

Фоновое содержание ртути в почвах таёжной зоны Республики Коми

© 2008. А. Н. Низовцев, В. А. Безносиков, Б. М. Кондратёнок, Е. Д. Лодыгин
Институт биологии Коми НЦ УрО РАН

Интенсивность загрязнения биосферы с каждым годом возрастает из-за активного практического использования ртути и её соединений и расширения путей их поступления в окружающую среду. Постоянное повышение общего ртутного фона вследствие отдельных локальных загрязнений вод и почв, а также геохимических аномалий техногенного характера, вклад которых неуклонно возрастает по мере расширения производственной деятельности человека. Определение регионального фоновое содержания ртути в почвах позволяет выявить уровни загрязнения, прогнозировать процессы, ведущие к негативным последствиям, оптимизировать природоохранные мероприятия при ртутной интоксикации за счёт введения ограничений как на промышленные, так и на сельскохозяйственные технологии.

В работе приводятся данные по оценке фоновое содержания ртути, установление закономерностей накопления и распределения её по профилю разных типов почв Республики Коми с учётом ландшафтно-геохимических особенностей территорий.

The intensity of biosphere pollution increases each year. The reason of it is intensive practical usage of Hydrargyrum and its connections and increase of its leak into environment. Common mercury background constantly increases owing to separate local contaminations of water and soil as well as to geochemical anomalies of technogenic nature. Their input constantly increases with the growth of human productive activity. Evaluating regional background Hydrargyrum content in soil helps to state the pollution level, to foresee the processes of negative consequence, to optimize nature-protection measures in condition of mercury intoxication by means of introducing some limitations on industrial and agricultural technologies.

The article shows the data of background Hydrargyrum contents evaluation. The laws of its accumulating and distribution in the profile of different soil types of Komi Republic are found out, landscape and geochemical features of the territories are taken into consideration.

Интенсивность «ртутного пресса» на биосферу с каждым годом возрастает из-за активного практического использования ртути и её соединений и расширения путей их поступления в окружающую среду [1 – 5]. Отмечается постоянное повышение общего ртутного фона [2, 4] как следствие отдельных локальных загрязнений вод и почв, а также геохимических аномалий техногенного характера, вклад которых неуклонно возрастает по мере расширения производственной деятельности человека [3, 4]. Токсичность соединений ртути, особенно её фенил- и алкилпроизводных, широко известна [2 – 4, 6 – 9].

В то же время ртуть является необходимым микроэлементом как для растений [3], так и для животных организмов [3, 4, 9]. Однако с увеличением содержания ртути эти эффекты постепенно исчезают и уступают место токсическому воздействию [4, 10].

Обмен неорганической ртути в природных экосистемах включает взаимные потоки между атмосферой, почвой и водоёмом. Постоянным источником неорганической ртути в этом цикле является ртуть, входящая в состав основных почвообразующих пород, главным образом, в виде различных сульфидных модификаций. Соединения этого

типа обладают низкой растворимостью (сульфид ртути, например, обладает наименьшей растворимостью среди всех известных сульфидов металлов – $PP = 1,6 \cdot 10^{-52}$). Однако в почве при условии присутствия кислорода и гигроскопической воды возможно их окисление в ионную форму, представляющее серьёзную опасность для окружающей среды с точки зрения их высокой биологической активности. Также соединения ртути отличает высокая интенсивность вовлечения в водную миграцию ($K_c = 17,6$) и высокий коэффициент поглощения бурыми водорослями (200), против 7,6 у наземной растительности [3, 6]. Отмечается высокая положительная степень корреляции сезонных колебаний содержания ртути в различных водных объектах с содержанием гумусовых веществ, следовательно, миграция ртути с водным стоком с суши происходит совместно с гумусовыми веществами (кислотами) [4]. Однако допускается и возможность «плоскостного смыва» атмосферных поступлений ртути во время паводков [3].

Попадая в почвы, соединения ртути становятся активными участниками процессов, происходящих в ней. Они могут сорбироваться гидроксидами железа и марганца, под-

вергаться гидролизу, окисляться или восстанавливаться. Поведение ртути в почве обусловлено, прежде всего, особенностями её физико-химических свойств, а также большим разнообразием химических соединений, которые могут образовываться и существовать в природной среде.

Среднее фоновое содержание ртути в почвах разных типов (подзолистые, подзолисто-лесные и чернозёмы) бывшего СССР может варьировать от 5 ... 10 в иллювиальных до 400 мкг/кг в органогенных горизонтах (Кларк в литосфере от 30 до 80 мкг/кг) [2 – 4, 6, 10].

Соединения ртути аккумулируются в природных почвах преимущественно в органогенном горизонте (наблюдается тесная связь с углеродом органических соединений, соединениями железа и серы), от 3 до 8% мигрирует по почвенному профилю до глубины 30–40 см. В техногенных почвах Фурсовым (1993) отмечено два горизонта: гумуоаккумулятивный и горизонт с анаэробными условиями, в котором при поступлении легко растворимых соединений ртути из верхнего горизонта они переходят в труднорастворимые (сульфиды и т. д.). Предполагается, что эти соединения могут вновь стать подвижными и включиться в большой круговорот ртути при изменении окислительно-восстановительного или температурного режимов, а также при изменении ландшафта. Отмечено увеличение подвижности ртути в присутствии фульвокислот и подавление данного процесса вследствие воздействия гуминовых кислот (ртуть осаждается в виде солей-гуматов, а период полувыведения её в этом случае оценивается в 250 лет): сорбция ртути гуминовой кислотой, полученной из дерново-луговой почвы, при pH 3–4 достигает 50%, добавка экстрактов листьев осины, черёмухи и берёзы повышает мобильность её соединений [3].

Отмечается, что очистка почв от ртути дегазацией происходит тем быстрее, чем выше температура и щёлочность (при дезактивации почв после использования фунгицидов, например, проводят внесение серы и фосфорсодержащих препаратов наряду с известкованием) [3].

В современных условиях, когда количество ртути и её производных в окружающей среде возрастает, необходимо в первую очередь проводить систематические наблюдения за её фоновым (естественным) содержанием в почвах, которые как компонент биосферы не только геохимически аккумуля-

лируют компоненты загрязнений, но и являются природным буфером, контролирующим перенос химических элементов в атмосферу, гидросферу и живое вещество. Необходим постоянный контроль за состоянием природной среды и оценкой негативного воздействия ртутного загрязнения на живые организмы всех уровней, включая человека. Необходима также разработка эффективных методов очистки загрязнённых территорий, принятие превентивных мер.

Определение регионального фонового содержания ртути в почвах позволяет выявить уровни загрязнения, прогнозировать процессы, ведущие к негативным последствиям, оптимизировать природоохранные мероприятия при ртутной интоксикации за счёт введения ограничений как на промышленные, так и сельскохозяйственные технологии.

Цель данной работы – оценка фонового содержания, установление закономерностей накопления и распределения ртути по профилю разных типов почв Республики Коми с учётом ландшафтно-геохимических особенностей территорий.

Объекты и методы

Объектами исследований послужили почвы таёжной зоны Усть-Вымского и Княжпогостского районов Республики Коми.

На основе Государственной почвенной карты Республики Коми масштаба 1:1000000 (Государственная почвенная карта лист Р-39, 1988) составлены почвенная карта (рис. 1, см. цветную вкладку) и систематический список почв (табл.1) районов проведения исследований. Наиболее распространёнными почвами в этих районах являются болотно-подзолистые – 51,4%, подзолы иллювиально-железистые – 17,1%, типичные подзолистые – 16,0% и болотные – 11,3%.

При отборе почвенных образцов был использован маршрутный метод, позволяющий учитывать закономерности формирования почвенного покрова в ландшафтах: от водораздела до геохимически подчинённых ландшафтов.

Определение ртути в образцах почв проводили методом атомной абсорбции на ртутном спектрометре РА-915+ без предварительного разложения образца на пиролитической приставке РП-91С с коррекцией фона неселективного поглощения по Зеemannу (ПНД Ф 16.1:2.23-2000). Пары ртути, образующиеся в результате термического воз-

Таблица 1

Распределение почв в Усть-Вымском и Княжпогостском районах Республики Коми

№ п п	Почвы	Районы и площади, км ²					
		Усть-Вымский район		Княжпогостский район		Площади почв, всего	
		кв. км	%	кв. км	%	кв. км	%
1.	Торфяно-подзолисто-глеевые	–	–	3399,4	13,7	3399,4	11,5
2.	Торфяно-подзолисто-глеевые иллювиально-гумусовые	–	–	68,8	0,3	68,8	0,2
3.	Торфянисто-подзолисто-глееватые	1637,5	34,7	4914,4	19,8	6551,9	22,2
4.	Торфянисто-подзолисто-глееватые иллювиально-гумусовые	297,8	6,3	4956,5	19,9	5254,3	17,8
5.	Подзолы	678,1	14,4	4390,7	17,7	5068,8	17,1
6.	Подзолистые	1486,9	31,5	3253,0	13,1	4739,9	16,0
7.	Горные	–	–	679,1	2,7	679,1	2,3
8.	Болотные	192,6	4,1	3143,2	12,6	3335,8	11,3
9.	Пойменные	361,2	7,7	–	–	361,2	1,2
10.	Водная поверхность	66,4	1,3	49,7	0,2	116,1	0,4
Всего		4720,5	100,0	24854,8	100,0	29575,3	100,0

действия на образец почвы поступали в кювету анализатора. В качестве аналитического сигнала использовали площадь под кривой зависимости интенсивность поглощения – время термического воздействия.

Построение градуировочной зависимости осуществляли по набору ГСО СОРт (ГСО 7183-95); контроль градуировочной зависимости осуществляли по стандартному образцу СДПС-2 (ГСО 2499-83) с массовой долей ртути 130 мкг/кг, а также САЗП-98 (ОСО 39804) с массовой долей ртути 23 мкг/кг.

Результаты и их обсуждение

Накопление и распределение ртути в почвенном покрове зависит от ряда факторов: гранулометрического состава почвообразующих пород, рельефа территории, определяющего направление геохимического стока.

Результатами проведенных исследований установлено, что в почвах Усть-Вымского и Княжпогостского районов Республики Коми содержание ртути в почвах согласуется с нормальным законом распределения или близко к нему. Для распределения ртути характерна положительная асимметричность, в большинстве случаев свидетельствующая о том, что наибольшее число вариаций приходится на величины меньше среднего арифметического. Данные таблицы 2 показывают, что диапазон фоновых колебаний содержания ртути с уровнем значимости 0,5 близки для болотно-подзолистых и подзолистых почв. Это связано с единством почвообразующих пород, близким

гранулометрическим составом почв на суглинках и едиными закономерностями накопления и миграции ртути в ландшафтах. Аналогичные закономерности массовой доли ртути отмечены в почвах, сформированных на древнеаллювиальных и водноледниковых песчаных отложениях (подзолы иллювиально-железистые) и на слабодренированных равнинных водоразделах увалов, флювиогляциальных террасах, покрытых песчаными отложениями (торфянисто-подзолистые иллювиально-гумусовые), но абсолютное содержание ртути в этих почвах ниже, чем в почвах, образованных на суглинистых почвообразующих породах. Установлено, что содержание ртути в органогенных горизонтах, болотно-подзолистых и подзолистых почвах, сформированных на суглинистых породах, составляет 130-200 мкг/кг, в почвах на песчаных и супесчаных почвообразующих породах – 96-149 мкг/кг, что является естественным фоном для данной территории (табл. 2).

Полученные данные по содержанию ртути в изучаемых почвах позволили установить, что в распределении по профилю происходит заметное накопление элемента в органогенных и незначительное в иллювиальных горизонтах, что не противоречит литературным данным [3]. Эти горизонты служат геохимическим барьером на пути миграции ртути в пределах профиля. Для песчаных и пойменных почв характерно сравнительно равномерное распределение ртути.

Повышенное количество ртути в торфяных горизонтах (до 200 мкг/кг) болотно-

Фоновое содержание и элювиально-аккумулятивные коэффициенты ртути в почвах Усть-Вымского и Княжпогостского районов

Почва	Горизонт	Глубина, см	Ω мкг/кг	W, %	K _{эа} *
Торфяно-подзолисто-глеевые иллювиально-гумусовые	A0	0-27	130	39,9	11,8
	A2g	27-38	5,3	45,1	0,5
	Bhg	38-52	11,0	15,8	1,0
	Bg	52-91	10,5	23,8	1,0
	BCg	91-125	11,0	19,1	1,0
Торфяно-подзолисто-глеевые	A0	0-30	190	38,5	14,1
	A2g	30-48	19	16	1,4
	A2Bg	48-63	13,3	30,7	1,0
	Bg	63-95	16,4	16,5	1,2
	BCg	95-110	13,5	11,1	1,0
Торфянисто-подзолисто-глееватые иллювиально-гумусовые	A0	0-10	149	13,9	12,7
	A2g	10-28	8,2	48,2	1,5
	Bhg	28-45	8,4	15,4	1,6
	Bg	45-97	5,3	20,7	1,0
	BCg	97-115	5,4	47,6	1,0
Торфянисто-подзолисто-глееватые	A0	0-11	200	30,9	13,3
	A2hg	11-25	12,7	11,5	0,8
	A2Bg	25-62	9,7	3,5	0,6
	B	62-94	18,6	10,6	1,2
	BC	94-120	15	6,7	1,1
Подзолы иллювиально-железистые	A0	0-3	96	65,8	17,8
	A2	3-19	1,8	14,3	0,3
	B1	19-37	12	23,3	2,2
	B2	37-82	5,3	24,4	1,0
	BC	82-125	5,4	19,9	1,1
Типичные подзолистые	A0	0-5	196	16,7	13,4
	A2	5-13	10	21,2	0,7
	A2B	13-28	12	5,9	0,8
	B2	41-73	20,3	8,0	1,4
	BC	73-110	14,7	11,4	1,2

Почва	Горизонт	Глубина, см	Ω мкг/кг	W, %	K _{за} *
Горно-лесные подзолистые	A0	0-4	73	6,8	4,9
	A2	4-9	1,5	33,3	0,1
	Bh	9-25	15	20,1	1,0
	BC	25-38	13,5	8,3	0,9
	C	38-47	14,8	-	-
Торфяно-перегнойно-болотные	A0	0-18	38,7	14,1	-
	AT1	20-40	37,5	11,2	-
	AT2	40-70	32,5	20,2	-
	G	70-90	34,6	28,4	-
Пойменные дерновые	A _{дер}	0-11	56,4	49,7	6,2
	ABg	11-35	22	16,9	2,3
	B1g	35-71	21,2	15,5	2,2
	B2	71-123	9,7	9,1	1,0

Примечание: * – элювиально-аккумулятивный коэффициент (K_{за}) равен отношению содержания элемента в горизонте к содержанию элемента в почвообразующей породе.

подзолистых почв обусловлено обогащением их органическим углеродом, аккумулирующим ртуть в виде прочных органо-минеральных комплексов.

Меркуризация профилей разных типов почв районов неравномерна. В верхних органических горизонтах подзолистых и болотно-подзолистых почв наблюдалось более высокое содержание ртути под лесными подстилками с хвойным опадом (K_{за} = 11,8-17,8), чем под опадом травянистых растений пойменных почв (K_{за} = 6,2). Вниз по профилю почв содержание металла, как правило, уменьшается, что связано с количеством гумуса, количество которого заметно снижается с глубиной. Для почв, сформированных

на суглинистых породах, распределение ртути соответствует илювиально-элювиальному типу. В болотных, пойменных почвах и подзолах прослеживается более равномерное распределение. Необходимо подчеркнуть, что в подзолах содержание ртути в подстилках очень низкое, а в минеральных горизонтах обнаруживали лишь следовые количества.

Выявлены парные корреляционные зависимости между отдельными тяжёлыми элементами и ртутью в почвах, что позволяет судить о сходной направленности биохимических процессов при почвообразовании. Наибольшая корреляционная зависимость выявлена между ртутью и свинцом

Таблица 3

Коэффициенты корреляции между содержанием тяжёлых металлов в почвах

Металлы	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Mn	Hg
Cu	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-0,21	-	-	-	-	-	-
Zn	0,63	0,26	-	-	-	-	-
Cd	0,86	0,04	0,70	-	-	-	-
Ni	0,98	-0,35	0,60	0,83	-	-	-
Mn	0,39	0,39	0,86	0,38	0,34	-	-
Hg	-0,16	0,80	0,23	0,27	-0,26	0,25	-

($G_{Pb-Hg} = 0,80$), между остальными тяжёлыми металлами и ртутью установлена слабая зависимость (табл. 3)

При использовании ГИС-технологий, на основании полученных аналитических результатов, созданы базы данных содержания ртути по профилю и карты пространственного распределения её в почвах. При картографировании содержания ртути в почвах были использованы массовые доли этого компонента в подстилках и органометных горизонтах, которые обладают аккумулярующей способностью и являются интегральным показателем аэротехногенной меркуризации почвенного покрова. Карты распределения составлены по среднестатистическому содержанию ртути для верхних горизонтов почв. В типичных подзолистых почвах и подзолах иллювиально-железистых они представлены грубогумусными подстилками мощностью 3-5 см, в дерново-подзолистых – органометными горизонтами мощностью до 4 см, в торфянисто-подзолисто-глееватых иллювиально-железистых и торфянисто-подзолисто-глееватых – оторфованными подстилками мощностью до 11 см, а в торфяно-подзолисто-глеевых почвах – до 30 см, в болотных почвах – торфяными горизонтами мощностью до 70 см, в аллювиальных дерновых почвах – дерновыми горизонтами мощностью до 11 см (рис. 2, см. цветную вкладку).

Выводы

1. Выполнена ландшафтно-геохимическая оценка фонового содержания ртути в почвах Усть-Вымского и Княжпогостского районов Республики Коми. Меркуризация фоновых почв определяется особенностями гранулометрического состава почвообразующих пород, а также расположением почв в геохимически автономных и подчинённых ландшафтах.

2. Основное количество ртути аккумулируется в подстилках и органометных горизонтах: наибольшее, как правило, в почвах речных долин (пойменные), на плоских депрессиях, слабодренированных речных увалах и пологих склонах (болотно-подзолистые и подзолы иллювиально-железистые); наименьшее – на водоразделах (подзолы).

3. Дифференциация ртути по генетическим горизонтам более выражена в су-

глинистых автоморфных и менее – в песчаных, полугидроморфных и гидроморфных почвах. Для всех почв характерно элювиально-иллювиальное распределение ртути в профиле, кроме пойменных. В пойменных почвах отмечается относительно равномерное накопление ртути во всех горизонтах.

4. Превышения содержания ртути над ПДК в почвах исследованных районов не отмечено.

5. Создана база данных содержания ртути в почвах Усть-Вымского и Княжпогостского районов Республики Коми с использованием ГИС-технологий, и на её основе составлена карта распределения ртути в исследованных почвах.

Литература

1. Исидоров В.А. Введение в химическую экотоксикологию. СПб: Химиздат, 1999. 144 с.
2. Поведение ртути и других тяжёлых металлов в экосистемах: Аналит. обзор. Ч. 2. Процессы биоаккумуляции, экотоксикология. Новосибирск: Изд. ГПНТБ СО РАН СССР, 1989. 154 с.
3. Коваль А.Т. Эколого-геохимическая оценка загрязнения ртутью компонентов природной среды Амурской области [Электронный ресурс]: Дис. Канд. биол. наук: 03.00.16. М.: РГБ, 2003.
4. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. Новосибирск: Наука, 2000. 222 с.
5. Ridley W. Ian, Stetson Sarah J. A review of isotopic composition as an indicator of the natural and anthropogenic behavior of mercury // Applied Geochemistry. 2006.
6. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп: Справ. изд./ Под ред. В.А. Филова и др. Л.: Химия, 1988. 512 с.
7. Швайкова М.Д. Токсикологическая химия. М.: Медицина, 1975. 378 с.
8. Balarama Krishna M.V., Manjusha Ranjit, Karunasagar D., Arunachalam J. A rapid ultrasound-assisted thiourea extraction method for the determination of inorganic and methyl mercury in biological and environmental samples by CVAAS // Talanta. 2005. V. 67. P. 70-80.
9. Сауков А.А. Геохимия ртути. 1946. 131 с. (Труды Ин-та геологических наук АН СССР. Вып. 78).
10. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология /А.П. Авцын, А.А. Жаворонков, М.А. Риш, Л.С. Строчкова. М.: Медицина, 1991. 496 с.

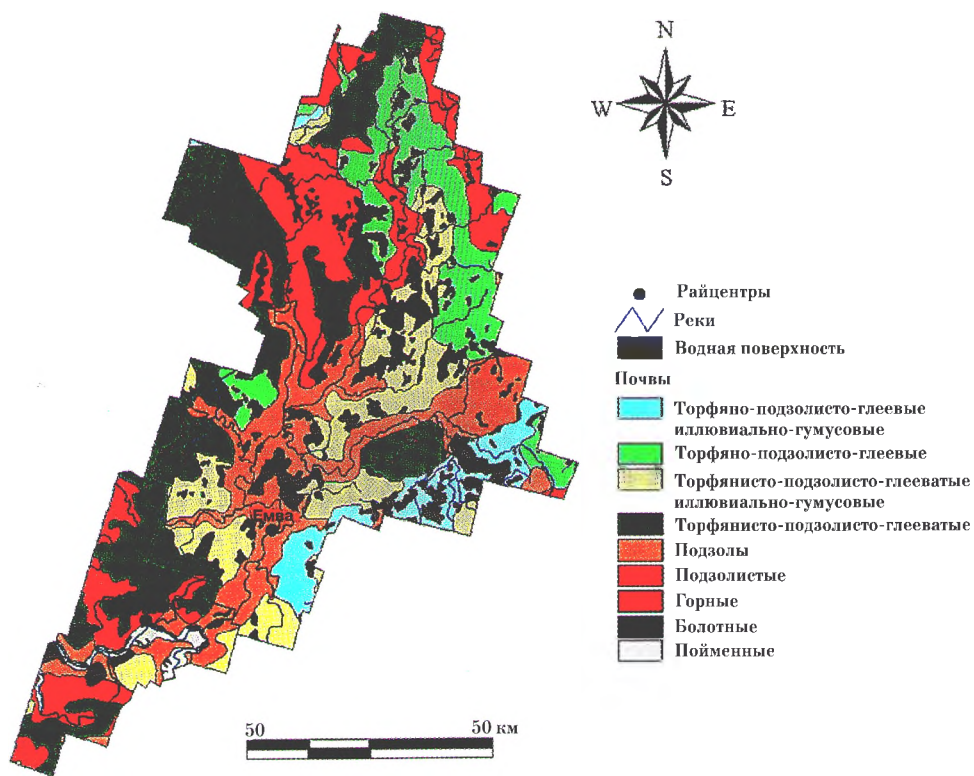


Рис. 1. Почвенная карта Усть-Вымского и Княжпогостского районов Республики Коми

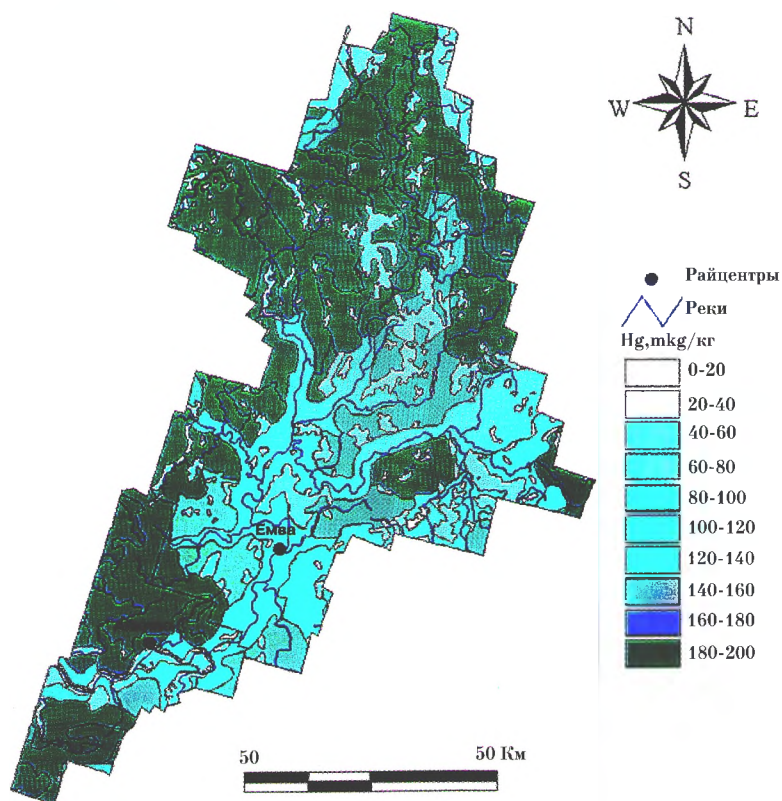


Рис. 2. Карта распределения ртути в почвах Усть-Вымского и Княжпогостского районов