



Издатель

ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет»
Российская Федерация, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33

Научный электронный журнал

ПРИНЦИПЫ ЭКОЛОГИИ

<https://ecopri.ru>

№ 1 (31). Март, 2019

Главный редактор

А. В. Коросов

Редакционный совет

В. Н. Большаков
А. В. Воронин
Э. В. Ивантер
Н. Н. Немова
Г. С. Розенберг
А. Ф. Титов
Г. С. Антипина
В. В. Вапиров
А. М. Макаров

**Редакционная
коллегия**

Т. О. Волкова
Е. П. Иешко
В. А. Илюха
Н. М. Калинкина
J. P. Kurhinen
А. Ю. Мейгал
J. B. Jakovlev
B. Krasnov
A. Gugolek
В. К. Шитиков
В. Н. Якимов

Службы поддержки

А. Г. Марахтанов
Е. В. Голубев
С. Л. Смирнова
Н. Д. Чернышева
М. Л. Киреева

ISSN 2304-6465

Адрес редакции

185910, Республика Карелия, г. Петрозаводск, ул. Ленина, 33.

E-mail: ecopri@petsu.ru

<https://ecopri.ru>





УДК 631.416.8

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ШУНГИТОВЫХ ПОЧВАХ: СОДЕРЖАНИЕ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ МИКОРИЗООБРАЗОВАНИЯ

КИКЕЕВА
Анастасия
Вячеславовна

*КарНЦ РАН (185910, Республика Карелия, г. Петрозаводск,
ул. Пушкинская, 11), avkikeeva@mail.ru*

ЧАЖЕНГИНА
Светлана Юрьевна

*кандидат геолого-минералогических наук, КарНЦ РАН
(185910, Республика Карелия, г. Петрозаводск, ул.
Пушкинская, 11), chazhengina@mail.ru*

ЧАЖЕНГИНА
Елена Алексеевна

*кандидат географических наук, доцент, Петрозаводский
государственный университет (185910, Россия,
Республика Карелия, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33), e-
chaz@mail.ru*

Ключевые

слова:

редкоземельные элементы, масс-спектроскопия, шунгитовые породы, шунгитовые почвы, агрохимические свойства почв, эктомикориза ели

Получена:

05 сентября 2018 года

Подписана к печати:

25 марта 2019 года

Аннотация. В работе представлены результаты изучения содержания и распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) в почвах, сформированных на шунгитовых породах Заонежья (Карелия). Среднее валовое содержание РЗЭ в почвах, приуроченных к неразрабатываемым выходам шунгитовых пород (Подсосонье, Лебещина и Карнаволоки), удаленных от источников техногенной нагрузки, составляет 57 мг/кг, что уступает содержанию РЗЭ в почвах карьеров Максово и Зажогоино – 78 мг/кг. Содержание РЗЭ в шунгитовых почвах ниже кларковых среднемировых значений. Установлено топологическое сходство в характере распределения РЗЭ в шунгитовых породах и почвах, которое проявляется в преобладании легких РЗЭ над тяжелыми ($\sum LREE / \sum HREE = 5-7$) и наличием отрицательной европиевой аномалии. Наблюдается слабое накопление РЗЭ в почве, интенсивность которого зависит от содержания органического вещества и кислотности почв. Выявлены особенности микоризообразования ели, произрастающей в почвах на шунгитовых породах. Толщина и доля мицелиального чехла в эктомикоризном окончании ели в почвах на шунгитовых породах превосходит те же параметры эктомикориз (ЭМ) ели, произрастающей на условно фоновой территории. Плотность ЭМ ели условно контрольной территории в 2 раза выше, чем ЭМ ели, произрастающей на шунгитовых почвах. Установлены корреляции между содержанием РЗЭ в почве и значениями параметров микоризы. Для ЭМ ели, произрастающей в почвах на неразрабатываемых выходах ШП, отмечены положительные корреляции содержания РЗЭ со значениями грибного компонента микоризы. Для параметров ЭМ ели, произрастающей в непосредственной близости от действующего карьера Зажогинский, отмечены отрицательные корреляционные связи содержания РЗЭ в почве с растительным компонентом ЭМ.

© Петрозаводский государственный университет

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) образуют группу элементов, которая включает в себя лантаноиды, а также иттрий и скандий. Лантаноиды, как правило, подразделяются на две группы: легкие (лантан – европий) и тяжелые (гадолий – лютеций) (Интерпретация..., 2001). Интерес к изучению РЗЭ в природных объектах значительно возрос в последние десятилетия. Это связано, с одной стороны, с появлением аналитических методов их надежной и быстрой идентификации, с другой стороны, с тем, что РЗЭ являются геохимическими индикаторами различных природных процессов, включая процессы выветривания и почвообразования (Aubert et al., 2001; Переломов, 2007). Вследствие уникальных физических и химических свойств, РЗЭ широко применяются в различных отраслях промышленности. Потребность в этих элементах постоянно возрастает, что приводит к росту добычи полезных ископаемых, содержащих эти элементы. Как результат, существует потенциальная опасность антропогенной аккумуляции РЗЭ в окружающей среде, и в частности в почве. Традиционно считается, что РЗЭ характеризуются низкой токсичностью (Водяницкий, 2009; Thomas et al., 2014), даже способны оказывать стимулирующее действие на рост растений и применяются в качестве удобрений, например, в Китае (Hu et al., 2004). Однако известно и о потенциальной токсичности РЗЭ для живых организмов (Arvela et al., 1980; Zhu et al., 2005), в том числе и растений (Volokh et al., 1990). Были определены примерные полулетальные дозы для животных (Rim K. T. et al., 2013). В последние годы изучение РЗЭ затронуло экологические аспекты их накопления и потенциально

опасное воздействие на живые организмы (Goeske et al., 2015).

Следует отметить, что, несмотря на растущее антропогенное поступление РЗЭ в окружающую среду, пока не существует официально принятых экологических параметров их нормирования, что также обуславливает растущий интерес к их изучению в почвах. Данные по содержанию в почвах различных макро- и микроэлементов, в том числе и потенциально токсичных, являются широкодоступными и, в частности, для Карелии (Федорец и др., 1998, 2005). В рамках международных проектов FOREGS (Geochemical..., 2005) и GEMAS (Chemistry..., 2014) были получены данные по содержанию РЗЭ в почвах для всей территории Европы, хотя их интерпретация выполнена пока только для отдельных элементов (Sadeghi et al., 2013). Однако данные по содержанию РЗЭ в почвах России являются на данный момент малочисленными и разрозненными и в основном представлены локальными исследованиями территорий, приуроченных преимущественно к техногенным ландшафтам (Водяницкий, 2010; Некрасова, Дергачева, 2013; Дабах, 2016). Данное исследование посвящено изучению содержания РЗЭ в почвах, приуроченных к месторождениям и выходам шунгитовых пород, а также их влияния на микоризообразование ели. Шунгитовые породы образуют большую группу углеродсодержащих вулканогенно-осадочных докембрийских пород Карелии (Россия), в состав которых входит шунгитовый углерод (от 1 до 99 %), а также кварц, сложные алюмосиликаты и карбонаты с незначительным содержанием сульфидов и других аксессуарных минералов. Детальное описание пород представлено, например, в работе (Филиппов, 2002).

Почвы, развитые на шунгитовых породах, относятся к типу дерновых литогенных почв (Почвы Карелии, 1981) или буроземам темноцветным (Морозова, 1991; Федорец и др., 2005). Шунгитовые почвы относятся к нейтральным или слабокислым, слабо дифференцированы на генетические горизонты. Профиль характеризуется большим содержанием гумуса с относительно однородным составом. Почвы на шунгитсодержащих породах формируются в основном под листовыми и хвойно-лиственными лесами с хорошо развитым травяным покровом (Почвы Карелии, 1981; Бахмет, Федорец, 2013). Содержание в них ряда тяжелых металлов превышает фоновые значения по Карелии (Федорец и др., 2005, 2008).

В естественных условиях минеральное и водное питание древесных растений осуществляется только в симбиозе с микоризными грибами. Физиологически активные корни, трансформируясь в результате заселения специфической группой грибов, образуют микоризу. Находясь на границе между почвой и корнями растений, микориза способна реагировать на трансформацию почвы и изменение ее химического состава. Приспособления древесных растений к различным экологическим условиям зачастую отражаются в характере и количестве сосущих окончаний. Многочисленные наблюдения показали огромную роль экологических факторов в микоризообразовательном процессе. На примере представителей трех родов бореальных хвойных пород установлено, что особенности микоризообразования в большей степени определяются средовыми условиями, нежели таксономической спецификой (Веселкин, 2013). Описаны неоднозначные реакции эктомикоризных структур в зависимости от пути поступления и типа поллютантов, в основном представленных тяжелыми металлами (Шкараба и др., 1991, Веселкин, 2003, 2005, 2006). Необходимо отметить, что влияние РЗЭ на микообразование практически не изучалось.

Целью настоящей работы является изучение валового содержания РЗЭ в шунгитовых почвах, выявление закономерностей распределения РЗЭ в системе порода – почва, а также особенностей микоризообразования ели, произрастающей в почвах, сформированных на шунгитовых породах.

Материалы

Объектами исследования являются шунгитовые почвы, сформированные на шунгитовых породах разных типов в районах неразрабатываемых выходов

(Подсосонье, Карнаволоок и Лебещина) и разрабатываемых месторождений (карьеры Максово и Зажогоино), а также корни ели.

Отбор образцов почв и корней проводился на территории Заонежья в летнее время 2011–2012 и 2016 гг. Не разрабатываемые выходы шунгитовых пород удалены не менее чем на 200 м от транспортной инфраструктуры и жилых поселений, вследствие чего подвержены рекреационной нагрузке лишь в незначительной степени. Месторождения шунгитовых пород Максово и Зажогоино разрабатываются открытым способом в течение длительного времени. Тонкие корни последнего порядка отбирались непосредственно от скелетных корней ели на каждом участке в трех точках отбора с 5-кратной повторностью. Всего с 6 исследуемых участков было отобрано 90 образцов корней ели.

Пробы почв отбирались в непосредственной близости от точек отбора образцов шунгитовых пород. Поскольку мощность почвенного профиля, как правило, не превышала 10 см, на каждой пробной площади рамкой объемом 1 дм³ отбирали образцы поверхностного слоя почв согласно методике (ГОСТ 17-4-4-02-84). При этом отдельно отбирались образцы подстилки и нижележащего минерального горизонта (здесь и далее почвы). В качестве фоновых проб отобраны образцы почв, предположительно сформированных на морене, и тонких корней в районе Лавас-Губы (Медвежьегорский район), удаленном от мест проявлений шунгитовых пород. Всего отобрано 89 образцов почвы.

Подготовка и проведение химического анализа почв и шунгитовой породы (ШП) проводились сотрудниками Центра коллективного пользования аналитических лабораторий Института леса и Института геологии КарНЦ РАН. Содержание углерода и азота определялось на CHNS-анализаторе; содержание калия – атомно-эмиссионным методом (химическая подготовка с использованием азотной кислоты), содержание общего фосфора – методом Дениже – Аткинса по фосфорномолибденовому комплексу. Содержание микроэлементов в почвах и шунгитовых породах определялось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Содержание углеродистого вещества ШП в почве определялось методом дифференциально-термического анализа (ДТА).

Плотность эктомикориз считали в 5-кратной повторности на каждом участке, всего получено 30 значений параметра.

Поперечные срезы фиксированного материала эктомикориз (ЭМ) готовили от руки толщиной 10–15 мкм и изучали без окрашивания при помощи микроскопа Leica. Определяли наличие грибного чехла, его толщину, на основе полученных данных рассчитывали долю чехла в объеме микоризного окончания (Веселкин, 2003). От собранных образцов корней ели каждого участка было сделано и просмотрено порядка 80 срезов эктомикориз. На каждом срезе измеряли толщину грибного чехла эктомикоризы (не менее 5 измерений по всему срезу). Учитывалось среднее значение толщины грибного чехла на одном срезе, всего 480 полученных значений.

Методы

Статистическая обработка результатов проведена с использованием пакета «Statistica 6.0». Поскольку полученные данные не соответствуют нормальному распределению и численность вариант в выборках групп разная, то межгрупповые различия изучались при помощи непараметрического критерия – дисперсионного анализа Краскеала – Уоллиса с последующей процедурой множественного сравнения Данна.

Поскольку достоверных различий между значениями изучаемых параметров на участках неразрабатываемых выходов не было отмечено (содержания РЗЭ в образцах почвы ($H_{(2; 33)} < 2.394$), толщина грибного чехла ($H_{(2; 242)} < 2.394$), плотность эктомикориз ели ($H_{(2; 15)} < 2.394$)), то они были объединены в одну группу – природные. Та же ситуация наблюдалась для значений указанных параметров карьеров ($H_{(1; 52)} < 1.96$), ($H_{(1; 160)} < 1.96$), ($H_{(1; 10)} < 1.96$) соответственно) –

техногенные.

Различия указанных параметров изучали в трех группах – природной, техногенной и условно фоновой: по содержанию РЗЭ в образцах почв ($H_{(2; 84)} > 2.394, p < 0.05$), по различию параметров ЭМ ели – толщины мицелиального чехла ($H_{(2; 480)} > 2.394, p < 0.05$), плотности эктомикориз ($H_{(2;30)} > 2.394, p < 0.05$). Серия корреляционных анализов опровержена с помощью коэффициента ранговой корреляции Спирмена ($r, p < 0.05$). Одна серия включает выборку значений указанных параметров эктомикориз (толщина чехла и плотность) и содержания каждого из РЗЭ (La – Lu) в каждой из указанных групп.

Оценку уровня содержания в почвах РЗЭ проводили, используя расчетные коэффициенты:

1. Кларк концентрации (Кк):

$$K_k = C_{\text{факт}} / C_{\text{кларк}}$$

где $C_{\text{факт}}$ – среднее содержание элемента в почве; $C_{\text{кларк}}$ – среднее содержание элемента в почвах мира (цит. по: Водяницкий, 2009).

2. Коэффициент обогащенности почвы (КОП) определялся при нормировании по маломобильному элементу Ti по формуле:

$$КОП = (C_{\text{MeA}} / C_{\text{TiA}}) / (C_{\text{MeC}} / C_{\text{TiC}}),$$

где C_{MeA} и C_{MeC} – валовое содержание элемента в почвенном горизонте и породе соответственно; C_{TiA} и C_{TiC} – валовое содержание титана в почвенном горизонте и породе соответственно (цит. по: Водяницкий, 2009).

3. Доля техногенности Tg металла (% от валового):

$$Tg = 100 \cdot (КОП - 1) / КОП \text{ (цит. по: Водяницкий, 2009).}$$

Результаты

Агрохимические свойства шунгитовых почв. В табл. 1 представлены основные агрохимические свойства шунгитовых почв. Подстилка и минеральный горизонт почв, сформированных на шунгитовых породах в районе выходов Карнаволока, Лебещина и Подсосонье, характеризуются высокой кислотностью ($pH_{\text{вод.}}$ в пределах 4.2–4.7), тогда как почвы, приуроченные к карьерам Максово и Зажогино, относятся к слабокислым.

Шунгитовые почвы характеризуются высокой степенью минерализованности. Зольность подстилок, приуроченных к выходам шунгитовых пород Подсосонье (24 %) и Лебещина (48 %), сопоставима с зольностью минерального горизонта (см. табл. 1). Для подстилок Карнаволока наблюдается обратная закономерность, при которой зольность подстилки (56 %) выше зольности нижележащего горизонта (30 %). Высокая зольность свидетельствует о накоплении опадом минеральных веществ. Следует отметить, что весь верхний слой почвы характеризуется высоким содержанием шунгитовой крошки и крупных обломков породы (диаметром до 1–5 см). Зольность подстилки и минерального горизонта в образцах почв, сформированных в районах карьеров Максово и Зажогино, сопоставимы и варьируют от 85 до 95 %, что значительно превышает зольность соответствующих почвенных слоев неразрабатываемых выходов шунгитовых пород. Это может быть связано с большим содержанием обломочного материала, обусловленного разработкой и добычей шунгитовых пород. В фоновых пробах зольность подстилок значительно ниже (8 %) по сравнению с нижележащим слоем (45 %), в отличие от шунгитовых почв, для которых зольность подстилок сопоставима или превышает зольность минерального горизонта.

Почвы неразрабатываемых выходов шунгитовых пород характеризуются высоким содержанием элементов питания. Наибольшее содержание общего азота и соединений фосфора установлено в образцах почв Подсосонья (см. табл. 1). Максимальное содержание соединений калия наблюдалось для почв Карнаволока. Содержание элементов питания в почвах Лебещина значительно ниже, чем в почвах Подсосонья и Карнаволока и практически не отличается от содержания калия в фоновых пробах (см. табл. 1). Наименьшее содержание элементов питания установлено в образцах почв карьеров, что, вероятно, обусловлено воздействием техногенных факторов.

Суммарный углерод в шунгитовых почвах представлен органическим веществом и углеродистым веществом шунгитовых пород (шунгитом). Наиболее высокое содержание органического углерода установлено для почв природных выходов шунгитовых пород и фоновых почв, а наиболее низкое – для почв карьеров, тогда как содержание шунгитового углерода сопоставимо для шунгитовых почв практически для всех точек опробования.

Таблица 1. Содержание элементов питания, шунгита и зольность в образцах подстилок (п) и подподстилочных минеральных горизонтов (мг) шунгитовых почв

Участки отбора	Слой	рН _{H2O}	N _{общ} , %	C _{орг} , %	C _{шп} , %	Зольность, %	P ₂ O ₅ K ₂ O	
							мг / 100 г абс. сухой почвы	
Подсосонье	п	4.2	2.3	-	-	24.0	788.1	125.0
	мг	4.4	2.3	29.5	2.2	28.7	838.5	130.4
Карнаволок	п	4.6	1.2	-	-	56.4	620.9	176.1
	мг	4.6	1.7	22.8	3.2	29.7	650.6	155.6
Лебещина	п	4.3	0.8	-	-	48.2	284.1	95.3
	мг	4.7	0.9	13.8	4.2	54.0	316.2	83.6
Загогино	п	6.2	0.4	-	-	87.0	192.4	215.2
	мг	6.1	0.3	0.8	2.9	89.3	192.4	183.9
Максово	п	6.8	0.1	-	-	93.2	158.1	222.7
	мг	6.5	0.1	0.9	0.1	95.0	146.6	167.7
Фоновые пробы	п	4.3	1.1	-	-	8.3	254.3	118.1
	мг	4.3	1.0	29,6	-	44.7	242.8	90.4

Примечание. ²⁻² содержание не определялось.

Содержание и распределение РЗЭ. Валовое содержание РЗЭ в шунгитовых почвах значительно различается на исследуемых участках опробования. Содержание РЗЭ в почвах неразрабатываемых выходов шунгитовых пород (Подсосонье, Лебещина, Карнаволок) колеблется в пределах 49–74 мг/кг, что превышает содержание РЗЭ в подстилках – 32–43 мг/кг (табл. 2). Суммарное содержание РЗЭ в этих почвах статистически значимо не различается, поэтому можно говорить о среднем значении для них, которое составляет 57 мг/кг.

Содержание РЗЭ в почвах территорий, прилегающих к карьерам и испытывающих техногенное влияние, в среднем выше, чем для почв территорий, удаленных от источников техногенной нагрузки, и варьирует в более узком диапазоне от 74 до 81 мг/кг (см. табл. 2). Содержание РЗЭ в почвах карьеров Максово и Загогино также статистически значимо не различается, среднее значение составляет 78 мг/кг, что превышает содержание РЗЭ в почвах неразрабатываемых выходов шунгитовых пород в среднем в 1.4 раза. Необходимо отметить, что содержание РЗЭ в подстилках почв неразрабатываемых выходов шунгитовых пород в два раза превышает их содержание в минеральном горизонте, тогда как в почвах территорий, прилегающих к карьерам, содержание РЗЭ в подстилках имеет близкие значения или незначительно превышает их содержание в минеральном горизонте (см. табл. 2). Валовое содержание РЗЭ в почвах условно фоновой территории составляет 23 мг/кг, в подстилках – 19 мг/кг и статистически достоверно ниже содержания РЗЭ в шунгитовых почвах.

Шунгитовые почвы, отобранные в районе неразрабатываемых выходов шунгитовых пород, характеризуются неравномерным распределением РЗЭ, о чем свидетельствуют высокие значения коэффициентов вариации 49–54 %, тогда как для

почв карьеров и контрольного участка характерно равномерное распределение с коэффициентами корреляции 27–32 %.

Ряд содержания элементов по мере убывания их концентраций, составленный по средним значениям, для шунгитовых почв практически совпадает для всех районов опробования и фоновыми пробами почв и представлен следующей последовательностью:

$Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Yb > Eu > Ho > Tb > Tm > Lu$.

Исключение составляют почвы Максово, для которых содержание Gd и Dy выше, чем содержание Pr и Sm. Выявленная для шунгитовых почв общая последовательность соответствует ряду убывания их кларкового числа по Виноградову (Виноградов, 1962), а также характерна для распространенности лантаноидов в почвах других территорий (Дабах, 2016).

Шунгитовые почвы, сформированные и на выходах шунгитовых пород, и в районе карьеров, обогащены легкими РЗЭ, о чем свидетельствует соотношение содержания легких и тяжелых РЗЭ $\sum LREE / \sum HREE = 5-7$.

Таблица 2. Среднее валовое содержание РЗЭ (мг/кг) и коэффициент вариации (%) в шунгитовых породах (шп) и почвах (минеральном горизонте (мг) и подстилке (п))

Участок отбора	Образцы	Статистические параметры	$\sum REE$	$\sum LREE / \sum HREE$	КОП
Карнаволок	шп	М	92 ± 9	6.2	-
		CV	26		
	мг	М	49 ± 10	5.9	0.6
		CV	48.4		
	п	М	32	3.9	0.4
		CV			
Подсосонье	шп	М	53 ± 12	6.9	-
		CV	40		
	мг	М	74 ± 11	7.1	1.9
		CV	54.5		
	п	М	43	8.9	2.1
		CV			
Лебещина	шп	М	19 ± 7	2.1	-
		CV	67.3		
	мг	М	49 ± 8	6.1	1.7
		CV	48.5		
	п	М	33	6.6	1.8
		CV			
Зажигоино	шп	М	56 ± 7	5.1	-
		CV	32.1		
	мг	М	81 ± 4	7	0.9
		CV	28.6		
	п	М	81	6.7	1.1
		CV			
Максово	шп	М	40 ± 6	5.6	-
		CV	34.5		
	мг	М	74 ± 7	4.8	0.2
		CV	27.3		
	п	М	89	6.1	0.6
		CV			

Фоновые пробы почвы	мг	М	23 ± 5	8.3	-
		CV	31.7		
	п	М	17	10.4	-

Примечание. - - не определялось; М – среднее арифметическое (мг/кг), для подстилок не достаточно данных для определения статистических ошибок; CV – коэффициент вариации (%); КОП – коэффициент обогащенности почвы.

Микоризообразование ели в почвах на шунгитовых породах.

Статистический анализ данных показал, что существуют достоверные отличия параметров эктомикоризы ели из шунгитовых почв, как неразработываемых выходов шунгитовых пород, так и карьеров, по сравнению с условно контрольной территорией (рис. 1). Самая низкая толщина чехла у ЭМ ели наблюдалась для условно контрольной территории (11.9 ± 0.3 мкм). Средняя толщина чехла ЭМ ели природных территорий выше на 25.2 % (14.9 ± 0.3 мкм), а техногенных территорий – на 61.3 % (17.2 ± 0.4 мкм). Доля чехла повторяет ту же тенденцию, а именно доля чехла природной территории (17.3 ± 0.3 %) превосходит на 3.2, а техногенной территории (21.3 ± 0.5 %) – на 7.2 процентных пункта параметр ЭМ ели условно контрольной территории. Плотность ЭМ ели условно контрольной территории значительно выше, чем ЭМ ели, произрастающей на шунгитовых почвах; превышение составляет 57.8 %.

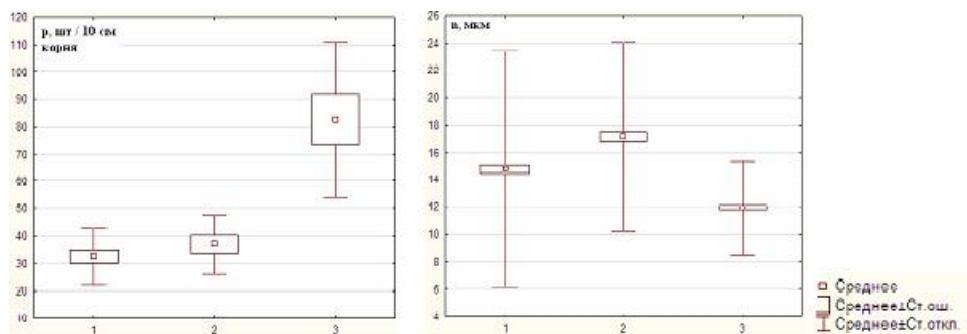


Рис 1. Диаграмма разброса средних значений параметров эктомикоризы ели: p – плотность эктомикоризы, n – толщина грибного чехла: 1 – природные, 2 – техногенные, 3 – условно фоновые

Fig. 1. Diagram of dispersion of average values of spruce ectomycorrhizal parameters: p – ectomycorrhiza density, n – fungal sheath thickness: 1 – undisturbed, 2 – technogenic, 3 – reference samples

Обсуждение

Содержание РЗЭ в шунгитовых почвах варьирует (49–81 мг/кг) и не превышает кларковые значения для почв (Водяницкий, 2009). Содержание только двух элементов – Gd и Ho – достигает кларковых значений для почвенных образцов, отобранных в районе карьера Максово. Содержание РЗЭ в фоновых образцах почв ниже, чем в шунгитовых почвах (рис. 2).

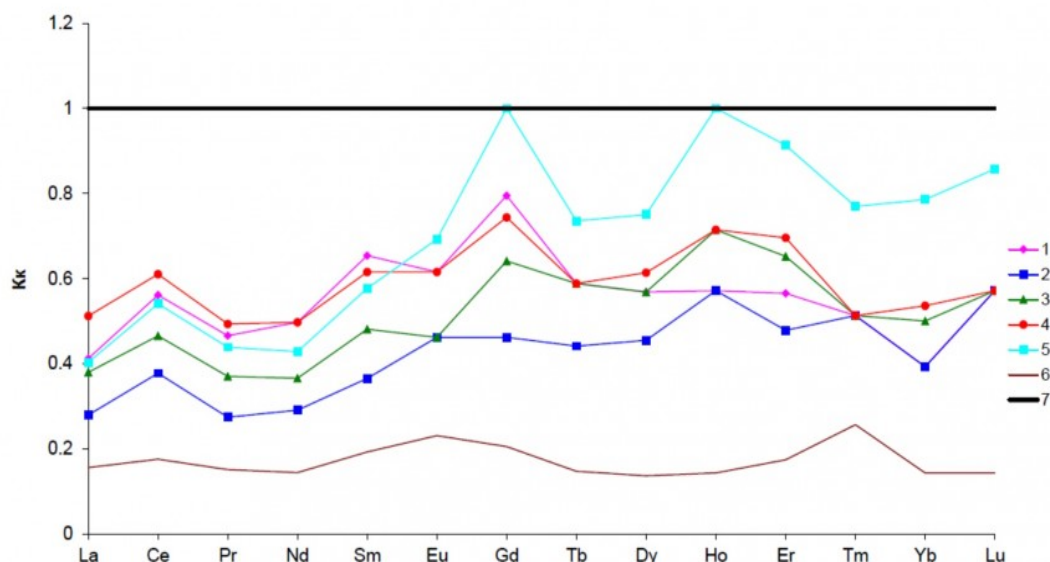


Рис. 2. Кларки концентрации РЗЭ в шунгитовых почвах неразрабатываемых выходов шунгитовых пород Подсосонье (1), Лебещина (2) и Карнаволоок (3) и карьеров Захогино (4) и Максово (5); 6 – фоновые образцы почв; 7 – кларк в почвах мира (Водяницкий, 2009)

Fig. 2. Clarks of REE concentration in shungite-bearing soils of undeveloped shungite outcrops in Podsosonye (1), Lebeshchina (2), and Karnavolok (3), and the quarries in Zazhogino (4) and Maksovo (5); 6 – soil reference samples; 7 – clark in soils of the world (Vodyanitsky, 2009)

Содержание РЗЭ в почвах определяется преимущественно составом и свойствами почвообразующей породы, особенностями генезиса почв, содержанием в почвах глинистых минералов и органического вещества, а также характером и уровнем антропогенных нагрузок (Переломов, 2012).

Суммарное содержание РЗЭ в шунгитовых породах колеблется от 19 (Лебещина) до 92 (Карнаволоок) мг/кг (см. табл. 2), что значительно ниже суммарного содержания РЗЭ в черных сланцах (144 мг/кг) и осадочных породах (134 мг/кг) (Ketris, Yudovich, 2009). Спектры распределения РЗЭ изученных шунгитовых пород характеризуются преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми ($\sum\text{LREE} / \sum\text{HREE} = 5-7$) и отрицательной Eu аномалией (см. рис. 2). Эти данные согласуются с результатами (Ромашкин и др., 2014), полученными для шунгитовых пород 6-го и 7-го шунгитоносных горизонтов Толвуйской синклинали. Исключение составляют шунгитовые породы Лебещина, для которых при общем невысоком содержании РЗЭ наблюдается обогащение тяжелыми лантаноидами ($\sum\text{LREE} / \sum\text{HREE} = 2$) и отсутствие отрицательной Eu аномалии (см. рис. 2). Породы Лебещина представляют собой «шунгит-базальтовые» брекчии (Филлиппов, 2002), нехарактерное для шунгитовых пород распределение РЗЭ, вероятно, обусловлено влиянием тел габбро-долеритов.

Суммарное содержание РЗЭ в шунгитовых почвах составляет 32–81 мг/кг и сопоставимо с их содержанием в шунгитовых породах, что свидетельствует о том, что основным источником поступления РЗЭ в эти почвы являются подстилающие породы. Дополнительным аргументом этого вывода является топологическое сходство спектров их распределения по РЗЭ (рис. 3).

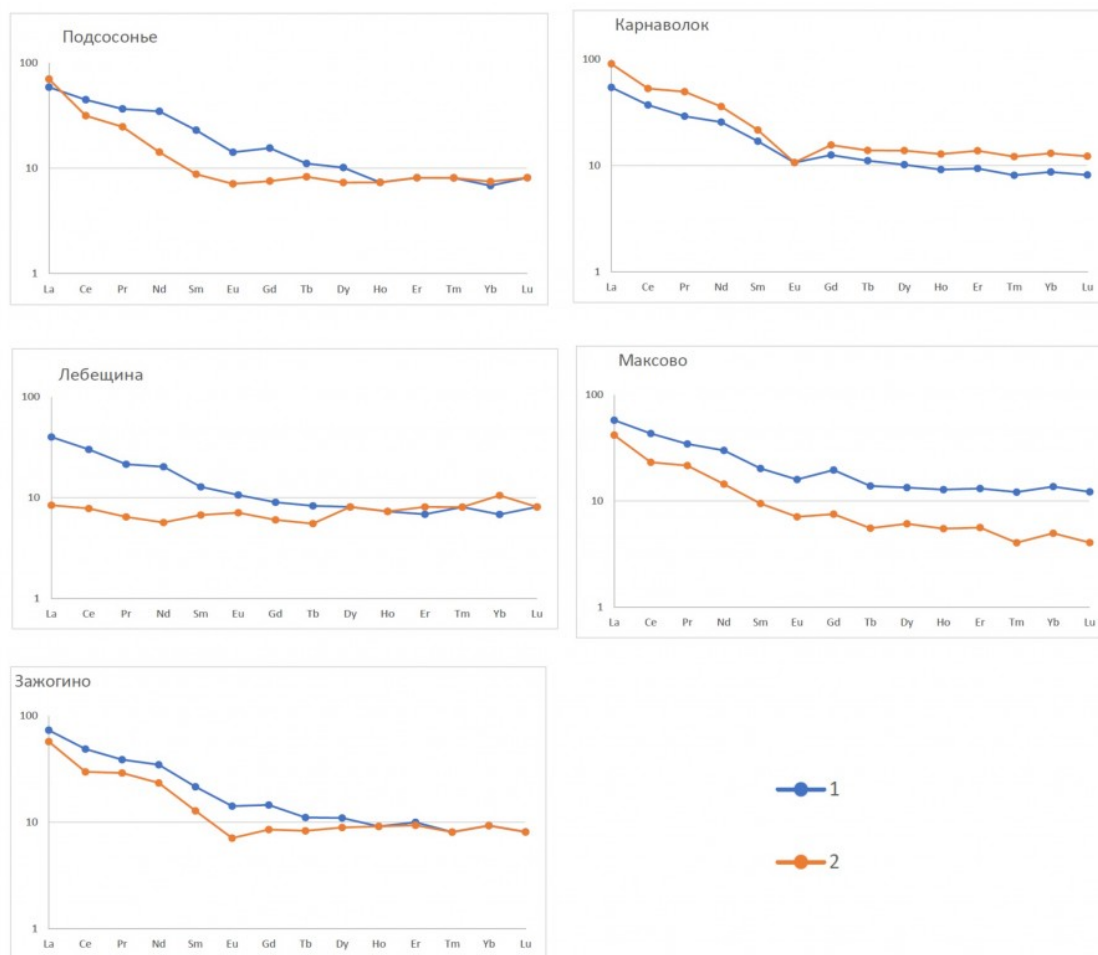


Рис. 3. Содержание РЗЭ, нормированное на хондрит (McDonough, Sun, 1995), в шунгитовых почвах (1) и породах (2) неразрабатываемых выходов шунгитовых пород и карьеров

Fig. 3. Chondrite-normalized REE content (McDonough & Sun, 1995) in shungite-bearing soils (1) and rocks (2) in undeveloped shungite outcrops and quarries

Накопление РЗЭ в шунгитовых почвах характеризуется преимущественно накоплением легких лантаноидов и в подстилке, и в минеральном горизонте, тогда как содержание тяжелых РЗЭ сопоставимо или незначительно превышает их содержание в шунгитовых породах. Рассчитанные коэффициенты обогащенности почв (КОП) свидетельствуют о различной интенсивности накопления РЗЭ верхним почвенным слоем на разных участках отбора.

Коэффициент рассчитан на основе маломобильного элемента - Тi. Известно, что его минералы отличаются высокой стойкостью в процессах выветривания и почвообразования. Накопление титана в почвах зависит от состава подстилающих пород и от интенсивности почвообразовательного процесса (Вадковская, 1981). В почвах Подсосонья в ряду шунгитовая порода - почва - подстилка отмечено уменьшение валового содержания титана. Это, вероятно, является свидетельством интенсивного разрушения подстилающих пород и выщелачивания ряда элементов, в том числе и РЗЭ, причем в первую очередь легких. Именно для легких лантаноидов отмечены наиболее высокие КОП: 2.0 (Pr) - 3.5 (Sm) в минеральном горизонте, 2.1 (Ce) - 3,9 (Sm) в подстилке. В почвах Лебещина содержание титана практически не изменяется и составляет порядка 2500 мг/кг. В минеральном горизонте (КОП = 1.3 для Sm и КОП = 3.1 для La) и подстилке (КОП = 2.5 для Nd и КОП = 3.6 для La) отмечено обогащение легкими РЗЭ относительно подстилающих шунгитовых пород. В почвах Карнаволока содержание титана от породы к почве не изменяется. Оно здесь наиболее высокое и колеблется в пределах 3500-3600 мг/кг. Это свидетельствует о том, что в

почве и подстилке много обломков шунгитовых пород. Кроме того, подстилка и минеральный горизонт характеризуются невысоким, по сравнению с шунгитовыми породами, содержанием РЗЭ, что, вероятно, связано с высокой зольностью этих почв, препятствующей накоплению РЗЭ в почве. В почвах карьеров отмечено увеличение содержания титана в минеральном горизонте и лесной подстилке по сравнению с подстилающими шунгитовыми породами. Это, вероятно, говорит о составе шунгитового материала. Накопление РЗЭ в верхнем слое почвенного горизонта в целом слабое. Малое содержание органического вещества и элементов питания при высокой зольности почвы не способствует закреплению РЗЭ. На это же указывает рассчитанная доля техногенности элементов. Для большинства РЗЭ в образцах почвы Зажогинского карьера доля техногенности не достигает порога 20 % значения, что выступает свидетельством отсутствия техногенного загрязнения РЗЭ близлежащей территории почв и даже в непосредственной близости от карьера. Техногенное загрязнение по всей исследуемой территории отмечено только для Nd и Eu, в определенных точках – для La, Dy и Lu. Для образцов почв Максовского карьера не отмечено достоверных коэффициентов техногенности.

В целом коэффициенты обогащенности (КОП), определенные для почв, приуроченных к местам разработки шунгитовых пород – карьерам Максово и Зажогино, ниже, чем почвы Подсосонья и Лебещина (рис. 4). Вероятно, это связано с тем, что РЗЭ в них преимущественно входят в состав частиц шунгитовых пород, обломки и пыль которых оседают на поверхности почв. Тогда как более интенсивное накопление РЗЭ в шунгитовых почвах неразрабатываемых выходов определяется в большей степени содержанием органического вещества. Таким образом, несмотря на интенсивную разработку месторождений шунгитовых пород, обогащение почв РЗЭ за счет антропогенного воздействия не выявлено.

Накопление РЗЭ в почвах зависит преимущественно от содержания глинистых минералов и органического вещества, а также pH среды (Водяницкий, 2009; Sadeghi et al., 2013). Вероятно, при незначительном содержании глинистых и вторичных минералов (Красильников, Шоба, 1997) накопление РЗЭ в шунгитовых почвах в основном определяется содержанием органического вещества (до 40 %), хотя значимые корреляции не установлены.

На зависимость накопления РЗЭ в шунгитовых почвах от содержания органического вещества указывает также и тот факт, что минимальный коэффициент накопления установлен для почв Карнаволока (КОП = 0.7), почвы которого характеризуются повышенной зольностью. Необходимо отметить, что и углеродистое вещество шунгитовых пород (шунгит) также, возможно, препятствует вымыванию РЗЭ из почвы в результате адсорбции и образования сложных комплексов с РЗЭ на поверхности шунгита.

С другой стороны, накоплению РЗЭ в шунгитовых почвах может препятствовать низкая кислотность почв, так как в кислой среде РЗЭ легко переходят в подвижные формы и вымываются из почвы (Sholkovitz, 1995). Об этом свидетельствует установленная положительная корреляция ($r = 0.96$) между pH шунгитовых почв и содержанием в них РЗЭ.

Влияние условий почвообразования на состав шунгитовых почв проявляется в характере распределения РЗЭ. По распространенности в шунгитовых породах лантаноиды образуют однотипный ряд убывания:

$Ce > La > \mathbf{Nd} > \mathbf{Pr} > Dy \approx Sm \approx Gd \geq Er \approx Yb > Eu \approx Tb \approx Ho > Tm = Lu$, который соответствует ряду убывания среднего содержания лантаноидов в мировом сланце (среднему содержанию в сланцах Северной Америки, Европы и территории бывшего СССР) (Piper, 1974).

Исключение составляют шунгитовые породы Лебещины, для которых последовательность убывания распространенности редкоземельных элементов изменяется из-за уменьшения содержания легких лантаноидов Pr и Nd:

$Ce > La = Gd \approx Dy = Sm = Yb > \mathbf{Pr} = Er > Lu \approx \mathbf{Nd} = Eu = Tb = Ho = Tm$.

Однако, несмотря на то, что распространение лантаноидов в породах Лебещины

не соответствует характерному распределению РЗЭ, ряд убывания РЗЭ по распространенности в почвах однотипен, включая и почвы Лебещина.

В результате исследования установлена взаимосвязь вариации значений ряда морфолого-анатомических параметров ЭМ ели от содержания в почве РЗЭ. Для почв неразрабатываемых выходов шунгитовых пород наблюдались средней силы положительные корреляционные связи ($r_{Sp} = 0.5-0.7$) толщины и доли грибного чехла с большинством РЗЭ (ряд элементов Sm - Lu). Для параметров ЭМ ели, произрастающей в непосредственной близости от действующего шунгитового карьера, отмечены отрицательные корреляции ($r_{Sp} = -0.3-0.4$) содержания РЗЭ в почве (ряд Tb - Tm) не только с параметрами грибного компонента симбиоза - толщиной и долей мицелиального чехла, но и с растительным компонентом - радиусом корня ели в эктомикоризном окончании.

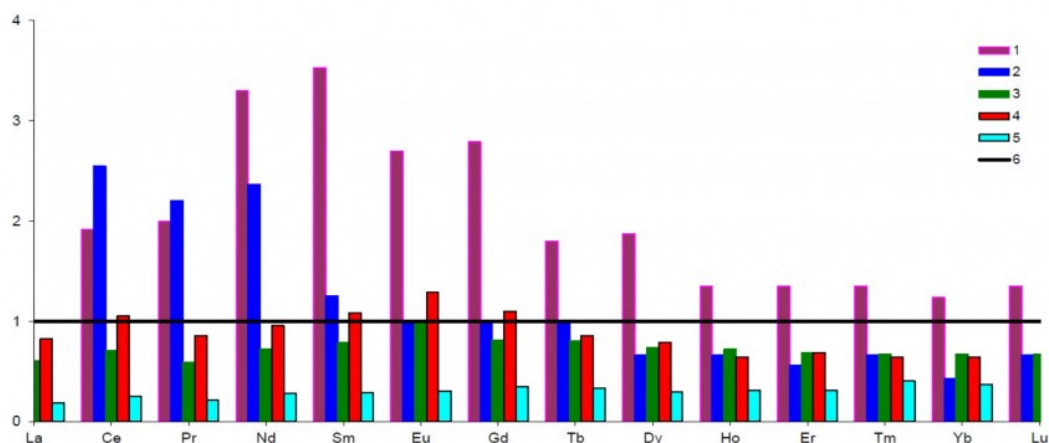


Рис. 4. Коэффициенты обогащения почв РЗЭ относительно подстилающих шунгитовых пород для неразрабатываемых выходов шунгитовых пород Подсосонья (1), Лебещина (2) и Карнаволока (3) и карьеров Захогино (4) и Максово (5). 6 - КОП = 1 (соотношение суммарного валового содержания (Σ REE) в почве и породе равно единице)

Fig. 4. Soil REE enrichment factors compared to underlying shungite rocks for undeveloped shungite outcrops in Podsosonye (1), Lebeshchina (2), and Karnavolok (3), and quarries in Zazhogino (4) and Maksovo (5). 6 is SEF = 1 (the soil/rock total gross content (Σ REE) ratio is equal to one)

Заключение

Исследования состава и агрохимических свойств почв, сформированных на шунгитовых породах, показали, что содержание РЗЭ в них составляет 32–81 мг/кг, что не превышает кларковые значения (Водяницкий, 2009), однако выше значений для фоновых проб (23 мг/кг), сформированных на иных подстилающих породах. Основным источником поступления РЗЭ в почвы являются шунгитовые породы, о чем свидетельствует топологическое сходство спектров распределения РЗЭ, а именно преобладание легких РЗЭ над тяжелыми и наличие отрицательной европиевой аномалии. Однако последовательность убывания РЗЭ по мере уменьшения содержания не только наследуется от породы, но и определяется условиями почвообразования. Для исследуемых шунгитовых почв было установлено незначительное накопление РЗЭ, вероятно, в связи с низким содержанием глинистых минералов и высокой кислотностью почв. Накопление РЗЭ происходит за счет образования органо-металлических комплексов или абсорбции на органическом веществе почв. Так как РЗЭ относятся к биологически активными компонентами в системе «почва - растение», на основании результатов непараметрического дисперсионного анализа мы можем предположить, что содержание РЗЭ является одним из факторов, который оказывает

влияние на формирование сосущих окончаний корней ели.

Библиография

- Бахмет О. Н., Федорец Н. Г. Почвенный покров // Сельговые ландшафты Заонежского полуострова: природные особенности, история освоения и сохранение Падма / Под. ред. А. Н. Громцева. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2013. С. 47–50.
- Вадковская И. К. Химические элементы и жизнь в биосфере / Под ред. И. К. Вадковской, К. И. Лукашева. Минск: Высшая школа, 1981. 175 с.
- Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Микология и фитопатология. 2003. Т. 37. Вып. 1. С. 22–29.
- Веселкин Д. В. Реакция эктомикориз на техногенное загрязнение различных типов // Сибирский экологический журнал. 2005. № 4. С. 753–761.
- Веселкин Д. В. Влияние загрязнения различных типов на разнообразие эктомикориз *Pinus silvestris* // Микология и фитопатология. 2006. Т. 40. Вып. 2. С. 122–132.
- Веселкин Д. В. Морфологическая изменчивость и адаптивное значение эктомикориз хвойных: Pinaceae Lindl.: Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Екатеринбург, 2013. 40 с.
- Водяницкий Ю. Н., Савичев А. Т., Васильев А. А., Лобанова Е. С., Чашин А. Н., Прокопович Е. В. Содержание тяжелых щелочноземельных (Sr, Ba) и редкоземельных (Y, La, Ce) металлов в техногенно загрязненных почвах // Почвоведение. 2010. № 7. С. 879–890.
- Водяницкий Ю. Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. М.: ГНУ Почвенный институт им. В. В. Докучаева Россельхозакадемии, 2009. 95 с.
- Дабах Е. В. Редкоземельные элементы в почвах природных и техногенных ландшафтов Кировской области // Теоретическая и прикладная экология. 2016. № 3. С. 56–67.
- Интерпретация геохимических данных: Учеб. пособие / Под ред. Е. В. Склярова. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 288 с.
- Красильников П. В., Шоба С. А. Сульфатнокислые почвы Восточной Фенноскандии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1997. 160 с.
- Морозова Р. М. Лесные почвы Карелии. Л.: Наука, 1991. 184 с.
- Некрасова О. А., Дергачева М. И. Редкоземельные элементы в гуминовых кислотах и почвах археологического памятника Степное 7 (Южный Урал) // Вестник Томского государственного университета. Биология. 2013. № 4 (24). С. 36–46.
- Переломов Л. В. Взаимодействие редкоземельных элементов с биотическими и абиотическими компонентами почв // Агрехимия. 2007. № 11. С. 85–96.
- Переломов Л. В., Асаинова Ж. С., Йошида С., Иванов И. В. Содержание редкоземельных элементов в почвах Приокско-Террасного биосферного заповедника // Почвоведение. 2012. № 10. С. 1115–1126.
- Почвы Карелии / Под ред. И. П. Лазарева. Петрозаводск: Карелия, 1981. 192 с.
- Ромашкин А. Е., Рычанчик Д. В., Голубев А. И. Геохимия редкоземельных элементов углеродсодержащих пород заонежской свиты Онежской структуры // Геология и полезные ископаемые Карелии. 2014. № 14. С. 163–177.
- Федорец Н. Г., Бахмет О. Н., Солодовников А. Н., Морозов А. К. Почвы Карелии. Геохимический атлас. М.: Наука, 2008. 47 с.
- Федорец Н. Г., Дьяконов В. В., Литинский П. Ю., Шильцова Г. В. Загрязнение территории Республики Карелия тяжелыми металлами и серой. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1998. 47 с.
- Федорец Н. Г., Морозова Р. М., Бахмет О. Н., Ткаченко Ю. Н. Почвы и почвенный покров Заонежья // Экологические проблемы освоения месторождения Средняя Падма / Под. ред. Е. П. Иешко. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2005. С. 20–34.

Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2002. 280 с.

Шкараба Е. М., Переведенцева Л. Г., Мехоношин Л. Е. Консортивные связи лесных растений с грибами в условиях промышленного загрязнения // Экология. 1991. № 6. С. 12–17.

Arvela P., Von Lehmann B., Grajewski O., Oberdisse E. Effect of praseodymium on drug metabolism in rat liver smooth rough endoplasmic reticulum // *Experientia*. 1980. Vol. 36. P. 860–861.

Aubert D., Stille P., Probst A. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2001. Vol. 63. P. 387–406.

Chemistry of Europe's Agricultural Soils – Part A: Methodology and Interpretation of the GEMAS Data Set / Eds. C. Reimann, M. Birke, A. Demetriades, P. Filzmoser, P. O'Connor. Hannover: Geologisches Jahrbuch (Reihe B), Heft 102, Schweizerbarth, 2014. 528 p.

Geochemical Atlas of Europe, Part 1, Background Information, Methodology and Maps / Eds. R. Salminen, M. J. Batista, M. Bidovec. Espoo: Geological Survey of Finland, 2005. 526 p.

Goecke F., Jerez C. G., Zachleder V., Figueroa F. L., Bišová K., Řezanka T., Milada V. Use of lanthanides to alleviate the effects of metal ion-deficiency in *Desmodesmus quadricauda* (*Sphaeropleales, Chlorophyta*) // *Frontiers in Microbiology*. 2015. Vol. 6. P. 12.

Hu Z., Richter H., Sparovek G., Schnug E. Physiological and Biochemical Effects of Rare Earth Elements on Plants and Their Agricultural Significance: A Review // *Journal of Plant Nutrition*. 2004. Vol. 27 (1). P. 183–220.

Ketris M. P., Yudovich Ya. E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // *Inter. J. Coal Geology*. 2009. Vol. 78. P. 135–148.

McDonough W. F., Sun S.-S. The composition of the Earth // *Chemical geology*. 1995. Vol. 120. No 3–4. P. 223–253.

Piper D. Z. Rare earth elements in the sedimentary cycle – a summary // *Chemical Geology*. 1974. Vol. 14. P. 285–304.

Rim K. T., Koo K. H., Park J. S. Toxicological evaluations of rare earths and their health impacts to workers: a literature review // *Safety and Health at Work*. 2013. Vol. 4 (1). P. 12–26.

Sadeghi M., Petrosino P., Ladenberger A., Albanese S., Andersson M., Morris G., Lima A., De Vivo B. Ce, La and Y concentrations in agricultural and grazing-land soils of Europe // *J. Geochem. Expl.* 2013. Vol. 133. P. 202–213.

Sholkovitz E. R. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // *Aquat. Geochem.* 1995. Vol. 1. P. 1–34.

Thomas P. J., Carpenter D., Boutin C., Allison J. E. Rare earth elements (REEs): Effects on germination and growth of selected crop and native plant species // *Chemosphere*. 2014. Vol. 96. P. 57–66.

Volokh A. A., Gorbunov A. V., Gundorina S. F., Revich B. A., Frontasyeva M. V., Chen S. P. Phosphorus fertilizer production as a source of rare-earth elements pollution of the environment // *Science of The Total Environment*. 1990. Vol. 95. P. 141–148.

Zhu W. F., Xu S. Q., Shao P. P., Zhang H., Wu D. S., Yang W. J., Feng J., Feng L. Investigation on liver function among population in high background of rare earth area in South China // *Biol. Trace Elem. Res.* 2005. Vol. 104. P. 1–7.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-45-100632.

RARE EARTH ELEMENTS IN SHUNGITE-BEARING SOILS: CONTENT, DISTRIBUTION AND SPECIFIC MYCORRHIZA FORMATION

**KIKEEVA
Anastasiya
Vyacheslavovna**

KarRC RAS (Pushkinskaya St., 11, Petrozavodsk, Republic of Karelia, Russia, 185910), avkikeeva@mail.ru

**CHAZHENGINA
Svetlana Yuryevna**

PhD, KarRC RAS (Pushkinskaya St., 11, Petrozavodsk, Republic of Karelia, Russia, 185910), chazhengina@mail.ru

**CHAZHENGINA
Elena Alekseevna**

PhD, Petrozavodsk State University (185910, the Republic of Karelia, Petrozavodsk, pr. Lenina, 33), e-chaz@mail.ru

Keywords: rare earth elements, ICP-MS, shungite rocks, shungite-bearing soils, agrochemical soil properties, spruce ectomycorrhiza

Summary: The paper presents the results of the study of the content and distribution of rare earth elements (REE) in the soils formed over shungite rocks in Zaonezhye (Russia, Karelia). The mean gross content of REE in the soils confined to undeveloped shungite outcrops (Podsosonye, Lebeshchina, Karnavolok) remote from the sources of man-made burden is 57 mg/kg. This is lower than the REE content in the soils of Maksovo and Zazhogino quarries that is 78 mg/kg. REE concentrations in shungite soils are below the average bulk earth values. A topological similarity was found in the patterns of REE distribution in shungite rocks and the soils, which manifested itself in the predominance of light over heavy REE ($\sum\text{LREE} / \sum\text{HREE} = 5 - 7$) and in the presence of a negative Eu anomaly. A slight REE accumulation in the soil was observed (soil enrichment factor), its rate depending on the organic matter content and acidity of the soils. Specific mycorrhiza formation patterns were identified in spruce growing on the soils above the shungite rocks. The thickness and share of a mycelial sheath in the ectomycorrhizal tip of spruce growing in soils above shungite rocks were greater than those of the spruce ectomycorrhizae from the conditionally reference site. There the density of spruce ectomycorrhizae is twice as high as that in the spruce growing on shungite-bearing soils. It was stated that there were correlations between the REE content in soil and the values of ectomycorrhizal parameters. For ectomycorrhizae of the spruce trees growing on the soils above the non-developed shungite rock outcrops positive correlations were detected between REE content and the values of the fungal mycorrhiza component. As for the ectomycorrhizal parameters of the spruce trees growing in the immediate vicinity of the active shungite quarry negative correlations between the soil REE content and the ectomycorrhiza plant component were noted.

Received on:
05 September
2018

Published on:
25 March 2019