

Ртуть в почвах межгорных понижений Западного Прибайкалья

Е. Е. Ляпина

Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения РАН,
г. Томск, Российская Федерация
e-mail: eeldv@mail.ru

Аннотация: В статье приводятся оригинальные данные о валовой концентрации Hg в почвах разных типов на территории юго-западного Прибайкалья. Получены количественные оценки распределения Hg по площади межгорных понижений и склонов горных хребтов. Выявлены особенности распределения концентраций Hg в поверхностной составляющей почв в зависимости от типа почв, гранулометрического состава, гидролитической кислотности, сумме обменных оснований, степени насыщенности основаниями, pH, гумуса, CO₂, N, гуминовых кислот. Определены формы нахождения Hg в почвах разных типов: наибольшая доля Hg приходится на формы, связанные с органическими комплексами и обменными основаниями. Расчетные показатели свидетельствуют о повышенном естественном геохимическом фоне ртути в почвах, что связано с территориальной принадлежностью к Байкальской рифтовой зоне.

Ключевые слова: ртуть, Hg, почва, физико-химические свойства, формы нахождения ртути, геохимия

Mercury in soils of intermountain depressions in the Western Baikal region

E. E. Lyapina

Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems of the Siberian Branch of the Russian
Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation
e-mail eeldv@mail.ru

Abstract: The article presents original data on the gross concentration of Hg in soils of various types in the territory of the southwestern Baikal region. Quantitative estimates of Hg distribution over the area of intermountain depressions and slopes of mountain ranges have been obtained. The features of the distribution of Hg concentrations in the surface component of soils depending on the type of soils, granulometric composition, hydrolytic acidity, the sum of exchangeable bases, the degree of saturation with bases, pH, humus, CO₂, N, and humic acids were revealed. The forms of Hg occurrence in soils of different types are determined: the largest proportion of Hg is in the forms associated with organic complexes and exchangeable bases. The calculated indicators indicate an increased natural geochemical background of mercury in soils, which is associated with the territorial belonging to the Baikal rift zone.

Keywords: mercury, Hg, soil, forms of occurrence, geochemistry, geochemistry

Введение

Поверхностная составляющая почв находится на границе сопряженных сред: атмосферы, педосферы, гидросферы, и как следствие, испытывает суммарное их воздействие [1, 2]. В верхнем слое почвы наиболее активно протекают биогехимические процессы, происходит обмен химическими элементами и ве-

ществами между геосредами, деструкция органического вещества и др. [3]. Исследование содержания ртути (Hg) в поверхностной составляющей почв юго-западного Прибайкалья обусловлено расположением района в пределах Байкальской рифтовой зоны (БРЗ). Ранее проведенными исследованиями установлены повышенные содержания в отложениях As, Tl, Ge, Mo, Ag, Hg и Rn в результате тепловых и геохимических потоков. Эмиссии Hg в поровом воздухе в разломных зонах БРЗ повышены [4, 5], вследствие чего концентрации Hg, а также Rn и Tl в почвах также выше вне зависимости от типа и генезиса по сравнению с почвами за пределами тектонически активных зон [1, 6].

Целью исследования является выявление содержания и геохимических особенностей распределения ртути в поверхностной составляющей почв (0-10 см) юго-западного Прибайкалья. Для оценки состояния региона исследования в задачи входило определение концентраций ртути и их распределения по площади котловин; выявление особенностей накопления в зависимости от типа почв, гидrolитической кислотности (Нг), сумме обменных оснований (S), степени насыщенности основаниями (V), рН, гумуса, CO₂, N, гуминовых кислот (ГК); расчёт основных геохимических показателей.

Методы и материалы

Отбор проб почв проводился на территории Тункинской и Мондинской котловин (Республика Бурятия) методом конверта (29 точек) и шурфа (2 точки), согласно [7] на глубину почвенного профиля до 120 см с интервалом опробования 5 см. Пробы представлены разными типами альфегумусовых, аллювиальных, глеевых, агрогенных, криогенных, органо-аккумулятивных, криолитоморфических почв, стратоземов и торфов [8].

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 -5 нг/г, концентрации элемента рассчитаны 1 г сухого вещества) в учебно-научной лаборатории на базе Инженерной школы природных ресурсов НИ ТПУ. Формы нахождения Hg были выделены методом ступенчатого нагрева по [3]. Более детально метод описан в [5]. Гранулометрический анализ почв выполнен при помощи лабораторных сит диаметром 1; 0,5; 0,25; 0,125; 0,1; 0,04 мм. Данные по Hg, S, V, рН, гумусу, CO₂, N взяты из [9].

Для расчета геоэкологических параметров ртутной нагрузки на территории котловин использовался ряд коэффициентов: коэффициент концентрации относительно ПДК, среднего по выборке, а также Кларка концентрации, Кларка рассеяния, фактора обогащения.

Результаты

Средняя концентрация Hg в поверхностной составляющей почв юго-западного Прибайкалья составляет 43 нг/г, при размахе абсолютных значений от 6 до 129 нг/г. Полученные средние содержания превышают значения для поверхностной составляющей почв Томской области (21 нг/г) в 2 раза, Алтайского края (11

нг/г) в 4 раза. Однако ниже по сравнению с почвами Ямало-Ненецкого автономного округа (61 нг/г) в 1,5 раза, Республики Карелия (55 нг/г) в 1,3 раза, Ненецкого автономного округа (326 нг/г) в 7,6 раз [10]. При этом в почвах Тункинской котловины содержится в среднем 36 нг/г, Мондинской - 87 нг/г.

Обсуждения

Распределение Hg по площади Тункинской котловины носит неравномерный характер, что подтверждается данными расчета коэффициента вариации (89%). Максимальные концентрации Hg отмечаются в центральной части котловины и на северном склоне хребта Хамар-Дабан, который обрамляет котловину с юга. Такое распределение вполне соответствует особенностям ветрового потока в котловине, который интересен восточным переносом, а не западным, как на территории РФ (по данным метеостанции Тунка). Накопление Hg почвами склона хребта Хамар-Дабан увеличивается обратно пропорционально высоте, что подтверждается расчетом коэффициента корреляции ($r=-0,5$) – max у подножия, min на вершине (темнохвойный лес). На склонах хребта Тункинские Гольцы, обрамляющего Мондинскую котловину с севера, максимальные концентрации элемента отмечаются у подножия и на середине склона (светлохвойная тайга), минимальная – на вершине (горная тундра). Также отмечается зависимость накопления Hg поверхностной составляющей почв от высоты над уровнем моря для всего массива данных ($r=0,5$). Следует отметить, что район исследования поднят над уровнем моря на 713,8 м в самой низкой точки отбора проб.

Тип почв также оказывает влияние на накопление Hg (рис.1). Так, минимальными значениями характеризуются глеевые почвы (11 нг/г) и стратоземы (12 нг/г), максимальными - криолитоморфические (70 нг/г) и органо-аккумулятивные (55 нг/г).

По результатам выделения термоформ Hg в поверхностной составляющей исследованных почв определили, что, в среднем, элемент содержится в виде органических комплексов (ОВ), а также химически связан с субстратом (ХС) - $9\div 96\%$. Значительный вклад вносит Hg в виде сульфидов (С) и в составе кристаллической решетки минералов (ИЗ) - $1\div 91\%$ (рис. 2). Легко- и физически связанная Hg (СВ и ФС) определена в почвах на уровне $1\div 45\%$ (рис. 2). Распределение форм Hg в зависимости от типа почв представлено следующим образом: доля элемента ОВ+ХС является во всех почвах максимальной, на втором месте элемент в виде С+ИЗ, доля СВ+ФС - минимальна.

Исследование зависимости концентраций элемента от размера частиц почвы показало, в половине случаев max Hg приходится на частицы $>0,25$ (мелкий песок) и $>0,1$ мм (крупная пыль), min элемента выявлен на частицах >1 (крупный песок) и $>0,04$ мм (средняя пыль, по [11]). Полученные результаты не соответствуют общепринятому утверждению, что максимальное содержание Hg приходится на наименьший размер частиц.

Рассматривая связь Hg с Н, S, V, рН, гумусом, CO₂ и N стоит отметить достаточно сильную корреляционную зависимость между всеми факторами. Для выявления наиболее сильных связей применили критическое значение $r=0,7$

(при $P < 0,05$), результаты вычисления представлены в виде граф ассоциаций на рисунке 3.

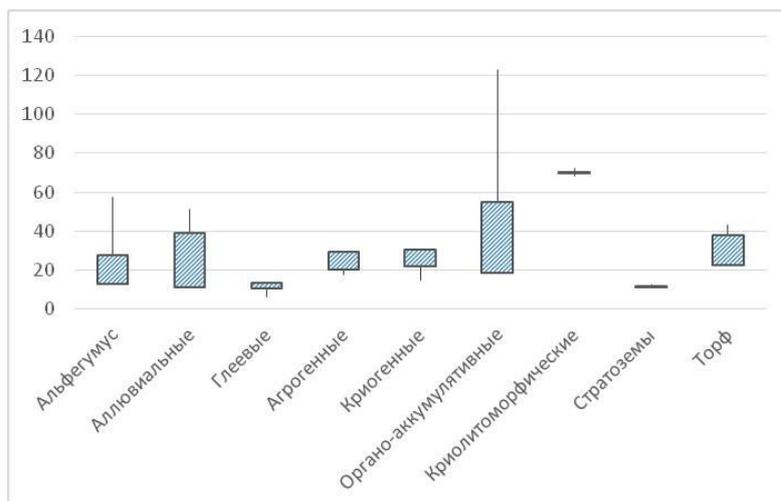


Рис. 1. Диаграммы размаха содержания Hg в поверхностной составляющей юго-западного Прибайкалья

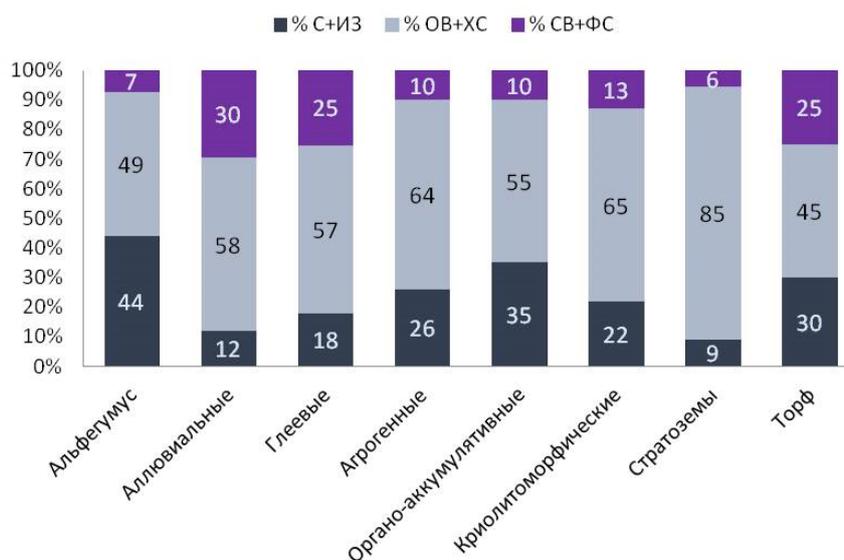


Рис. 2. Формы нахождения Hg в поверхностной составляющей почв юго-западного Прибайкалья: С+ИЗ– сульфидная и изоморфная; ОВ+ХС – органические комплексы и химически связанная; СВ+ФС– свободная и физически связанная формы Hg

Общее содержание Hg увеличивается при повышении суммы обменных оснований почвы. ОВ+ХС прямо пропорциональны содержанию углекислого газа и уменьшаются с увеличением количества обменных оснований и степени их насыщенности. Связующим центром в данной ассоциации выступают обменные основания почв, через которые Hg и другие показатели связаны друг с другом.

Полученные взаимосвязи подтверждают данные о преобладающей роли ОВ+ХС среди форм нахождения Hg в исследованных почвах.

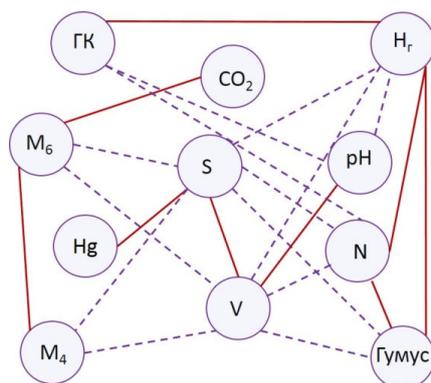


Рис.3. Графы ассоциации Hg и химических свойств поверхностной составляющей почв юго-западного Прибайкалья

Расчёты эколого-геохимических показателей накопления Hg разными типами почв показали отсутствие превышения относительно среднего по выборке (табл. 1), ниже ПДК (2100 нг/г) и не обогащены относительно Кларка Земной коры (45 нг/г) за исключением органо-аккумулятивных и криолитоморфических почв, но превышают данные для почв Земли (10 нг/г) [10]. Фактор обогащения также свидетельствует об обогащении почв элементом, за исключением глеевых почв и стратоземов. Однако в данном случае обогащение можно объяснить естественным повышенным геохимическим фоном из-за территориальной принадлежности к БРЗ.

Таблица 1

Эколого-геохимические особенности содержания Hg в поверхностной составляющей почв юго-западного Прибайкалья

| Тип почв | K_c | $K_{пдк}$ | K_k | $K_{п.з.}$ | K_e |
|-----------------------|-------|-----------|-------|------------|-------|
| Альфегумус | 0,8 | 0,02 | 0,8 | 3,4 | 2,3 |
| Аллювиальные | 0,8 | 0,02 | 0,8 | 3,4 | 2,3 |
| Глеевые | 0,2 | 0,02 | 0,2 | 1 | 0,7 |
| Агрогенные | 0,6 | 0,01 | 0,6 | 2,7 | 1,8 |
| Органо-аккумулятивные | 1,7 | 0,01 | 1,6 | 7,1 | 4,8 |
| Криолитоморфические | 1,6 | 0,03 | 1,6 | 7 | 4,8 |
| Стратоземы | 0,3 | 0,01 | 0,3 | 1,2 | 0,8 |
| Криогенные | 0,7 | 0,01 | 0,7 | 3 | 2,1 |
| Торф | 0,9 | 0,02 | 0,8 | 3,8 | 2,6 |

Примечание: S – среднее содержание Hg (нг/г), $K_{пдк}$ – коэффициент концентрации относительно среднего по выборке и ПДК_{Hg} в почвах, соответственно; K_k и $K_{п.з.}$ – Кларк концентрации Hg относительно Земной коры и почв Земли, соответственно [10]; K_e – фактор обогащения (нормирование по S_c)

Заключение

Концентрации Hg в исследованных почвах соответствуют данным ранее проведенных исследований [1, 6, 10] и являются фоновыми. Содержание Hg в почвах связано с фракцией мелкого песка и обратно пропорционально высоте склонов горных хребтов. Наибольшая доля Hg связана с органическими комплексами и обменными основаниями. В меньшей степени Hg присутствует в слабосвязанных формах и физически сорбирована на частицах почвы. Данные расчета геоэкологических показателей свидетельствуют о повышенном естественном геохимическом фоне ртути в почвах, что связано с территориальной принадлежностью к Байкальской рифтовой зоне.

Благодарности

Исследования выполнены за счет средств госбюджетной темы РК 121031300154-1 ИК ИМКЭС СО РАН.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алехин Ю.В., Ковальская Н.В., Лапицкий С.А. Минубаева З.И., Пальяруло П. Экспериментальное изучение диффузионной и фильтрационной миграции подвижных форм ртути и потока холодной эндогенной эмиссии // Вестник Отделения наук о Земле РАН. Электрон. науч.-информ. журн. – 2003. – №1.
2. Касимов Н. С., Власов Д. В. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии // Вестник Московского университета – Сер. 5 География, 2015, – № 2, – С. 7–17.
3. Mashyanov N., Pogarev S., Ryzhov V., Matsuyama A., Akagi H. Mercury thermo-speciation in contaminated soils and sediments // RMZ Mater. Geoenviron. 2004. –51. – P. 1980-1983.
4. Вилор Н.В., Адрулайтис Л.Д., Зарубина О.В., Данилов Б.С. Геохимия сейсмоактивных региональных разломов (Байкальская рифтовая зона, Восточная Сибирь) // Геохимия. – 2015. – № 1. – С. 64–82.
5. Ляпина Е.Е. Распределение форм нахождения ртути в профиле типичных почв Южной Сибири // Интерэкспо ГЕО-Сибирь - "Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Экономика. Геоэкология": Материалы XVII международной научной конференции (г. Новосибирск, 19-21 мая 2021 г.) – ИНГГ СО РАН – Новосибирск – 2021. – Т 2. – №2 – С.130-136.
6. Rikhvanov L.P., Yusupov D.V., Lyapina E.E., Tursunaliyeva E.M., Pavlova A.A. Mercury emanations from the Baikal rift: evidence from the study of annual tree rings (an example of the tunka dehresssion) // Doklady Earth Sciences. – 2021. – Т. 496. – № 1. – С. 32-36.
7. ГОСТ 17.4.02-84. "Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа" М., Гидрометеиздат, 1983.
8. Черкашина А.А., Голубцов В.А. Структура почвенного покрова Тункинской котловины // География и природные ресурсы. –2016. – №3. – С. 130-140.
9. Черкашина А.А. Почвенный покров Тункинской котловины и его агрогенная трансформация. Диссертация на соискание научной степени кандидата географических наук, Иркутск, 2016.
10. Ляпина Е.Е. Некоторые особенности содержания ртути в поверхностной составляющей почв // Фундаментальные основы биохимических технологий и перспективы их применения в охране природы, сельском хозяйстве и медицине. Труды XII Международной биогеохимической школы, посвященной 175-летию со дня рождения В.В. Докучаева, Тула, 2021. – С. 150-154.
11. Качинский Н.А. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. — Москва: Изд-во АН СССР, 1958. – С.25-191.