

Микроэлементы в древних почвах как индикаторы антропогенного загрязнения

Бастрыгина Т. М.¹, Маничев В. И.²

¹Институт геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины, Киев

²Института минералогии, геохимии и рудообразования НАН Украины, Киев

Представлены результаты исследований микроэлементного состава почв культурного слоя археологического памятника-городища "Ольвия". Выделены основные элементы-загрязнители и изучены их формы нахождения в почве культурного слоя.

Введение. Изучение закономерностей развития почв во времени имеет теоретическое и прикладное значения для прогнозирования ее динамики и состояния в будущем. Большинство публикаций посвящены оценкам свойств разновозрастных почв, изучению трансформации органического вещества ископаемых почв во времени и скорости восстановления отдельных ее показателей до уровня фоновых (современных) [1, 8, 14]. В последнее время применение современных методов исследования позволило использовать установленные закономерности развития ископаемых почв для диагностики природных экологических катастроф и их прогнозирования [1]. На данное время все еще недостаточно материалов для того, чтобы выделить временные отрезки формирования почв, характеризующихся определенной кислотностью, количественным и качественным составом гумуса, валовым составом подвижных соединений макро- и микроэлементов [4].

Много работ посвящено изучению погребенных почв в разновозрастных скифских курганах археологических памятников [1, 3, 7, 8, 13, 18]. Геннадиевым А. Н. [3] проводилось определение скоростей почвообразования на основе изучения дневных почв на датированных субстратах археологических объектов, рассчитывались скорости формирования гумусового профиля для разных типов почв. Маничевым В. И. [7] исследовались объекты деятельности людей древней эпохи для выяснения технологии создания курганов, изучался геохимический состав и абсолютный возраст почв, использованных при создании сооружений.

Ископаемые почвы несут информацию о природных событиях, имевших место в геологическом времени. Антропогенно измененные почвы археологических памятников можно отнести к очень специфическому объекту почвоведения. Почвы древних поселений сформированы на том же литологическом субстрате, что и современные не перемещенные почвы. "Археологическим" языком такая почва называется культурный слой

(КС) – уникальный объект – продукт творения природы и человека, включающий в себя как антропогенный, так и природный компоненты [13]. Он представляет собой вещественные остатки и наполнитель в виде органико-минерального субстрата, сформированный в процессе жизнедеятельности людей на месте их поселения. Следовательно, его образование является продуктом биологической, хозяйственной и производственной деятельности человека, а преобразование почв и четвертичных отложений происходит в результате этой деятельности. Специфика КС такова, что несет в себе информацию не только об исторических процессах, но и о природной обстановке времени его формирования (климатические изменения, локальные особенности древних ландшафтов, стадии развития современных почв).

Исследования материальной культуры археологического памятника-городища "Ольвия", проведенные сотрудниками Института археологии НАНУ позволили установить высокий уровень и масштаб ремесленного производства, охвативший цветную и черную металлургию, стеклоделие, гончарное производство, что и привлекло наше внимание. На территории античного города учеными выделены участки, на которых находились ремесленные мастерские по изготовлению различных предметов из меди и бронзы, небольшие рудные плавильни с остатками горнов. Загрязнение человеком своей среды обитания отходами производства послужило началом антропогенного влияния на составляющие ее ландшафта – почвы.

Цель настоящей работы – получение качественных геохимических характеристик элементов-загрязнителей спустя 2000–2500 лет от начала антропогенного влияния на почву и после его прекращения (закрытый "природный эксперимент" по самоочищению почвы).

В задачу работы входило определить физико-химические формы микроэлементов в КС археологического памятника-городища "Ольвия" на различных участках его раскопок, установить характер распреде-

ления фиксированных форм элементов-загрязнителей в почвенных колонках от локальных источников загрязнения в местах залегания изделий из цветного металла или рудных шлаков.

Объекты и методы исследования. Ольвия – наиболее информативный археологический памятник юга Украины по данным историков и археологов, и по собранному фактическому материалу во время проведенных экспедиционных работ. Она расположена на правом берегу лимана р. Южный Буг в месте слияния реки с Днепровским лиманом, административно относится к Николаевской области, раскопки ведутся на окраине поселка Парутино. Большинство найденных при археологических раскопках металлических изделий сделаны из меди и бронзы.

В работе [19] изучалось влияние почвенной среды КС на состояние металлической поверхности медных и бронзовых изделий из Ольвии для понимания процесса долговременной коррозионной устойчивости меди и бронзы. Показано, что медные и бронзовые изделия подвергаются грунтовой коррозии со скоростью до 0,01 мм/год, однако при высоком содержании CO_2 скорость возрастает до 0,4 мм/год. В других работах методом фракционирования изучались физико-химические формы микроэлементов в почвах КС древнерусских поселений [18]. Установлено, что основными элементами-загрязнителями в подзолистых и черноземных почвах ландшафтов древнерусских поселений являются медь и цинк. В почвах аккумулятивной части ландшафта КС со временем обогатились медью в 5–10 раз, цинком в 6–13 раз.

Археологические работы на территории городища проводятся на нескольких площадках – верхней, расположенной на отметке 45 м над современным уровнем Бугского лимана ("Верхний Їврод"); средней – площадка на 10 м ниже верхней; нижней – на высоте 30 м. Работы ведутся в юго-восточной части "Верхнего Їврода" вдоль склона, сильно разрушенного эрозионными и оползневыми процессами. Все раскопанные ольвийские сооружения и большая часть "Верхнего Їврода" находятся на поверхности лессового плато.

Природные условия и климат Северного Причерноморья периодически изменялись с момента появления античных городов и до настоящего времени, что было выявлено при изучении спор и пыльцы растений в почвенных горизонтах культурных слоев археологического памятника.

Исходя из того, что в данном центре античной материальной культуры присутствуют остатки производств, связанных с выплавкой цветных металлов, на

что указывает наличие остатков горнов, шлаков рудных форм и тиглей, для изучения распределения элементов-загрязнителей в КС археологических раскопов отбор почвенных проб производился в местах расположения ремесленных мастерских и жилищно-производственных сооружений. Кроме того, при нахождении медного или бронзового изделия *in situ* отбиралась почвенная колонка глубиной 5–10 см с целью определения глубины миграции Cu и Zn от локального источника загрязнения. Технология производства древних изделий из цветного металла довольно разнообразна и включала литье, горячую и холодную ковку, волочение [9]. Таким образом, мы рассматриваем первоначальные проявления антропогенного загрязнения окружающей среды.

Пробы отобраны на четырех участках. Определение валового содержания микроэлементов в почвенных образцах КС проводили на атомно-абсорбционном двухканальном спектрометре модели АА-8500. рН водных вытяжек определяли стандартным методом на приборе рН-340. Измерение содержания органического углерода проводилось по стандартной методике автоматическим кондуктометрическим методом на анализаторе АН-7529 (0,05 %) с предварительной декарбонатизацией образцов. Распределение физико-химических форм микроэлементов в почвенных разрезах КС проводилось методом постадийной селективной экстракции [6]. Метод фракционирования включал последовательное определение водорастворимой (H_2O), обменно-сорбированной ($1\text{N CH}_3\text{COONH}_4$), фиксированной (1N HCl)^{*} форм. Последняя связана с легкоизвлекаемым органическим веществом, некоторыми сульфидами, гидроксидами железа и марганца, карбонатами.

Результаты и обсуждение. В радиоуглеродной лаборатории Института геохимии окружающей среды НАН Украины проводилось микродатирование почвенных образцов и определение абсолютного возраста почв [15]. Установлено, что наиболее ранние остатки мастерских по производству изделий из меди, бронзы и свинца в культурном слое "Ольвии" датируются второй половиной V – первой половиной IV в. в. до н. э. Поскольку медные, бронзовые, свинцовые и керамические изделия отбирались вместе с почвой, в которой они находились, то они датируются примерно одним возрастом. Возраст почв и результаты спектрально-эмиссионного анализа почвенных образцов КС, отобранных при раскопках городища на участках с различным функциональным предназначением представлены в таблице.

Так, например, участок 2 площадью свыше 2000 м² вытянутый вдоль береговой линии лимана, пред-

*Здесь и далее по тексту вместо "фиксированная" читать "выщелачиваемая 1N HCl"

Таблица.

Содержание микроэлементов в почвах КС городища Ольвия, мг/кг

Участок 2	1	2	3	4	5	6	7	Возраст КС, гг
Cu	270	340	360	340	270	175	110	2025 ± 60
Zn	97	115	168	126	115	110	100	
Pb	30	40	60	60	40	30	30	
Участок 1	8А	10	10А	10Б	11А	13А		1870 ± 65
Cu	2290	57	54	43	700	480		
Zn	122	118	95	87	97	112		
Pb	125	100	20	20	300	50		
Участок 3	1	2	3	4	5			1930 ± 60
Cu	110	80	78	50	50			
Zn	95	84	90	90	90			
Pb	30	30	30	30	30			

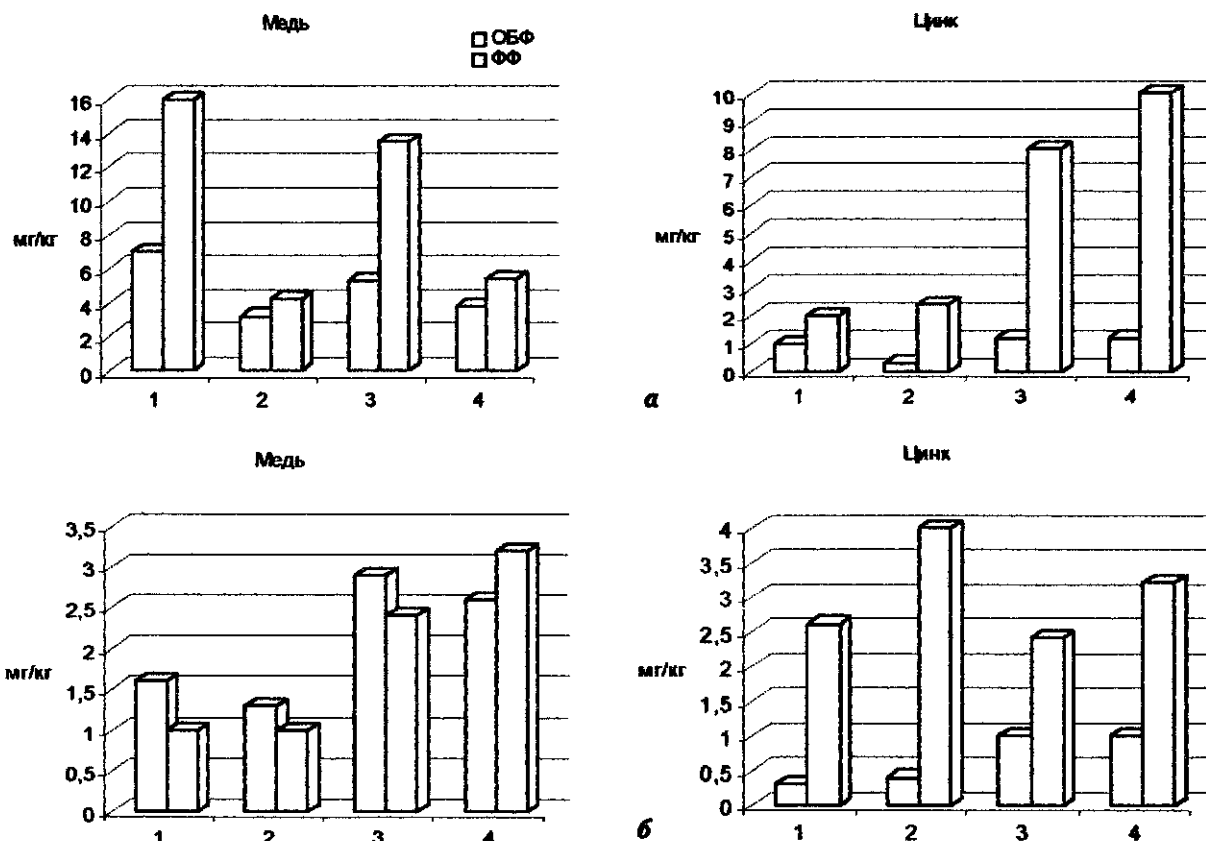


Рис. 1. Физико-химические формы меди и цинка в почвах КС. Формы нахождения: ОБФ – обменная ($H_2O + 1N CH_3COONH_4$), ФФ – фиксированная ($1N HCl$); 1 – 4 – точки опробования. Участки: а – ремесленных мастерских (уч. 1 и 2), б – жилищно-хозяйственные (уч. 3)

ставляет собой жилые кварталы, где археологами были открыты жилые постройки, общественные, производственные и хозяйственные помещения. Участок 1 представляет собой центральную площадь древнего города, на которой сосредоточены ремесленные и гончарные мастерские, производственные помещения литейного производства и т. п. Участок 3 городища отнесен к окраине города, где были расположены медные мастерские по производству различной домашней утвари [5].

Разрезы современных раскопок представляют собой почвы нескольких культурных слоев с переслаивающимися толщами лесса, суглинистого состава.

В обнажении нижней площадки почва КС залегает без видимого нарушения; на средней площадке местами наблюдается переслаивание различных почвенных слоев, которое связано с активностью оползневых процессов и подтверждено нашими радиоуглеродными датировками образцов из этого слоя.

Эколого-геохимическое опробование почв

культурного слоя на участках раскопок показало, что загрязнение носит локальный характер и приурочено к территориям мастерских по выплавке цветных металлов, остаткам горнов и рудных шлаков. Возле этих источников почвы содержат повышенные концентрации меди, цинка и свинца по сравнению со средними значениями содержания этих элементов в почвообразующих породах и почв степной зоны. Почвообразующие породы на участках раскопок - лессы и лессовидные суглинки. По данным [12], в лессах содержание основных микроэлементов составляет, мг/кг: Mn - 550; Cu - 13,8; Zn - 58,5; Co - 15,5; Mo - 3,8. В лессовидных суглинках эти значения составляют - Mn - 251; Cu - 12,7; Zn - 51,5; Co - 18,5; Mo - 4,7. В других работах приведены аналогичные сведения о содержании меди и цинка в покровных лессовидных суглинках лесостепной и степной зоны, мг/кг: Cu - 20,4 и 24,3, Zn - 51 и 81,1 [2, 12]. Известно, что почвообразующие породы разного гранулометрического состава содержат заметно различное количество микроэлементов. При этом наблюдается прямая зависимость между их содержанием в почвах и в почвообразующих породах. Например, песчаные и супесчаные содержат небольшое количество меди и молибдена, а суглинистые и глинистые - более высокое цинка, молибдена и кобальта [10].

В древних почвах КС Ольвии в районе расположения очага ремесленного производства зафиксирована высокая концентрация меди и свинца: 2290 и 300 мг/кг. За пределами мастерской содержание свинца в почвах не превышает 60 мг/кг, цинка - от 97 до 186 мг/кг, максимальное значение для меди - 360 мг/кг.

Таким образом, мы получили количественные характеристики техногенного загрязнения окружающей среды при развитии древнего кустарного производства, а изделия из меди и бронзы, остатки рудных шлаков, найденные при раскопках древнего города, также служат локальными источниками загрязнения почв КС в процессе грунтовой коррозии. Загрязнение грунта, окружающего медный или бронзовый предмет, происходит за счет электрохимических коррозионных процессов, протекающих на поверхности металла при контакте с поровой водой и контролируется реакциями окисления и восстановления меди. В этом случае источник поступления Cu в окружающую среду представляет собой твердое тело макроскопического объема. Распределение меди в окружающем слое грунта контролируется процессами массопереноса в условиях химического равновесия, когда происходит транспортировка реагентов к поверхности металла и отвод растворенной меди от поверхности. Продукты коррозии

перераспределяются на границе двух сред в результате адсорбции, десорбции, сольватации и осаждения.

Металл, попав в почву, вступает в химические реакции с ее компонентами, которые удерживают не только твердые, но и водорастворимые соединения металла в форме органо-минеральных, минеральных, сорбционно-хемосорбционных и хемоседиментационных комплексов и соединений, поэтому важно изучить физико-химические формы нахождения металлов и прочность их удержания твердыми фазами почвы [11]. Для исследования форм нахождения Cu и Zn были отобраны почвенные образцы на участках с высоким валовым содержанием элементов - 1, 2, и на участке 3 (рис. 1). Доля обменных и фиксированных форм в валовом содержании меди и цинка на участках ремесленных мастерских не превышает 10 %, а на участках жилых и хозяйственных сооружений эта доля составила 6 %.

Установить границы распространения загрязнения от определенных источников не представляется возможным в связи с тем, что практически на всех участках раскопок имеются различные производственные, ремесленные и другие помещения, расположенные довольно близко друг от друга. Таким образом, дифференцировать вклад одного или другого типа загрязнения на ландшафт древнего города на данном этапе исследований не удалось. Древний город можно представить в виде антропогенной конгломерации, под влияние которой попали как центральная часть города, так и его окраина, где расположены более мелкие мастерские. Дать экологическую оценку состояния древнего поселения невозможно без четко выделенных ландшафтных границ древнего города.

Современные техногенные ореолы загрязнения, связанные с глобальными выпадениями техногенных элементов, концентрируются в верхней части почв и для азрогенных ореолов в ненарушенных почвах наблюдается связь глубины проникновения в почву с мощностью выпадений. Например, для выпадений в эпицентре одного из крупнейших заводов цветной металлургии глубина проникновения элементов в ненарушенных почвах за более чем 100-летнюю историю не превышает 35-40 см [10].

В последние 25 лет возник повышенный интерес к исследованиям грунтовой коррозии меди археологических объектов, что связано с использованием медных контейнеров для захоронения радиоактивных отходов в глубоких геологических формациях. В работах [16, 17] на основе ряда уравнений баланса масс для 10 наиболее общих составляющих процесса коррозии моделируется создание различных барьеров массопереноса меди в ус-

ловиях захоронения медного контейнера с буферной бентонитовой прослойкой. Показано, что из продуктов коррозии не участвуют в диффузии Cu_2O , $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а также адсорбированные двухвалентные медь и железо, что исключает их участие в миграции. Коэффициенты массопереноса двухвалентной меди при ее адсорбции на бентоните составляют $10^{-7} - 10^{-2} \text{ смкс}^{-1}$.

Нами изучалось распределение фиксированных форм меди и цинка в почвенной колонке от локальных источников загрязнения, типичная картина которого приведена на рис. 2. Отличительная черта распределения фиксированных форм этих элементов: в разрезах под металлическими изделиями или рудными шлаками повышенная их концентрация фиксируется в верхней и средней части разреза. Как видно на рис. 3, глубина миграции Cu и Zn от поверхности протяженного объемного источника в лессовидных суглинках Ольвии не превышает 7–9 см в течение всего исторического периода времени. Эти данные не противоречат литературным [16], где изучались сравнительные концентрационные профили меди в морских отложениях вблизи бронзовой пушки, пролежавшей на морском дне 310 лет при $T=7 \pm 5^\circ\text{C}$, и в буферном материале, окружающем медный контейнер, при экспозиции 180 дней при $T=100^\circ\text{C}$. Буферный материал представлял собой бентонитово-песочную смесь. Полученные данные проиллюстрированы на рис. 3. В обоих случаях межфазальная медь в концентрациях около 10 мг/г диффундирует в окружающую среду на расстояние не более 5 см.

Зафиксированный уровень концентрации элементов в почве КС является следствием эволюционных геохимических процессов преобразования различных соединений и перехода элементов из одних форм в другие на фоне протекающих электрохимических процессов на поверхности медных или бронзовых изделий. Возможно, слабая миграционная способность элементов в почвах КС обусловлена высоким содержанием карбонатов ($\text{CaO}-6,84\%$), увеличением содержания с глубиной Na_2O (0,6–1,4%), щелочной реакцией почвы рН 9,1–9,2 (коэффициент щелочности равняется 0,0711). Кроме того, емкость поглощения составляет 19–23 мг-экв на 100 г почвы, а в составе поглощенных оснований преобладают кальций (67–69%) и магний (22–26%), на обменный натрий приходится 4%.

В почвенных системах катионы и анионы микроэлементов связаны с почвенными частицами и коллоидами, в число которых входят органические и минеральные компоненты. Минеральные компоненты реагируют с катионами микроэлементов с большей скоростью, чем органическое вещество [11]. Ввиду

этого, органическое вещество как один из компонентов почвенно-литологической основы КС, реагировало с катионами металлов и их значительная доля осаждалась в виде труднорастворимых оксидов и карбонатов.

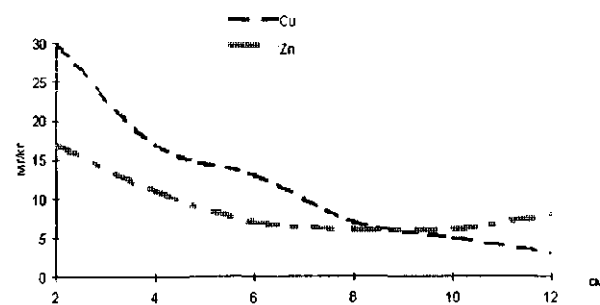


Рис. 2. Распределение фиксированной формы меди и цинка в почвенной колонке КС от локального источника загрязнения

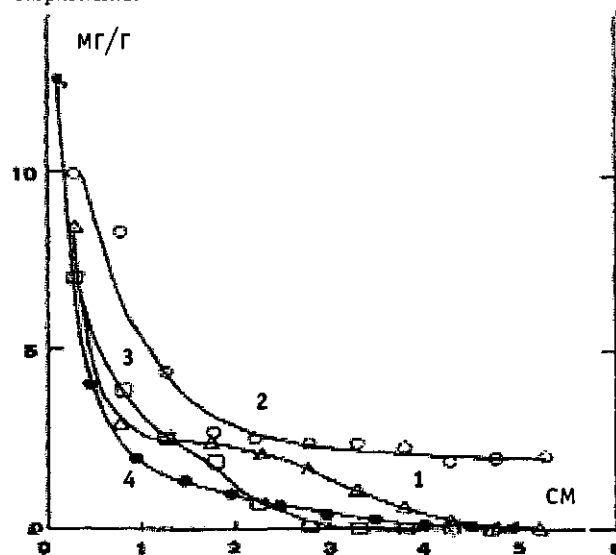


Рис. 3. Распределение меди в глинистой фракции от различных источников загрязнения и в буфере медного контейнера. 1 – 3 – профили в морских отложениях вблизи удаленной от затопленной бронзовой пушки, 4 – вокруг медного контейнера с прослойкой из бентонита

Выводы. В почве КС концентрация меди и цинка выше на участках с ремесленным производством, в отличие от жилищно-хозяйственных участков, что является неоспоримым свидетельством антропогенного влияния на окружающую среду.

Миграция меди и цинка в результате грунтовой коррозии медных изделий в КС обусловлена факторами почвенной среды и электрохимическими процессами, происходящими на поверхности металла.

Глубина миграции меди и цинка от твердофазного источника макроскопического размера не превышает 5–8 см от поверхности раздела "среда-металл" вследствие адсорбции растворенных элементов на глинистых минералах грунта и осаждения основных солей этих элементов на поверхности исходного металла.

1. Александровский А. Л., Чичагова О. А. Радиоуглеродная хронология голоценовых палеопочв // Геохронология четвертичного периода. – М.: Наука, 1980. – С. 82–98.
2. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. – М.: АН СССР. – 1957. – С. 36–60.
3. Геннадиев А. Н., Голованов Д. Я. Геохимическая оценка современных пахотных почв с использованием палеопедологического фона // Тез. докл. XI Всесоюз. конф. – Самарканд, 1990. – С. 136–137.
4. Зонн С. В., Травлев А. П. Географо-генетические аспекты почвообразования эволюции и охраны почв. – К.: Наукова думка, 1989. – 208 с.
5. Крапивина В. В., Маничев В. И., Крутилов В. В. О металлургическом производстве в Ольвии (цветные металлы) // Палеоэкономика раннього залізного віку на території України. – К.: Вид-во „Шлях”. – 2004. – С. 66–88.
6. Кузнецов В. А., Шимко Г. А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. – Минск: Наука и техника, 1990. – 65 с.
7. Маничев В. И., Ковалюх Н. Н. Геолого-геохимическая характеристика Большого Рыжановского кургана // *Materialy i Sprawozdania Rzeszowskiego Ośrodka Archeologicznego*. – 1998. – т. XIX. – С. 151–161.
8. Махонина Г. И., Корнина И. Н. Развитие подзолистых почв на археологических памятниках в подзоне средней тайги Западной Сибири // Почвоведение. – 2002. – № 8. – С. 917–927.
9. Ольговский С. Я. Бронзодетейное ремесло в Северном Причерноморье и Поднепровье в архаичный период // Киммерийцы и скифы. – Кировоград. – 1987. – ч. II. – С. 20–21.
10. Сагет Ю. Е., Ревич Б. Я., Янин Е. П. и др. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
11. Самчук А. И., Бондаренко Г. Н., Долин В. В. Физико-химические условия образования мобильных форм токсичных металлов в почвах // Минерал. журн. – 1991. – 20, № 2. – С. 48–59.
12. Содержание микроэлементов в почвах Украинской ССР / Под ред. Акад. АН УССР П. А. Власюка. – К.: Наукова думка, 1964. – 190 с.
13. Сычева С. А. Почвенно-геоморфологические аспекты формирования культурного слоя древних поселений // Почвоведение. – 1994. – № 3. – С. 28–33.
14. Чендев Ю. Г., Александровский А. Л. Почвы и природная среда бассейна реки Воронеж во второй половине голоцена // Почвоведение. – 2002. – № 4. – С. 389–397.
15. Gaigalas A., Arslanov Kh. A., Kovalyuch N. N. et al. Radiocarbon and dendrochronology for medieval wood samples from Lithuanian old castles // Intern. Workshop on Isotope-geochemical Research in the Baltiv Region. Lohusalu, Estonia. – 1996. – P. 115–122.
16. King F. A natural analogue for the long-term corrosion of copper nuclear waste containers-reanalysis of a study of a bronze cannon // *Appl. Geochem.* – 1995. – № 10. – P. 477–487.
17. King F., Kolar M. The copper container corrosion model used in AECL's second case study // Ontario Power Generation, Nuclear Waste Management Division. – 2000. – 06819-REP-01200-10041-R00.
18. Lakimenko O. S., Bogachenko Y. Trace Elements as Traces of Human Impact in Soils of Ancient Settlements // Proc. 7th Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trace Elements. – Uppsala. – 2003. – P. 62–63.
19. Zlobenko V., Kadoshnikov V., Manichev V. et al. Study of materials stability surrounding with loess-clay-loam rocks on an example of "OLVIYA" monument of of Ukrainian Northern Prichernomorja. // International youth nuclear Congress 2000, April 9–14, Bratislava, Slovakia. – 2000.

Представлено результати дослідження мікроелементного складу ґрунтів культурного шару археологічного пам'ятника-городища "Ольвії". Виділено основні елементи-забруднювачі та вивчено їх форми знаходження у ґрунті культурного шару.

Results of the study of trace elements in soil of archaeology settlement "Olvyia" are presented in the article. The main regularities of trace elements presence and their chemical forms in soils of ancient settlements are also considered.