

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ РТУТИ В ПРОФИЛЕ ТИПИЧНЫХ ПОЧВ ЮЖНОЙ СИБИРИ

Елена Евгеньевна Ляпина

Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, 634050, Россия, г. Томск, пр. Академический 10/3, к.г.-м.н., старший научный сотрудник, e-mail: eeldv@mail.ru

В статье приводятся оригинальные данные о валовой концентрации Hg в типичных почвах степных, лесостепных ландшафтов, озерно-аккумулятивных равнин, а также систем межгорных понижений Южной Сибири. Получены количественные оценки распределения Hg в почвенных профилях на территории Томской области, Алтайского края, Республики Бурятия. Выявлены особенности распределения концентраций Hg в почвенных профилях в зависимости от гранулометрического состава, водородного показателя, электропроводности и магнитной восприимчивости. Определены формы нахождения Hg в почвенных профилях разных типов почв. В исследованных типах почв наибольшая доля Hg приходится на формы, испаряющиеся в температурном диапазоне 170-400⁰С, т.е. высоколетучие низкомолекулярные ртутьорганические соединения, HgCH₃, Hg(CH₃)₂, HgCl₂, алкильные радикалы HgS, арильные радикалы, а также в составе органокомплексов. Данные формы наиболее доступные и токсичные для живых организмов, доля недоступных и инертных форм минимальна.

Ключевые слова: ртуть, Hg, почва, формы нахождения, геохимия, геоэкология

DISTRIBUTION OF THE FORMS OF MERCURY OCCURENCE IN THE PROFILE OF TYPICAL SOILS OF SOUTH SIBERIA

Elena Lyapina

Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IMCES SB RAS), 634055, Russia, Tomsk, 10/3, Academicheskyy ave., PhD, Researcher eeldv@mail.ru

Key words: mercury, Hg, soil, forms of occurrence, geochemistry, geoecology

Исследование почвы как долговременной депонирующей среды и важнейшего компонента биосферы, является актуальным и важным с позиции экологии, экономики и сельского хозяйства. Благодаря уникальным геохимическим и токсикологическим свойствам ртути (Hg), определяющим особенности ее накопления и перераспределения в компонентах окружающей среды, разнообразие форм миграции и специфику их трансформации в результате воздействия широкого спектра источников как природного, так и антропогенного происхождения, определение особенностей накопления и распределения Hg в почвах важная задача геоэкологии и геохимии. В почвах Hg аккумулируется органическим веществом, глинистыми частицами, может поглощаться растительностью, в том числе сельскохозяйственной, а также выделяться в виде паров и в составе пыли в атмосферу, мигрировать вниз по почвенному профилю и поступать в грунтовые воды. Концентрации Hg в почвах фоновых территорий варьируют в диапазоне 0,01-0,1

мг/кг. Максимальные концентрации приурочены, как правило, к верхним горизонтам и обычно снижаются с глубиной. Особенности миграции металла вниз по профилю почв обусловлены свойствами почв, соединений металла и др. Для Сибири характерны уровни Hg в пределах 0,005-1,275 мг/кг [1].

Целью данной работы является выявление особенностей распределения форм нахождения Hg в профилях типичных почв южной Сибири.

Отбор проб грунта проводился на территории Томской области, Алтайского края, и Республики Бурятия методом шурфа, согласно [2] на глубину почвенного профиля до 120 см с интервалом опробования 5 см. Всего отобрано 8 разрезов: 1) профиль глубиной 85 см на полигоне «Фоновый» на станции ИОА СО РАН в 70-ти км к югу от г. Томск (далее Киреевск); 90 см в пригороде г. Томска с южной стороны вдоль р. Томь (далее Потаповы Лужки) (Томская область); 2) 90 см в лесостепной зоне возле с. Добровольщина (далее Добровольщина); 100 см в степной зоне возле оз. Песчаное (далее Песчаное); 100 см возле оз. Малое Яровое (далее М. Яровое); 75 см в районе добычи поваренной соли возле оз. Бурсоль (далее Б. Карьер) (Алтайский край); 3) 120 см на территории Национального парка «Тункинский» (далее Жемчуг), почвенный разрез глубиной 120 см и 90 см в межкотловинной долине участок Тунка, представленный трансформированными торфяными почвами (Республика Бурятия).

Почвы участков представлены разными типами, но все являются типичными для изучаемых территорий и не испытывают непосредственного антропогенного воздействия:

- Томская область – почвы представлены светло-серыми и серыми лесными, а также дерново-глеевыми почвами террас р. Томь и Обь [3];

- Алтайский край – почвы относятся к южным черноземам и темно-каштановым южным черноземам Кулундинской степи, а также к черноземам южным солонцеватым и солончакам луговым [4, 5];

- Республика Бурятия – почвы долинные березовые разнотравные с дерновыми лесными глееватыми почвами с участками осоково-разнотравных лугов с луговыми черноземовидными почвами [6].

Изучение проб осуществляли в учебно-научной лаборатории Международного инновационного научно-образовательного центра «Урановая геология» НИ ТПУ. Содержание Hg в пробах определяли на анализаторе ртути РА-915+, методом атомной абсорбции с помощью приставки ПИРО-915 (метод пиролиза; предел обнаружения Hg - 5 нг/г). Точность определения анализа - 5 нг/г, содержание Hg в пробах рассчитывали на 1 г сухого вещества. Кроме того были определены рН и электропроводность водной вытяжки почв, а также магнитная восприимчивость. Гранулометрический анализ почв выполнен при помощи лабораторных сит диаметром 1; 0,5; 0,25; 0,125; 0,1; 0,04 мм.

Определение форм нахождения (ФН) Hg в пробах почв проводился методом термодесорбции на том же приборе. При температурах <125⁰С высвобождается элементная Hg и высоколетучие низкомолекулярные ртутьорганические соединения - свободная форма (СВ). По данным исследований установлено, что в

интервале от 160 до 250⁰С возгоняются соединения Hg, связанные с органическим веществом почв, гуминовыми и фульвокислотами - физически связанная форма (ФС). Разрушение ароматического ядра гумусовых кислот в результате термодеструкции происходит при 250-350⁰С. При температуре >350⁰С высвобождаются сульфиды, оксиды Hg, а также Hg, входящая в состав первичных минералов – химически связанная и сульфидная форма (ХС, С). При температурах в интервале 500-1000⁰С выходит Hg, входящая в кристаллическую решетку минералов – изоморфная форма (ИЗ) [7, 8, 9].

Профили всех исследованных почв имеют похожий вид: максимальные концентрации Hg отмечаются в верхней части профиля с последующим снижением вниз по почвенному профилю (рис. 1). Исключение составляет только почвенный разрез участка «Киреевск» и «М. Яровое», где максимальные концентрации выявлены в нижней части почвенного профиля.

Среднее содержание Hg в пробах почв, отобранных на территории Томской области, составляет 15 нг/г (4-29 нг/г). Наименьшие средние концентрации на территории Алтайского края, 8 нг/г (2-22 нг/г). Максимальное среднее содержание отмечается в почвах участка «Жемчуг» - 20 нг/г (3-46 нг/г).

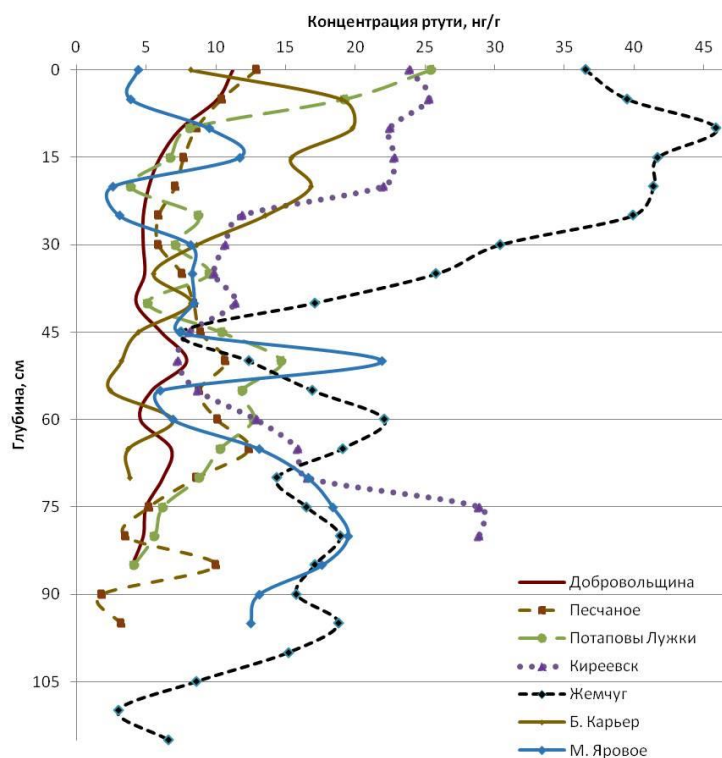


Рис. 1. Распределение концентраций Hg в профиле типичных почв Южной Сибири

В зависимости от гранулометрического состава содержание Hg в исследованных образцах варьирует от 5 до 24 нг/г. В половине случаев наибольшее

содержание Hg отмечается в самой мелкой фракции $>0,04$ мм, что соответствует крупной пыли по Качинскому [10]. В остальных случаях максимальные концентрации Hg приходятся на частицы почвы >1 ; $>0,5$ $>0,125$ мм, что соответствует среднему и мелкому песку [10].

Концентрации Hg в почвенных профилях всех исследованных участков снижается с увеличением рН и магнитной восприимчивости. Исключение составляют почвы участка «Киреевск» в Томской области, где концентрации Hg растут с повышением значений электропроводности и магнитной восприимчивости. Кроме того, от величины рН зависит электропроводность и магнитная восприимчивость почв. Причем, подщелачивание почв снижает величину магнитной восприимчивости и электропроводности почвенной вытяжки. Концентрации Hg в профилях связаны с наличием глинистых частиц и увеличиваются со смещением реакции почвенной вытяжки в кислую сторону. При увеличении магнитной восприимчивости и электропроводности концентрации элемента снижаются.

По результатам определения термоформ Hg в типичных почвах Южной Сибири выяснили, что, в среднем, в исследованных почвах Hg распределяется в виде СВ и ФС (до 77%), ХС и составе органокомплексов (до 64%) и ИЗ (до 29%) (рис. 2). И в большинстве случаев максимальная доля элемента высвобождается в температурном интервале 170-230 и 300-400⁰С, соотношение 50/50. Доля Hg в составе кристаллической решетки минералов минимальна во всех исследованных пробах (10-12%). Исключение составляет лишь участок Потаповы Лужки, где соотношение форм нахождения элемента примерно равно (35%) и доля ИЗ Hg самая высокая среди изученных почв (29%).

Почвы Алтайского края характеризуются преобладающим нахождением Hg в виде HgS, арильных радикалов Hg и органических комплексов. Второе место занимают Hg⁰, HgCH₃, Hg(CH₃)₂. Доля HgS₂, HgO минимальна.

В почвах Томской области максимальная доля элемента выделена в низкотемпературной форме (35-77%). Далее картина неоднозначная – с одной стороны высока доля ФС Hg (до 35%), с другой стороны максимальный процент ИЗ (29%).

В пробах почв Республики Бурятия элемент высвобождается в основном при температуре 170-230⁰С, соотношение остальных форм примерно одинаково (10-13%).

В поверхностной составляющей всех исследованных почв превалирует СВ Hg (6 участков из 8). С глубиной соотношение форм меняется в сторону увеличения доли элемента, связанной с органическим веществом, а также ХС. В нижней части почвенного профиля повышен процент Hg в составе кристаллической решетки минералов.

При этом стоит отметить разный характер изменения соотношения форм нахождения элемента. В засоленных почвах Алтайского края в среднем по профилю преобладают формы элемента, испаряющиеся в интервале температур 300-400⁰С. В богатых гумусом южных черноземах Алтайского края и трансформированных торфяных почвах Республики Бурятия преобладают соединения Hg, связанные с органическим веществом почв, гуминовыми и фульвокислотами на всю

глубину разреза. Дерново-глеевые почвы Томской области и луговые черноземовидные Республики Бурятия характеризуются наличием экстремумов по всей глубине почвенного профиля, а также преобладанием низкотемпературной формы Hg.

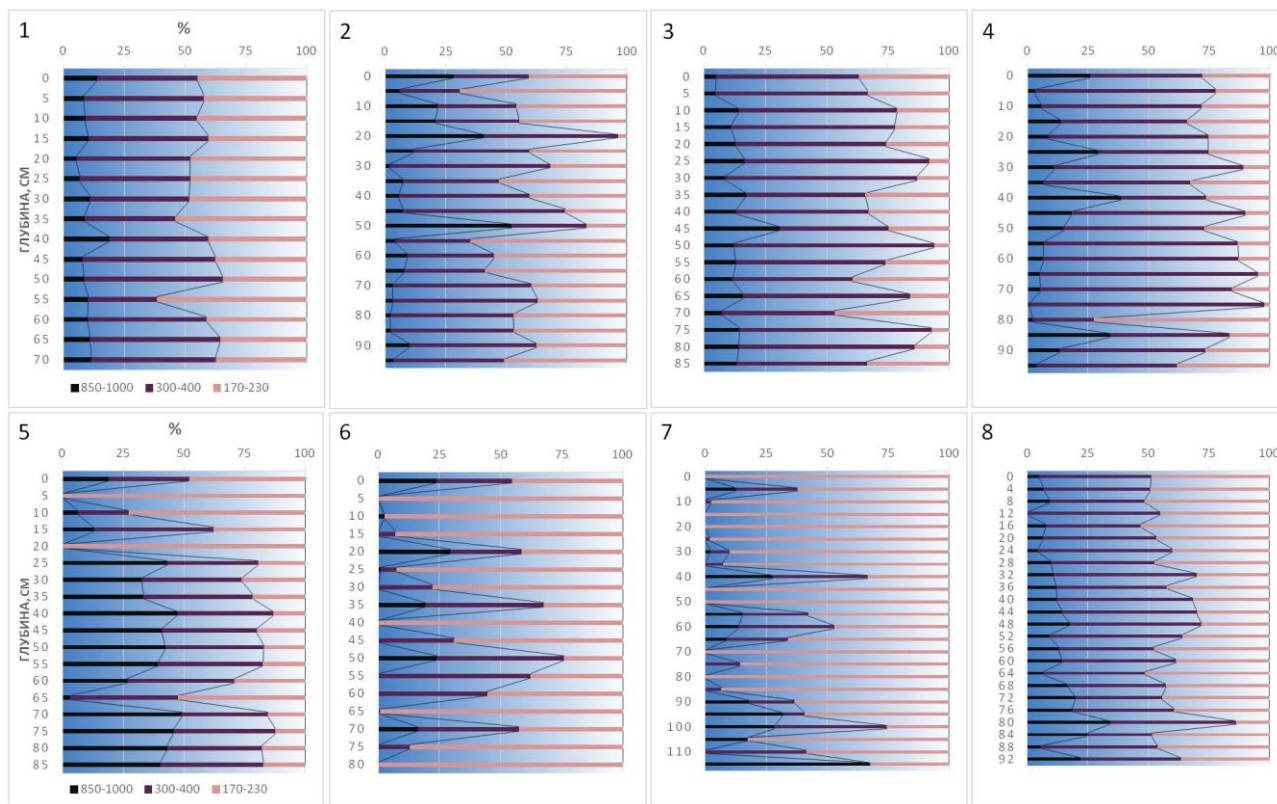


Рис. 2. Распределение форм нахождения Hg в типичных почвах южной Сибири, участки:

1 – Б. Карьер; 2 – М. Яровое; 3 – Добровольщина; 4 – Песчаное; 5 – Потаповы Лужки; 6 – Киреевск; 7 – Жемчуг; 8 – Тунка; температуры выхода термоформ Hg, °C: 850-1000 – изоморфная; 300-400 - ульорганоккомплексы и химически связанная, сульфидная; 170-230 – свободная и физически связанная

В целом соотношение форм нахождения Hg в типичных почвах Южной Сибири зависит от типа почв, глубины почвенного горизонта, химического состава, гидрологического режима и др. [11] В исследованных типах почв наибольшая доля Hg приходится на формы, испаряющиеся в температурном диапазоне 170-400°C. Элемент в данном интервале температур представлена высоколетучими низкомолекулярными ртутьорганическими соединениями, $HgCH_3$, $Hg(CH_3)_2$, $HgCl_2$, алкильными радикалами, HgS , арильными радикалами, а также органокомплексами. Низкотемпературные формы (СВ и ФС) являются наиболее доступными и токсичными для живых организмов. Доля Hg, присутствующей в кристаллической решетке минералов и сульфидной форме (недоступные и инертные формы) минимальна.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аношин Г.Н., Маликова И.Н., Ковалев С.И. и др. Ртуть в окружающей среде юга Западной Сибири // *Химия в интересах устойчивого развития*, т.3, № 1-2, 1995, С. 69-111.
2. ГОСТ 17.4.02-84. "Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа" М., Гидрометеиздат, 1983.
3. Дюкарев А.Г., Пологова Н.Н. Почвы Обь-Томского междуречья // *Вестник Томского государственного университета. Биология*. 2011. № 3 (15). С. 16–37.
4. Важов В.М. Гречиха на полях Алтая: монография / М.: Издательский дом Академии Естествознания, 2013. – 188 с.
5. Маликова И.Н., Страховенко В.Д. Корреляционные связи ртути в почвах и донных отложениях оз. Большое Яровое // *Химия в интересах устойчивого развития*, № 25, 2017, С. 195-203.
6. Черкашина А.А., Голубцов В.А. Структура почвенного покрова Тункинской котловины // *География и природные ресурсы* 2016 №3, С. 130-140.
7. Звонарев Б.А., Зырин Н.Г. Изучение форм соединений ртути в почвах с помощью пиролиза при разных температурах // *Биологические науки*. – 1982. – № 8. – С. 97-102.
8. Радченко А.И. Формы нахождения ртути в биосфере // *Минералогический журнал*. 1999. – №5/6. – С. 48-56.
9. Никулина У.С., Кукин И.А., Гладков С.Ю. и др. Об определении форм ртути в сильнозагрязненных почво-грунтах антропогенного происхождения // *Успехи в химии и химической технологии*. Том XXVII. 2013. №6, С. 25-29.
10. Качинский Н.А. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. — Москва: Изд-во АН СССР, 1958. — С. 25. — 191 с.
11. Malikova I.N., Ustinov M.T., Anoshin G.N. et al. Mercury in soils and plants in the area of Lake Bol'shoe Yarovoe (Altai Territory) // *Russian Geology and Geophysics*. Volume 49, Issue 1, January 2008, P. 46-51

REFERENCES

1. Anoshin G.N., Malikova I.N., Kovalev S.I. i dr. Rtuť v okružhayushchej srede yuga Zapadnoj Sibiri // *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya*, t.3, № 1-2, 1995, S. 69-111.
2. GOST 17.4.02-84. "Pochvy. Metody otbora i podgotovki prob dlya himicheskogo, bakterio-logicheskogo, gel'mintologicheskogo analiza" M., Gidrometeoizdat, 1983.
3. Dyukarev A.G., Pologova N.N. Pochvy Ob'-Tomskogo mezhdurech'ya // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Biologiya*. 2011. № 3 (15). S. 16–37.
4. Vazhov V.M. Grechiha na polyah Altaya: monografiya / M.: Izdatel'skij dom Akademii Estestvoznaniya, 2013. – 188 s.
5. Malikova I.N., Strahovenko V.D. Korrelyacionnye svyazi rtuti v pochvah i donnyh otlozheniyah oz. Bol'shoe Yarovoe // *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya*, № 25, 2017, S. 195-203.
6. Cherkashina A.A., Golubcov V.A. Struktura pochvennogo pokrova Tunkinskoj kotloviny // *Geografiya i prirodnye resursy* 2016 №3, S. 130-140.
7. Zvonarev B.A., Zyrin N.G. Izuchenie form soedinenij rtuti v pochvah s pomoshch'yu piroliza pri raznyh temperaturah // *Biologicheskie nauki*. – 1982. – № 8. – S. 97-102.
8. Radchenko A.I. Formy nahozhdeniya rtuti v biosfere // *Mineralogicheskij zhurnal*. 1999. – №5/6. – S. 48-56.

9. Nikulina U.S., Kukin I.A., Gladkov S.YU. i dr. Ob opredelenii form rtuti v sil'nozagyaznennyh pochvo-gruntah antropogenogo proiskhozhdeniya // Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii. Tom XXVII. 2013. №6, S. 25-29.

10. Kachinskij N.A. Mekhanicheskij i mikroagregatnyj sostav pochvy, metody ego izucheniya. — Moskva: Izd-vo AN SSSR, 1958. — S. 25. — 191 s.

11. Malikova I.N., Ustinov M.T., Anoshin G.N. et al. Mercury in soils and plants in the area of Lake Bol'shoe Yarovoe (Altai Territory) // Russian Geology and Geophysics. Volume 49, Issue 1, January 2008, P. 46-51.

© *Е. Е. Лямина, 2021*