

УДК 550.4:631.4

DOI: 10.15372/KhUR20180209

Формы нахождения и переноса ртути в компонентах экосистем Горного Алтая

Ю. В. РОБЕРТУС¹, Л. П. РИХВАНОВ², Е. Е. ЛЯПИНА³, Р. В. ЛЮБИМОВ¹, Д. В. ЮСУПОВ², Н. А. ОСИПОВА²¹Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения РАН, Барнаул, Россия

E-mail: ariecol@mail.gorny.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия³Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения РАН, Томск, Россия

(Поступила 24.01.18; после доработки 13.03.18)

Аннотация

Охарактеризованы природные и техногенные источники поступления ртути в экосистемы Горного Алтая. Определено содержание подвижных форм Hg в загрязненных почвах и выявлена его обратная зависимость от валового содержания ртути в почве. Показан ограниченный характер миграции подвижных форм ртути из загрязненных почв. Предварительно установлены основные термоформы ртути в условно фоновых и антропогенно загрязненных почвах. Приведены данные об уровнях и формах ее нахождения в компонентах водных экосистем. Выявлены особенности их изменения в разные гидрологические периоды, а также при водном переносе. Оценены количественные характеристики переноса различных форм ртути, поступающей с промзоны Акташского горно-металлургического предприятия. Показано прогрессирующее уменьшение их содержания в водах транслирующих загрязнение рек пятого-второго порядков (Ярлыамры, Чибитка, Чужа, Катунь).

Ключевые слова: Горный Алтай, природные среды, содержание и формы ртути, особенности миграции

ВВЕДЕНИЕ

Ртуть, обладая высокой токсичностью и уникальными геохимическими свойствами, занимает особое место среди поллютантов природных экосистем. Основные источники ее поступления – природный и антропогенный, причем первый обусловлен металлогенической спецификой геологической среды, второй – применением ртути в хозяйственной деятельности [1, 2].

На территории Республики Алтай природная группа источников Hg представлена рядом ртутных месторождений, проявлений, литохимических ореолов и потоков рассеяния в пределах Салаиро-Алтайской ртутно-серебряно-

полиметаллической и Алтае-Кузнецкой ртутно-железо-золоторудной минерагенических областей (рис. 1).

Вторая группа источников ртути связана с ее прошлой добычей и применением на территории региона. Основные факторы техногенной эмиссии ртути в экосистемы Горного Алтая – многолетняя отработка Акташского месторождения и переработка ртутьсодержащих отходов одноименным горно-металлургическим предприятием (АГМП), а также широкое применение металлической ртути для амальгамации тонкого золота при разработке месторождений коренного и россыпного золота на северо-востоке региона [3].

В настоящее время загрязнение экологически неблагоприятных территорий прошлой добычи и применения ртути, особенно промзоны АГМП, стало острой проблемой для устойчивого социально-экономического развития Республики Алтай, поскольку лимитирует один из его приоритетов – развитие туризма и рекреации. Для успешной реабилитации таких территорий, в первую очередь санации загрязненных ртутью почв, необходимы сведения о формах ее нахождения в депонирующих и транслирующих загрязнение природных средах [4, 5].

Цель проведенного исследования – выявление форм нахождения и переноса (миграции) ртути в основных компонентах экосистем Горного Алтая.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами изучения служили почвенные профили участков прошлой добычи (применения) ртути и транслирующие (аккумулирующие) ее воды (донные наносы) рек региона. С этой целью по единичным ландшафтно-геохимическим профилям проведено опробование почв бывшего АГМП, золотодобывающих предприятий (рудник “Веселый”, прииск “Ал-



Рис. 1. Обзорная схема изученных участков ртутного загрязнения территории Республики Алтай. Пуансоны (месторождения и проявления ртути): 1 – промзона АГМП и долина р. Ярлыамры; 2 – промзона рудника “Веселый”; 3 – пос. Майский и долина р. Каурчак; 4 – проектное водохранилище Катунской ГЭС.

тайский”), а также вод, прибрежных почв и донных отложений рек в зонах влияния этих объектов. Для оценки природного поступления ртути изучены компоненты суб-аквального ландшафта р. Катунь (отрезок Еланда – Куяс), где проектировалось водохранилище Катунской ГЭС (рис. 1).

Пробы почвенного профиля отбирались из горизонтов А, В (интервалы 0–10, 10–20, 20–40 см) в пределах промзон предприятий и в поймах дренирующих их рек. Пробы донных отложений представлены мелкопесчано-глинисто-илистым материалом речных кос и отмелей.

Содержание ртути и ее термоформ в пробах почв и донных отложений определяли методом атомной абсорбции (пиролиза) на ртутном анализаторе “РА-915+” с приставкой “ПИРО-915+” в МИНОЦ “Урановая геология” Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета (аналитик Е. Е. Ляпина). Предел обнаружения метода – 5 нг/г. Для контроля точности определения ртути использовали стандартные образцы состава дерново-подзолистой супесчаной почвы СДПС-3 (ГСО 2500–83). Определение термоформ ртути проводилось путем повышения температуры проб до 850 °С в течение 15 мин при средней скорости нагрева 0.8 °С/с.

Для оценки миграционного потенциала ртути, находящейся в загрязненных почвах промзоны АГМП, определено содержание ее основных форм (водорастворимой, обменной, кислоторастворимой) в 15 пробах. Определение выполнено методом атомной абсорбции по методике М-МВИ 80–2008 в Аналитическом центре Института геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН (аналитик Н. В. Андросова).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что в загрязненных почвах промзоны АГМП с концентрациями валовой ртути 3.5–121 мг/кг содержание ее водорастворимой формы варьируется от 0.06 до 0.39 мг/кг при среднем значении 0.19 мг/кг. Доля этой формы, в которой ртуть может транслироваться с поверхностным стоком, изменяется от 0.3 до 2.5 % при среднем значении 1 % от валового содержания в почве. Доля обменной

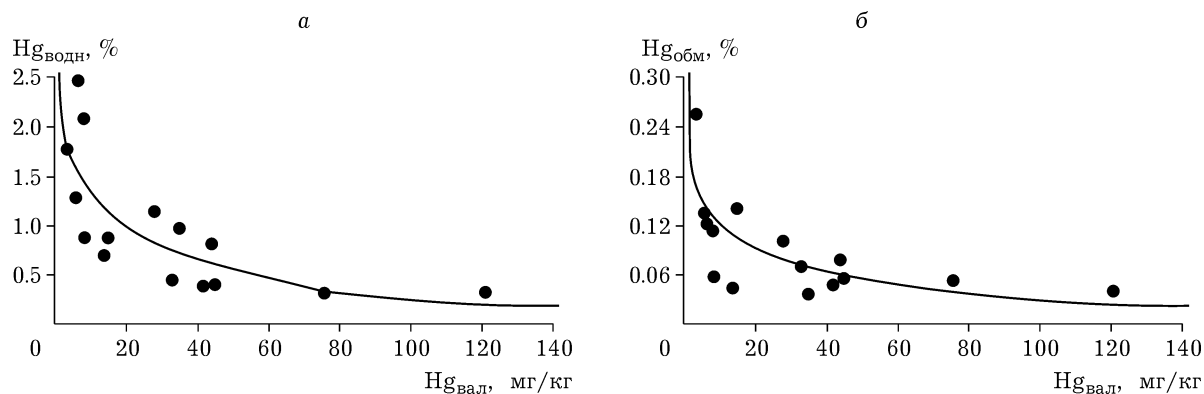


Рис. 2. Связь водорастворимой (а) и обменной (б) форм ртути с ее валовым содержанием в почвах промышленной зоны АГМП.

формы, усваиваемой растительностью, на порядок ниже, чем водорастворимой, и составляет 0.04–0.25 % от валовой при среднем значении 0.1 %.

В валовое содержание ртути в загрязненных почвах основной вклад вносит кислоторастворимая форма (94–99 % при среднем значении 98 %), которая не участвует в миграционных процессах из-за отсутствия необходимых для этого природных условий.

Анализ связи водорастворимой и обменной форм ртути с ее валовым содержанием в почвах выявил наличие между ними обратной гиперболической зависимости (рис. 2), которая заключается в увеличении доли подвижных форм при уменьшении содержания валовой ртути, особенно в диапазоне 1–10 мг/кг. Это указывает на более интенсивное образование подвижных форм ртути в случае ее пониженного содержания в почве, т. е. при “распределенном” нахождении ртути в почве.

Эта закономерность хорошо проявляется в распределении подвижных форм ртути по почвенному профилю. Так, во всех изученных

профилях с глубиной уменьшается содержание водорастворимой и обменной форм, причем содержание последней в среднем снижается в три раза быстрее. Напротив, относительная доля этих форм в почвенном профиле возрастает в 2–4.5 раза, а доля водорастворимой формы увеличивается вдвое быстрее обменной (табл. 1).

Эти тенденции поведения водорастворимой и обменной форм ртути в загрязненных почвах определяют основные особенности их пространственного распределения на территории промзоны АГМП: увеличение их содержания в профиле центральных частей очагов загрязнения на фоне снижения относительной доли этих подвижных форм.

В последнее время в геоэкологических исследованиях широкое применение получил термодесорбционный анализ твердофазных природных сред, позволяющий одновременно определять все формы ртути. По его результатам можно судить о характере трансформации исходных носителей ртути и особенностях миграции ее соединений, что важно для

ТАБЛИЦА 1

Содержание подвижных форм ртути в обобщенном почвенном профиле промзоны АГМП

Интервал, см,	Водорастворимая форма		Обменная форма	
	Содержание, мг/кг	%	Содержание, мг/кг	%
0–5	0.16–0.39 (0.24)	0.30–0.40 (0.35)	0.020–0.070 (0.040)	0.05–0.06 (0.06)
5–20	0.07–0.36 (0.18)	0.70–2.07 (1.22)	0.006–0.034 (0.014)	0.04–0.13 (0.09)
20–40	0.06–0.34 (0.16)	0.87–2.46 (1.51)	0.005–0.016 (0.009)	0.05–0.25 (0.12)

Примечания. 1. Число проб для каждого интервала $n = 15$. 2. В скобках приведено среднее значение.

ТАБЛИЦА 2

Относительная доля твердофазных форм ртути в компонентах субаквальных экосистем Горного Алтая, %

Компоненты	Форма ртути				
	Свободная	Физически сорбированная	Хемосорбированная	Сульфидная	Изоморфная
Почвы:					
горизонт А	71.9–99.8 (83.0)	1.9–25.5 (14.8)	2.1–4.6 (3.3)	0.6–1.1 (0.9)	0.0–0.1 (0.0)
горизонт В	38.5–88.8 (73.7)	10.6–59.8 (25.1)	0.2–1.3 (0.7)	0.1–0.5 (0.3)	0.0–0.4 (0.2)
Донные отложения	68.4–98.6 (84.3)	1.4–20.5 (10.8)	0.0–8.0 (3.2)	0.0–2.7 (1.1)	0.0–1.8 (0.6)

Примечание. В скобках приведено среднее значение.

ТАБЛИЦА 3

Средняя относительная доля твердофазных форм ртути в почвах и донных отложениях изученных объектов, %

Объект	Форма ртути				
	Свободная	Физически сорбированная	Хемосорбированная	Сульфидная	Изоморфная
Рудник “Веселый”	46.8	38.4	12.4	1.5	0.9
Промзона АГМП	73.7	25.1	0.7	0.3	0.2
Пос. Майский	81.6	14.2	2.6	1.2	0.4
Долина р. Катунь	91.4	6.7	1.5	0.4	0.0

разработки методов ремедиации загрязненных природных сред [4–7].

В рамках проведенного исследования на небольшом фактическом материале (12 проб почв и донных отложений) впервые получены данные об относительной доле твердофазных форм ртути на изученных участках ее природной и техногенной эмиссии (табл. 2, 3).

Предварительно установлено, что в загрязненных почвах и донных отложениях рек Гор-

ного Алтая преобладает свободная форма ртути, доля которой составляет 38.5–99.8 % при среднем значении 80.3 % от ее валового содержания. Средняя доля физически сорбированной формы ртути составляет 16.6 %, хемосорбированной – 2.1 %, минеральной (сульфидной) – 0.7 %, изоморфной – 0.3 %. Примечательно, что вниз по профилю почв доля свободной формы заметно уменьшается за счет перехода в физически сорбированную.

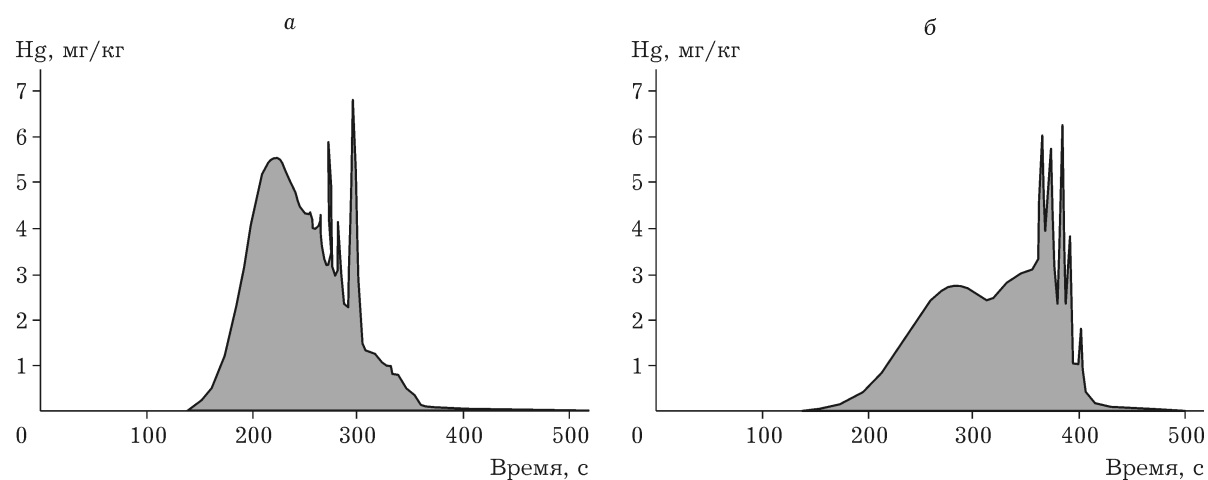


Рис. 3. Термограммы ртути в почвенном профиле промзоны Акташского ГМП с превалированием ее свободной (а) и физически сорбированной (б) форм.

Полученные данные позволили выделить два преобладающих типа проявления термоформ ртути в почвах и донных отложениях рек региона. Первый из них, представленный в основном свободной и, в меньшей степени, сорбированной формами ртути, характерен для почв и речных наносов “безртутных” территорий (условно природный тип). Второй тип, содержащий все термоформы при доминировании первых двух форм, чаще проявлен на участках прошлой добычи и применения ртути (условно природно-техногенный тип) (рис. 3).

Почти идентичное соотношение термоформ в поверхностном слое прибрежных почв и в донных отложениях рек предположительно указывает на тесную взаимосвязь этих компонентов субаквальных ландшафтов и на унаследованный от почв характер ртутного загрязнения речных наносов. При переносе речных илов соотношение форм ртути изме-

няется: свободная (атомарная) ртуть преобладает над ее сорбированной формой на взвешенных частицах.

Известно, что ртуть в поверхностных водах суши мигрирует в двух основных фазовых состояниях – в растворенной форме и в составе взвеси. В первом случае она может находиться в виде двухвалентного иона, гидроксида ртути, комплексных соединений с хлором, органическим веществом и др. [8–11]. Важнейшими аккумуляторами ртути в условиях загрязнения аквальных ландшафтов являются взвесь и донные отложения водных объектов [12].

На примере р. Катунь и ее притоков, транслирующих ртутное загрязнение промзоны АГМП, намечены тренды отношения форм ртути к ее содержанию в воде и в донных отложениях, а также уровень ее донной аккумуляции в разные гидрологические периоды (рис. 4).

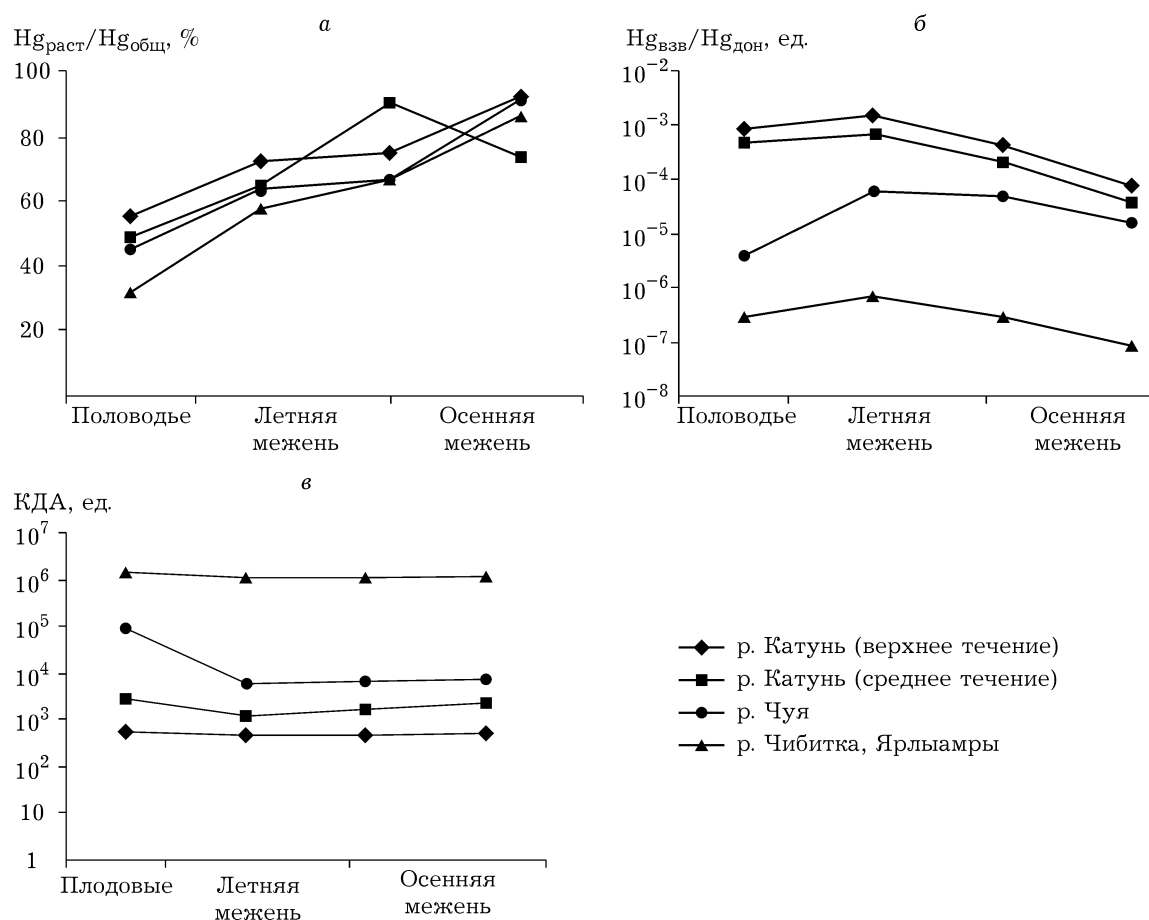


Рис. 4. Изменения доли растворимой формы ртути в речной воде (а), отношения ее взвешенной формы к содержанию в донных осадках (б), коэффициента донной аккумуляции ртути (в) в разные гидрологические периоды.

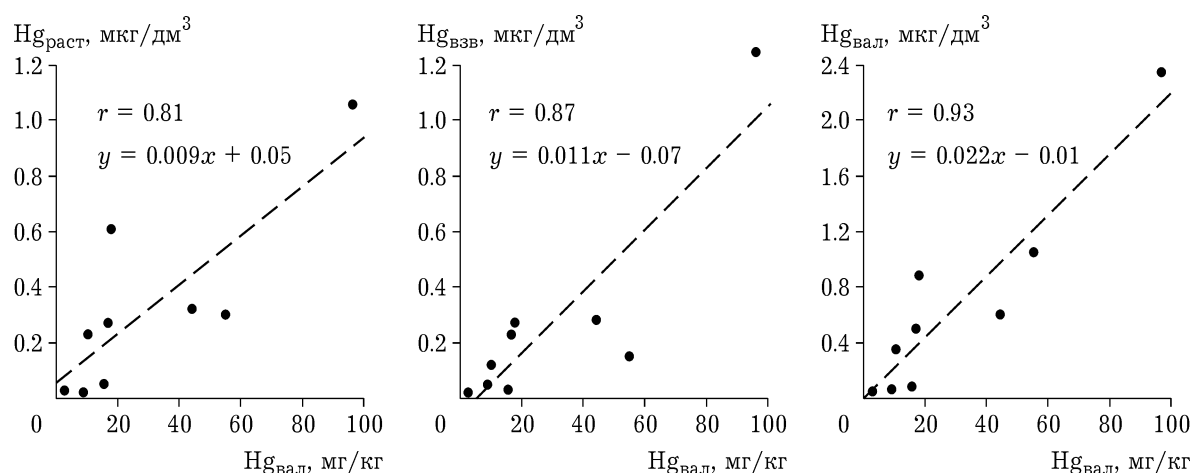


Рис. 5. Связь общей и фазовых форм ртути в речной воде (ось y) с ее содержанием в донных отложениях (ось x).

Установлено, что для рек региона минимальная доля растворенной в воде ртути характерна в весеннее половодье (максимальная – в осеннюю межень) [13, 14]. Тренды отношения ее взвешенной формы к содержанию в донных осадках и вариации коэффициента донной аккумуляции (КДА) носят противофазный характер и для разных рек различаются на 3–4 порядка.

Активное изучение распределения ртути в компонентах водных систем (вода, взвесь, донные осадки), проводимое с конца 1980-х годов [15, 16], позволило выявить специфику транзита ртути в реках региона, в которые она поступает как из природных источников, так и с загрязненной территории промзоны АГМП. В частности, установлена прямая значимая связь растворенной, сорбированной на взвеси и общей форм ртути в речной воде от ее содержания в донных отложениях – источника вторичного загрязнения (рис. 5).

Изучение распределения форм нахождения ртути в воде р. Ярлыамры, протекающей через промзону АГМП, выявило тесные линейные связи между массой взвешенных частиц и сорбированной на них ртути, а также между ее сорбированной и растворенной формами. Отношение последних не зависит от содержания ртути и закономерно изменяется от верховьев р. Ярлыамры вниз по течению [17].

На территории промзоны АГМП содержание ртути в речной воде заметно растет, при этом сорбированная форма по-прежнему преобладает над растворенной. В интервале 5–10 км ниже предприятия валовое содержание ртути в воде уменьшается, растворенная форма начинает превалировать над сорбированной. Это указывает на постепенное осаждение взвешенных частиц и переход сорбированной на них ртути в растворимую форму [18].

Распределение растворенной, сорбированной на взвеси и общей форм ртути в речной

ТАБЛИЦА 4

Содержание ртути в воде и донных осадках рек на пути ее транзита от АГМП (по данным ОАО «Алтай-Гео, 2005)

Река/порядок	Растворенная, мкг/дм ³	Взвесь, мкг/дм ³	Общая		КДА, ед.
			в воде, мкг/дм ³	в донных осадках, мг/кг	
Ярлыамры/5	0.035–0.089 (0.062)	0.004–0.065 (0.034)	0.039–0.154 (0.096)	47–368 (188.0)	1 960 000
Чибитка/4	0.024–0.026 (0.025)	0.002–0.050 (0.022)	0.026–0.074 (0.047)	28.3–74.6 (51.4)	1 117 000
Чуя/3	0.014–0.023 (0.019)	0.003–0.013 (0.009)	0.021–0.035 (0.028)	0.15–2.36 (0.73)	22 800
Катунь*/2	0.011–0.031 (0.020)	0.002–0.023 (0.010)	0.016–0.045 (0.030)	0.01–0.28 (0.07)	2650

Примечание. В скобках указано среднее значение.

* Среднее течение ниже устья р. Чуя.

ТАБЛИЦА 5

Градиенты содержания форм ртути в воде и донных наносах рек региона

Форма ртути	Реки			
	Ярлыамры	Чибитка	Чуя	Катунь
	<i>Речная вода, мкг/(дм³ · км)</i>			
Растворенная	0.06	0.003	0.00007	0.000006
Взвешенная	0.06	0.001	0.0002	0.000005
Общая	0.12	0.004	0.00027	0.000011
	<i>Донные отложения, мкг/(кг · км)</i>			
Валовая	45.7	11.4	0.75	0.011

воде на пути ее транзита с территории промзоны АГМП характеризуется устойчивым снижением содержания всех форм ртути в воде, а также в донных отложениях рек Ярлыамры–Чибитка–Чуя. Последовательное уменьшение (в 1.5–2 раза) концентраций “техногенной” ртути сменяется ее небольшим ростом на отрезке проектного водохранилища Катунской ГЭС (табл. 4), что обусловлено дополнительным поступлением ртути из серии ее проявлений и ореолов рассеяния в бассейне среднего течения р. Катунь ниже устья р. Чуя.

В ряду рек Ярлыамры–Чибитка–Чуя–Катунь градиенты содержания изученных форм ртути в воде прогрессирующе уменьшаются в среднем на порядок рек (табл. 5). Их снижение для донных отложений этих рек носит более сложный характер, близкий к показательной функции типа $y = 1/4^x$ (y – величина градиента содержания ртути для водотока в начале транзита загрязнения (р. Ярлыамры), мкг/(дм³ · км); x – условный номер “принимающего” загрязнения более крупного водотока (номер 1 – р. Чибитка, 2 – р. Чуя, 3 – р. Катунь)). Отношение градиентов содержания ртути в воде и в донных отложениях “соседних” разнорядковых рек этого ряда близко между собой (1/4 : 1/15 : 1/68), что указывает на выдержанный характер ее распределения в компонентах аквальных экосистем на пути транзита.

Необходимо отметить невысокие уровни перехода ртути из накопленных металлургических шлаков (огарков) АГМП (1.8 млн т) в растворенное состояние. На примере поверхностного стока с терриконов огарков выяснено, что в водную фазу переходит примерно $7 \cdot 10^{-5}$ содержащейся в них ртути. Столь же

низка и величина биологического поглощения ртути растительностью. Так, в пределах промзоны АГМП в сопряженные с почвами травянистые растения переходит только 1–1.5 % от ее валового содержания [3].

ВЫВОДЫ

1. Подвижные (водорастворимая и обменная) формы ртути присутствуют в загрязненных почвах региона в незначительных количествах (десятые-сотые доли мг/кг), причем их относительная доля обратно пропорциональна валовому содержанию ртути. Образование подвижных форм ртути протекает более интенсивно при ее низких концентрациях в почве.

2. Миграция подвижных форм ртути из загрязненных почв носит ограниченный характер и не приводит к опасному загрязнению аквальных экосистем. Транзит ртутьсодержащих техногенных илов р. Ярлыамры определяет повышенный уровень ртутного загрязнения донных осадков и вторичное загрязнение вод рек в бассейне р. Катунь.

3. Для почв и речных отложений “безртутных” территорий региона характерно наличие свободной и физически сорбированной термоформ ртути, а для участков ее прошлой добычи и применения – все термоформы при превалировании вышеотмеченных двух форм.

4. Для растворенной и сорбированной на взвеси форм ртути и коэффициента ее донной аккумуляции характерна сезонная динамика и прогрессирующее снижение при транспортировке загрязнения поверхностными водотоками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов: Справочник. В 6 кн. / Под ред. Э. К. Буренкова. М.: Недра, 1996. Кн. 3. Редкие *p*-элементы. 352 с.
- 2 Янин Е. П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. М.: ИМГРЭ, 1992. 169 с.
- 3 Робертус Ю. В., Пузанов А. В., Любимов Р. В. // География и природные ресурсы. 2015. № 3. С. 48–55.
- 4 Таций Ю. Г. // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты: Материалы. Междунар. симп. М.: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 31–37.2
- 5 Богданов Н. А. // Гигиена и санитария. 2017. Т. 96, № 2. С. 106–113.
- 6 Mashyanov N. R., Pogarev S. E., Panova E. G., Panichev N., Ryzhov V. // Fuel. 2017. Vol. 198. Электронный ресурс: URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.085> (дата обращения 25.12.2017).
- 7 МВИ массовой доли ртути в пробах почв, грунтов и донных отложений на анализаторе РА-915+ с приставкой ПИРО-915, ПНДФ 16.1.2.23-2000. 2005. URL: <http://www.lumex.ru> (дата обращения 25.12.2017).
- 8 Malikova I. N., Anoshin G. N., Badmaeva Zh. O. // Rus. Geol. Geophys. 2011. Vol. 52. P. 320–332.
- 9 Santos-Francés F., García-Sánchez A., Alonso-Rojo P., Contreras F., Adams M. // J. Environ. Management. 2011. Vol. 92. P. 1268–1276.
- 10 Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: Аналитический обзор. Ч. 3. Новосибирск: Изд-во ГПНТБ СО АН СССР, 1989. 204 с.
- 11 Ляпина Е. Е. Экогеохимия ртути в природных средах Томского района: Дис. ... канд. геол.-минер. наук. Томск, 2012. 154 с.
- 12 Эйрих С. С. Особенности распределения и миграции ртути в водных экосистемах бассейнов рек Катунь и Томи: Дис. ... канд. геол.-минер. наук. Барнаул, 1999. 168 с.
- 13 Папина Т. С., Артемьева С. С., Темерев С. В. // Водн. ресурсы. 1995. Т. 22, № 1. С. 60–66.
- 14 Васильев О. Ф., Савкин В. М., Поздняков Ш. Р. // Водн. ресурсы. 1995. Т. 22, № 1. С. 28–34.
- 15 Мальгин М. А., Пузанов А. В., Робертус Ю. В., Смирнов Н. В. // Матер. к обществ.-науч. конф. “Катунский проект: проблемы экспертизы”. Новосибирск, 1990. С. 39–40.
- 16 Аношин Г. Н. // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. М.: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 90–95.
- 17 Таусон В. Л., Зубков В. С., Калмычков Г. В., Меньшиков В. И. // Геология и геофизика. 1995. Т. 36, № 2. С. 115–121.
- 18 Страховенко В. Д., Маликова И. Н., Щербов Б. Л. // Химия уст. разв. 2012. Т. 20, № 1. С. 117–123.