

## СОДЕРЖАНИЕ И ЗАПАСЫ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В НАТИВНЫХ И ПАХОТНЫХ ПОЧВАХ КАМЧАТКИ

### RARE AND RARE-EARTH ELEMENT CONTENT AND RESERVES IN NATIVE AND ARABLE SOILS OF KAMCHATKA

**Ключевые слова:** редкие и редкоземельные элементы, естественные и пахотные почвы, валовое содержание и запасы элементов, кларк.

Редкие и редкоземельные элементы широко используются в промышленности, они содержатся в минеральных удобрениях в виде примесей, лантаниды применяют в качестве кормовых добавок и стимуляторов роста при выращивании птицы и свиней. Повсеместно наблюдаемое увеличение содержания этих элементов в почве, воде и продуктах питания оказывает негативное воздействие на окружающую среду. Целью исследования было выявление особенностей состава нативных и пахотных почв Камчатки в отношении редких и редкоземельных элементов. Экологическая оценка содержания тяжелых металлов в вулканических почвах не всегда корректна из-за различий в профилном распределении веществ, плотности сложения и других свойствах. Поэтому для получения объективной картины были рассчитаны запасы элементов в корнеобитаемом слое 0-20 см. Содержание исследуемых элементов в поверхностном слое почв отличается слабо, в то время как запасы всех рассматриваемых элементов в агрогенных почвах выше, чем в целинных. Вероятной причиной подобного накопления исследуемых элементов является активное применение фосфорных удобрений и раскислителей, содержащих их в качестве примесей. Наибольшие запасы of Nb, Y, Rb, Zr выявлены в почвах Западной Камчатки. Почвы Восточной Камчатки отличаются большими запасами Sc и La. В почвах Центральной Камчатки запасы большинства исследованных элементов самые низкие на полуострове. Геохимической особенностью региона является накопление в гумусовых слоях почв Sc и La, стабильность Zr и вымывание остальных элементов. Содержание исследо-

ванных элементов в почвах Камчатки превышает кларк в почвах мира, либо сравнимо с ним (кроме Rb и Zr).

**Keywords:** rare and rare-earth elements, native and arable soils, total content and reserves of elements, clarks.

Rare and rare-earth elements are widely used in industry, they are contained in mineral fertilizers in the form of impurities, lanthanides are used as feed supplements and growth promoters in poultry and pig farming. The widely observed increase in the content of these elements in soil, water and food products pose negative environmental impacts. The research goal was to reveal the features of native and arable soil composition of Kamchatka in terms of rare and rare-earth elements. Environmental assessment of heavy metal content in volcanic soils is not always correct due to differences in the profile distribution of substances, bulk density and other properties. Therefore, to obtain a true picture, the reserves of elements in the root layer of 0-20 cm were calculated. The content of the investigated elements in soil surface layer differs slightly, while the reserves of all the elements in arable soils are higher than in virgin soils. The intensive use of phosphorus fertilizers and deoxidizers that contain rare and rare-earth elements as impurities is a probable cause of such accumulation. The largest reserves of Nb, Y, Rb, and Zr are found in the Western Kamchatka soils. The soils of East Kamchatka are distinguished by large reserves of Sc and La. The reserves of most elements studied are the lowest in the soils of Central Kamchatka. The accumulation of Sc and La in surface soil layers, the stability of Cs and leaching of other elements is the geochemical feature of the region. The content of rare and rare-earth elements in Kamchatka soils exceeds the clarks in the world soils, or is comparable with it (except for Rb and Zr).

**Жарикова Елена Анатольевна**, к.б.н., доцент, с.н.с., Федеральный научный центр биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, г. Владивосток. E-mail: ejarikova@mail.ru.

**Zharikova Yelena Anatolyevna**, Cand. Bio. Sci., Senior Staff Scientist, Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, Far Eastern Branch of Rus. Acad. of Sci., Vladivostok. E-mail: ejarikova@mail.ru.

#### Введение

Редкие и редкоземельные элементы (РЗЭ) слабо изучены биогеохимически и экогеохимически, общепринятого мнения о степени их токсичности не существует [1, 2]. Рубидий (Rb), галлий

(Ga), стронций (Sr), цирконий (Zr), ниобий (Nb), лантан (La), иттрий (Y), скандий (Sc) в виде примесей содержатся в сельскохозяйственных удобрениях, строительных материалах, керамике и т.д. [3, 4]. Поступая в окружающую среду из ан-

тропогенных источников, они являются биологически более доступными, что может оказать неблагоприятное воздействие на целостность почвенной и водных экосистем [5, 6].

Интенсивное использование минеральных удобрений и лантаноидов в Китае привело к увеличению содержания тяжелых (ТМ) и редких металлов в почве, воде и продуктах питания, что считается потенциальной экологической проблемой. Содержание этих элементов в агропочвах часто превышает не только фоновые значения, но содержание в почвах горнорудных районов. Выявлена взаимосвязь между содержанием РЗЭ в агропочвах и крови, и моче людей разных возрастных групп. Эффект накопления у лиц пожилого возраста, что, предположительно, может являться причиной различных заболеваний [7].

В последнее время лантаниды широко используются в качестве кормовых добавок и стимуляторов роста при выращивании птицы и свиней. Хотя исследования последних лет подтверждают незначительность вреда от поступления РЗЭ с пищей в человеческий организм, подчеркивается необходимость уделять больше внимания эффектам непрерывного воздействия низких концентраций РЗЭ на человека. Кроме того, риски для здоровья населения от систематического поступления РЗЭ через кожные покровы и систему дыхания исследованы недостаточно [8, 9].

Сведения о содержании редких и редкоземельных элементов в почвах малочисленны, данные о кларках в литосфере и почвах заметно различаются, не выявлены естественные и техногенные геохимические аномалии этих элементов [10-12]. Установлено, что концентрация их в почве обусловлена степенью выветрелости и свойствами почвообразующих пород и тесно связана с генезисом почв, содержанием глинистых минералов и органического вещества. На геохимическую составляющую синлитогенных почв большое влияние также оказывает химический состав вулканических пеплов. Несмотря на относительную химическую инертность этих элементов в почвах гумидных районов выявлено обеднение ими поверхностных гумусовых горизонтов [13].

Наиболее полные сведения о геохимических особенностях почв Камчатки приведены в работе Л.В. Захарихиной и Ю.С. Литвиненко [14], но они касаются только нативных почв, почвы сельскохозяйственных угодий в данном аспекте совершенно не исследованы. Между тем растениеводство является основой сельского хозяйства на Камчатке и обеспечивает более половины потребности животноводства в кормах и населения в картофеле и овощах [15].

**Цель** работы – выявить особенности состава нативных и пахотных почв Камчатки в отношении редких и редкоземельных элементов.

### **Объекты и методы исследования**

Объектами исследования явились наиболее широко используемые в сельском хозяйстве почвы и их естественные аналоги. В Мильковском районе (Центральная Камчатка) это светло-охристые и слоисто-охристо-оподзоленные почвы, в Елизовском районе (Восточная Камчатка) – аллювиальные гумусовые, слоисто-охристые и слоисто-светло-охристые, в Усть-Большерецком районе (Западная Камчатка) – аллювиальные гумусовые и охристые оподзоленные почвы.

Содержание редких и редкоземельных элементов было определено методом энергодисперсионной рентгенфлуоресцентной спектроскопии (EDX) на спектрометре EDX-800HS-P (Simadzu EUROPA GmbH).

Вулканические почвы сильно различаются между собой по набору и мощности горизонтов, пахотный слой формируется путем гомогенизации нескольких маломощных верхних слоев. Различия в профиле распределения веществ, плотности сложения и других свойствах нативных и агрогенных почв приводят к неопределенности в экологической оценке, проведенной лишь по концентрационным критериям [16, 17]. Поэтому для получения объективной картины были рассчитаны запасы элементов в корнеобитаемом слое 0-20 см.

### **Результаты и их обсуждение**

Все почвы имеют легкий гранулометрический состав, в верхних горизонтах превалирует сред-

некислая реакция среды. Содержание большинства исследуемых элементов в поверхностном слое естественных и пахотных почв практически одинаково, более узкие пределы колебаний между наибольшим и наименьшим содержанием характерны преимущественно для агрогенных почв (табл.). В естественных почвах коэффициенты вариации содержания элементов выше, чем в пахотных или близки к ним (кроме иттрия).

Содержание всех исследованных элементов тесно связано между собой, полученные парные коэффициенты корреляции Sc-Y ( $r=0,71$ ), Sc-Ga ( $r=0,94$ ), Sc-Zr ( $r=-0,34$ ), Sc-La ( $r=0,92$ ), Y-La ( $r=0,76$ ) достоверны при уровне вероятности  $P=0,99$  (рис. 1).

Иная картина складывается при сопоставлении запасов элементов в корнеобитаемом слое: количество всех рассматриваемых ТМ в агрогенных почвах выше, чем в целинных (за исключением иттрия и ниобия в почвах Западной Камчатки) (рис. 2). Таким образом, данные об увеличении количества РЗЭ в пахотных почвах мира нашли свое подтверждение и для Камчатки.

Вероятной причиной подобного накопления исследуемых элементов является активное при-

менение фосфорных удобрений и раскислителей, содержащих их в качестве примесей в количествах, в 10-20 раз выше кларковой величины [3, 4]. Систематическое применение фосфорных удобрений в СССР привело к зафосфачиванию больших площадей почв гумидной зоны, в том числе и на Камчатке. Хотя с 90-х годов прошлого века внесение удобрений резко сократилось, большие площади пахотных земель продолжают оставаться зафосфаченными [18]. Среднее содержание как валового, так и подвижного фосфора в нативных почвах Камчатки намного выше, чем в пахотных [19].

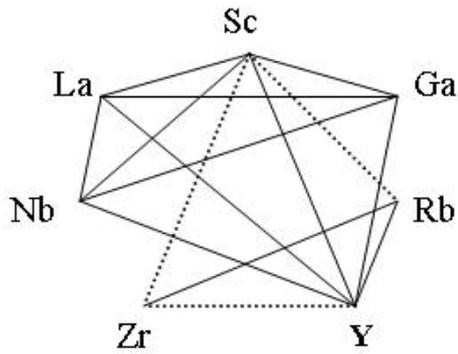
Среди исследованных почв наибольшие запасы иттрия, рубидия, цезия, ниобия в корнеобитаемом слое выявлены в охристо-подзолистых почвах, скандия, галлия и лантана – в слоисто-охристых, стронция – в слоисто-охристо-подзоленных почвах. Наибольшие запасы ниобия, иттрия, рубидия, циркония выявлены в почвах Западной Камчатки. Почвы Восточной Камчатки отличаются большими запасами скандия и лантана. В почвах Центральной Камчатки запасы большинства элементов самые низкие на полуострове.

Таблица

**Содержание редких и редкоземельных металлов в нативных и агрогенных почвах Камчатки, мг/кг**

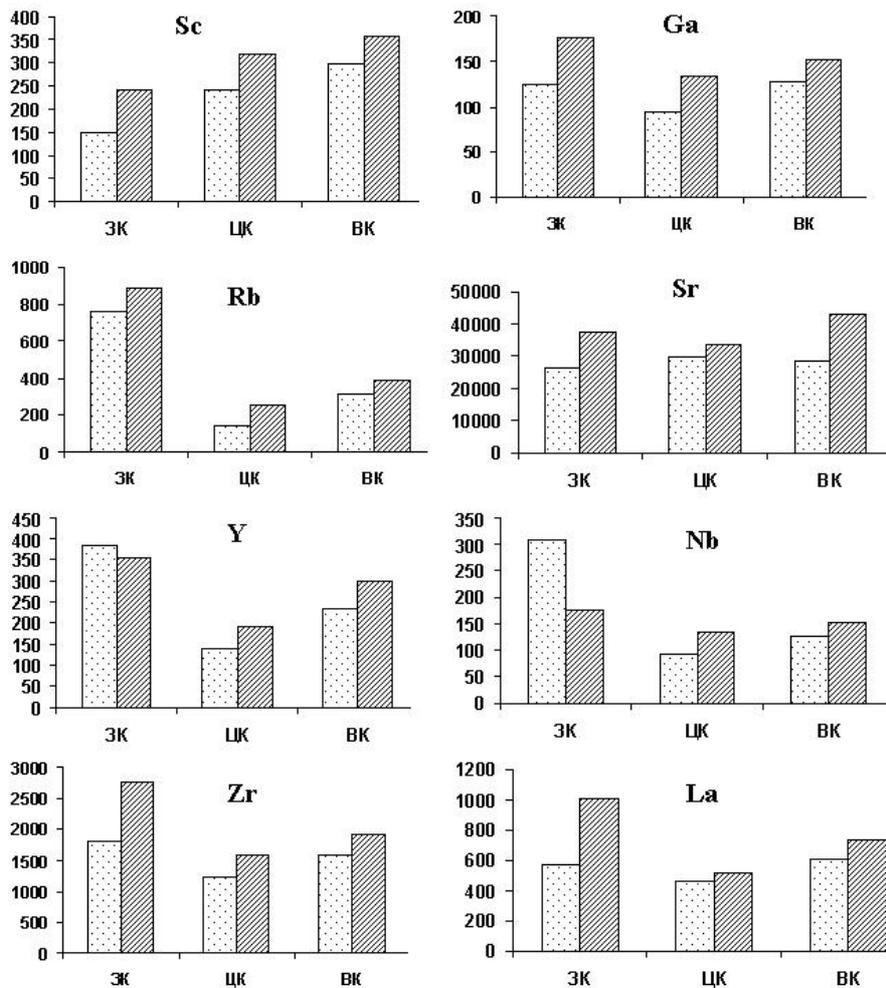
Содержание	Sc		Ga		Rb		Sr		Y		Zr		Nb		La	
	Ц	П	Ц	П	Ц	П	Ц	П	Ц	П	Ц	П	Ц	П	Ц	П
Min	12	12	10	11	11	21	238	247	13	11	126	126	10	11	36	42
Max	42	35	24	13	85	65	342	362	36	33	198	208	13	13	66	78
M	25	24	13	12	44	39	300	299	22	23	159	158	12	12	51	58
±m	3,04	2,33	0,28	0,25	7,48	6,25	48,70	12,83	1,04	1,20	7,75	8,68	0,28	0,25	2,88	3,83
V, %	84	64	9	7	226	188	68	17	27	36	20	23	9	7	27	30
В нативных почвах [14]	5,3-15,0		10-14,75		–		40-135		6,4-11,2		61,0-155,7		3,0-4,5		–	
Кларк в почве [8]	7		30		100		300		50		30		–		40	
Кларк в почве [12]	11,7		15,2		68		175		23		267		12		27	
Кларк в литосфере [9]	25		19		78		384		31		160		20		35	
Кларк в литосфере [12]	11		15		90		375		33		165		20		30	

Примечание. Ц – нативные почвы (n=11); П – агрогенные почвы (n=11); M – среднее арифметическое; ±m – ошибка среднего; V – коэффициент вариации, %; – нет данных.



**Рис. 1. Корреляционные зависимости между содержанием различных элементов:**  
 \_\_\_\_\_ *положительная связь,*  
 ..... *отрицательная связь*

Для выявления геохимических особенностей почв полуострова рассчитывали отношение содержания элемента в верхнем слое нативных почв к кларкам в литосфере (КК) и почвах мира (КП) (рис. 3) [12]. Коэффициенты концентрации КК показывают, что в результате почвообразовательного процесса в верхнем слое естественных почв происходит накопление скандия и лантана, содержание циркония практически стабильно, остальные элементы выносятся из почвенной толщи. Содержание скандия, стронция и лантана в почвах исследованных почвах значительно превышает кларк в почвах мира, содержание иттрия и ниобия сравнимо с ним, содержание остальных элементов – значительно ниже.



**Рис. 2. Запасы редких и редкоземельных элементов в почвах, кг/га. Районы Камчатки:**  
 ЗК – Западная; ЦК – Центральная; ВК – Восточная

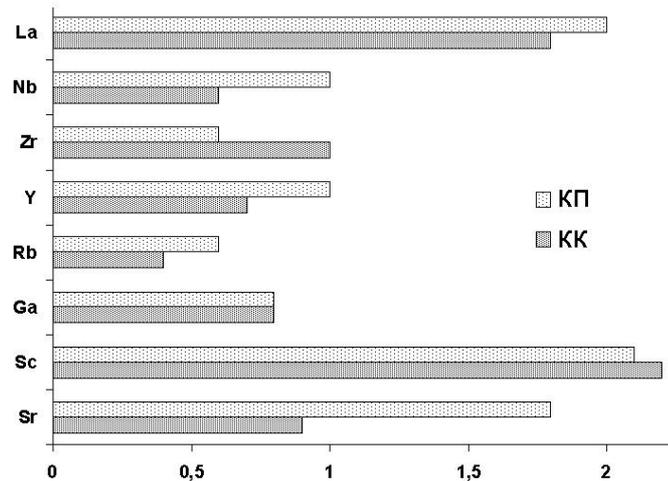


Рис. 3. Отношение содержания элементов в верхнем слое нативных почв к кларку в почвах мира (КП) и к кларку в литосфере (КК)

### Заключение

Характеристика синлитогенных почв Камчатки по содержанию слабоизученных редких и редкоземельных элементов не выявила существенных различий между естественными и агрогенными аналогами, тогда как при определении запасов исследованных тяжелых металлов установлено значительное увеличение их количества в корнеобитаемом слое пахотных почв. Геохимической особенностью региона является накопление в гумусовых слоях почв скандия и лантана, стабильность цезия и вымывание остальных элементов. Содержание исследованных элементов в почвах Камчатки превышает кларк в почвах мира, либо сравнимо с ним (кроме рубидия и циркония).

### Библиографический список

1. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. – М.: Экология, 1997. – Т. 5: Редкие d-элементы. – 576 с.
2. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. – М.: Экология, 1997. – Т. 6: Редкие f-элементы. – 607 с.
3. Chen M., Graedel T.E. The potential for mining trace elements from phosphate rock // *Journal of Cleaner Production*. – 2015. – Vol. 91. – P. 337-346.
4. Otero N., Vitoria L., Soler A., Canals A. Fertiliser characterisation: major, trace and rare earth elements // *Applied Geochemistry*. – 2005. – Vol. 20 (8). – P. 1473-1488.
5. Ichihashi H., Morita T., Tatsukawa R. Rare earth elements (REEs) in naturally grown plants in

relation to their variation in soils // *Environmental Pollution*. – 1992. – Vol. 76 (2). – P. 157-162.

6. Moller P., Knappe A., Dulski P. Seasonal variations of rare earths and yttrium distribution in the lowland Havel River, Germany, by agricultural fertilization and effluents of sewage treatment plants // *Applied Geochemistry*. – 2014. – Vol. 41. – P. 62-72.

7. Meryem B., Hongbing J.I., Yang G., Huajian D., Cai L. Distribution of rare earth elements in agricultural soil and human body (scalp hair and urine) near smelting and mining areas of Hezhang, China // *Journal of Rare Earths*. – 2016. – Vol. 34 (11). – P. 1156-1167.

8. Redling, K. Rare earth elements in agriculture with emphasis on animal husbandry. Munchen Uni., 2006. 326 p.

9. Pagano G., Aliberti F., Guida M., Oral R., Siciliano A., Trifuoggi M., Tommasi F. Rare earth elements in human and animal health: State of art and research priorities // *Environmental Research*. – 2015. – Vol. 142. – P. 215-220.

10. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 238 с.

11. Гринвуд Н.Н., Эршно А. Химия элементов. Т. 2. – М.: Бинном, 2008. – 670 с.

12. Kabata-Pendias A. 2011. Trace Elements in Soils and Plants. Fourth edition. Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York. 548 p.

13. Переломов Л.В. Взаимодействие редкоземельных элементов с биотическими и абиотическими компонентами почв // *Агрохимия*. – 2007. – № 11. – С. 85-96.

14. Захарихина Л.В., Литвиненко Ю.С. Генетические и геохимические особенности почв Камчатки. – М.: Наука, 2011. – 254 с.
15. Попова С.А. Тенденции и перспективы развития сельского хозяйства Камчатского края // Вестник Камчатского государственного технического университета. – 2015. – № 32. – С. 8-94.
16. Добровольский Г.В., Смагин А.В., Владыченский А.С., Кириченко А.В., Садовникова Н.Б., Степанов А.Л., Трофимов С.Я., Яковлев А.С. Информационно-аналитическая система инвентаризации и менеджмента городских почвенных ресурсов. – М.: МГУ, 2011. – 122 с.
17. Томаровский А.А., Спицина С.Ф., Оствальд Г.В. Запасы микроэлементов в верхних горизонтах почв Кулундинской зоны // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2017. – № 4. – С. 51-57.
18. Кудеярова А.Ю. Направленность и механизмы трансформации природных сорбционных барьеров в кислых почвах при нагрузке фосфатами // Геохимия. – 2013. – № 4. – С. 326-343.
19. Жарикова Е.А. Антропогенное влияние на плодородие слоисто-охристых почв Камчатки // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2013. – № 2. – С. 42-46.
6. Moller P., Knappe A., Dulski P. Seasonal variations of rare earths and yttrium distribution in the lowland Havel River, Germany, by agricultural fertilization and effluents of sewage treatment plants // Applied Geochemistry. – 2014. – Vol. 41. – P. 62-72.
7. Meryem B., Hongbing J.I., Yang G., Huajian D., Cai L. Distribution of rare earth elements in agricultural soil and human body (scalp hair and urine) near smelting and mining areas of Hezhang, China // Journal of Rare Earths. – 2016. – Vol. 34 (11). – P. 1156-1167.
8. Redling, K. Rare earth elements in agriculture with emphasis on animal husbandry. Munchen Uni., 2006. 326 p.
9. Pagano G., Aliberti F., Guida M., Oral R., Siciliano A., Trifuoggi M., Tommasi F. Rare earth elements in human and animal health: State of art and research priorities // Environmental Research. – 2015. – Vol. 142. – P. 215-220.
10. Vinogradov A.P. Geokhimiya redkikh i rasseyannykh khimicheskikh elementov v pochvakh. – М.: Izd-vo AN SSSR, 1957. – 238 s.
11. Grinvud N.N., Ershno A. Khimiya elementov. T. 2. – М.: Binom, 2008. – 670 s.
12. Kabata-Pendias A. 2011. Trace Elements in Soils and Plants. Fourth edition. Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York. 548 p.
13. Perelomov L.V. Vzaimodeystvie redkozemelnykh elementov s bioticheskimi i abioticheskimi komponentami pochv // Agrokhimiya. – 2007. – № 11. – S. 85-96.
14. Zakharikhina L.V., Litvinenko Yu.S. Geneticheskie i geokhimicheskie osobennosti pochv Kamchatki. – М.: Nauka, 2011. – 254 s.
15. Popova S.A. Tendentsii i perspektivy razvitiya selskogo khozyaystva Kamchatskogo kraya // Vestnik Kamchatskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2015. – № 32. – S. 85-94.
16. Dobrovolskiy G.V., Smagin A.V., Vladychenskiy A.S., Kirichenko A.V., Sadovnikova N.B., Stepanov A.L., Trofimov S.Ya., Yakovlev A.S. Informatsionno-analiticheskaya sistema inventarizatsii i menedzhmenta gorodskikh pochvennykh resursov. – М.: MGU, 2011. – 122 s.

### References

1. Ivanov V.V. Ekologicheskaya geokhimiya elementov. – М.: Ekologiya, 1997. – Т. 5: Redkie d-elementy. – 576 s.
2. Ivanov V.V. Ekologicheskaya geokhimiya elementov. – М.: Ekologiya, 1997. – Т. 6: Redkie f-elementy. – 607 s.
3. Chen M., Graedel T.E. The potential for mining trace elements from phosphate rock // Journal of Cleaner Production. – 2015. – Vol. 91. – P. 337-346.
4. Otero N., Vitoria L., Soler A., Canals A. Fertiliser characterisation: major, trace and rare earth elements // Applied Geochemistry. – 2005. – Vol. 20 (8). – P. 1473-1488.
5. Ichihashi H., Morita T., Tatsukawa R. Rare earth elements (REEs) in naturally grown plants in relation to their variation in soils // Environmental Pollution. – 1992. – Vol. 76 (2). – P. 157-162.

17. Tomarovskiy A.A., Spitsina S.F., Ostvald G.V. Zapasy mikroelementov v verkhnikh gorizontakh pochv Kulundinskoy zony // Vestnik Altayskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. – 2017. – № 4. – S. 51-57.

18. Kudeyarova A.Yu. Napravlenost i mekhanizmy transformatsii prirodnykh sorbtionnykh barerov

v kislykh pochvakh pri nagruzke fosfatami // Geokhimiya. – 2013. – № 4. – S. 326-343.

19. Zharikova Ye.A. Antropogennoe vliyanie na plodorodie sloisto-okhritykh pochv Kamchatki // Vestnik Altayskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. – 2013. – № 2. – S. 42-46.



УДК 635.356.(470.64.-13)

Е.Г. Гаджимустапаева, Н.Н. Чернышева  
Ye.G. Gadzhimustapayeva, N.N. Chernysheva

## ОЦЕНКА КОЛЛЕКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА КАПУСТЫ БРОККОЛИ В УСЛОВИЯХ РЕСПУБЛИКИ ДАГЕСТАН

### EVALUATION OF THE COLLECTION MATERIAL OF BROCCOLI IN THE REPUBLIC OF DAGESTAN

**Ключевые слова:** брокколи, сорт, гибрид, головка, продуктивность.

В период роста и развития брокколи для получения полноценных товарных головок необходимы главные факторы: это температура, влажность почвы и воздуха. При их сочетании есть возможность получить качественный урожай в летне-осеннем сроке выращивания в Дербентском районе Дагестана. Чем дольше растения находятся в температурном интервале от 15 до 20°C в первой фазе роста после посадки и во время этапа формирования головок, тем выше урожайность. Температура выше 20°C способствовала формированию рыхлых головок брокколи. При посадке рассады в открытый грунт 28 июля раньше других начали формироваться головки в 2015 г. на растениях сорта Тонус, в 2016 и 2017 гг. – на Burpee green bud (США). Самым позднеспелым в 2015 г. был Comanche (Япония), в 2016 г. – Hybrid Express Corona (Япония), Marathon F<sub>1</sub> (Япония), Comanche (Япония), в 2017 г. – Arcadia F<sub>1</sub> (Япония). 100%-ная техническая спелость раньше всех наступила у Super №74310 F<sub>1</sub> RS из Нидерландов, в 2016-2017 гг. – у Burpee green bud

(США), позже всех – в 2015-2016 гг. у Marathon F<sub>1</sub> (Япония), а в 2017 г. – у Triathlon F<sub>1</sub> (Япония), 3 декабря. Выделившиеся по продуктивности гибриды Marathon, Hybrid Express Corona и Triathlon имели среднюю массу центральной головки 0,3±0,08; 0,3±0,04 и 0,3±0,07 кг, а урожайность головок второго порядка – 1,3±0,79; 0,5±0,18 и 1,2±0,51 кг соответственно. Высоким качеством центральных головок и головок второго порядка выделились сортообразцы: Marathon F<sub>1</sub>, Triathlon F<sub>1</sub>, Hybrid Cape Queen, Hybrid Express Corona, Senshi F<sub>1</sub> Comanche и сорт Тонус – 4,0-3,9 балла.

**Keywords:** broccoli, variety, hybrid, curd (head), productivity.

The temperature and moisture of soil and air during growth and development of broccoli are the main factors in obtaining high-quality marketable curds. The optimal combination of these factors enables to obtain high-quality harvest in the summer and autumn growing period in the Derbentskiy District of Dagestan. The longer the plants are in the temperature range from 15 to 20°C in the first growth phase after