

Ртуть в техногенно нарушенных грунтах Республики Коми

© 2013. А. Н. Низовцев, вед. инженер, В. А. Безносиков, д.с.-х.н., зав. лабораторией, Б. М. Кондратенко, к.х.н., зав. лабораторией, Д. Н. Габов, к.б.н., н.с., Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, e-mail: nizovtsev@yandex.ru

Проведена дифференциация территории посёлка золотодобывающей артели по степени загрязнения парами ртути воздуха. Локализованы очаги загрязнения: балок для хранения металлической ртути и печь для отжига металла из амальгам. Проведено определение массовой доли общей ртути в растениях, пробах почвогрунтов на территории техногенеза, а также в образцах с фоновых участков.

The gold booty settlement territory is differentiated according to the degree of air contamination with Mercury vapor. Sources of pollution are localized: metallic mercury storage beams and metal amalgams Furnace. Mass share of general Mercury is calculated in plants, ground samples on the territory of technogenesis, as well as in samples from base-line areas.

Ключевые слова: ртуть, почва, растения, металл, загрязнение, амальгама, добыча золота

Keywords: mercury, soil, plants, metal, pollution, amalgam, gold mining

Загрязнение почв тяжёлыми металлами (ТМ), такими как ртуть, кадмий, свинец, стронций, никель и др., – один из самых распространённых видов антропогенного воздействия [1]. Интенсивность «ртутного пресса» на биосферу с каждым годом возрастает из-за активного практического использования ртути и её соединений. Отмечается постоянное повышение общего ртутного фона как следствие отдельных локальных загрязнений вод и почв, а также появление геохимических аномалий техногенного характера, вклад которых неуклонно возрастает по мере расширения производственной деятельности человечества [2].

Национальный парк «Югыд Ва» является одной из крупных особо охраняемых природных территорий России и входит в список объектов Всемирного наследия «Девственные леса Коми» ЮНЕСКО [3, 4]. В начале 80-х годов XX века на территории парка велась добыча рудных полезных ископаемых. Значительный ущерб был нанесён реке Кожим, одному из наиболее крупных притоков реки Печора. На её берегах в посёлке Сана-Вож (Интинский район, Республика Коми) в течение десяти лет велась добыча россыпного золота способом амальгамирования.

Амальгамная добыча золота относится к числу методов, наносящих непоправимый ущерб окружающей природной среде. Амальгамация – способ извлечения золота, основанный на избирательном смачивании ртутью частиц золота с образованием амальгамы, кото-

рая затем отделяется от породы. Ртуть не растворяет золото, а лишь смачивает и диспергирует его с получением амальгамы, т. е. образует интерметаллические соединения типа $AuHg_2$, Au_2Hg и др. В состав амальгамы входят твёрдые растворы золота с ртутью и жидкая ртуть. Лучшее всего ртуть смачивает чистое золото [5]. Общие принципиальные технические схемы добычи золота достаточно известны [6].

Основные потери ртути, как правило, происходят на стадии концентрирования: для выделения золота из амальгамы часто применяют отжимку и отпарку. Отжимка проводится для отделения излишней ртути на плотной ткани после предварительной промывки горячей водой. Отделяют имеющиеся в ней частицы железа, попавшие в неё при измельчении, магнитом. Отжимка производится в прессах с ручным или механическим приводом. Твёрдая амальгама с содержанием 40–50% золота направляется на отпарку в ретортах при температуре сначала 300–400 °С а затем 750–800 °С в течение 3–6 ч. После отпарки получается золото 750–900 пробы, в котором содержится до 0,1% ртути. Это золото затем отправляется на аффинажный завод для окончательной очистки [5].

Образующиеся в ходе очистки золотого концентрата металлическая ртуть и её оксид поступают в окружающую среду непосредственно или через аэротехногенный перенос и попадают в почвы – основной геохимический барьер на пути техногенной ртути [7].

Цель данной работы – оценка степени загрязнения почв, миграционные характеристики и пространственное распределение ртути на территории амальгамационного концентрирования золотоносной руды до металлического золота.

Объекты и методы исследования

Район исследований расположен на территории Приполярного Урала (бассейн рек Кожим-Балбан-ю, п. Сана-Вож Интинского района Республики Коми), в подзоне крайне-северной тайги, и входит в границы национального парка «Югыд Ва». Участок расположен на катене, на склоне холма, включающем пойму, террасу, водораздел. Терраса с одной стороны обращена к речной долине, с другой – к более высоким элементам рельефа (водоразделу). Климат суровый с длительной холодной зимой и коротким прохладным летом; длительность вегетационного периода примерно 60 дней. Среднегодовая температура воздуха составляет $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, средняя температура самого тёплого месяца июля немного выше $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При оценке степени загрязнения территории был использован маршрутный метод, позволяющий учитывать закономерности формирования почвенного покрова и техногенных территорий: от водораздела до геохимически подчинённых пойменных ландшафтов. Точки пробоотбора воздуха, почв и растений координировали с помощью GPS-навигатора и наносили на карту-схему.

Объектами исследования служили почвогрунты посёлка, горные торфянисто-подзолисто-глееватые почвы фоновых территорий, а также три вида растений: иван-чай узколистый – *Chamaenerion angustifolium* (L.) Scop., щучка дернистая – *Deschampsia cespitosa* (L.) Beauv. и дудник лесной – *Angelica sylvestris* L.

Содержание ртути в воздухе определяли в режиме онлайн методом атомной абсорбции с помощью спектрометра РА-915+ (Люмекс, Россия), в растительных и почвенных образцах – методом атомной абсорбции спектрометром РА-915+ совместно с пиролитической приставкой РП-91С (Люмекс, Россия) [8].

Для построения и контроля стабильности градуировочных характеристик при определении массовой доли ртути в твёрдых объектах использовали стандартные и референтные материалы: набор СОРт (ГСО 7183-95, $\omega_{\text{атт.1}} = 101\text{ мкг/кг}$, $\omega_{\text{атт.2}} = 301\text{ мкг/кг}$, $\omega_{\text{атт.3}} = 1000\text{ мкг/кг}$, $\omega_{\text{изм.1}} = 96\text{ мкг/кг}$, $\omega_{\text{изм.2}} = 303\text{ мкг/кг}$,

$\omega_{\text{изм.3}} = 995\text{ мкг/кг}$) и соответственно ГСО 2499-83 (СДПС – 2, $\omega_{\text{атт.}} = 130\text{ мкг/кг}$, $\omega_{\text{изм.}} = 121\text{ мкг/кг}$), ОСО 39804 (САЗП-98, $\omega_{\text{атт.}} = 25\text{ мкг/кг}$, $\omega_{\text{изм.}} = 32\text{ мкг/кг}$), сертифицированные референтные материалы Dogfish Muscle and liver Certified Reference Material for Trace Metals Dorm – 2 $\omega_{\text{атт.}} = 4470\text{ мкг/кг}$, $\omega_{\text{изм.}} = 4510\text{ мкг/кг}$) и Fish Protein Certified Reference Material for Trace Metals Dorm – 3 $\omega_{\text{атт.}} = 409\text{ мкг/кг}$, $\omega_{\text{изм.}} = 420\text{ мкг/кг}$).

В лаборатории образцы проб почв, грунтов и растений высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Почвы разделяли на 3 фракции по диаметру частиц: <1 , $1-5$, $>5\text{ мм}$.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе работы проведена предварительная дифференциация территории по степени загрязнения парами ртути воздуха на 2 зоны: «жилоую» и «промышленную». В балках жилой зоны содержание паров ртути не превышало фоновых значений ($0-8\text{ нг/м}^3$), локальные всплески отмечены в балках хранения золотопромышленного концентрата ($114-246\text{ нг/м}^3$). Замеры осуществляли как на открытых пространствах, так и внутри расположенных на территории посёлка жилых и подсобных помещений. В промышленной зоне посёлка локализованы два очага загрязнения: балок для хранения металлической ртути (содержание ртути в воздухе составило 355 нг/м^3) и печь для отжига ртути из амальгам (содержание ртути в воздухе – 662 нг/м^3). В почвогрунтах очагов меркуризации были заложены разрезы (рис. 1), иллюстрирующие различный характер техногенеза.

Содержание ртути в поверхностном слое почвогрунтов территории посёлка варьирует в пределах $24-1500\text{ мкг/кг}$, закономерно убывая по мере удаления от «промышленной» зоны. Повышенные значения элювиально-аккумулятивного $K_{\text{за}}$ (отношение массовой доли общей ртути в исследуемой почве к содержанию в материнской породе) и кумулятивного коэффициентов $K_{\text{к}}$ (отношение массовой доли общей ртути в исследуемой почве к массовой доле общей ртути в фоновой почве) (табл. 1) свидетельствуют о высокой степени загрязнения территории посёлка. Уменьшение значений $K_{\text{за}}$ и $K_{\text{к}}$ происходит в направлении жилой части посёлка и естественного понижения рельефа местности к руслу ручья, что указывает на активную миграцию ртути за пределы техногенной зоны.

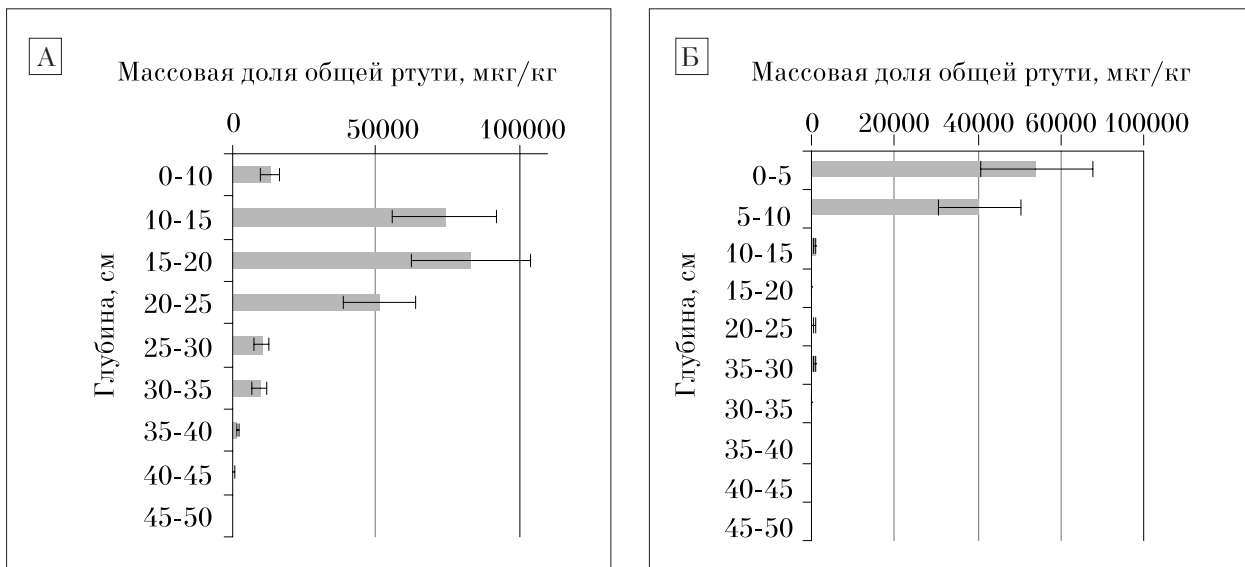


Рис. 1. Распределение общей ртути по профилю разрезов техногенных почвогрунтов с техногенным (А) и аэротехногенным (Б) поступлением ртути

Таблица 1

Уровень химического загрязнения почв ртутью

Объект	Валовая ртуть, мкг/кг	K_k	$K_{за}$
Промышленная зона	74500±18600	1128,3	4137,1
Жилая зона	124 ±31	1,9	6,9
Склон	1120 ±280	16,9	62,1
Пойма	390 ±98	5,9	21,8
Фон	66±30	1	3,7

Примечание: K_k – коэффициент концентрирования (отношение массовой доли ртути в поверхностном слое исследуемой почвы к массовой доле ртути в органогенном горизонте фоновой почвы); $K_{за}$ – элювиально-аккумулятивный коэффициент (отношение массовой доли ртути в поверхностном слое почвы к массовой доле ртути в материнской породе).

Данные анализа аллювиальных отложений в районе впадения ручья Желанного в р. Балбанью, удалённую на 0,3–0,4 км от зоны техногенеза, показали значительный уровень загрязнения на данном участке поймы реки: значение массовой концентрации ртути в образцах составило 2900±700 мкг/кг, что в 1,4 раза выше ПДК для почвы, что свидетельствует о распространении загрязнения на обширные территории с поверхностным и внутрипочвенным стоком.

Результаты исследований фоновой торфянисто-подзолисто-глеевой почвы показали, что максимальное накопление ртути (68±30 мкг/кг) происходит в верхней части органогенного горизонта (0–5 см) (рис. 2), граница элювиального горизонта с минимумом аккумуляции ртути (8±4 мкг/кг) находится уже на глубине 25–35 см от поверхности. Распределение элемента по профилю, таким образом, носит регрессивно-аккумулятивный ха-

рактер, проявляющийся в накоплении металла в верхних горизонтах почв и резком понижении его содержания вниз по профилю.

При оценке содержания общей ртути по профилю разрезов установлено, что значения массовой концентрации ртути выше значения ПДК_{почва} [9] в 8 образцах из 29 отобранных проб (рис. 1). Среднее значение массовой доли ртути в разрезах с техногенным и аэротехногенным поступлением ртути на поверхность почвы составило 13200±3300 и 54000±13500 мкг/кг соответственно, что выше ПДК в 6–25 раз.

Представленные разрезы иллюстрируют два различных типа техногенеза: техногенные участки – утечка металлической ртути (разрез А – насыпной грунт, состоящий из каменисто-гравийного материала) и аэротехногенное загрязнение от выпаривания металла из амальгамы в печи (разрез Б – частично нарушенный участок).

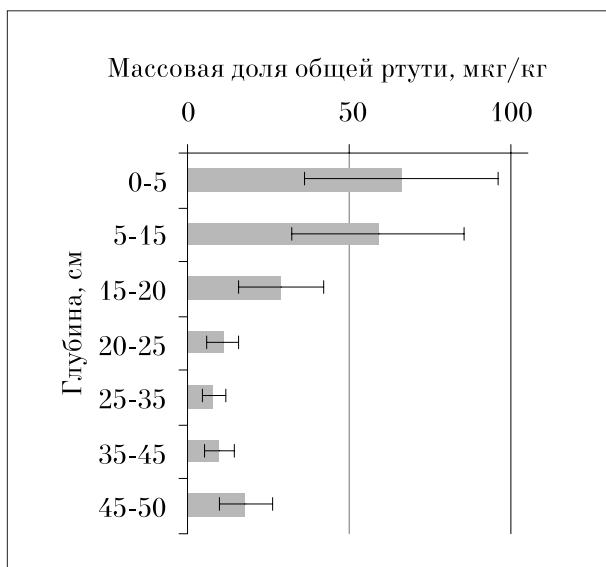


Рис. 2. Распределение общей ртути по профилю разреза фоновой горной торфянисто-подзолисто-глееватой почвы

В обоих разрезах отмечается высокое сродство ртути к органическому углероду 0,93 и 0,73 соответственно, несмотря на то, что доля $C_{орг}$ в разрезе А с техногенным поступлением элемента почти в 3 раза меньше, чем в разрезе Б с аэротехногенным загрязнением на глубине 5–10 см. В горизонте 0–5 см разреза А с техногенным поступлением металла органический углерод не обнаружен, а в разрезе с аэротехногенным поступлением элемента его содержание составило 2,2%.

Для разреза с техногенным загрязнением (рис. 1) отмечено превышение ПДК в 41,5 раза в горизонте 15–20 см (массовая концентрация ртути составила 83000 ± 21000 мкг/кг). Выяв-

лено высокое значение коэффициента корреляции ($r = 0,98$) между значениями массовой концентрации ртути и фракции мелкозёма с диаметром частиц меньше 1 мм. Сдвиг максимума содержания ртути вниз по профилю согласуется с профильным распределением углерода. Роль геохимического барьера на пути миграции ртути выполняет, в данном разрезе, мелкозём с размером частиц < 1 мм (рис. 3). Минимальное значение массовой доли ртути составило 160 ± 70 мкг/кг в горизонте 65–70 см.

Максимальное содержание ртути, отмеченное в горизонте 0–5 см разреза с аэротехногенным поступлением определяемого элемента (рис. 1), составило 54000 ± 13500 мкг/кг (27 ПДК), минимальное – 22 ± 11 мкг/кг уже на глубине 55–60 см. Ртуть, поступающая в почву, аккумулируется и прочно фиксируется в верхних гумусовых горизонтах, медленно удаляясь при поглощении растениями, выщелачивании, эрозии и дефляции ($R^2_{Hg-фракцией < 1мм} = 0,57$, тогда как $R^2_{Hg-C_{орг}} = 0,73$). Таким образом, гумусово-аккумулятивный горизонт выступает по отношению к ионным формам ртути в роли природного сорбента.

Практически весь грунт на территории посёлка – насыпной. Спустя десятилетия с момента прекращения работ по обогащению золоторудного концентрата наблюдали процессы первичной сукцессии, выраженные в появлении многолетних растений с широкими пределами толерантности: иван-чай узколистный – *Chamaenerion angustifolium* (L.) Scop., щучка дернистая – *Deschampsia cespitosa* (L.) Beauv. и дудник лесной – *Angelica sylvestris* L.

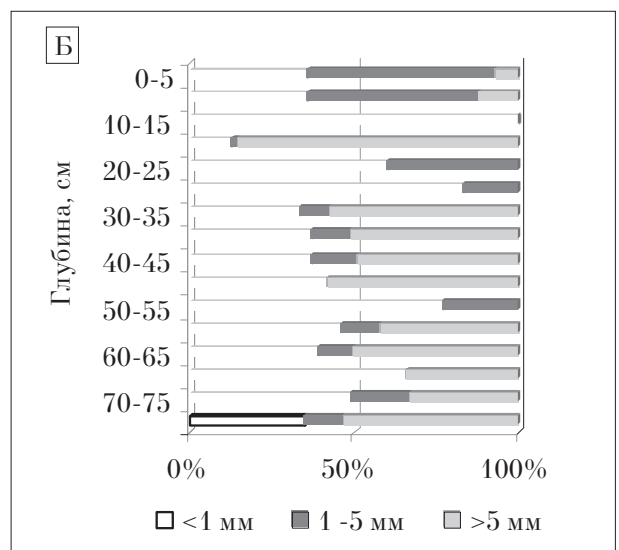
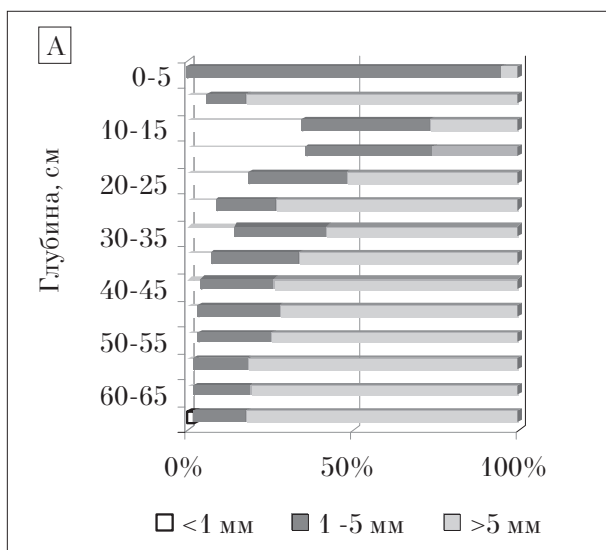


Рис. 3. Фракционный состав профилей разрезов техногенных грунтов с А – техногенным и Б – аэротехногенным поступлением ртути

Таблица 2

Массовая доля ртути и коэффициент биологического поглощения ртути растениями

Растение	Органы растения	$\omega(\text{Hg}), \text{мкг/кг}$			K_6		
		1	2	3	1	2	3
<i>Angelica sylvestris</i> L.	корни	21 ± 8	7830 ± 1570	899 ± 180	0,084	1,276	0,048
	стебель	22 ± 9	360 ± 70	76 ± 22	0,088	0,058	0,004
	листья	39 ± 11	290 ± 60	130 ± 40	0,156	0,047	0,007
<i>Chamaenerion angustifolium</i> (L.) Scop.	корни	92 ± 26	3090 ± 620	2090 ± 420	0,368	0,504	0,111
	стебель	15 ± 6	251 ± 50	75 ± 21	0,060	0,041	0,004
	листья	25 ± 10	450 ± 90	140 ± 40	0,100	0,074	0,007
<i>Deschampsia cespitosa</i> (L.) Beauv	корни	82 ± 23	16200 ± 3240	840 ± 170	0,328	2,641	0,045
	стебель	33 ± 9	1300 ± 26	1010 ± 200	0,132	0,212	0,054

Примечание: 1 – фоновый участок, 2 – склад хранения металлической ртути, 3 – участок обжига ртутной амальгамы, K_6 – коэффициент биологического поглощения.

Повышенное количество ртути обнаружено в отобранных на загрязнённых участках растениях (табл. 2), что свидетельствует об активном вовлечении техногенной ртути в биогеохимический круговорот. Все отобранные растения принадлежат к классу эксклудеров: корневая система, аккумулируя значительное количество ртути, создает барьер для их проникновения в другие органы растений – $\omega(\text{Hg})_{\text{корни}} \gg \omega(\text{Hg})_{\text{листья}} > \omega(\text{Hg})_{\text{стебель}}$.

В растениях, отобранных на участке с аэротехногенным загрязнением, отмечается меньшее содержание ртути, что, вероятно, обусловлено снижением доступности элемента ввиду образования прочных комплексов с гуминовыми кислотами почв. Максимальное содержание ртути при этом отмечено в корнях *Chamaenerion angustifolium*, сродство корневой системы *Angelica sylvestris* и *Deschampsia cespitosa* одинаково.

Наибольшие количества определяемого токсиканта содержат растения с территории техногенного поступления ртути. При этом наибольшей склонностью к аккумуляции отличаются злаки (*Deschampsia cespitosa*), обладающие высокой устойчивостью к токсическому действию как ионной, так и металлической форм определяемого элемента [10].

Полученные коэффициенты биологического поглощения K_6 (отношение массовой концентрации определяемого компонента в органах растения к его содержанию в почве) [11] показывают, что на участке с техногенным поступлением ртути в 60 раз активнее поглощается растениями, чем на участке аэротехногенного загрязнения. Такое различие, вероятно, обусловлено преобладающей формой присутствия элемента. При аэротехногенном загрязнении на поверхность почвы преиму-

щественно поступает оксид ртути, образующийся при нагревании амальгамы в контакте с кислородом воздуха выше 300 °С. При утечках (розливах) металлической ртути в почвах образуются комплексные соединения $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, с наиболее распространёнными лигандами – ионами Cl^- , характеризующиеся высокой устойчивостью ($K_{\text{уст}} = 10^{15}$). Вероятность окисления ртути в почвах при разливах до ионной формы маловероятна ввиду высокой химической устойчивости металлической ртути. Содержание ртути в растениях с территории промышленной зоны в 373 раза превышает фоновые значения. Обнаружено, что массовая доля ртути в органах растений выше в случае загрязнения почвы металлической ртутью (табл. 2).

Выводы

Результаты ландшафтно-геохимической оценки содержания ртути в почвах и почвогрунтах посёлка Сана-Вож показали, что степень меркуризации почв определяется наличием органогенного вещества в профилях и фракций мелкозёма с размером частиц < 1 мм, расположением почв в геохимически автономных и подчинённых ландшафтах. Аэротехногенные формы (оксид ртути) прочно фиксируются органическим веществом почвы, в отличие от металлической ртути, мигрирующей по профилю. Отмечено превышение содержания ртути в образцах почв и почвогрунтов над ПДК в отдельных пробах «промышленной» зоны посёлка в 60 раз. Выявлена миграция ртути в сопредельные территории по катене. В прирусловой части поймы р. Балбанью, удалённой на 0,3–0,4 км от зоны техногенеза, в аллювиальных почвах обнаружено превышение массовой доли ртути в 1,4 раза над ПДК.

Распределение ртути по профилю носит регрессивно-аккумулятивный характер, проявляющийся в накоплении металла в верхних горизонтах почв и резком понижении его содержания по профилю. Массовая доля ртути в органогенных горизонтах фоновой почвы составила 66 ± 30 мкг/кг, в почвах техногенных ландшафтов – до 127000 ± 32000 мкг/кг.

Установлено, что металлическая ртуть (разливы) в 60 раз активнее поглощается растениями из почвы, чем поступившая аэротехногенным путём. Содержание ртути в растениях превышает фоновые значения в 373 раза, максимальная степень накопления отмечена в корневой системе злаков (*Deschampsia cespitosa*), накопление ртути в органах растений убывает в ряду ($\omega(Hg)_{\text{корни}} \gg \omega(Hg)_{\text{листья}} > \omega(Hg)_{\text{стебель}}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 11-04-00649

Литература

1. Поведение ртути и других тяжёлых металлов в экосистемах: Аналит. обзор. Ч. 2. // Процессы биоаккумуляции экотоксикология. Новосибирск: Изд. ГПНТБ СО РАН СССР, 1989. 154 с.
2. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. Новосибирск: Наука, 2000. 222 с.
3. Шубницына Е.И., Фомичева Т.С. Национальный парк «Югыд Ва» – объект всемирного наследия

ЮНЕСКО // Международный контактный форум по сохранению местообитаний в Баренцевом регионе. Материалы четвёртого совещания. Сыктывкар. 2006. С. 200–203.

4. Национальный парк Югыд Ва / Под ред. В.И. Пономарева. М.: Дизайн. Информация. Картография, 2001. 208 с.

5. Полькин С.И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов: Учебник для вузов. М.: Недра, 1987. 428 с.

6. Росляков Н.А. Ртутное загрязнение окружающей среды при добыче золота в России // Химия в интересах устойчивого развития. 1995. Т. 3. № 1-2. С. 43–55.

7. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: Учеб пособие. М.: Высш. шк., 2002. 334 с.

8. 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 РП-91С (методика допущена для целей государственного экологического контроля). СПб, 2005.

9. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Молчанов В.П., Полякова Н.В, Моисеенко Л.И., Зориков П.С., Батыраева Н.В. Изучение биохимического накопления микроэлементов в почвах и растениях Дальнего Востока // Вестник ДВО РАН. 2006. № 2. С. 57 – 63.

10. Гигиеническая оценка качества почвы населённых мест: Методические указания. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 1999. 38 с.

11. Алексеев Ю.В. Тяжёлые металлы в почвах и растениях. Л.: Агропромиздат. Ленингр. отд-ние, 1987. 142 с.