

ПОЧВОВЕДЕНИЕ

УДК 631.416.8:504.064.36:550.4

В. А. Безносиков, Е. Д. Лодыгин, А. Н. Низовцев

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ И ПРОФИЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ПОЧВАХ ЕСТЕСТВЕННЫХ ЛАНДШАФТОВ*

Введение

Уникальные геохимические и токсикологические свойства ртути обуславливают особенности концентрирования и перераспределения в различных компонентах окружающей среды, способность накапливаться в пищевых цепях, разнообразие форм миграции и специфику трансформации в природных и техногенных условиях. Ртуть принадлежит к классу наиболее токсичных поллютантов среди тяжелых металлов. По степени опасности ее относят к первому классу [1]. Элементарная ртуть и ее соединения включены Всемирной организацией здравоохранения, Агентством по охране окружающей среды США, Европейским сообществом, а также Россией в список наиболее опасных загрязняющих веществ.

Формы существования ртути определяют характер ее токсических свойств: нейротоксические, нефротоксические, тератогенные, мутагенные, канцерогенные, эмбриотоксические и гонадотоксические свойства [2, 3]. Наибольшую опасность представляют соединения ртути с органическими лигандами, которые не имеют пороговой концентрации и проявляются в генотоксических и канцерогенных свойствах. Присутствие ртутьорганических соединений в любом количестве опасно для живых организмов [4]. Необходим постоянный контроль состояния окружающей природной среды для предупреждения негативного воздействия ртутного загрязнения. В природном круговороте элементы почвы являются главным депонирующим компонентом [5, 6].

Анализ нормативно-методической литературы, регламентирующей допустимые нагрузки на почвы по ртути, позволяет констатировать, что существующие ПДК в области антропогенного воздействия не дифференцированы по природно-климатическим зонам и поэтому не могут быть использованы в конкретном регионе при

Безносиков Василий Александрович — д-р с.-х. наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН; e-mail: soil@ib.komisc.ru
Лодыгин Евгений Дмитриевич — канд. биол. наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН; e-mail: lodigin@ib.komisc.ru
Низовцев Андрей Николаевич — вед. инженер-химик, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН; e-mail: nizovtsev@yandex.ru

* Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН, проект № 12-П-4-1008.

© В. А. Безносиков, Е. Д. Лодыгин, А. Н. Низовцев, 2013

проведении экологических экспертиз. Почвы в экстремальных климатических условиях Севера обладают низкой емкостью катионного обмена и слабой способностью к самоочищению и, следовательно, необходим систематический контроль их состояния. В настоящее время сведения о фоновом содержании ртути в почвах Республики Коми ограничены, многие из них недостаточно увязаны с вариабельностью ее содержания в почвах. Оценка естественного фона ртути, процессов накопления и перераспределения ее в профиле почв является актуальной задачей, решение которой позволит объективно выявить, локализовать и своевременно вводить ограничения как на промышленные, так и на сельскохозяйственные технологии [7].

Цель работы: оценить содержание, пространственное и профильное распределение, выявить закономерности накопления ртути в естественных почвах таежной зоны с учетом ландшафтно-геохимических особенностей территории Европейского северо-востока (на примере Республики Коми).

Объекты и методы исследования

Объектами исследований послужили почвы таежной зоны Республики Коми (рис. 1). При отборе почвенных образцов был использован маршрутный метод, позволяющий учитывать закономерности формирования почвенного покрова в ланд-

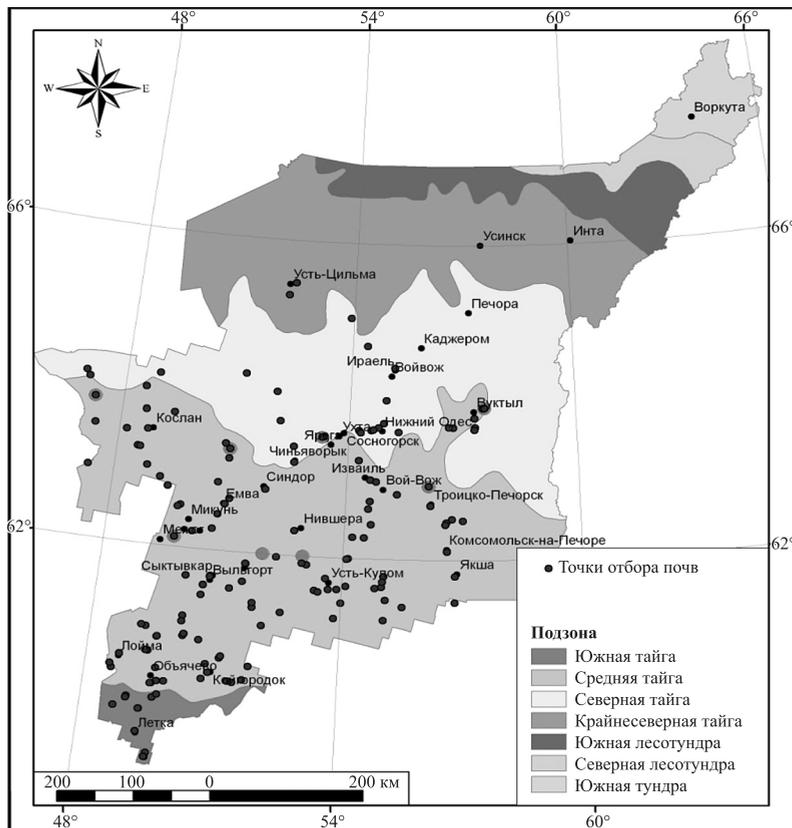


Рис. 1. Схема расположения точек отбора проб почв на фоновых ландшафтах

шафтах: от водораздела (автоморфные почвы) до геохимически подчиненных ландшафтов — понижений (гидроморфные почвы) в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 и ГОСТ 17.4.4.02-84 [8, 9]. Картографической основой для составления систематического списка почв послужила оцифрованная Государственная почвенная карта Республики Коми масштабом 1:1 000 000 [10]. Построение картосхемы распределения ртути в почвах выполнено с применением программы ArcView GIS 3.2a.

Количественный химический анализ на содержание валовой ртути в почвах проведен в экоаналитической лаборатории «Экоаналит» Института биологии Коми НЦ УрО РАН, аккредитованной в системе аккредитации аналитических лабораторий (центров) Росстандарта России, аттестат РОСС RU. 0001.511257 от 16 апреля 2009 г. Определение содержания ртути проводили методом атомной абсорбции с использованием ртутного спектрометра РА-915+ на пиролитической приставке РП-91С без предварительного разложения образца с коррекцией неселективного поглощения по Зеemannу [11]. Построение градуировочной зависимости осуществлялось по набору СОРт (ГСО 7183-95, $\omega^{\text{атт.}}_1 = 101$ мкг/кг, $\omega^{\text{атт.}}_2 = 301$ мкг/кг, $\omega^{\text{атт.}}_3 = 1000$ мкг/кг, $\omega^{\text{изм.}}_1 = 96$ мкг/кг, $\omega^{\text{изм.}}_2 = 304$ мкг/кг, $\omega^{\text{изм.}}_3 = 997$ мкг/кг). Контроль корректности зависимости осуществлялся по стандартному образцу СДПС-2 (ГСО 2499-83, $\omega^{\text{атт.}} = 130$ мкг/кг, $\omega^{\text{изм.}} = 121$ мкг/кг), а также САЗП-98 (ОСО 39804, $\omega^{\text{атт.}} = 23$ мкг/кг, $\omega^{\text{изм.}} = 25$ мкг/кг). Результаты контроля признаны удовлетворительными.

Результаты исследования и их обсуждение

Для выявления антропогенных геохимических ситуаций, их масштаба и скорости техногенного загрязнения, для нужд мониторинга окружающей среды необходимо знать фоновое (природное) содержание ртути в региональных почвах и почвообразующих породах, иметь представление о распределении металла в почвенном профиле и природных факторах, влияющих на это распределение.

Проведенные систематические исследования содержания ртути в почвах таежной зоны позволили установить, что фоновое содержание ртути в органогенных горизонтах определяется составом почвообразующих пород, содержанием органического вещества, процессами почвообразования (глееподзолистый, подзолистый иллювиально-гумусовый, типичный подзолистый и дерново-подзолистый) в направлении с севера на юг в соответствии с биоклиматическими подзонами — крайнесеверной, северной, средней и южной тайгой и ландшафтно-геохимическими условиями (таблица). Содержание ртути в суглинистых почвообразующих породах колеблется от 13,5 до 15,0 мкг/кг, супесчаном аллювии — от 9,0 до 9,7 мкг/кг, в песчаных отложениях — от 4,0 до 5,4 мкг/кг. Разнородность почвообразующих пород по содержанию ртути обусловила пространственную пестроту ее накопления в почвах. Содержание ртути в малогумусных подзолах ниже кларка литосферы земли (83 мкг/кг) или превышает его: колебания составляют 1,0–1,13. В подзолистых и болотно-подзолистых типах почв интервал кларкового отношения варьирует в диапазоне 1,46–3,13. Массовая доля ртути ниже кларка в аллювиальных дерновых (0,14–0,39), дерново-карбонатных (0,48), дерново-подзолистых почвах (0,96), что свидетельствует о низкой аккумуляции ее в органогенных горизонтах.

В автоморфных почвах геохимически автономных ландшафтов (элювиальные) среднее значение массовой доли ртути в дерново-карбонатных почвах составляет 40 мкг/кг (северная тайга), в дерново-подзолистых — 80 мкг/кг (южная тайга) и в ти-

Среднее содержание ртути в органогенных горизонтах почв Республики Коми ($P=0,95$)

Тип почвы	Зона тайги	Среднее значение массовой доли ртути, $\bar{\omega}$ (Hg), мкг/кг	Стандартное отклонение среднего, $S(\bar{\omega})$, мкг/кг	Диапазон значений, ($\omega_{\min} \div \omega_{\max}$), мкг/кг	Число измерений, N	Отношение к кларку
Дерново-подзолистые	южная	80	13	64–98	7	0,96
Типичные подзолистые	средняя	200	40	140–280	15	2,41
Глееподзолистые	северная	260	26	230–320	12	3,13
	крайнесеверная	220	40	150–270	14	2,65
Подзолы	южная	90	15	60–120	13	1,13
	средняя	90	16	70–125	11	1,13
	северная	80	27	32–112	24	1,01
	крайнесеверная	60	16	38–80	12	0,73
Торфянисто-подзолисто-глеватые иллювиально-гумусовые	южная	180	40	130–220	11	2,17
	средняя	160	40	106–230	9	1,93
	северная	160	40	90–240	8	1,93
	крайнесеверная	150	16	120–180	6	1,81
Торфяно-подзолисто-глеевые иллювиально-гумусовые	южная	150	22	103–180	12	1,81
	средняя	140	27	100–170	8	1,69
	северная	121	25	103–145	10	1,46
Торфянисто-подзолисто-глеватые	южная	210	50	120–310	57	2,53
	средняя	200	40	140–260	17	2,41
	северная	190	40	150–240	30	2,29
	крайнесеверная	190	30	115–260	38	2,29
Торфяно-подзолисто-глеевые	южная	190	40	130–250	27	2,29
	средняя	180	25	160–220	14	2,17
	северная	170	30	120–220	14	2,05
	крайнесеверная	160	30	114–230	12	1,93
Болотные торфяные	средняя	130	5	120–140	14	1,57
	северная	100	11	65–140	12	1,20
	крайнесеверная	70	4	54–80	9	0,84
Аллювиальные дерновые	южная	30	17	3–69	15	0,39
	средняя	24	23	9–83	34	0,29
	северная	24	11	9–47	17	0,29
	крайнесеверная	12	1	10–14	12	0,14
Дерново-карбонатные	северная	40	14	40–80	6	0,48

пичных подзолистых — 200 мкг/кг (средняя тайга). Низкое значение ртути в дерновых горизонтах дерново-подзолистых и дерново-карбонатных почв (слабокислая среда), по-видимому, связано с биогенным фактором (интенсивное поглощение растениями), высоким накоплением фульватов ртути, мигрирующих по профилю, и низким накоплением нерастворимых гуминов, содержащих ртуть.

С продвижением с юга на север усиливается степень оглеения, что приводит к росту валового содержания ртути в глееподзолистых почвах до 220–260 мкг/кг. В геохимически подчиненных ландшафтах (трансэлювиально-аккумулятивные): полугидроморфных и гидроморфных почвах на слабодренированных водоразделах, увалах, пологих склонах, флювиогляциальных террасах, покрытых песчаниками, содержание ртути варьирует в диапазоне от 121 мкг/кг в торфяно-подзолисто-глеевых иллювиально-гумусовых (северная тайга) до 180 мкг/кг в торфянисто-подзолисто-глееватых иллювиально-гумусовых почвах (южная тайга). В подзолах, сформированных в автоморфных условиях, на древнеаллювиальных и водноледниковых песчаных отложениях, значение средней массовой доли ртути составляет от 60 мкг/кг в крайнесеверной тайге до 90 мкг/кг в южной тайге. Массовая доля ртути в болотно-подзолистых почвах, сформированных на суглинистых почвообразующих породах, с признаками заболачивания, находится в интервале от 160 мкг/кг в крайнесеверной до 190 мкг/кг в южной тайге. В тофяно-болотных почвах (верховые болота), представляющих группу гидроморфных почв, избыточное застойное увлажнение и анаэробные условия затрудняют разложение растительного опада и приводят к их консервации и накоплению торфа. Фоновое значение массовой доли ртути в этих почвах закономерно увеличивается от крайнесеверной (70 мкг/кг) до средней тайги (130 мкг/кг).

По результатам определения массовой доли ртути в почвах естественных ландшафтов Республики Коми составлена база данных с использованием ГИС-технологий и на ее основе картосхема пространственного распределения ртути (ArcView GIS 3.2a), фрагмент которой представлен на рис. 2. При картографировании содержания ртути в почвах были использованы значения ее массовой доли в органогенных горизонтах, обладающих наибольшей аккумулялирующей способностью и являющихся интегральным показателем меркуризации почвенного покрова.

Характер проявления миграционных процессов ртути определяется количеством органического вещества и гранулометрическим составом почв. Результаты исследований показали, что аккумуляция металла происходит главным образом в верхних органогенных горизонтах, при понижении его содержания вниз по профилю. Органогенные горизонты являются основным геохимическим барьером для ртути, оказывающим значительное влияние на природные процессы концентрирования элемента в экосистемах. Преобладание аэробных условий в почвах снижает подвижность окисленных форм ртути. Иллювиальные горизонты автоморфных почв, сформированные на песчаных отложениях, не являются геохимическими барьерами для ртути. В болотно-подзолистых почвах происходит резкая смена кислородной обстановки на анаэробно-глеевую: наблюдается понижение Eh среды — окислительно-восстановительного потенциала. Более мощный глеевый горизонт, как следствие смены окислительных условий на восстановительные в болотно-подзолистых почвах, приводит к образованию более «размытого» барьера ртути, особенно характерного для торфяно-подзолисто-глеевых почв, и повышение концентрации осаждающейся ртути в пространстве почвенного профиля в данном случае будет незначительным. Роль геохимических барьеров ртути в почвах

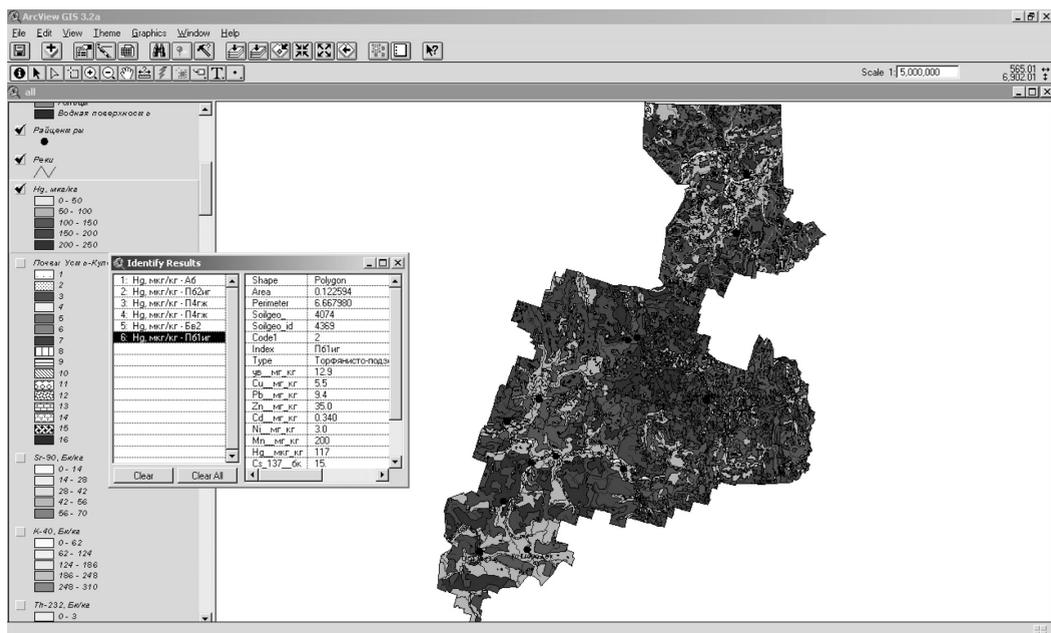


Рис. 2. Фрагмент базы данных содержания ртути в органогенных горизонтах и картосхема ее пространственного распределения в почвах естественных ландшафтов Республики Коми

возрастает с севера на юг с усилением степени гидроморфизма (см. таблицу). В условиях кислой реакции среды в почвах накопление ртути происходит, главным образом, в органогенных горизонтах как в суглинистых, так и в песчаных почвах в результате биогенной аккумуляции, приводящей к прочному связыванию ее гуминовыми кислотами. В кислых почвах этот процесс протекает преимущественно путем ионного обмена (обратимая химическая реакция), а в нейтральной или слабощелочной среде (дерново-карбонатные почвы) за счет адсорбции нейтральных молекул гидроксида ртути ППК. При нейтрализации среды ртуть превращается в малорастворимые гидроксиды, которые адсорбируются коллоидами.

Во всех почвах отмечено высокое сродство ртути к углероду органического вещества ($r_{\text{Hg-Cорг}} = 0,90-0,99$). Максимальное значение коэффициентов корреляции ($r_{\text{Hg-Cорг}}$) выявлено в гидроморфных и полугидроморфных почвах (рис. 3). Специфические органические кислоты ведут себя подобно комплексообразующему сорбенту, что приводит к концентрированию элемента в почвах [12, 13]. Миграция ртути из органогенных горизонтов незначительна, минеральная толща почв слабо обогащена ртутью.

Органогенные горизонты удерживают до 60–70 % валовой ртути. В целом характер распределения массовой доли ртути для всех почв таежной зоны имеет регрессивно-аккумулятивный тип, кроме болотных торфяных и торфяно-подзолисто-глеевых почв. В болотных торфяных почвах отмечается относительно равномерное накопление ртути по профилю, в торфяно-подзолисто-глеевых почвах — элювиально-иллювиальное.

Исследования показали, что в минеральной толще исследуемых почв на распределение ртути по профилю оказывает влияние сорбция илистой фракцией: $r_{\text{Hg-ил}} = 0,91$ для почв на суглинках и $r_{\text{Hg-ил}} = 0,81$ для почв на песках (рис. 4). Таким образом, миграционная способность ртути обусловлена в основном количеством органического

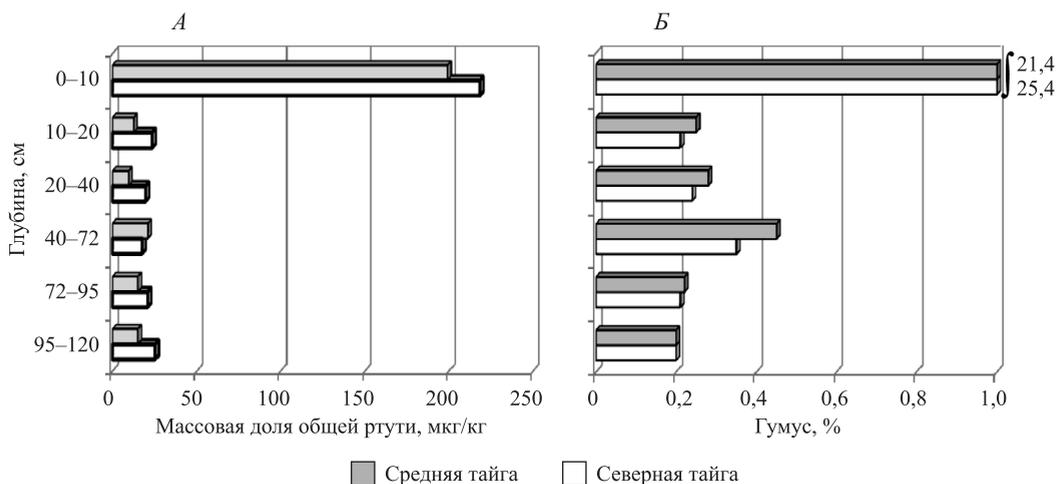


Рис. 3. Профильное распределение ртути (А) и гумуса (Б) в торфянисто-подзолисто-глееватой почве

вещества и гранулометрическим составом.

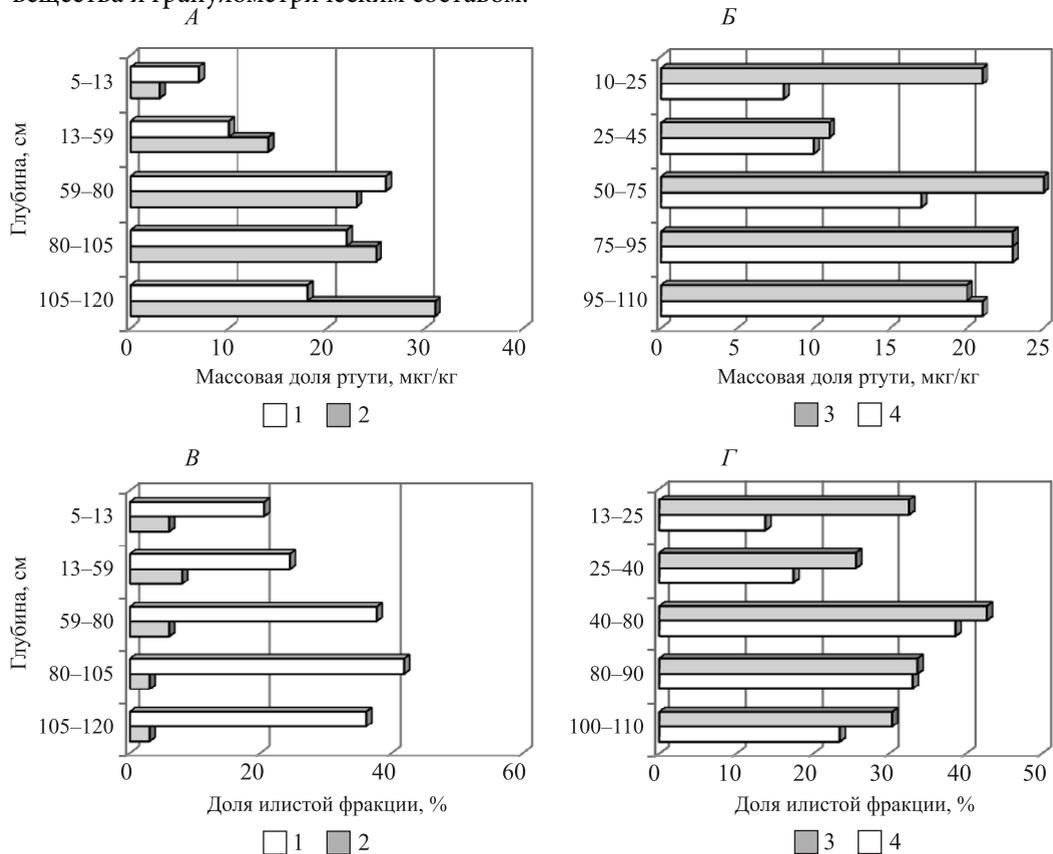


Рис. 4. Распределение ртути (А, Б) и илистой фракции (В, Г) по горизонтам почв:

1 — типичная подзолистая; 2 — подзол иллювиально-железистый; 3 — торфянисто-подзолисто-глееватая; 4 — торфянисто-подзолисто-глееватая иллювиально-гумусовая на моренных суглинках почвы.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что диапазоны фоновых колебаний содержания ртути близки для суглинистых болотно-подзолистых и подзолистых почв. Это связано с единством пород, близким гранулометрическим составом почв на суглинках и едиными закономерностями миграции веществ в ландшафте. Аналогичные закономерности массовой доли ртути в почвах таежной зоны отмечены для почв, сформированных на песчаных отложениях: подзолов и торфянисто-подзолисто-глеевых иллювиально-гумусовых, но абсолютное содержание ртути в них ниже, чем в почвах, образованных на суглинистых почвообразующих породах. Разное содержание ртути в почвах объясняется также различным расположением их в ландшафтах: в автономных почвах ее концентрация несколько ниже по сравнению с подчиненными, что связано с миграционно-аккумулятивными процессами.

Определены особенности внутрипрофильного распределения валовых форм ртути в основных типах почв таежной зоны. Независимо от типа почвы и их зонального расположения преобладают аккумулятивное и аккумулятивно-иллювиальное распределения валовой ртути по профилю. Выявлено, что ртуть аккумулируется главным образом в органогенных горизонтах, ее выщелачивание незначительно и меркуризации минеральной толщи почв не происходит.

Литература

1. СП 11-102-97. Инженерно-экологические изыскания для строительства. Утвержден Госстроем России от 10 июля 1997 г. № 9-1-1/69. 1997. 55 с.
2. Кузубова Л. И., Шуваева О. В., Аношин Г. Н. Метилртуть в окружающей среде (распространение, образование в природе, методы определения). Новосибирск, 2000. 82 с.
3. Оценка воздействия ртутного загрязнения на компоненты природной среды Приангарья / Коваль А. Т., Руш Е. А., Королева Г. П., Удодов Ю. Н., Андрулайтис Л. Д. // Экологический вестник Северного Кавказа. 2006. Т. 2, № 1. С. 41–59.
4. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп / под ред. В. А. Филова и др. Л.: Химия, 1988. 512 с.
5. Kerndorff H., Schnitzer M. Sorption of metals on humic acid // *Geochimica et cosmochimica acta*. 1980. Vol. 44, N 11. P. 1701–1708.
6. Безносиков В. А., Лодыгин Е. Д., Кондратенко Б. М. Оценка фонового содержания тяжелых металлов в почвах европейского северо-востока России // *Почвоведение*. 2007. № 9. С. 1064–1070.
7. Золотарева Б. Н. Тяжелые металлы в почвах Верхнеокского бассейна // *Почвоведение*. 2003. № 2. С. 173–182.
8. ГОСТ 17.4.3.01-83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб. Утвержден Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 21.12.1983. № 6393. М.: ФГУП Стандартинформ, 2008. 3 с.
9. ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализа. Утвержден Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19.12.1984 № 4731. М.: ФГУП Стандартинформ, 2008. 7 с.
10. Государственная почвенная карта СССР / под ред. гл. ред. акад. И. П. Герасимова, чл.-кор. ВАСХНИЛ В. В. Егорова, проф. Е. Н. Иванова и д-ра наук Н. Н. Розова, 1958.
11. ПНДФ 16.1:2.23-2000. Методика выполнения измерений массовой концентрации общей ртути в пробах почв и грунтов на анализаторе ртути РА-915+ с приставкой РР-91С.
12. Варшал Г. М., Кошечева И. Я., Хушвахтова С. Д., Холин Ю. В. О механизме сорбции ртути (II) гуминовыми кислотами // *Почвоведение*. 1998. № 9. С. 1071–1078.
13. Иванов Г. М., Кашин В. К. Ртуть в гумусовых горизонтах почв Забайкалья // *Почвоведение*. 2010. № 1. С. 30–36.

Статья поступила в редакцию 13 сентября 2012 г.