом про-

цессами адсорбции/десорбции и осаждения/рас-

творения. При определенных условиях он может

быть мобилизован в течение короткого проме-

жутка времени (секунды – дни) и является потен-

циально доступным для живых организмов. В его

состав входят "актуально доступные" формы, то

есть те, которые могут быть мобилизованы кон-

кретными живыми организмами в реально суше-

Валовый свинеи. Результаты нашего исследова-

ствующей обстановке [23].

Для определения доли антропогенного свинца в почве часто используют его отношение к "литогенным консервативным" элементам, то есть элементам, генетически связанным с почвообразующей породой, не мигрирующим в процессе выветривания, и концентрации которых не слишком зависят от антропогенного воздействия (например, Ti, Sc, Y, Zr) [39]. Анализ наших данных показывает, что для каждого из отношений Ti/Pb, Pb/Zr, Pb/Y (рис. 3Б, В, Г) наблюдается постоянство и совпадение значений в профилях погребенной и современной удаленной почв, за исключением подстилающих пород. Аналогично ведет себя отношение Pb/Sc (не показано на рисунке). При этом в верхнем горизонте придорожной почвы отношения были значительно выше, чем в верхнем горизонте погребенной (= современной удаленной) почвы: Ti/Pb – в 6 раз, Pb/Y – в 4 раза, Pb/Zr – в 5 раз, что, очевидно, связано с поступлением в почвы антропогенного свинца из этилированного автомобильного бензина.

Следует отметить высокие содержания валового свинца и отношений Ti/Pb, Pb/Zr, Pb/Y (рис. 3Б, В, Г), Pb/Sc в подстилающих породах (гор. Ds,g) профиля погребенных почв. Они приближающиеся к величинам, наблюдаемым в придорожных почвах. Аномальные значения этих показателей горизонта Ds, g объясняются, по-видимому, пространственной неоднородностью почвообразующих и подстилающих пород и их различным минералогическим составом (см. ниже).

Связанный с карбонатами свинец. Наши исследования показали высокую корреляцию между Са, экстрагируемым 1 М СН₃СООNa с pH 4.5 (Са-карб) и содержанием карбонатов ($R^2 0.95$ все почвы. 0.99 – современные. 0.94 –погребенные). Такая тесная связь позволяет использовать Са-карб в качестве ргоху для карбонатов.

Содержание в почве Рb-карб коррелирует с содержанием карбонатов ($R^2 0.95$ – все почвы, 0.90 – современные, 0.95 – погребенные) и карбонатного кальция Ca-карб ($R^2 0.82$ – все почвы, 0.84 – современные, 0.90 – погребенные). Количество Рb-карб в погребенных и современных удаленных почвах составляло от 1.7 до 14% от общего содержания, с максимумом абсолютных и относительных концентраций в карбонатных горизонтах (рис. 4). В верхнем горизонте придорожных почв на долю этой формы приходилось $9.6 \pm 1.5\%$ в 10 м от дорожного полотна и 26 ± 9% в 5 м, что гораздо больше, чем в верхнем горизонте современной удаленной и погребенной почв (рис. 4Б), и, повидимому, связано с поступлением антропогенного свинца в придорожную почву из этилированного автомобильного бензина.

Абсолютное и относительное содержание Pbкарб было несколько выше в верхних горизонтах современной уделенной почвы по сравнению с погребенной (рис. 4А, Б). Кроме того, при близких содержаниях карбонатов (и Са-карб) в верхних горизонтах современной удаленной и погребенной почв (табл. 2, рис. 4В), отношение Рb-карб к карбонатам и (Рb-карб)/(Са-карб), характеризующие степень аккумуляции Pb на карбонатах почвы, было больше в верхних горизонтах современной удаленной почвы. Самые высокие отношения (Рb-карб)/(Са-карб) наблюдались вблизи автотрассы (рис. 4Г).

Кислоторастворимый свинец (Pb-HNO₃) может включать свинец, связанный с органическим веществом почвы, окклюдированный гидроокислами алюминия, железа и марганца, а также связанный с карбонатами. Его доля в погребенной и современной почве изменялась в диапазоне от 13 до 49% (в придорожных почвах Pb-HNO₃ свинец не определяли). В двух верхних горизонтах современной удаленной почвы абсолютные концентрации кислоторастворимого свинца и его доля в общем запасе были значительно выше, чем в погребенной, и резко убывали с глубиной. Напротив, максимальные относительные и абсолютные содержания этой формы в погребенной почве приходились не на верхние горизонты, а на карбонатный горизонт В2са (рис. 5А, Б).

Многочисленными исследованиями показана тесная связь свинца с гидроксидами железа и марганца [36]. Содержания собственно гидроксидов железа и марганца мы не определяли, однако в наших почвах установлена положительная корреля-



Рис. 3. Общее содержание свинца (А) и отношения Pb/Ti (Б), Pb/Zr (В) и Pb/Y (Г) в валовой форме в профилях современных (удаленной и придорожной) и погребенной почв. Придорожная почва отобрана из слоя 0–5 см в 5 м от автотрассы Москва–Волгоград Мб. Показаны средние значения для горизонтов ± стандартное отклонение. Пунктирной горизонтальной линией обозначена примерная граница между почвой и подстилающей породой. Глубина для погребенной почвы отсчитывалась от линии контакта погребенной и курганной почв.

ция доли кислоторастворимого свинца с содержанием валового марганца Мп-вал ($R^2 0.71$ – все почвы, 0.88 – современная, 0.49 – погребенная). При этом концентрация марганца выше в современной почве, чем в погребенной (рис. 5Г), что может приводить и к более высокому содержанию в ней Pb-HNO₃ (рис. 5А, Б). Однако относительное накопление свинца (отношение содержания Pb-



Рис. 4. Содержание связанного с карбонатами свинца Pb-карб (А) и его доля в % от общего содержания Pb (Б), содержание связанного с карбонатами кальция Ca-карб (В) и отношение Pb-карб/Ca-карб (Г) в современных (удаленной и придорожной) и погребенной почв. Придорожная почва отобрана из слоя 0–5 см в 5 и 10 м от автотрассы Москва–Волгоград М6.

ПОЧВОВЕДЕНИЕ № 1 2019



Рис. 5. Относительное (А) и абсолютное (Б) содержание кислоторастворимого свинца Pb-HNO₃, общее содержание Mn (В), отношение содержания кислоторастворимого свинца к общему содержанию Mn (Г) в профилях современной (удаленной) и погребенной почв.

HNO₃ к общему содержанию марганца в почве) выше в современной почве (рис. 5Д).

Более высокое абсолютное и относительное содержание связанных с карбонатами и кислоторастворимых форм свинца в верхних горизонтах современной удаленной почвы по сравнению с палеопочвой может быть связано с ее обогащением антропогенным свинцом, поступающим в почву в подвижных формах.

Однако на формы нахождения свинца в почве могут влиять также и естественные факторы. Так, погребенные почвы, изолированные от атмосферного воздействия, по-видимому, в меньшей степени подвержены выветриванию, чем современные. Кроме того, современные почвы формировались в более влажных и благоприятных для выветривания условиях, чем почвы 4500 лет назад. В ходе разрушения и трансформации кристаллической решетки минералов под действием агентов выветривания может происходить высвобождение прочносвязанного Pb и его переход в более подвижные формы. Следствием этого может быть более высокое содержание подвижных форм свинца (рис. 4, 5) в верхних горизонтах удаленной современной почвы по сравнению с погребенной палеопочвой. К сожалению, из-за присутствия карбонатов, гипса, растворимых солей погребенные почвы являются трудным объектом для оценки степени выветривания по химическим индексам [13]. Тем не менее, различия в интенсивности процессов выветривания поверхностных и погребенных почв вполне вероятны и могут влиять на формы нахождения Рb и его подвижности.

Кроме того, изменение форм нахождения металлов в почве может происходить в результате трансформации органического вещества. Тесная связь свинца с почвенным органическим веществом является общеизвестной [36]. Содержание органического углерода в палеопочве значительно ниже, чем в современной почве (табл. 2). Согласно результатам недавних исследований [3], погребенные почвы и их современные аналоги отличаются не только по содержанию органического углерода (оно всегда выше в современных почвах), но и по соотношению главных групп гумусовых веществ почвы — гуминовых кислот (ГК), фульвокислот (ΦK) и гумина (ΓM). Общее содержание органического вещества и соотношение групп гумусовых веществ в почве обусловлены как особенностями формирования почв до момента их погребения (климат и рельеф), так и процессами диагенеза после погребения. Показано также, что процесс трансформации гумусовых веществ в палеопочвах приводит к изменению их молекулярной структуры и степени ароматичности ГК [3]. Минерализация и трансформация органического вещества почвы при диагенезе может привести к разрушению и перестройке связей функциональных групп органического вещества с металлами и изменению соотношения подвижных и прочно связанных форм свинца.

Таким образом, более высокое содержание подвижных (кислоторастворимой и связанной с карбонатами) форм свинца в современной удаленной почве по сравнению с палеопочвой трудно однозначно связать с воздействием именно антропогенного фактора. Различия в условиях формирования этих почв, пространственная неоднородность, диагенез и выветривание могут также оказывать влияние на подвижность и формы нахождения свинца в почвах.

Изотопный состав свинца. Основные принципы изотопной геохимии свинца изложены в литературе [6, 7]. Известно четыре стабильных изотопа свинца ²⁰⁴Pb (1.4%), ²⁰⁶Pb (24.1%), ²⁰⁷Pb (22.1%), ²⁰⁸Pb (52.4%) (в скобках показана табулированная распространенность изотопов в природе [59]). Изотопы ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb и ²⁰⁸Pb являются конечными продуктами радиоактивного распада ²³⁸U (период полураспада $T_{1/2}$ 4.47 × 10⁹ лет), ²³⁵U ($T_{1/2}$ 7.0 ×

ПОЧВОВЕДЕНИЕ № 1 2019

imes 10⁸ лет) и ²³²Th (T_{1/2} 1.4 imes 10¹⁰ лет) соответственно, изотоп ²⁰⁴Рb не является радиогенным. Количество ²⁰⁴Pb в объекте (породе, минерале) остается постоянным во времени, в то время как количество радиогенных изотопов возрастает с различными скоростями за счет радиоактивного распада материнских радионуклидов. Отношение изотопов, таким образом, определяется изначальным отношением Pb, U и Th и временем их сосуществования. С течением времени в замкнутой системе закономерно изменяется не только отношения радиогенных изотопов к нерадиогенному, то есть ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb и ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb, но и отношения самих радиогенных изотопов между собой. Анализ временной эволюции отношений ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb [14, 66] показывает их монотонное уменьшение во времени в течение последних 3.7 млрд лет. Это дает возможность использовать отношения радиогенных изотопов для датировки пород и руд. "Более радиогенные" составы характеризуются меньшими отношениями ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb и ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb. Эти отношения наиболее часто используется в науках об окружающей среде, так как точность наиболее доступного и производительного метода изотопного анализа на базе Q-ICPMS недостаточна для надежного определения наименее распространенного изотопа ²⁰⁴Pb. При этом вероятность правильного определения источника Рь остается достаточно высокой (86%) [60].

При кристаллизации основного рудного минерала свинца галенита (PbS) U и Th не входят в кристаллическую решетку, и подпитка свинца радиогенными изотопами прекращается. Изотопный состав рудного свинца, извлекаемого человеком из недр и вовлекаемого в геохимические циклы, во многих случаях отличается от состава свинца местных пород и почв [4]. Это дает возможность определить источник и масштаб антропогенного воздействия.

Результаты анализа изотопного состава валового, кислоторастворимого и связанного с карбонатами свинца в придорожных, удаленных современных и погребенных почвах (гор. А+В+ВС) представлены на рис. 6. Показаны также взятые из литературных источников изотопные отношения свинца бензина российского производства, свинцовых руд бывшего СССР, современных российских аэрозолей [42] и до-антропогенных (4000-4500 л. н.) атмосферных выпадений, реконструированных по обобшенным данным европейских торфяных архивов [4]. Рис. 6 демонстрирует существенный сдвиг изотопного состава свинца современных атмосферных аэрозолей по сравнению с до-антропогенными атмосферными выпадениями в сторону менее радиогенных значений, характерных для рудного свинца России и бывших республик Советского Союза, а также



свинца российского бензина [42]. Близок к ним и изотопный состав валового и связанного с карбонатами свинца верхнего горизонта изученных нами придорожных почв. Эти наблюдения свидетельствуют о том, что в составе свинца современных атмосферных выпадений и верхних 5 см придорожной почвы доминирует антропогенный металл, источником которого очевидно является рудный свинец, в том числе входивший в состав этилированного бензина (использовался в России с 30-х годов XX в., официально запрещен с 2003 г.).

Изотопный состав свинца погребенных и современных удаленных почв характеризуется более радиогенными отношениями, перекрывается с составами до-антропогенных выпадений и значительно отличается от состава свинца придорожной почвы, бензина, свинцовых руд и современных аэрозолей. При этом статистически значимой разницы в изотопных отношениях свинца (как валового, так и кислоторастворимого) в верхних горизонтах почвенных профилей погребенной и современной удаленной почв нет. Это говорит о том, что в современной удаленной почве доминирует свинец из естественных источников.

Небольшое смещение изотопного состава современной удаленной почвы относительно погребенной в сторону "антропогенных" составов отмечается только для наиболее подвижной связанной с карбонатами формы (рис. 6, В), составляющей лишь небольшую часть от общего содержания свинца (от 1.7 до 14%). Этот сдвиг, а также более высокая абсолютная и относительная концентрация свинца в подвижной форме (рис. 4), может указывать на присутствие в современной удаленной почве антропогенного свинца. Однако смещение составов не настолько велико, чтобы считать его убедительным доказательством антропогенного воздействия и говорить о значительном загрязнении. Кроме того, смещение изотопного состава свинца в почве может происходить при выветривании как следствие различной устойчивости породообразующих и акцессорных минералов, характеризующихся разными изотопными соотношениями свинца. Исследования израильских ученых [17] показали, что почвы, подвергшиеся более интенсивному выветриванию, характеризовались "менее радиогенным" изо-

Рис. 6. Изотопный состав валового (А), кислоторастворимого (Б) и связанного с карбонатами (В) свинца погребенных, современных удаленных от дорог (гор. A+B+BC) и придорожных почв (0–5 см), бензина российского производства, современных российских аэрозолей (затененная область: среднее ± стандартное отклонение), свинцовых руд бывшего СССР [42], а также состав атмосферных выпадений в Европе 4000–4500 л. н. (затененная область: среднее ± стандартное откл.), реконструированный по данным торфяных архивов [4].

топным составом свинца. Такие же закономерности наблюдается и в нашем случае, а также согласуется с результатами более ранних исследований погребенных почв около с. Саломатино и с. Перегрузное Волгоградской области [4].

Необходимо отметить, что подстилающие погребенную почву породы (гор. Ds.g, содержащий 8% карбонатов, глубина от современной поверхности 240-300 см) обогащены менее радиогенным свинцом. Изотопные отношения валового свинца (207 Pb/ 206 Pb = 0.840, 208 Pb/ 206 Pb = 2.074, не показаны на рис. 6) резко отличаются от отношений в вышележащих горизонтах почвенного профиля. Кроме того, в подстилающей породе содержание валового свинца и значения отношения Pb/Ti, Pb/Y, Pb/Zr (рис. 3), а также Pb/Sc (не показан на рисунке) гораздо больше, чем в вышележащем почвенном профиле. В гор. Ds, g повышены также абсолютные концентрации подвижных форм свинца (рис. 4А, 5Б), обусловленные высоким содержанием карбонатов. Резкое отличие фракционного и изотопного состава свинца горизонта Ds, g погребенной почвы связано, повидимому, с литологической неоднородностью пород Перекопки. Так, собственно почвообразующими породами являются легкие и средние покровные лёссовидные суглинки, в то время как подстилающие породы представлены неоднородными по составу отложениями делювиального происхождения. Почва не связана с подстилающими породами генетически, и свинец в ней и вышележащем почвенном профиле может иметь разные источники и историю. В связи с этим важно понимать, что сами по себе величины содержания или изотопного состава свинца не могут однозначно характеризовать его источник как антропогенный, и должны рассматриваться в комплексе с другими факторами.

Погребенные и современные почвы Перекопки отличаются по своим характеристикам и относятся к разным подтипам каштановой почвы. Современная темно-каштановая незасоленная почва, по-видимому, формировалась в более влажных условиях, чем погребенная каштановая солонцеватая солончаковатая палеопочва [5]. Это могло способствовать большей подвижности свинца в профиле современной почвы, выносу его наиболее подвижных форм из верхнего горизонта и перераспределению по профилю, несколько сглаживая увеличение концентрации в верхнем горизонте за счет антропогенных атмосферных выпадений. О том, что поступающий с атмосферными выпадениями свинец может, пусть и ограниченно, мигрировать в почвенном профиле, свидетельствуют наши данные по каштановым почвам Волгоградской области (с. Саломатино) [48, 49]. Скорость миграции "антропогенного" Рь в почве может быть определена по профильному распределению неравновесного короткоживуще-

ПОЧВОВЕДЕНИЕ № 1 2019

го радиоактивного изотопа ²¹⁰Pb-ex, не поддержанного распадом почвенного ²²⁶Ra. Неравновесный ²¹⁰Pb-ех образуется в атмосфере в результате распада радона, адсорбируется на аэрозолях и попадает в почву с атмосферными выпадениями. Химические свойства и поведение разных изотопов свинца в геохимических процессах одинаковы, поэтому ²¹⁰Pb-ex, может служить моделью для обычного свинца, поступающего в почву, например, из автомобильного этилированного бензина. Было показано, что скорость миграции ²¹⁰Pb-ex по профилю непостоянна. В верхней части профиля современной каштановой почвы (в надкарбонатных горизонтах) она составляла порядка 0.8 см/год. ²¹⁰Pb-ех накапливался в карбонатных горизонтах и не обнаруживался под ними [48]. В более глубоких слоях почвы оценить скорость миграции этим методом не представляется возможным вследствие быстрого распада ²¹⁰Pb ($t^{1/2}$ = = 22 года). Однако доля свинца, способного относительно быстро мигрировать в почвенном профиле, может быть небольшой. Согласно исследованиям израильских ученых [71, 72], за миграцию свинца бензина в карбонатных почвах (Terra Rossa) отвечают два различных механизма. Большая часть (порядка 95%) накапливается в верхней части профиля и перемещается вниз очень медленно (~0.05 см/г) с частицами почвы. Меньшая часть – порядка 5% – движется со скоростью ~0.5 см/г, вероятно, в растворенной форме.

Итак, наше исследование показало, что существенное загрязнение современных почв антропогенным свинцом по сравнению с почвами бронзового века проявлено локально и обнаружено в явном виде только в придорожной почве. Это противоречит ряду наблюдений (Швеция, [9], Норвегия [68], США [20, 55], Германия [27], Шотландия [8], Финляндия [69], Франция [28, 61], Швейцария [11, 45]), где делаются выводы об увеличении содержаний Pb в сотни раз по сравнению с до-антропогенным уровнем даже в удаленных от источников загрязнения почвах. Является ли причиной этого расхождения между нашими и цитируемыми выше данными более низкий уровень атмосферных выпадений Pb в исследуемом нами районе?

К сожалению, историческая реконструкция атмосферных выпадений в степной зоне затруднительна в связи с отсутствием таких природных архивов, как ледники и верховые торфяники. Однако мы можем оценить превышение современных выпадений в Перекопке по отношению к доантропогенному фону, используя наши недавние исследования датированного торфяного разреза верхового болота на СЗ европейской части России (Центрально-лесной государственный природный биосферный заповедник, Тверская обл.) [50]. Полученные результаты хорошо согласуются с зарубежными европейскими данными и свидетельствуют о том, что на территории заповедника максимальные выпадения свинца имели место во второй половине XX в. (около 20 мг/(M^2 г.) и превышали естественные (2500-5800 лет назад) примерно в 1000 раз. Несмотря на значительное, начиная с 80-х годов XX в., уменьшение выпадений, их уровень в 2012 году по-прежнему превосходил естественный более чем в 50 раз. По нашей просьбе современные (1990-2012 гг.) выпадения для Перекопки были рассчитаны с использованием региональной модели транспорта тяжелых металлов (Regional heavy metal transport model MSCE-HM) [30] B Метеорологическом Синтезирующем Центре Восток. Москва (MSC-E). С 1990 по 2007 гг. они уменьшились от 3 до 0.7, а в 2012 г. составляли $1.3 \text{ мг/(м}^2 \text{ г.})$. Современные выпадения в районе Перекопки близки к выпадениям, реконструированным по верховому торфу в Тверской области. Там они в 1991, 2007 и 2012 гг. были 6, 1.5 и 1.1 мг/(м² г.) соответственно. Наша оценка доантропогенных выпадений свинца (0.02 ± $\pm 0.01 \text{ мг/(м}^2 \text{ г.)})$ для Тверской области хорошо согласуются с оценками для Центральной и Северной Европы (0.005-0.01 мг/(м² г.) [9, 56, 65]) и, по-видимому, эти величины могут быть использованы в качестве фоновых и в районе Перекопки. Если взять в качестве до-антропогенного уровня цифру $0.02 \text{ мг/(м}^2 \text{ г.})$, то в исследуемом нами районе в 2007 г., когда отбирали образцы почвы, уровень выпадений свинца превышал до-антропогенный в 35 раз, а в 1990 г. – в 150 раз. Таким образом, и в этом районе наблюдаются весьма значительные превышения современных выпадений над естественным уровнем.

По-видимому, при одинаковом уровне атмосферных выпадений относительное содержание антропогенного свинца будет значительно выше в органогенных почвах (горизонтах), чем в минеральных. В приведенных выше публикациях речь идет о верхних органических горизонтах лесных почв с содержанием органического вещества 50-90% [67], с низким содержанием минеральной составляющей и связанного с ней литогенного свинца. На этом фоне роль атмосферных выпадений как источника свинца в почвах возрастает. В результате увеличение концентрации свинца и изменение его изотопного состава в атмосферных выпадениях немедленно отражается на содержании и изотопном составе свинца органических горизонтов лесных почв. По сравнению с ними, исследованные нами каштановые почвы бедны органическим веществом (табл. 2), доля минеральной составляющей и "естественного" свинца, унаследованного от исходной почвообразующей породы, в них значительно выше. На этом

фоне добавка свинца из антропогенного источника может быть незаметна с точки зрения валового содержания и различима лишь при анализе подвижных форм металла.

выводы

Сопоставление подкурганной и современных (придорожной и удаленной от дорог, городов и промышленных центров) почв позволяет сделать следующие выводы:

1. Явные признаки антропогенного загрязнения выявлены в верхнем горизонте придорожной почвы в пределах 10 м от автомагистрали Москва— Волгоград. К ним относятся более высокие (по сравнению с удаленной современной и погребенной почвами) концентрации свинца во всех формах, более высокие отношения Pb/Ti, Pb/Zr, Pb/Y (вал), а также менее радиогенный изотопный состав свинца (подвижного и валового), приближающийся к составу свинца современных аэрозолей, свинцовых руд и российского этилированного бензина.

3. Не было выявлено существенных различий в содержании или изотопном составе валового свинца верхних горизонтов современной удаленной и погребенной почв.

4. Возможные признаки антропогенного воздействия можно наблюдать в современной удаленной почве при анализе подвижных форм металла. Антропогенный свинец. поступающий в почву в подвижной форме, может накапливаться в почвенном профиле за счет сорбции на органическом веществе, карбонатах и гидроксидах Мп и Fe. Так, наблюдается некоторое смещение изотопного состава свинца в связанной с карбонатами форме в сторону "антропогенных" составов. Кроме того, абсолютные содержания и доля подвижных форм свинца выше в современной удаленной почве, чем в погребенной почве бронзового века. Однако на формы нахождения свинца в почве могут также влиять и естественные факторы, такие как состав почвы или степень выветривания минеральной матрицы, различающиеся в современной и погребенной почвах.

Таким образом, наши исследования не выявили существенного загрязнения современной удаленной от дорог, городов и промышленных центров почвы по сравнению с почвой, погребенной 4500 лет назад. Несмотря на повсеместное абсолютное доминирование антропогенного свинца в современных атмосферных выпадениях, его поступление в удаленную современную каштановую почву было незначительным по сравнению с содержанием естественного литогенного свинца. Загрязнение каштановых почв свинцом обнаружено в придорожной почве, проявлено в пределах десятков метров от дороги и носит локальный характер.

Благодарность. Мы посвящаем эту статью памяти нашего коллеги и вдохновителя профессора Виталия Александровича Демкина. Работа выполнена в рамках госзадания АААА-А18-118013190180-9 от 31.01.2018 и частично поддержана грантом PICS № 4982. Авторы благодарны сотрудникам и студентам археологической экспедиции Волгоградского государственного университета за большую помощь в полевых работах, сотрудникам Лаборатории механизмов переноса в геологии (LMTG, НЦНИ, Тулуза, Франция), Г. Дюрбе, М. Энри, а также М.Е. Шиландер (факультет геологических наук Стокгольмский университет, г. Стокгольм, Швеция) за помощь в организации и проведении аналитических работ. М. Лефевр (Тулуза, Франция) за поддержку и гостеприимство.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. 488 с.
- Демкин В.А., Борисов А.В., Демкина Т.С. и др. Волго-Донские степи в древности и средневековье (по материалам почвенно-археологических исследований). Пущино: SYNCHROBOOK, 2010. 120 с.
- 3. Демкин В.А., Скрипкин А.С., Ельцов М.В., Золотарева Б.Н., Демкина Т.С., Хомутова Т.Э., Кузнецова Т.В., Удальцов С.Н., Каширская Н.Н., Плеханова Л.Н. Природная среда волго-уральских степей в савромато-сарматскую эпоху (VI в. до н. э. IV в. н. э.). Пущино: Ин-т физ.-хим. и биол. проблем почвоведения РАН, 2012. 216 с.
- Пампура Т.В., Пробст А., Ладонин Д.В., Демкин В.А. Содержание и изотопный состав свинца в подкурганных и современных каштановых почвах Приволжской возвышенности // Почвоведение. 2013. № 11. С. 1325–1343.
- Сергацков И.В., Дьяченко А.Н., Клепиков В.М., Кривошеев М.В., Балабанова М.А., Перерва Е.В., Яворская Л.В., Борисов А.В., Демкин В.А., Демкина Т.С., Удальцов С.Н., Хомутова Т.Э. Курганы бронзового века в излучине Дона (опыт комплексных археологических и естественнонаучных исследований). Волгоград: Изд-во Волгоградского филиала ФГБОУ ВПО РАНХиГС, 2012. 160 с.
- Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 590 с.
- 7. *Allèrge C.J.* Isotope Geology. Cambridge: University Press, 2005. 512 p.
- Billet M.F., Fitzpatrick E.A., Cresser M.S. Long-term changes in the Cu, Pb, and Zn content of forest soil organic horizon from North-East Scotland // Water Air Soil Pollut. 1991. V. 59. P. 179–191.
- Bindler R., Brännval M-L., Renberg I. Natural lead concentrations in pristine boreal forest soils and past pollution trends: a reference for critical load models // Envi-

ronmental Science and Technology. 1999. V. 33. P. 3362–3367.

- Bindler R., Renberg I., Klaminder J. Bridging the gap between ancient metal pollution and contemporary biogeochemistry // J. Paleolimnology. 2008. V. 40. P. 755–770.
- Blaser P., Zimmermann S., Luster J., Shotyk W. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils // Sci. Total Environ. 2000. V. 249. P. 257–280.
- Bourton G.R., Rosman K.J.R., Candeloni J.P., Burn L.J., Bourton C.F., Hong S.M. The impact of climatic conditions on Pb and Sr isotopic ratios found in Greenland ice 7–150 kyr BP // Earth and Planetary Science Letters. 2007. V. 239. P. 557–566.
- Buggle B., Glaser B., Hambach U., Gerasimenko N., Marcović S. An evaluation of geochemical weathering indices in loess-paleosol studies // Quaternary International. 2011. V. 240. P. 12–21.
- 14. *Cumming G.L., Richards J.R.* Ore lead isotope ratios in a constantly changing earth // Earth and Planetary Science Letters. 1975. V. 28. P. 155–171.
- Demkin V.A., Sergatskov I.V., Demkina T.S., Borisov A.V. Paleosols, paleoenvironment, and ancient societies in the steppes of Southern Russia // Eurasian Soil Science. 2002. V. 35. Suppl. 1. P. 61–67.
- Emmanuel S., Erel Y. Implication from concentrations and isotopic data for Pb partitioning processes in soils // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2002. V. 66. № 14. P. 2517–2527.
- Erel Y., Harlavan Y., Blum J.D. Lead isotope systematics of granitoid weathering // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. P. 5299–5306.
- Erel Y., Veron A., Halicz L. Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1997. V. 61. № 21. P. 4495–4505.
- Farmer J.G., Eades L.J., MacKenzie A.B., Kirika A., Baily-Watts T.E. Stable lead isotope record of lead pollution in Loch Lomond sediments since 1630 A.D. // Environmental Science Technology. 1996. V. 30. P. 3080–3083.
- Friedland A.J., Johnson A.H. Lead distribution and fluxes in high-elevation forests in northern Vermont // J. Environ. Qual. 1985. V. 14. P. 332–336.
- Gäbler H.-E., Suckow A. Chronology of anthropogenic heavy-metal fluxes and Pb isotopic ratios derived from radiometrically dated lake sediments in Northern Germany // Water, Air and Soil Pollution. 2003. V. 144. P. 243–262.
- 22. Gallon C., Ranville M.A., Conway C., Landing W., Buck C.S., Morton P.M., Flegal R. Asian industrial lead inputs to the North Pacific evidenced by lead concentrations and isotopic compositions in surface waters and aerosols // Environmental Science and Technology. 2011. V. 45. P. 9874–9882.
- 23. Groenenberg J.E., Römkens P.F.A.M., Van Zomeren A., Rodrigues S.M., Comans R.N.J. Evaluation of the single dilute (0.43 M) nitric acid extraction to determine geo-

ПОЧВОВЕДЕНИЕ № 1 2019

chemically reactive elements in soil // Environmental Science and Technology. 2017. V. 51. P. 2246–253

- Haack U.K., Gutsche F.H., Plessow K., Heinrichs H. On the isotopic composition of Pb in cloud waters in Central Germany: a source discrimination study // Water Air Soil Pollution. 2002. V. 19. P. 261–288.
- 25. Haack U.K., Kienholz B., Reimann C., Schneider J., Stumpel E.F. Isotopic composition of lead in moss and soil of the European Arctic // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. V. 68. № 12. P. 2613–2622.
- 26. Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution. Joint WHO/Convention Task Force on the Health Aspects of Air Pollution. Copenhagen: World Health Organization Regional Office Europe, 2007. 144 p.
- 27. *Heinrichs H., Mayer R.* The role of forest vegetation in the biogeochemical cycles of heavy metals // J. Environ. Qual. 1980. V. 9. P. 111–118.
- Hernandez L., Probst A., Probst J.L., Ulrich E. Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination // The Science of Total Environment. 2003. V. 312. P. 195–219.
- Hong S., Candelone J.P., Patterson C.C., Boutron C.F. History of ancient copper smelting pollution during Roman and Medieval times recorded in Greenland ice // Science. 1996. V. 272. P. 246–249.
- Ilyin I., Rozovskaya O., Sokovykh V., Travnikov O. Atmospheric modelling of heavy metal pollution in Europe: Further development and evaluation of the MSCE-HM model // EMEP/MSC-E Technical Report 2/2007. 2007. P. 1–85. http://www.msceast.org/ reports/2_2007.pdf.
- ISO 17402:2008 Soil quality Requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials. 2008.
- 32. ISO 17586:2016 Soil Quality Extraction of Trace Elements Using Dilute Nitric Acid. 2016. P. 14.
- Klaminder J., Bindler R., Emteryd O., Appleby P., Grip H. Estimating mean residence time of lead in organic horizon of boreal forest soil using 210-lead, stable lead and a soil chronosequence // Biogeochemistry. 2006. V. 78(1). P. 31–49.
- Klaminder J., Bindler R., Rydberg J., Renberg I. Is there a chronological record of atmospheric mercury and lead deposition preserved in the mor layer (O-horizon) of boreal forest soils // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2008. V. 72. P. 703–712.
- 35. *Klaminder J., Renberg I., Bindler R., Emteryd O.* Isotopic trends and background fluxes of atmospheric lead in northern Europe: analyses of three ombrotrophic bogs from south Sweden // Global Biogeochemical Cycles. 2003. V. 17. Art. № 1019.
- Komárek M., Ettler V., Chrastný V., Mihaljevič M. Lead isotopes in environmental sciences: A review // Environment International. 2008. V. 34. P. 562–577.
- 37. Kylander M.E., Klaminder J., Bindler R., Weiss D.J. Natural lead isotope variations in the atmosphere //

Earth and Planetary Science Letters. 2010. V. 290. P. 44–53.

- Kylander M.E., Weiss D., Kobler B. Two high resolution terrestrial records of atmospheric Pb deposition from New Brunswick, Canada, and Loch Laxford, Scotland // Science of the Total Environment. 2009. V. 4. P. 1644–1657.
- Kylander M.E., Weiss D.J., Martinez Cortizas A., Spiro B., Garcia-Sanchez R., Coles B.J. Refining the pre-industrial atmospheric Pb isotope Evolution curve in Europe using 8000-year old peat core from NW Spain // Earth and Planetary Science Letters. 2005. V. 240. P. 467– 485.
- Leleyter L., Probst J.-L. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments // Environmental Analytical Chemistry. 1999. V. 73–2. P. 109–128. doi 10.1080/ 03067319908032656
- Monna F., Galop D., Carozza L., Tual M., Beyrie A., Marembert F., Chateau C., Dominik J., Grousset F.E. Environmental impact of early Basque mining and smelting recorded in high ash minerogenic peat deposit // Science of the Total Environment. 2004. V. 327. P. 197–214.
- Mukai H., Machida T., Tanaka A., Yelpatievskiy P.V., Uematsu M. Lead isotope ratios in the urban air of eastern and central Russia // Atmospheric Environment. 2001. V. 35. P. 2783–2793.
- Murozumi M., Chow T.J., Patterson C.C. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1969. V. 33. P. 1247–1294.
- Novak M., Erel Y., Zemanova L., Bottrell S.H., Adamova M. A comparison of lead pollution record in Sphagnum peat with known historical Pb emission rates in British Isles and the Czech Republic // Atmospheric Environment. 2008. V. 42. P. 8997–9006.
- Nowack B., Obrecht J.M., Schluep M., Schulin R., Hansmann W., Koppel V. Elevated lead and zinc contents in remote alpine soils of the Swiss national park // J. Environ. Qual. 2001. V. 30. P. 919–926.
- *Nriagu J.O.* A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals // Nature. 1989. V. 338. P. 47–49.
- 47. *Nriagu J.O., Pachyna J.M.* Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water, and soils by trace metals // Nature. 1988. V. 333. P. 134–139.
- Pampura T., Demkin V., Probst A. Assessment of anthropogenic lead accumulation and migration in chestnut soils in low Volga steppes: comparison of modern and buried soils. Conference: XIIIth International Symposium and Field Workshop on Paleopedology (ISFWP) "Paleopedological record of postglacial soil and land-scape evolution" Toruń, Poland. September 2014. doi 10.13140/2.1.1157.248910.13140/2.1.1157.2489
- 49. Pampura T., Demkin V., Probst A. Environmental reconstructions using Pb isotopes in buried soil. IUSS Commission on Palaeopedology, IUSS Commission on Soil

Geography. Landscapes & Soils Through Time. Hohenheim, Germany. July 28th–August 01, 2011. Proceedings. P. 120–121.

- Pampura T., Novenko E., Dril S., Zarubina O., Vladimirova T., Meili M. 5500-year record of trace elements accumulation in Staroselskii Mokh, an ombrotrophic bog in NW Russia // Abstracts 14th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Metals. 16–20 Jul. 2017. Zurich, Switzerland, 2017. P. 308.
- Reimann C., Flem B., Arnoldussen A., Englemaier P., Finne T.E., Koller F., Nordgulen Ø. The biosphere: A homogeniser of Pb-isotope signals // Applied Geochemistry. 2008. V. 23. P. 705–722.
- Reimann C., Flem B., Arnoldussen A., Englemaier P., Finne T.E., Koller F., Nordgulen Ø. Reply to the comments on "The biosphere: A homogeniser of Pb-isotope signals" by Richard Bindler and William Shotyk // Applied Geochemistry. 2008. V. 23. P. 2527–2535
- 53. Reimann C., Flem B., Fabian K., Birke M., Ladenberger A., Négrel P., Demetriades A., Hoogewerff J., The GEMAS Project Team. Lead and lead isotopes in agricultural soils of Europe – the continental perspective // Applied Geochemistry. 2012. V. 27. P. 532–542.
- Reimann C., Smith D.B., Woodruff L.G., Flem B. Pbconcentrations and Pb-isotope ratios in soils collected along an east-west transect across the United States // Applied Geochemistry. 2011. V. 26. P. 1623–1631.
- Reiners W.A., Marks R.H., Vitousek P.M. Heavy metals in subalpine and alpine soils of New Hampshire // Okios. 1975. V. 26. P. 264–275.
- Senberg I., Brännvall M.-L., Bindler R., Emteryd O. Atmospheric lead pollution history during four millennia (2000BC to 2000AD) in Sweden // Ambio. 2000. V. 29. N

 № 3. P. 150–156.
- Stable I., Brännvall M.-L., Bindler R., Emteryd O. Stable lead isotopes and lake sediments – a useful combination for study of atmospheric lead pollution history // The Science of the Total Environment. 2002. V. 292. P. 45–54.
- Rosman K.J.R., Chrisholm W., Hong S., Candelone J.P., Bourton C.F. Lead from Carthaginian and Roman Spanish mines isotopically identified in Greenland ice dated from 600 BC to 300 AD // Environmental Science and Technology. 1997. V. 31. P. 3413–3416.
- Rosman K.J.R., Taylor P.D.P. Report of the IUPAC Subcommittee for Isotopic Abundance Measurements // Pure Appl. Chem. 1999. V. 71. P. 1593–1607.
- Sangster D.F., Outridge P.M., Davis W.J. Stable lead isotope characteristics of lead ore deposits of environmental significance // Environmental Reviews. 2000. V. 8. P. 115–147.
- Saur E., Juste C. Enrichment of trace elements from long-range atmospheric transport in sandy podzolic soils of Southwest France // Water Air Soil Pollut. 1994. V. 73. P. 235–246.
- Settle D.M., Patterson C.C. Lead in Albacore: guide to lead pollution in Americans // Science. 1980. V. 207. P. 1167–1176.

- Shotyk W. Comment on "The biosphere: A homogeniser of Pb-isotope signals" by C. Reimann, B. Flem, A. Arnoldussen, P. Englemaier, T.E Finne., F. Koller, Ø Nordgulen // Applied Geochemistry. 2008. V. 23. P. 2514–2518.
- 64. *Shotyk W., Blaser P., Grunig A., Cheburkin A.K.* A new approach for quantifying cumulative, anthropogenic, atmospheric lead depositions using peat cores from bogs: Pb in eight Swiss peat bog profiles // Science of the Total Environment. 2000. V. 249. P. 281–295.
- 65. Shotyk W., Weiss D., Kramers J.D., Frei R., Cheburkin A.K., Gloor M., Reese S. Geochemistry of the peat bog at Étang de la Gruère, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12.270 14C yr BP // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2001. V. 65. P. 2337–2360.
- Stacey J.S., Kramers J.D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two stage model // Earth Planet. Sci. Lett. 1975. V. 26. P. 207–221.
- Steiness E., Friedland A.J. Metal contamination of natural surface soils from long-range atmospheric transport: Existing and missing knowledge // Environ. Rev. 2006. V. 14. P. 169–186.
- Steinnes E., Njåstad O. Enrichment of metals in the organic surface layer of natural soils: identification of contributions from different sources // Analyst. 1995. V. 120. P. 1479–1483.
- Tamminen P., Starr M., Kubin E. Element concentrations in boreal, coniferous forest humus layers in relation to moss chemistry and soil factors // Plant Soil. 2004. V. 259. P. 51–58.
- Tessier P.G.C. Campbell, Bisson M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals // Analytical Chemistry. 1979. V. 51. № 7. P. 844–851.
- 71. *Teutsch N*. Distribution and mobility of lead in the soil: Isotopic composition as an indicator of natural versus anthropogenic sources. The Hebrew University of Jerusalem, 1999.
- Teutsch N., Erel Y., Halicz L., Banin A. Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2001. V. 65. P. 2853–2864.
- 73. Travnikov O., Ilyin I., Rozovskaya O., Varygina M., Aas W., Uggerud H.T., Mareckova K., Wankmueller R. Long-term changes of Heavy Metal Transboundary Pollution of the Environment (1990–2010). Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution EMEP Status Report 2/2012. http://www.msceast.org/ reports/2_2012.pdf.
- 74. Vallelonga P., Gabrielli P., Rosman K.J.R., Barbante C., Bourton C.F. A 220 kyr record of Pb isotopes at Dome C Antarctica from analyses of the EPICA ice core // Geophysics Research Letters. 2005. V. 32. P. 32.
- Weiss D., Shotyk W., Kempf O. Archives of atmospheric lead pollution // Naturwissenschaften. 1999. V. 86. P. 262–275.

ПОЧВОВЕДЕНИЕ № 1 2019

ПАМПУРА и др.

Buried Paleosols as Reference Objects for Assessing the Current Level of Soil Pollution with Lead in the Lower Volga Steppes

T. V. Pampura^{*a*, *}, M. Meili^{*b*}, K. Holm^{*b*}, F. Candaudap^{*c*}, and A. Probst^{*d*}

^aInstitute of Physicochemical and Biological problems in Soil Science RAS. Pushchino, 142290, ul. Institutskava 2. Russia ^bDepartment of Environmental Science and Analytical Chemistry (ACES), Stockholm University,

SE-106 91 Stockholm, Sweden

^cCNRS. Service ICPMS Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse Observatoire Midi-Pvrenées UMR5563. 14, Avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France

^dEcoLab. Laboratoire écologie fonctionnelle et environnement, Université de Toulouse, CNRS, Campus ENSAT,

BP 32607, F-31326 Castanet-Tolosan Cedex, Toulouse, France

*e-mail: pampura@mail.ru

The estimation of soil contamination with anthropogenic lead requires uncontaminated analogues of the recent soils for comparison. A paleosol buried under a 2-m high burial mound of the Bronze Age and protected by it from atmospheric fallouts during 4500 years has been studied for this purpose. The content and isotopic composition of mobile and total lead in the buried and recent soils (roadside and remote from lead sources) have been compared. Obvious signs of anthropogenic contamination have been revealed in the upper layer of the roadside soil within 10 m from a highway. These were an increase in the absolute content of all lead forms; a high relative content of mobile forms; high ratios of Pb relative to Ti, Zr, and Y; and the similarity between isotopic compositions of the soil lead and the lead from current atmospheric aerosols and Russian gasoline. Interestingly, no significant difference has been found between the total lead contents or the isotopic compositions in the recent soil remote from roads and in the buried soil. However, some signs of anthropogenic impact could be revealed in the analysis of mobile lead forms, which make up a small portion of its total content.

Keywords: paleoecological reconstructions, buried soils, kurgans, lead in soils, lead in atmospheric depositions, stable lead isotopes in soils