

ГЕОЭКОЛОГИЯ

УДК 550.4:546.49+628.516(571.1)

ПОДВИЖНЫЕ ФОРМЫ РТУТИ В ПОЧВАХ ПРИРОДНЫХ И ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННЫХ ЛАНДШАФТОВ

И.Н. Маликова¹, Г.Н. Аношин^{1,2}, Ж.О. Бадмаева¹

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

²Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Систематизированы литературные данные по содержанию ртути в природных водах. Приводятся результаты по растворимости ртути, полученные из образцов почв природных и природно-техногенных ландшафтов (на примере юга Западной Сибири) в водных, ацетатно-аммонийных и солянокислых вытяжках. Результаты водной и аммонийной экстракции ртути из природных почв (0.045—0.060 мкг/л) соответствуют рассчитанной приближенной средней оценке ее растворимости в незагрязненных водах по современным литературным данным.

Средние содержания ртути в вытяжках из урбанизированных почв более высокие: растворимость в водных растворах в 5.6—6.9 раза выше; в ацетатно-аммонийных — в 3.8—12.4; в солянокислых — в 1.3—1.6 раза. Граничные значения растворимости ртути в водных и ацетатно-аммонийных вытяжках из почв исследованных обстановок (0.07—0.10 мкг/л) позволяют выявить техногенное загрязнение на его ранних стадиях.

Растворимость ртути, почвы, юг Западной Сибири, техногенное загрязнение.

MOBILE MERCURY SPECIES IN SOILS OF NATURAL AND NATURAL-TECHNOGENIC LANDSCAPES

I.N. Malikova, G.N. Anoshin, and Zh.O. Badmaeva

Literature data on mercury contents in natural waters are reviewed. Soils from natural and natural-technogenic landscapes of southern West Siberia are studied, and the solubility of their mercury in water, ammonium acetate, and hydrochloric extracts is determined. The concentrations of mercury from natural soils in water and ammonium extracts (0.045–0.060 µg/l) are consistent with its calculated approximate average solubility in unpolluted waters reported in literature.

The average content of mercury in extracts from urbanized soils is higher: Its solubility in water extracts is 5.6–5.9 times higher; in ammonium acetate extracts, 3.8–12.4 times; and in hydrochloric extracts, 1.3–1.6 times. The boundary values of mercury solubility in water and ammonium acetate extracts from the studied soils (0.07–0.10 µg/l) permit revealing technogenic pollution at its early stages.

Mercury solubility, soils, technogenic pollution, southern West Siberia

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы о ртути и ее соединениях, которые, как общепризнано, являются одними из наиболее опасных экотоксикантов и даже «суперэкотоксикантами» [Майстренко и др., 1996], их трансформация и миграция в окружающей среде в связи с различными техногенными процессами являются едва ли не центральными в проблеме химии и экогеохимии тяжелых металлов. Среди других объектов почвы являются не только депонирующей средой для ртути и ее соединений, но и источником их поступления в другие компоненты экосистем, в том числе в природные воды и растения, что определяет их дальнейшее распространение по трофическим цепям [Mercury..., 1970; Аношин и др., 1995; Anoshin et al., 1996; Global..., 1996; Аношин, 2000]. При сильном локальном загрязнении почвы могут быть источником вторичной эмиссии ртути в окружающую среду [Ebinghaus et al., 1999].

Проблема загрязнения окружающей среды ртутью и ее соединениями получила огромный резонанс после того, как в 60-е годы XX столетия в Японии, на о. Кюсю, в префектуре Минамата, в маленьком городке на берегу одноименного залива разразилась эпидемия странной и неизвестной болезни, от которой погибли более 200 человек. В результате кропотливой и тщательной работы, не уступавшей

исследованиям криминалистов, удалось выявить ее причину. Оказалось, что пострадавшие питались рыбой и моллюсками, выловленными из залива, в котором были найдены соединения ртути, попавшие в воду из стоков химической фабрики, использовавшей их в качестве катализаторов при производстве полимера поливинилхлорида (ПВХ). Болезнь получила название «болезни Минамата». С этого времени проблема загрязнения компонентов окружающей среды соединениями ртути приобрела мировой характер, поскольку эпидемии этой болезни были установлены и в других странах. Например, массовые отравления соединениями ртути в Ираке и Гватемале были связаны с употреблением в пищу зерна, которое обрабатывали пестицидом, содержащим ртутьорганические соединения [Трагедия..., 2010]. Вторичное загрязнение соединениями ртути из различных антропогенных источников может достигать значительных масштабов и в ряде случаев имеет прямое отношение к так называемой проблеме «химических бомб замедленного действия» [Nriagu, 1993; Iverfeldt et al., 1996; Аношин, 2000, 2008].

Прогресс в исследованиях по геохимии и экогеохимии ртути во многом определяется аналитическими методами, применяемыми при анализе на ртуть различных компонентов окружающей среды и геологических объектов [Андросова и др., 1990а,б; Аношин, 2000, 2008]. Высокочувствительные методы определения ртути были разработаны только в конце XX в., и многие результаты по ее фоновым содержаниям позже были пересмотрены [Сапрыкин и др., 1995; Антипов и др., 1999].

Не вдаваясь в историю развития аналитических методов определения ртути при проведении геохимических исследований, отметим, что принципиально новые возможности получены при определении ртути атомно-абсорбционным и атомно-флуоресцентным методами. Это позволило уточнить кларк ртути в сторону понижения и значительно уменьшить оценки фоновых содержаний этого элемента в природных водах и атмосферном воздухе.

В 1955—1957 гг. в нашей стране был создан атомно-абсорбционный газоанализатор для целей санитарии [Ипатов, Пахомов, 1958], а в 1958—1960 гг. Д.В. Исаевым разработан атомно-абсорбционный газоанализатор для определения ртутного загрязнения производственных помещений [Исаев, 1961].

С этого же времени появилось стремление довести подобные приборы до применения в геохимических целях, особенно для измерения ртутных ореолов различных рудных месторождений. Важной проблемой явилась оценка так называемого современного «ртутного дыхания» ртутных месторождений и зон разломов, существование которого предполагалось в начале 60-х годов прошлого века [Фурсов, 2000]. Это в результате привело И.И. Степанова и его коллег к разработке и созданию ртутных атомно-абсорбционных газоанализаторов для геохимических целей на базе Центральной геохимической экспедиции (г. Алма-Ата). В течение 1961—1963 гг. этими авторами был изготовлен газоанализатор КазРаф-1 для измерения содержаний ртути в почвенном воздухе и литогеохимических (твердых) пробах в полевых и лабораторных условиях [Степанов и др., 1965]. В дальнейшем были разработаны более совершенные модели КазРаф-4, -5 и -6 с золотыми сорбентами, которые имели ряд существенных преимуществ: большую чувствительность, селективность при наличии мешающих примесей, меньший вес, что имело большое значение для полевого анализа [Фурсов, Степанов, 1971]. В газоанализаторе КазРаф-5 была сделана приставка, позволявшая разделять валовые концентрации ртути в литогеохимических пробах по видам и формам нахождения ртути в горных породах и геохимических ореолах, при линейном повышении температуры анализируемой пробы с 20 до 800 °С [Фурсов, Степанов, 1967; Фурсов, 2000]. В 1970—1992 гг. в ИМГРЭ было создано восемь моделей ртутных атомно-абсорбционных газоанализаторов ИМГРЭ 1-8 с золотыми сорбентами. Каждая последующая модель отличалась меньшим весом, размерами, большей чувствительностью, производительностью и удобством измерений. Это привело к разработке нового эффективного газортутного метода поисков месторождений полезных ископаемых [Фурсов, 1983].

В лаборатории аналитической геохимии ОИГГМ СО РАН в связи с проведением в 1988—1990 гг. экологической экспертизы проекта Катунской ГЭС, выполнявшейся временным научным коллективом СО РАН под руководством председателя СО РАН академика В.А. Коптюга [Катунь..., 1992], а также проектом НАТО [Васильев и др., 1995], в самые короткие сроки были разработаны современные высокочувствительные методики определения ртути в различных компонентах окружающей среды, в том числе в природных водах и атмосферном воздухе [Андросова и др., 1990а,б; Аношин и др., 1995; Anoshin et al., 1996; Белеванцев и др., 2000]. Это позволило не только успешно выполнить два крупных упомянутых проекта, но и получить новые прецизионные данные по распространенности ртути в Западной Сибири.

Целью настоящей работы является определение растворимости ртути из почв в стационарных экспериментальных условиях. Другая важная задача — выявление техногенного загрязнения на начальной его стадии, когда оно еще не представляет серьезной опасности, но имеет большое значение для мониторинга и прогноза. Существует мнение, что постоянное действие концентраций ртути ниже ПДК тоже может представлять угрозу для здоровья [Глазовская, 1988; Иванов, 1997].

На урбанизированных территориях условия и формы миграции элементов существенно нарушены и усложнены по сравнению с природными условиями [Волков, Иванов, 2001; Галицкая, 2007; и др.]. При значительном локальном проявлении техногенного загрязнения установлено закономерное увеличение содержания подвижных форм с повышением степени антропогенной нагрузки [Белоголова и др., 1994; Лапердина и др., 1995; Васильева, Кадацкий, 1998; Панин, Кушнарева, 2004; Лапердина, 2005], а техногенные аномалии хорошо оконтуриваются по соотношению валовых и растворимых форм микроэлементов в почвах [Глазовская, 1988]. Но только в некоторых работах имеются указания на увеличение содержания подвижных форм ртути на урбанизированных участках [Янин, 2004; Lyons et al., 2006]. Многие исследователи отмечали, что для количественной характеристики этих различий недостаточно данных [Таусон и др., 1995; Ebinghaus et al., 1999]. Отсутствуют данные по растворимым формам ртути при относительно небольшой степени антропогенного загрязнения.

ДАННЫЕ ПО СОДЕРЖАНИЮ РТУТИ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ.

Химические и физические особенности ртути являются причиной большого разнообразия ее форм в окружающей среде и высокой подвижности [Белеванцев и др., 1995; Торикова, 2004; Лапердина, 2005]. В почвах формы ртути различаются по их связи с почвенными частицами: ионообменные (водорастворимые), комплексно связанные, сорбированные и химически связанные с минеральными компонентами. В водной среде кроме взвешенных форм существуют также коллоидные и растворимые формы (элементарная и ионная ртуть, неорганические и органические комплексы).

Многообразие форм ртути в окружающей среде также усложняется их взаимопереходами. При этом имеют значение изменения климата, смена времен года, влажность, степени освещенности, характера атмосферных осадков, паводков и межени, развитие растительности и эрозийных процессов, наличие гуминовых и фульвокислот [Варшал и др., 1998; Ebinghaus et al., 1999; Mastrine et al., 1999; Probst et al., 1999; и др.]. Большинство этих факторов воздействует на состояние ртути в водных системах вследствие изменения величин pH и Eh [Alberts et al., 1974; Белеванцев и др., 1995; Смоляков, 2000].

Таким образом, различия в литературных данных по содержанию растворимых форм ртути в природных водах, очевидно, связаны не только с разными методами анализа, но и с ее геохимическими особенностями в конкретных обстановках. Также, вероятно, играет роль присутствие в анализируемом растворе, кроме истинно растворенных форм, в том или ином количестве тонкодисперсных частиц и коллоидов, сорбирующих ртуть и проходящих в фильтрат через тефлоновые фильтры с размером отверстий 0.45 мкм [Ивашов, 1994; Hissler, Probst, 2006].

Литературные данные по содержаниям растворимых форм ртути в природных водах, которые получены в разные годы, свидетельствуют о широком диапазоне их концентраций в различных объектах, (табл. 1). Конкретные причины этого в каждом отдельном случае требуют более детальных исследований, но в целом эти значения отражают степень растворимости соединений ртути в различных геохимических обстановках, хотя и не обязательно более низкие содержания являются свидетельством благополучного состояния водной системы в экологическом смысле. В табл. 1 приведены результаты, полученные с середины 1990 годов с использованием более совершенных аналитических методов и методик. В то же время некоторые высокие значения, как и самые низкие, требуют дополнительной аргументации.

Особенно существенные вариации растворимой ртути установлены в водных системах, затронутых техногенным загрязнением, но они в наибольшей степени касаются концентраций на суспензированных илистых частицах [Лапердина и др., 1995; Lyons et al., 2006; и др.].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что очень многое в поведении ртути в природных водах требует дальнейшего изучения, и практически каждая экосистема является в этом отношении уникальной. Имеют значение также особенности площадей водосбора, степень и характер загрязнения почв ртутью, несмотря на то, что, по существующим представлениям, количество «задержанной» на водосборах ртути составляет 80 % и более [Schafer et al., 2006; Hissler, Probst, 2006; Lyons et al., 2006], что в некоторых случаях может являться «химическими бомбами замедленного действия».

ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ РТУТЬЮ НА ТЕРРИТОРИИ ЮГА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Для определения подвижных форм ртути были выбраны почвы из разных ландшафтных обстановок Алтайского края, Республики Алтай и Кемеровской области. Эти регионы юга Западной Сибири представляют территории с разным уровнем экологической напряженности: Республика Алтай — низким, Алтайский край — средним, Кемеровская область — очень высоким [Кочуров, 1993].

Содержание ртути в почвах определяется не только составом почвообразующих пород, региональными и глобальными выпадениями, но и наличием природных аномалий за счет ртутных месторождений и месторождений других рудных формаций, в рудах которых практически постоянно присутствует ртуть в виде примеси. В табл. 2 приведены фоновые содержания ртути в почвах регионов юга Западной

Таблица 1.

**Содержания растворимой ртути в незагрязненных природных водах
(по данным разных авторов), мкг/л**

№ п/п	Содержание ртути (мкг/л)	Объект	Лит. источник
1	0. <i>n</i> —0.0 <i>n</i>	Природные воды	[Айдинян, 1960]
2	<i>n</i> -0.1— <i>n</i> -1	Реки европейской части СССР	[Овчинников, 1970]
3	0.087—0.125	Снеговая вода, Гренландия	[Weiss et al., 1971]
4	0.02—0.06	Озера Центр. Казахстана	Ровинский и др., 1976 (цит. по [Иванов, 1997])
5	0.01	Незагрязненные морские и речные воды	[Варшал, Буачидзе, 1983]
6	0.02—0.1	Незагрязненные пресные воды	[Мур, Рамамурти, 1987]
7	<u>0.08</u> 0.4—0.16	р. Нура	[Янин, 1989]
8	0.1—3.5	Глобальный фон	[Nriagu, Расуна, 1988]
9	0.01—0.05	Снеговая вода, биополигон «Ледник Абрамова»	[Воронская и др., 1988]
10	0.00 <i>n</i> —0.0 <i>n</i>	Пресные воды	[Корж, 1991]
11	0.001—0.01	»	[Lindqvist et al., 1991]
12	0.01—0.1	Фоновый уровень в поверхностных водах	Moore, 1991 (цит. по [Сухенко, Васильев, 1995])
13	0.02—0.03 (0.01—1.26)	Подземные воды из скважин среднего течения р. Катунь	[Росляков и др., 1992]
	0.04(0.03—0.37)	Там же, источники	»
14	0.06—0.09	Поверхностные воды (фоновые), среднее течение р. Катунь	[Васильев и др., 1992]
15	0.1—3.5	Глобальный фон	[Mason et al., 1994]
16	<u>0.09</u> 0.01—0.18	р. Катунь	[Ивашов, 1994]
17	<0.005—0.01	Водные системы	[Лапердина и др., 1995]
18	0.02—0.1	Общая оценка за 1989—1991 гг.	[Сапрыкин и др., 1995]
	0.001	оз. Байкал	[Сапрыкин, Вижин, 1995]
19	0.01—0.1	Поверхностные воды	»
	0.0001—0.0008	р. Селенга и оз. Байкал при ее впадении	»
20	≥0.02 (0.007—0.10)	Притоки р. Томь	[Папина и др., 1995]
21	0.06 (0.01—0.21)	Устье р. Чуя (приток р. Катунь)	[Сухенко, Васильев, 1995]
	0.0 <i>n</i>	р. Обь, от устья р. Катунь до Новосибирского водохранилища	»
22	0.074	Снеговая вода заповедников	[Степанова, Комова, 1996]
23	0.058	Среднее содержание в природных водах	[Шварцев, 1998]
24	0.013—0.069	Бассейн верхней и средней Оби: подземные воды	[Шварцев, Савичев, 1999]
	0.018—0.067	поверхностные воды	
25	0.0001—0.02 (чаще 0.005)	Речные системы	[Mastrine et al., 1999]
26	0.00077	Бассейн р. Карсон (США)	»
27	0.0003—0.0019	Ледниковые отложения Антарктики	Lyons et al., 1999 (цит. по [Lyons et al., 2006])
28	0.001—0.003	Незагрязненные воды рек и озер	[Антипов и др., 1999]
29	<0.02	Новосибирское водохранилище	[Воротников и др., 1999]
30	0.12—0.58	Озера на севере Западной Сибири	[Смоляков, 2000]
	0.02	Средняя Обь	»
31	0.002	Грунтовые воды	[Манихин, Никаноров, 2001]
32	0.049	Фон в бассейне р. Пахра (Московская обл.)	[Янин, 2004]

№ п/п	Содержание ртути (мкг/л)	Объект	Лит. источник
33	0.0005—0.005	Водные системы	[Лапердина, 2005]
34	0.n—n	Речная и озерная вода	[Таций, 2005]
35	0.03 (0.00—0.3)	Поверхностные воды среднего течения р. Катунь	[Мальгин, 2005]
36	0.001 < 0.0001 – 0.0055	р. Тер (Франция)	[Hissler, Probst, 2006]
37	0.00067	р. Скиото (США)	[Lyons et al., 2006]
38	0.0006—0.0015	Верховья р. Лот	[Schafer et al., 2006]
	0.0001—0.0028	р. Рион Морт (Франция)	»
39	0.005—0.009	Створы в низовьях р. Катунь	[Темерев, 2006]
40	2.48 (0.01—14.8)	Грунтовые воды	[Qian et al., 2007]
41	0.18 (0.009—0.45)	Подземные воды, юг Кузбасса	[Андреева, Домрочева, 2007]
	0.13 (0.01—0.44)	Речные воды, юг Кузбасса	»
42	0.001—0.003	Hg ²⁺ , родники среднего течения р. Катунь	[Лоханова, Рассказов, 2007]
43	0.08	Озерная и болотная вода (Иркутская обл.)	[Гребенщикова и др., 2007]
	0.0016	Вода оз. Байкал	»
	0.005; 0.0015	Вода Братского водохранилища	»
44	0.0024—0.019	Влажные летние выпадения (Южное Прибайкалье)	[Королева и др., 2007]
45	0.07 0.018	оз. Донгтинг, Китай: в холодный сезон в сухой сезон	[Bao et al., 2007]
46	0.01—0.06	Притоки оз. Байкал	[Китаев и др., 2008]

Примечание. Здесь и далее: значения над чертой — среднее, под чертой — пределы вариации.

Сибири и ее средние содержания в двух верхних генетических горизонтах, прежде всего подвергающихся загрязнению. Фоновые значения в почвах Алтайского края и Кемеровской области близки, но в последнем случае больше проявлены повышенные содержания в дерновом (перегнойном) горизонте. Общая картина в Республике Алтай обусловлена наличием природных источников загрязнения.

В Алтайском крае степень загрязнения почв ртутью в двух верхних горизонтах по коэффициенту концентрации K_C к фоновому значению [Сает и др., 1990] возрастает от равнинной части к предгорной: с 1.9 и 2.1 (1.5—2.4) до 1.9 (1.5—2.7) и 3.8 (1.5—9.8) соответственно. Количество таких значений невелико, увеличиваясь в выборках с 1.6 и 4.8 % до 4.7 и 5.8 % [Маликова и др., 2007, 2008а,б]. Низкие значения K_C получены для низкогорной части Алтайского края (в среднем 1.6). Это связано с тем, что большая часть этой выборки представлена почвами на гранитах, породах с низкими содержаниями ртути, и свидетельствует о незначительном аэральном вкладе. Было установлено, что вне зон локального загрязнения атмосферные выпадения ртути соответствуют глобальному фону [Ковалев и др., 1998]. Наиболее проявлен природный вклад ртути в окружающую среду в пределах Сарасинской ртутной зоны и в Курьинском районе в связи с рудопроявлениями золото-ртутной формации. Техногенное загрязнение обнаружено на участках хвостохранилищ Алтайского горно-обогатительного комбината и Змеиногорской золотоизвлекательной фабрики [Бабошкина и др., 2007]. В районе оз. Большое Яровое, где расположено предприятие АО «Алтайхимпром», наблюдается локальный поток ртути в окружающую среду, имеющий техногенную природу [Темерев и др., 2002; Леонова и др., 2002; Маликова и др., 2005, 2008а].

На территории **Республики Алтай** находится Курайская ртутная зона с крупными Акташским и Чаган-Узунским месторождениями и несколькими более мелкими рудопроявлениями. Распределение ртути в почвах водосбора р. Катунь характеризуется «мозаичностью», что связано с чередованием фоновых участков и зон ртутной минерализации. Вне этих зон содержания ртути уменьшаются на 2—3 порядка и соответствуют ее фоновым значениям [Сухенко, Васильев, 1995]. Превышение содержаний ртути над фоном в 1.5 и более раз (K_C в среднем 4.3 (1.5—30.5)) в верхних горизонтах почв Республики Алтай установлено в более чем 11 % проб [Маликова и др., 2008а,б].

Таблица 2. Содержание ртути в почвах некоторых территорий юга Западной Сибири (мкг/г)

Выборка	Среднее содержание	Пределы вариации	Число проб
Алтайский край:			
Фоновое значение	0.048±0.04	0.003—0.40	1410
Гор. Ад	0.060	0.006—0.78	507
Гор. А	0.044	0.005—0.34	611
Республика Алтай			
Фоновое значение	0.11±0.03	0.01—0.25	505
Гор. Ад	0.096	0.01—1.1	192
Гор. А	0.20	0.01—0.73	180
Кемеровская область			
Фоновое значение	0.042±0.04	0.01—0.22	233
Гор. Ад	0.093	0.01—0.91	98
Гор. А	0.041	0.01—0.31	91

Примечание. А — гумусовый горизонт, Ад — дерновый или перегнойный горизонт (верхняя часть гор. А)

Повышенная техногенная нагрузка на основные компоненты окружающей среды на территории **Кемеровской области** вызвана высоким уровнем промышленного производства. Здесь находится крупнейший в России Кузнецкий каменноугольный бассейн, расположены предприятия черной и цветной металлургии, коксохимии, энергетики, машиностроения, производства минеральных удобрений. Имеется много электростанций, работающих на угле, широко развиты транспортные перевозки. В пределах горного обрамления Кузбасса эксплуатируются месторождения железных руд, коренного и россыпного золота, цинка и других полезных ископаемых. Ртуть присутствует практически во всех рудах, но основную опасность для окружающей среды представляют отвалы золоторудных месторождений и отходы обогатительных фабрик, на которых извлекали золото путем амальгамации, содержащие ртуть и ее различные соединения [Росляков, Кириллова, 1995].

Примером загрязнения окружающей среды ртутью может служить район Урского золоторудного месторождения. Отвалы и отходы после его эксплуатации содержат высокие концентрации ртути (до 87 мкг/г) [Густайтис и др., 2008]. Содержание ртути в почвах в районе пос. Урск составляет в среднем 0.16 (0.11—0.23) мкг/г, а в воде р. Ур на расстоянии до 5 км от месторождения в 6 раз превышает фоновые значения, которые выдерживаются на значительной территории [Щербов и др., 2008].

Содержания ртути в углях разных угледобывающих районов земного шара варьируют в весьма широких пределах (0.04—3.3 г/т) [Ebinghaus et al., 1999], составляя в среднем $0.10 \pm 0.01 \cdot 10^{-4}$ г/т [Юдович, Керкис, 2007], но даже при малых содержаниях их интегральный вклад в общую эмиссию весьма значителен при использовании в больших количествах [Ebinghaus et al., 1999]. Опубликованные данные показывают, что по сравнению с углями других угольных бассейнов угли Кузбасса отличаются низкими содержаниями ртути [Арбузов, 2007].

По сведениям международной базы данных, среднее содержание для углей Кузбасса составляет 0.08 г/т [Kolker et al., 2006], но и такие уровни ртути дают определенный техногенный вклад в окружающую среду. Районы Кемеровской области с крупными промышленными центрами и районами угледобычи характеризуются повышенными (по отношению к фону) средними содержаниями ртути в почвах (0.06—0.20 мг/кг) и особенно в верхнем горизонте (0.09—0.37 мг/кг). Максимальные содержания ртути характерны для района Беловского цинкового завода и Салаирского ГОКа, минимальные — для северо-восточной и южной частей области, где отсутствуют такие предприятия (0.019—0.036 мг/кг). Средние значения коэффициентов концентрации ($K_c \geq 1.5$) на изученной территории области составляют для дернового горизонта 3.1 (1.5—21.7) и для гумусово-аккумулятивного — 3.0 (1.5—7.4), а их количества в выборках — 44.7 и 11.1 % соответственно [Маликова и др., 2007].

Значительные техногенные аномалии ртути на удалении от промышленных центров в Кемеровской области отсутствуют, но, несомненно, что большинство ландшафтов на ее территории следует отнести к природно-техногенным. Это также подтверждается данными комплексного мониторинга атмосферных аэрозолей [Куценогий, Куценогий, 2004].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Даже при относительно небольших современных техногенных поступлениях ртути в окружающую среду необходимо проводить мониторинговые наблюдения для оценки возможных экологических

рисков. Так как выявление техногенной компоненты ртути на уровне вариаций фона в этом случае затруднено, для этой цели предлагается использовать оценку ее подвижных форм в почвах. Содержание подвижных форм также дает возможность оценить степень растворимости ртути в поверхностных водных системах в стационарных условиях, где в качестве твердой фазы используются различные природные материалы.

Для характеристики растворимости ртути в разных условиях определены ее подвижные формы в почвах юга Западной Сибири для фоновых районов, природных ртутных аномалий и территорий, подвергающихся техногенному воздействию. Предварительно в пробах определены валовые содержания ртути.

Выборка, характеризующая фоновые содержания ртути, представлена черноземами обыкновенными, каштановой и дерново-подзолистой почвами Алтайского края и Республики Алтай. Вторая выборка включает щебнистые остепненные почвы и горно-лесные бурые почвы Республики Алтай. Третья выборка характеризует черноземы и серые лесные почвы Кемеровской области, а также солонцы, солончаки и техногенные почвогрунты района оз. Большое Яровое в Алтайском крае. Для сравнения также была проведена экстракция ртути из нескольких проб донных осадков и хвойных подстилок.

Фазовый анализ выполнен методом автономных вытяжек по методике А.И. Обухова и И.О. Плехановой [1991]. Этот метод позволяет установить общее содержание растворимой ртути при различных рН при комнатной температуре. Использование природных материалов дает возможность оценить вероятность и степень перехода ртути в природные воды. Стандартные условия проведения экспериментов позволяют наиболее корректно сравнивать результаты, избегая влияния иных природных факторов, о которых упоминалось ранее. Для вытяжек готовились растворы: 1н HCl (рН < 0.1), ацетатно-аммонийный буфер (рН — 4.8), бидистиллированная вода (рН ~ 7). Соотношение почвы к раствору взято 1:10. Смесь взбалтывалась на встряхивателе в течение 1 ч (предварительно проверялась скорость установления равновесия). Через сутки отстоявшиеся растворы фильтровали через бумажный фильтр средней плотности («белая лента») так, чтобы в фильтрат не попадали частицы больше 1 мкм, хотя нельзя полностью исключить присутствие частиц меньшей дисперсности. Однако в лабораторных условиях нахождение в растворе частиц <1 мкм значительно менее вероятно, чем в природных водных системах. Определение ртути проводили атомно-абсорбционным методом «холодного пара» с использованием амальгамации на золотом сорбенте на спектрометре фирмы «Perkin Elmer» (США) модели 8030В с ртутно-гидридной приставкой MHS-20. Предел обнаружения составляет 0.010 ± 0.005 г/т [Андросова и др., 1990а,б; Аношин и др., 1995].

Наиболее подвижные формы (водорастворимые) извлекали бидистиллированной водой; ионообменные формы, связанные с глинистыми минералами, оксидами и гидроксидами Al, Fe, Mn, — ацетатно-аммонийным буфером; кислоторастворимые (с разной миграционной способностью) переходили в солянокислую вытяжку. Для части проб использован дополнительно раствор 0.1н NaOH для характеристики количества ртути, связанной с органическим веществом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 3 приведены средние значения по разным выборкам, которые показывают общую картину распределения подвижных форм ртути. Почвы фоновых районов характеризуются самыми низкими валовыми содержаниями ртути и наименьшими значениями коэффициентов вариации. Статистические данные фиксируют интервалы, в которых можно ожидать растворимость ртути при разных рН. Значительные вариации растворимости, по-видимому, являются следствием разных типов и генетических горизонтов почв в выборках, хотя закономерных различий не установлено. Как можно было ожидать, наибольшая растворимость во всех трех выборках наблюдается в солянокислой вытяжке, минимальная — в ацетатно-аммонийном растворе для почв фоновых районов. Только в почвах территорий, где проявлены природные аномалии, растворимость ртути в ацетатно-аммонийном буфере выше, чем в бидистиллированной воде. Это свидетельствует о различиях в формах ртути в почвах этих обстановок. В почвах природных аномалий очевидно преобладает ртуть, связанная с минеральной составляющей. Сравнение средних содержаний ртути в почвах природных ландшафтов и урбанизированных территорий показывает, что во всех трех вытяжках в природно-техногенных ландшафтах растворимость ртути более высокая. Средние содержания ртути в водных растворах выше в 5.6—6.9 раза, в ацетатно-аммонийных — в среднем в 3.8—12.4 раза, и наименее контрастны различия в солянокислых вытяжках — в 1.3—1.6 раза.

В верхних горизонтах почвенных разрезов превышение валовых количеств ртути по сравнению с общими выборками весьма невелико и составляет 20—26 %. Количество ртути, переходящей в водную вытяжку, из почв верхних горизонтов незначительно увеличивается в соответствии с этим только в фоновых районах. По результатам всех вытяжек в других выборках различия статистически незначимы и незаконномерны.

Таблица 3. Средние содержания подвижных форм ртути по вытяжкам из почв

Район, параметр	Среднее валовое содержание, мкг/г	Бидистиллированная вода		Ацетатно-аммонийный буфер		1н HCl	
		Hg, мкг/л	Содержание в воздушно-сухой массе почвы (% от валового)	Hg, мкг/л	Содержание в воздушно-сухой массе почвы (% от валового)	Hg, мкг/л	Содержание в воздушно-сухой массе почвы (% от валового)
1	0.050 ± 0.033 0.014–0.13	0.048 ± 0.042 Сл. – 0.20	$1.38 \pm 0.09(22)$ Сл. – 8.5	0.021 ± 0.015 Сл. – 0.16	$0.41 \pm 0.040(22)$ Сл. – 1.9	0.93 ± 0.76 0.02 – 3.0	$30.4 \pm 30.1(23)$ 0.3 – 100
σ	0.028	0.055	1.12	0.017	0.47	0.92	33.7
v	56 %	115 %	81 %	81 %	115 %	99 %	146 %
1a	0.061 ± 0.025 0.020–0.13	0.060 ± 0.046 Сл. – 0.20	$1.40(15)$ Сл. – 8.5	0.025 ± 0.027 Сл. – 0.16	$0.39(16)$ Сл. – 1.6	1.07 ± 0.94 0.02 – 3.0	$30.9(16)$ 0.3 – 100
2	0.28 ± 0.15 0.014–0.78	0.039 ± 0.011 Сл. – 0.058	$0.23 \pm 0.19(14)$ Сл. – 1.50	0.069 ± 0.015 0.04–0.11	$0.47 \pm 0.41(14)$ 0.11–1.8	0.78 ± 0.34 0.34–1.4	$3.9 \pm 2.1(13)$ 1.0–11.0
σ	0.20	0.017	0.13	0.020	0.42	0.3	67.1 %
v	71 %	42.5 %	56.5 %	29 %	89 %	49 %	67.1 %
2a	0.33 ± 0.17 0.045–0.78	0.036 ± 0.014 Сл. – 0.058	$0.11(10)$ Сл. – 0.25	0.069 ± 0.016 0.04–0.11	$0.41(10)$ 0.11–1.8	0.75 ± 0.32 0.37–1.4	$3.3(10)$ 1.0–11.0
3	0.19 ± 0.15 0.022–0.96	0.27 ± 0.17 Сл. – 1.73	$3.0 \pm 2.3(32)$ Сл. – 10.3	0.26 ± 0.18 Сл. – 1.73	$2.6 \pm 2.25(32)$ 0.2–11.6	1.21 ± 0.63 0.2–20.0	$13.0 \pm 7.0(31)$ 2.1–38.2
σ	0.17	0.30	2.9	0.32	2.85	1.0	14.1
v	89 %	111 %	97 %	123 %	110 %	83 %	108.5 %
3a	0.24 ± 0.13 0.050–0.67	0.20 ± 0.12 Сл. – 0.49	$1.79(18)$ Сл. – 6.6	0.16 ± 0.07 Сл. – 0.35	$1.18(18)$ Сл. – 5.0	1.30 ± 0.67 0.18–5.6	$7.6(18)$ 2.1–23.4

Примечание. Районы: 1 — фоновые; 2 — природных рудных аномалий; 3 — с повышенным антропогенным влиянием; 1a, 2a, 3a — то же, по гумусовым горизонтам (Ад, А); σ — среднее квадратичное отклонение, v — коэффициент вариации. В скобках — число проб.

Максимальный процент растворимой ртути от ее валовых содержаний установлен в воздушно-сухой массе почв урбанизированных территорий по результатам анализов водной и ацетатно-аммонийной вытяжек. Почвы фоновых районов отличаются самыми высокими содержаниями ртути, растворимой в 1н HCl, относительно валовых количеств. В природных ландшафтах процентные содержания растворимой ртути в верхних почвенных горизонтах практически не отличаются от средних значений по почвенным разрезам в целом (за исключением водной вытяжки для почв природных аномалий). В почвах верхних горизонтов природно-техногенных ландшафтов, по данным всех трех вытяжек, они существенно ниже, чем в целом по разрезам, т.е. количества валовой и растворимой ртути изменяются непропорционально. Поэтому вряд ли правомерно в отношении ртути утверждение о закономерном увеличении содержания подвижных форм микроэлементов с повышением степени антропогенной нагрузки, как это считают некоторые авторы [Белоголова и др., 1994; Васильева, Кадацкий, 1998]. В данном случае в процессе экстракции, очевидно, достигается предел растворимости ртути в условиях эксперимента. Вариации подвижных форм ртути показаны на гистограммах (рис. 1).

Количественные различия по растворимым формам ртути в вытяжках из почв природных и природно-техногенных ландшафтов по их соотношению с валовыми содержаниями можно проследить непосредственно по результатам анализов. Наиболее четкая картина распределения наблюдается для водной и ацетатно-аммонийной вытяжек. В случае водных вытяжек при изменении валовых содержаний в пределах 0.014–0.8 мкг/г содержание ртути в растворе изменяется от следов до 0.06 мкг/л в природных ландшафтах и от 0.07 до 0.7 мкг/л — в природно-техногенных. Для ацетатно-аммонийного раствора концентрация ртути в природных обстановках составляет от следовых количеств до 0.1 мкг/л, а в природно-техногенных — от 0.1 до 1 мкг/л (рис. 2).

Таким образом, граничными значениями для разделения почв разных обстановок, по данным этих вытяжек, являются содержания 0.07–0.1 мкг/л, но есть и исключения. Во-первых, некоторую неопреде-

ленность в обе выборки вносят пробы, в которых содержания ртути оказались ниже предела обнаружения, хотя надо отметить, что подавляющее большинство таких проб относится к почвам природных ландшафтов и таким образом не нарушает общего правила. Во-вторых, в единичных пробах почвогрунтов и почв залежных земель причиной отклонений, возможно, является их смешанный состав или нарушение условий залегания. Вариации содержания подвижных форм в почвах разных генетических горизонтов обычно не выходят за указанные выше пределы. Это свидетельствует о том, что часть техногенных поступлений проникает на глубину. Установлено, что продукты техногенеза обычно обнаруживают менее тесную связь с почвенными компонентами, чем природные [Елпатьевский, Луценко, 1982], и элементы в водорастворимых формах перемещаются при нисходящем потоке почвенной влаги или механическим путем в нижние горизонты [Глазовская, 1988]. Морозящие и обложные осадки могут полностью расходоваться на инфильтрацию в почву [Снытко и др., 1986]. В горных районах, где идет интенсивная эрозия почв, наблюдается перенос и закрепление ртути в аллювиальных почвах [Китаев и др., 2008].

Наблюдается разделение выборок для почв природных и природно-техногенных ландшафтов и по процентным содержаниям подвижных форм ртути в почвах (рис. 3). Общей особенностью распределения подвижных форм является увеличение их содержания в почвах с более низкими валовыми количествами. Таким образом, одинаковое процентное содержание растворимой ртути в почвах природных и

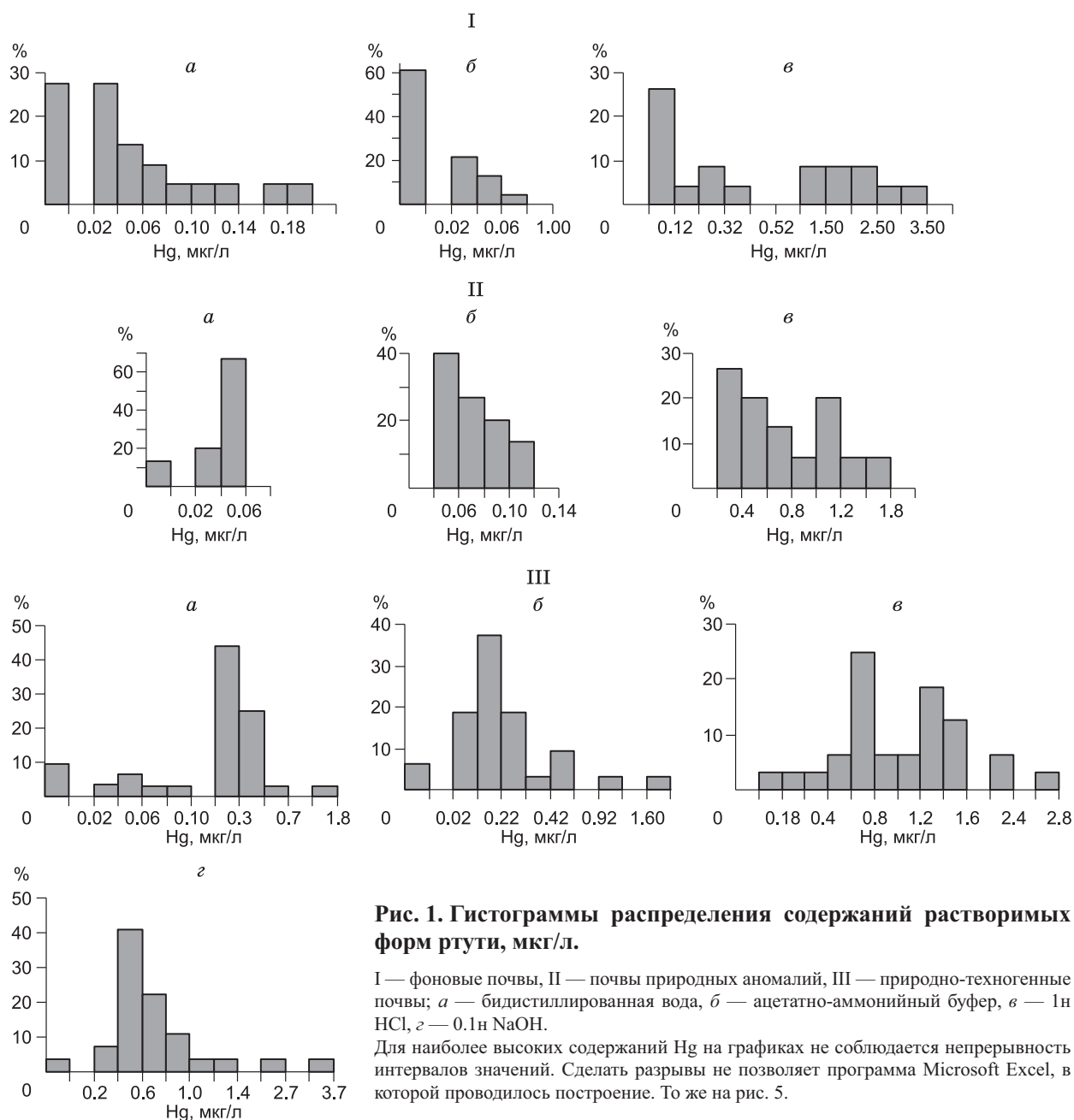


Рис. 1. Гистограммы распределения содержаний растворимых форм ртути, мкг/л.

I — фоновые почвы, II — почвы природных аномалий, III — природно-техногенные почвы; а — бидистиллированная вода, б — ацетатно-аммонийный буфер, в — 1n HCl, z — 0.1n NaOH.

Для наиболее высоких содержаний Hg на графиках не соблюдается непрерывность интервалов значений. Сделать разрывы не позволяет программа Microsoft Excel, в которой проводилось построение. То же на рис. 5.

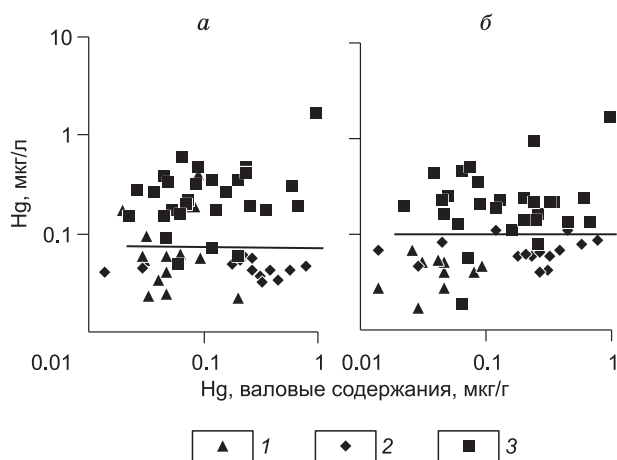


Рис. 2. Содержание ртути, растворимой в водной и ацетатно-аммонийной вытяжках почв природных и природно-техногенных ландшафтов, мкг/л.

a — бидистиллированная вода, *б* — ацетатно-аммонийный буфер; 1 — фоновые районы, 2 — районы природных аномалий, 3 — в природно-антропогенных ландшафтах. Не учитывались пробы со следовыми содержаниями ртути.

четкую картину и могут использоваться для обнаружения техногенной компоненты в почвах (см. рис. 2, 3). Использование для оценки техногенного влияния еще более представительных выборок позволит увеличить надежность результатов и выявить ряд влияющих на них факторов, касающихся как особенностей ландшафтов и типа почв, так и характера техногенного загрязнения и степени нагрузки.

Весьма незначительные различия в содержаниях подвижных форм для изученных обстановок могут иметь разные причины: 1) вклад техногенной составляющей в некоторых случаях соизмерим с погрешностью метода анализа; 2) прочная связь основной массы ртути с гумусовым веществом; 3) преимущественный вынос техногенной ртути паводковыми и дождевыми водами.

Было отмечено, что значительные количества атмосферной ртути поглощаются зимой снегом и освобождаются весной в водных потоках [Снытко и др., 1986; Сорокина и др., 1991; Hissler, Probst, 2006]. Изучение динамики поступления микроэлементов в поверхностные воды, на примере бассейна р. Обь, показало, что их сток в речную систему во время снегового паводка увеличивается до трех порядков по сравнению с меженью. В основном это поверхностный сток с урбанизированных территорий [Темерев, 2006]. Этим можно объяснить то, что при сильном антропогенном воздействии на территорию Кемеровской области аккумуляция почвой техногенной составляющей ртути, очевидно, невелика.

Для оценки стока микроэлементов в речную сеть в межень С.В. Темерев [2006] использовал имитационную модель, взяв за основу их фоновые содержания в почвах, средние объемные концентрации в водных вытяжках и их отношение к содержаниям в кислотных вытяжках. Эти расчеты хорошо согласуются с полученными ранее данными по стоку [Индюшкин, Темерев, 2004], что доказывает перспективность использования подвижных форм для оценок растворимости микроэлементов в природных водах.

Сравнение полученных результатов по растворимости ртути из почв с литературными данными по содержанию ее в фоновых природных водах (см. табл. 1 и 3) затруднено разбросом величин, которые приводились в разные годы разными авторами (рис. 4). Кроме того, многие данные являются ориентировочными и приведены в виде интервалов значений. Для расчета некоторого среднего значения нами были использованы в основном данные, полученные со второй половины 1990 годов, максимальные и минимальные значения при этом не учитывались. В случаях, когда результаты приведены в виде интервалов, учитывались оба значения. При обозначении «*n*» подсчет проводился по среднему значению. В этой выборке различия данных объясняются дополнительно региональными и сезонными колебаниями растворимости. Все это характеризует приближенность полученной оценки. Она составляет 0.056 мкг/л по 80 данным. Наши средние результаты по водным

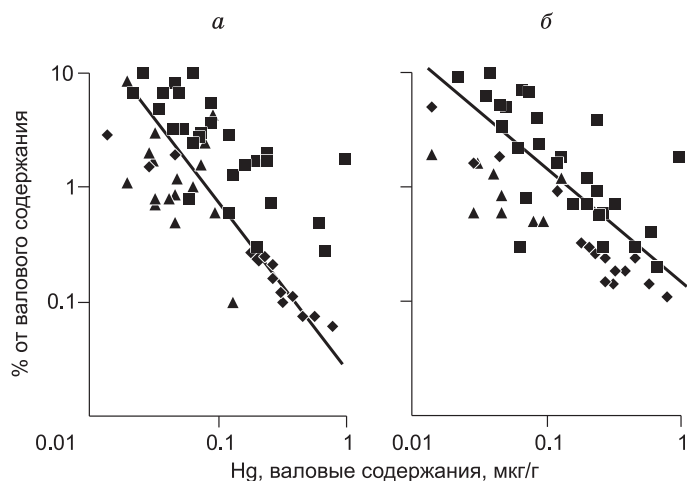
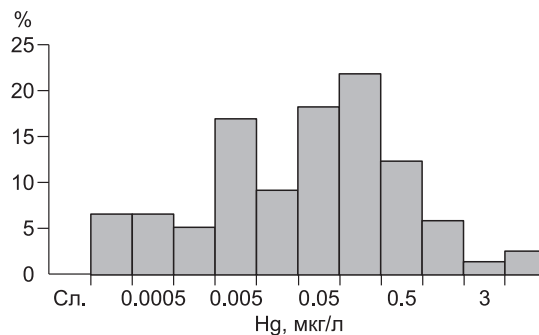


Рис. 3. Соотношение процентных содержаний ртути, растворимой в водной и ацетатно-аммонийной вытяжках из почв природных и природно-техногенных ландшафтов.

Усл. обозн. см. на рис. 2.

Рис. 4. Гистограммы распределения содержаний растворимой ртути в незагрязненных природных водах, мкг/л (по литературным данным).



вытяжкам для почв природных ландшафтов близки к этому значению (см. табл. 3).

Литературные данные по растворимости ртути для черноземных почв Степного Алтая [Аношин и др., 1995] достаточно хорошо согласуются с общей оценкой для почв фоновых территорий, за исключением более низких значений, полученных для солянокислых вытяжек. По водным вытяжкам они ориентировочные, так как в большинстве проб содержания ртути были ниже предела обнаружения метода. Эти особенности объясняются недостаточной чувствительностью метода анализа и/или высокими содержаниями гуминовых кислот, которые прочно связывают ртуть в черноземах [Варшал и др., 1998]. В двух пробах почв с весьма высокими валовыми содержаниями ртути (1.16 и 1.28 мг/кг) Н.Л. Байдиной определены низкие количества ртути растворимой в водной и ацетатно-аммонийной вытяжках (<0.003 мг/кг почвы). Растворимые в 1н HCl соединения ртути составили 1.0—1.5 % от валовых. Максимальные содержания установлены в них при экстракции в щелочной среде (30—40 % ртути присутствует в виде мобильных гумусовых соединений) [Байдина, 2001].

Для почв природно-техногенных ландшафтов нами также определялась растворимость ртути в 0.1н NaOH. В среднем она составила 0.70 (0.03—3.6) мкг/л, а почти в половине проб — 0.4—0.8 мкг/л (см. рис. 1), т.е. заметное количество ртути в этой выборке присутствует в виде органических соединений.

Для сравнения с почвами определены подвижные формы ртути в нескольких пробах донных отложений озер Белое и Колыванское (Алтайский край) и хвойных подстилок (табл. 4, рис. 5). Их содержа-

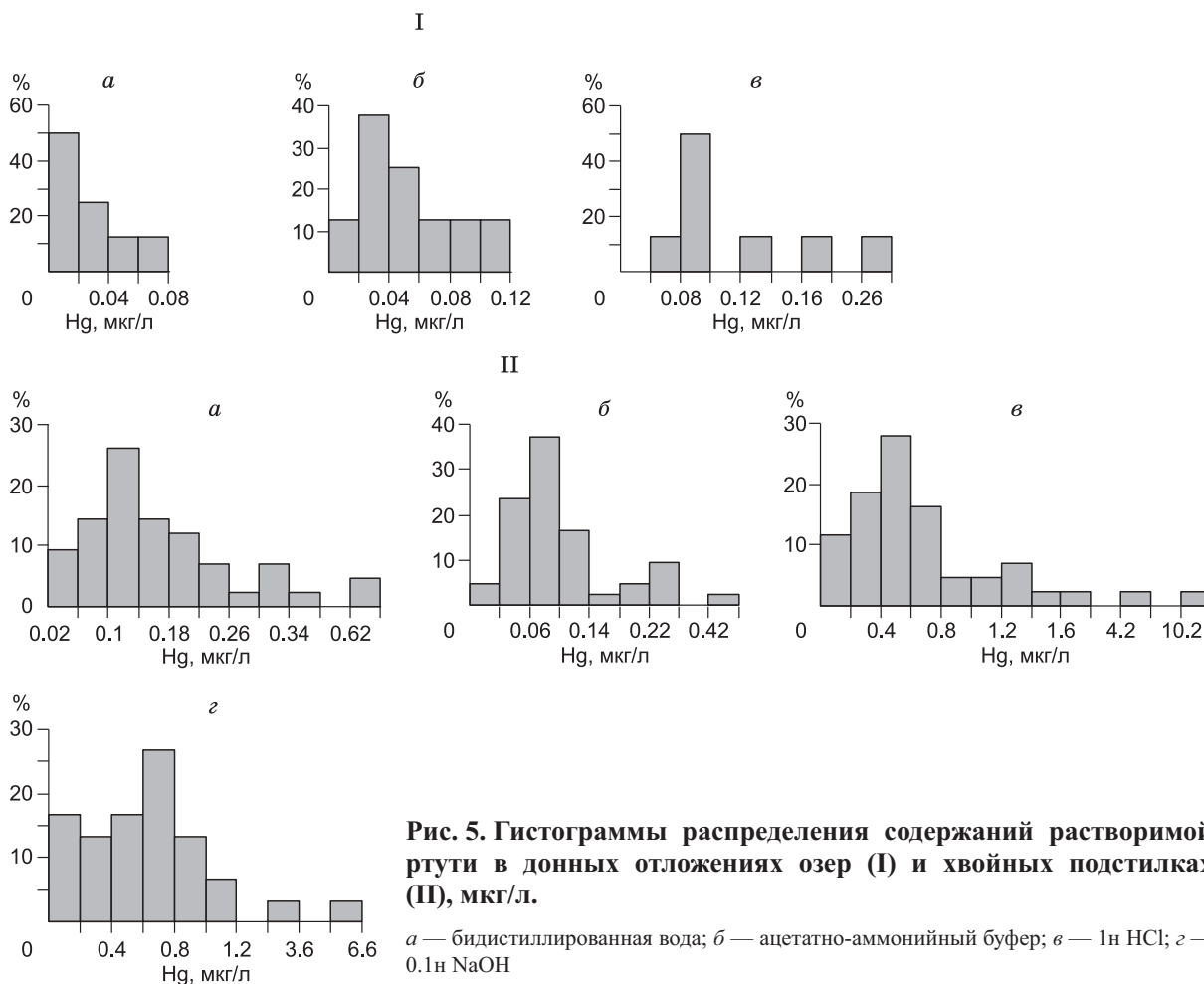


Рис. 5. Гистограммы распределения содержаний растворимой ртути в донных отложениях озер (I) и хвойных подстилках (II), мкг/л.

a — бидистиллированная вода; *б* — ацетатно-аммонийный буфер; *в* — 1н HCl; *г* — 0.1н NaOH

Таблица 4. Средние содержания ртути в вытяжках из донных осадков и хвойных подстилок

Район	Среднее валовое содержание, мкг/г	Бидистиллированная вода		Ацетатно-аммонийный буфер		1н HCl	
		Hg, мкг/л	В воздушно-сухой массе (% от валового)	Hg, мкг/л	В воздушно-сухой массе (% от валового)	Hg, мкг/л	В воздушно-сухой массе (% от валового)
1	$\frac{0.047}{0.027-0.079}$	$\frac{0.033}{0.017-0.063}$	$\frac{0.69(8)}{0.43-1.20}$	$\frac{0.049}{0.012-0.12}$	$\frac{1.05(8)}{0.41-2.4}$	$\frac{0.13}{0.077-0.27}$	$\frac{2.89(8)}{1.5-4.6}$
2	$\frac{0.145}{0.053-0.280}$	$\frac{0.20}{0.017-0.62}$	$\frac{1.43(32)}{0.10-3.80}$	$\frac{0.11}{0.06-0.26}$	$\frac{0.88(32)}{0.20-3.10}$	$\frac{0.59}{0.095-1.4}$	$\frac{4.32(32)}{1.2-12.7}$
2а	$\frac{0.095}{0.054-0.12}$	$\frac{0.12}{0.11-0.13}$	$\frac{1.3(6)}{1.0-2.0}$	$\frac{0.077}{0.059-0.10}$	$\frac{0.83(6)}{0.6-1.1}$	$\frac{0.55}{0.34-0.69}$	$\frac{5.82(6)}{5.1-6.3}$
2б	$\frac{3.13}{1.0-6.1}$	$\frac{0.15}{0.046-0.22}$	$\frac{0.08(4)}{0.02-0.20}$	$\frac{0.17}{\text{Сл.}-0.46}$	$\frac{0.08(4)}{\text{Сл.}-0.2}$	$\frac{4.4}{1.4-10.4}$	$\frac{1.38(4)}{0.5-1.9}$

Примечание. 1 — донные осадки (оз. Колыванское, оз. Белое, Алтайский край); 2 — хвойные подстилки (фоновые районы); 2а, 2б — хвойная подстилка в природной ртутной аномалии (а — слои с низкими содержаниями ртути, б — слои с повышенными содержаниями ртути).

ние в водной и кислотной вытяжках донных отложений: 0.033 (0.017—0.063) и 0.13 (0.077—0.27) мкг/л соответственно, т.е. значительно ниже, чем в почвах. В ионообменной форме (ацетатно-аммонийная вытяжка) установлено 0.049 (0.012—0.12) мкг/л ртути. Можно предположить, что часть растворимой ртути в процессе формирования донных отложений была выщелочена, но для более обоснованных выводов нужны детальные исследования.

Другая картина наблюдается по растворимости ртути в хвойных подстилках. В подстилках фоновых районов растворимость ртути в водной и ацетатно-аммонийной вытяжках значительно выше, чем в почвах, а в солянокислой — несколько ниже. В одном из разрезов, отобранном в пределах природной ртутной аномалии, в нескольких слоях подстилки установлены повышенные валовые содержания ртути, очевидно, за счет примеси почвенного материала, содержащего рудные минералы. Это практически не отражается на растворимости ртути в водной и ацетатно-аммонийной вытяжках, но значительно увеличивает ее содержание в солянокислой. В слоях, где эта примесь отсутствует, значительная часть подвижной ртути находится в органической форме (в растворе 0.1н NaOH содержится 0.70 (0.06—3.48) мкг/л (см. табл. 4).

ВЫВОДЫ

1. Почвы слабозагрязненных урбанизированных территорий недостаточно контрастно отличаются по валовым содержаниям ртути от почв природных ландшафтов. Это затрудняет выявление техногенного загрязнения на его начальных стадиях.

2. Для выявления техногенного загрязнения информативными являются данные по подвижным формам ртути в водной и ацетатно-аммонийной вытяжках. Количество экстрагируемой ртути из почв урбанизированных территорий превышает содержания, установленные для почв природных ландшафтов. Граничные значения в исследованных экологических обстановках составляют 0.07—0.10 мкг/л, что позволяет обнаружить техногенное воздействие при относительно небольшом вкладе техногенной составляющей и имеет значение для мониторинга и прогноза. Дальнейшие исследования подвижных форм ртути в почвах различных ландшафтных обстановок и разной степени их загрязнения могут дополнить полученные результаты.

3. Увеличение валовых содержаний ртути в почвах не приводит к соответствующему росту ее растворимости. Это свидетельствует о том, что достигнут предел растворимости ртути в условиях проведения исследований и полученные результаты объективно характеризуют ее среднее содержание в природных водах.

4. Результаты водной и ацетатно-аммонийной экстракции ртути для почв природных ландшафтов (0.040—0.060 мкг/л) в целом соответствуют рассчитанной приближенной средней оценке ее растворимости в незагрязненных поверхностных водах, составляющей, по современным литературным данным, около 0.056 мкг/л.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 09-05-01130, 09-05-00137а и 10-05-00370.

ЛИТЕРАТУРА

Айдинян Н.Х. Определение малых количеств ртути в природных объектах // Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 46, с. 98—108.

Андреева М.П., Домрочева Е.В. Эколого-геохимическое состояние природных вод зоны активно-го водообмена юга Кузбасса // Изв. Томского политехн. ун-та, 2007, т. 311, № 1, с. 137—140.

Андросова Н.В., Бадмаева Ж.О., Аношин Г.Н. Определение общей ртути в почвах, золе и донных отложениях рек и водоемов // Тез. докл. Всесоюзного симпозиума «Ртуть в реках и водоемах Сибири». Новосибирск, 1990а, 66 с.

Андросова Н.В., Бадмаева Ж.О., Аношин Г.Н. Определение общей ртути в пресной воде, рыбе, фито- и зоопланктоне рек и водоемов // Тез. докл. Третьей конференции «Аналитика Сибири-90». Иркутск, 1990б, с. 382.

Аношин Г.Н. Аналитическая геохимия благородных металлов и ртути: Автореф. дис. ... д.г.-м.н. Новосибирск, ОИГГМ СО РАН, 2000, 56 с.

Аношин Г.Н. Современные проблемы аналитической геохимии // Изв. секции наук о Земле РАЕН. М., 2008, вып. 16, с. 48—64.

Аношин Г.Н., Маликова И.Н., Ковалев С.И., Андросова Н.В., Сухоруков Ф.В., Цибульчик В.М., Щербов Б.Л. Ртуть в окружающей среде юга Западной Сибири // Химия в интересах устойчивого развития, 1995, т. 3, № 1—2, с. 69—111.

Антипов А.Б., Генина Е.Ю., Мельников Н.Г. Мониторинг ртути в окружающей среде // Химия в интересах устойчивого развития, 1999, т. 7, № 1, с. 19—28.

Арбузов С.И. Металлоносность углей Сибири // Изв. Томского политех. ун-та, 2007, т. 311, № 1, с. 77—83.

Бабошкина С.В., Горбачев И.В., Пузанов А.В. Тяжелые металлы в природных и техногенных ландшафтах Алтая // Природа, 2007, № 3, с. 60—65.

Байдина Н.Л. Статус ртути в фоновых и техногенных почвах Обь-Иртышского междуречья // Сибирский экологический журнал, 2001, № 2, с. 175—179.

Белеванцев В.И., Гущина Л.В., Оболенский А.А., Смоляков Б.С., Сухенко С.А. Химико-термодинамические аспекты состояния ртути в пресных водах и атмосфере // Химия в интересах устойчивого развития, 1995, т. 3, № 1—2, с. 3—10.

Белеванцев В.И., Оболенский А.А., Аношин Г.Н., Кузьмин М.И., Коваль П.В. Баланс ртути в озере Байкал и окружающей среде Сибири // Геология и геофизика, 2000, т. 41 (5), с. 578—582.

Белоголова Г.А., Арсентьева А.Г., Мамитко В.Р. Формы нахождения элементов в зонах техногенного загрязнения // Докл. РАН, 1994, т. 337, № 5, с. 650—654.

Варшал Г.М., Буачидзе Н.С. Исследование сосуществующих форм ртути (I) в поверхностных водах // Журнал аналитической химии, 1983, т. 38, вып. 12, с. 2155—2167.

Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Хашватова Б.Д., Холин Ю.В., Данилова В.Н., Таций Ю.Г., Велюханова Т.К., Быков И.В., Тютюнник О.А., Галузинская А.Х. Взаимодействие ртути с гуминовыми кислотами как определяющий фактор механизма и концентрирования в объектах окружающей среды // Разведка и охрана недр, 1998, № 3, с. 29—31.

Васильев О.Ф., Сухенко С.А., Атавин А.А., Воротников Б.А. Экологические аспекты проекта Катунской ГЭС, обусловленные наличием ртути в природной среде Горного Алтая // Водные ресурсы, 1992, № 6, с. 107—123.

Васильев О.Ф., Сухенко С.А., Аношин Г.Н., Атавин А.А., Двуреченская С.Я., Лапердина Т.Г., Панина Т.С. Ртуть в окружающей среде Сибири. Оценка вклада природных и антропогенных источников. Итоговый доклад ВНК СО РАН по проекту SCOPE: «Оценка распространенности ртути и ее роли в экосистемах». Новосибирск, Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ СО РАН, 1995, 30 с.

Васильева Л.И., Кадацкий В.Б. Формы тяжелых металлов в почвах урбанизированных и заповедных территорий // Геохимия, 1998, № 4, с. 426—429.

Волков С.Н., Иванов В.В. Новая информация по экологической геохимии металлов и изменению их свойств в техногенезе // Прикладная геохимия. Вып. 2. Экологическая геохимия. М., ИМГРЭ, 2001, с. 433—458.

Воронская Г.Н., Николишин И.Я., Фомин Б.Н., Ноздрюхин В.В. Сезонная динамика содержания и поведения ртути в почве биополигона «Ледник Абрамова» // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. Л., Гидрометеиздат, 1988, т. XI, с. 76—83.

Воротников Б.А., Кусковский В.С., Аношин Г.Н. Особенности химического состава природных вод Новосибирского водохранилища // Обской вестник, 1999, № 3—4, с. 48—61.

- Галицкая И.В.** Методологические исследования формирования геохимической опасности и риска на урбанизированных территориях // *Геоэкология*, 2007, № 3, с. 225—237.
- Глазовская М.А.** Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М., «Высшая школа», 1988, 325 с.
- Гребенщикова В.И., Бутаков Е.В., Зеленая О.Г.** Оценка состояния ртутного загрязнения на территории, окружающей ООО «Усольехимпром» (Иркутская область) // *Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды (Материалы конференции)*. Иркутск, 2007, т. 1, с. 151—155.
- Густайтис М.А., Лазарева Е.В., Богуш А.А., Шуваева О.В., Щербакова И.Н., Щербов Б.Л., Бадмаева Ж.О., Аношин Г.Н.** Распределение химических форм ртути в твердом веществе ореола рассеяния Урского хвостохранилища методом термоанализа с атомно-абсорбционным детектированием // *Доклады V Международной научно-практич. конференции «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде»*. Семей, 2008, с. 49—56.
- Елпатьевский П.В., Луценко Т.Н.** Распределение и формы нахождения тяжелых металлов в горных буроземах Сихотэ-Алиния как индикатор техногенного ореола рассеяния // *Добыча полезных ископаемых и геохимия природных систем*. М., Наука, 1982, с. 166—180.
- Иванов В.В.** Ртуть // *Экологическая геохимия элементов*. М., Экология, кн. 5, 1997, с. 497—562.
- Ивашов П.В.** Прогноз и биогеохимическая оценка ртутного загрязнения водохранилища Катунской ГЭС // *Геоэкология*, 1994, № 4, с. 77—84.
- Индюшкин И.В., Темерев С.В.** Оценка объемов снегового стока металлов в водоток в рамках модели «накопление—смыв» для урбанизированных территорий // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2004, т. 12, № 4, с. 525—539.
- Ипатов В.А., Пахомов Л.П.** Фотоэлектрический прибор для определения концентраций паров ртути в воздухе // *Приборы и техника эксперимента*, 1958, № 2, с. 91—95.
- Исаев Д.В.** Автоматический контроль концентраций паров ртути в атмосфере в отходящих газах. М., Металлургиздат, 1961, с. 280—285.
- Катунь:** экогеохимия ртути / Н.А. Росляков, В.С. Кусковский, Г.В. Нестеренко, С.Л. Шварцев, А.В. Геря, Ю.А. Калинин, Д.Ю. Крестовоздвиженский, А.А. Лукин, С.Р. Осинцев, С.Т. Рыбакова, А.Ю. Туровинин. Новосибирск, ОИГГМ СО РАН, 1992, 180 с.
- Китаев Н.А., Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е., Ломоносов И.С., Коваль П.В.** Ртуть в окружающей среде Южного Прибайкалья // *Геоэкология*, 2008, № 6, с. 517—530.
- Ковалев С.И., Маликова И.Н., Аношин Г.Н., Бадмаева Ж.О., Степин А.С.** Глобальная и локальная составляющая атмосферных выпадений ртути на территории Алтая // *Докл. РАН*, 1998, т. 363, № 1, с. 104—106.
- Корж В.Д.** Геохимия элементного состава гидросферы. М., Наука, 1991, 243 с.
- Королева Г.П., Руш Е.А., Андрулайтис Л.Д., Гапон А.Е.** Ртуть и металлы — экотоксиканты во влажных атмосферных выпадениях и оценка их поступления в природные воды (Южное Прибайкалье) // *Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды (материалы конференции)*. Иркутск, 2007, т. 1, с. 178—181.
- Кочуров Б.И.** География экологических ситуаций // *Природа*, 1993, № 11, с. 44—49.
- Куценогий К.П., Куценогий П.К.** Комплексный мониторинг атмосферных аэрозолей // *III Международная научно-практич. конференция «Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде»*. Семипалатинск, 2004, т. 1, с. 40—61.
- Лапердина Т.Г.** Определение форм ртути в объектах окружающей среды // *Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики*. М., 2005, с. 62—97.
- Лапердина Т.Г., Туяков А.В., Егоров А.И., Мельникова М.В., Аскарова О.Б., Банщиков В.А., Хвостова Т.Е., Цыбикдаржиев Ж., Бочко О.К.** Ртутное загрязнение окружающей среды в зонах влияния золотодобывающих предприятий Забайкалья // *Химия в интересах устойчивого развития*, 1995, т. 3, № 1—2, с. 57—67.
- Леонова Г.А., Аношин Г.Н., Бычинский В.А., Щербов Б.Л., Страховенко В.Д.** Ландшафтно-геохимические особенности распределения тяжелых металлов в биологических объектах и донных отложениях озер Алтайского края // *Геология и геофизика*, 2002, т. 43 (12), с. 1080—1092.
- Лоханова Ю.Ю., Рассказов Н.М.** Формы миграции химических элементов в подземных водах бассейна р. Катунь в ее среднем течении // *Изв. Томского политех. ун-та*, 2007, т. 311, № 1, с. 113—122.
- Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К.** Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М., Химия, 1996, 319 с.

Маликова И.Н., Устинов М.Т., Леонова Г.А., Бадмаева Ж.О., Андросова Н.В., Маликов Ю.И. Ртуть и мышьяк в почвах и растениях оз. Большое Яровое (Алтайский край) // Материалы V Международной биогеохимической школы. Семипалатинск, 2005, с. 153—155.

Маликова И.Н., Страховенко В.Д., Щербов Б.Л. Оценка эколого-геохимического состояния почв Алтайского края путем нормирования содержаний тяжелых металлов // II Международная научная конференция «Современные проблемы загрязнения почв». М., 2007, т. 2, с. 110—114.

Маликова И.Н., Устинов М.Т., Аношин Г.Н., Бадмаева Ж.О., Маликов Ю.И. Ртуть в почвах и растениях в районе озера Большое Яровое (Алтайский край) // Геология и геофизика, 2008а, т. 49 (1), с. 59—66.

Маликова И.Н., Щербов Б.Л., Страховенко В.Д., Бадмаева Ж.О. Эколого-геохимическое состояние почв природных ландшафтов Алтайского региона // Доклады V Международной научно-практической конференции «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде». Семей, 2008б, т. 1, с. 319—327.

Мальгин М.А. Современная биогеохимическая обстановка в Горном Алтае и ее оценка // Актуальные проблемы геохимической экологии. Материалы V Международной биогеохимической школы. Семипалатинск, 2005, с. 58—61.

Манихин В.И., Никаноров А.М. Растворенные и подвижные формы тяжелых металлов в донных отложениях пресноводных экосистем. СПб., Гидрометеоздат, 2001, 182 с.

Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. М., Мир, 1987, 277 с.

Обухов А.И., Плеханова И.О. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях. М., Изд-во Моск. ун-та, 1991, 85 с.

Овчинников А.М. Гидрогеохимия. М., Недра, 1970, 199 с.

Панин М.С., Кушнарёва А.Ю. Формы соединений тяжелых металлов (Cu, Zn, Pb и Cd) в фоновых и загрязненных почвах, извлекаемых методами параллельных и последовательных экстракций // Докл. III Международной научно-практ. конференции «Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде». Семипалатинск, 2004, т. 2, с. 513—526.

Папина Т.С., Темерев С.В., Эйрих С.С. Ртуть в бассейне р. Томь // Химия в интересах устойчивого развития, 1995, т. 3, № 1—2, с. 143—149.

Росляков Н.А., Кириллова О.В. Ртутное загрязнение окружающей среды при добыче золота в России // Химия в интересах устойчивого развития, 1995, т. 3, № 1—2, с. 43—55.

Саев Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П., Смирнова Р.С., Башаркевич И.Л., Онищенко Т.Л., Павлова Л.Н., Трефилова Н.Я., Ачкасов А.И., Саркисян С.Ш. Геохимия окружающей среды. М., Недра, 1990, 335 с.

Сапрыкин А.В., Вижин В.В. Ртуть в озере Байкал. История вопроса и современные представления // Химия в интересах устойчивого развития, 1995, т. 3, № 1—2, с. 119—125.

Сапрыкин А.В., Вижин В.В., Сагдеев Р.З. Ртуть в природных водах. Переоценка уровня содержания в связи с совершенствованием методов определения // Химия в интересах устойчивого развития, 1995, т. 3, № 1—2, с. 113—117.

Смоляков Б.С. Проблема кислотных выпадений на севере Западной Сибири // Сибирский экологический журнал, 2000, № 1, с. 21—30.

Снытко В.А., Семенов Ю.М., Мартынов А.В. Ландшафтно-геохимический подход к оптимизации взаимодействия природных и техногенных потоков вещества // География и природные ресурсы, 1986, № 4, с. 14—19.

Сорокина Е.П., Пронин А.П., Кулачкова О.Г. Оценка техногенной миграции химических элементов в ландшафтах крупной урбанизированной территории // География и природные ресурсы, 1991, № 4, с. 42—48.

Степанов И.И., Кузнецов Ю.Н., Фурсов В.З. Газоанализатор для измерения микроконцентраций ртути при геохимических поисках // Разведка и охрана недр, 1965, № 12, с. 18—22.

Степанова И.К., Комова В.Т. Ртуть в абиотических и биотических компонентах озер северо-запада России // Экология, 1996, № 3, с. 198—202.

Сухенко С.А., Васильев О.Ф. Ртуть в бассейне р. Катунь: пример проявления природного источника загрязнения // Химия в интересах устойчивого развития, 1995, т. 3, № 1—2, с. 127—141.

Таусон В.Л., Гелетий В.Ф., Меньшиков В.И. Уровни содержания, характер распределения и формы нахождения ртути как индикаторы источников ртутного загрязнения природной среды // Химия в интересах устойчивого развития, 1995, т. 3, № 1—2, с. 151—159.

- Тацкий Ю.Г.** Современная аппаратура для определения ртути // Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. М., Изд-во ИМГРЭ, 2005, с. 35—54.
- Темерев С.В.** Микроэлементы в поверхностных водах бассейна Оби. Барнаул, Изд-во Алтайского ун-та, 2006, 334 с.
- Темерев С.В., Галахов В.П., Эйрих А.Н., Серых Т.Г.** Особенности формирования снегового стока в бессточной области Обь-Иртышского междуречья // Химия в интересах устойчивого развития, 2002, т. 10, № 4, с. 485—496.
- Торикова М.В.** Металлоносные рассолы // Разведка и охрана недр, 2004, № 11, с. 48—56.
- Трагедия** бухты Минамата. http://gazeta.ru/2007/07/10_a1899311.shtml 06.01.2010.
- Фурсов В.З.** Газортутный метод поисков месторождений полезных ископаемых. М., Наука, 1983, 203 с.
- Фурсов В.З.** Опыт атомно-абсорбционного анализа ртути. М., ИМГРЭ, 2000, 151 с.
- Фурсов В.З., Степанов И.И.** О возможности определения формы нахождения ртути в горных породах путем возгонки при разных температурах // Изв. АН Каз.ССР, сер. геол., 1967, № 2, с. 90—92.
- Фурсов В.З., Степанов И.И.** Новые типы ртутных атомно-абсорбционных фотометров для геохимических поисков // Разведка и охрана недр, 1971, № 10, с. 38—42.
- Шварцев С.Л.** Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд. М., Недра, 1998, 366 с.
- Шварцев С.Л., Савичев О.Г.** Базовые пункты гидрогеохимических наблюдений — новая методическая основа для решения водно-экологических проблем // Обской вестник, 1999, № 3—4, с. 27—32.
- Щербов Б.Л., Щербакова И.Н., Лазарева Е.В., Богущ А.А., Густайтис М.А.** Загрязнение окружающей среды токсичными элементами после эксплуатации золоторудного месторождения Урское (Кемеровская область) // Докл. V Международной научно-практич. конференции «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде». Семей, 2008, т. 3, с. 21—29.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Ртуть в углях. Сыктывкар, ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2007, 96 с.
- Янин Е.П.** Экогеохимическая оценка загрязнения реки Нуры ртутью. М., ИМГРЭ, 1989, 43 с.
- Янин Е.П.** Особенности распределения тяжелых металлов в воде малой реки в зоне влияния промышленного города // Доклады III Международной научно-практич. конференции «Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде». Семипалатинск, 2004, т. 1, с. 218—222.
- Alberts J.J., Schindler J.E., Miller R.W., Nutter D.E.** Elemental mercury evolution mediated by humic acid // Science, 1974, v. 184, p. 895—897.
- Anoshin G.N., Malikova I.N., Kovalev S.I.** Mercury in soils of the Southern West Siberia // Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances. Proceedings of the NATO advanced research workshop on regional and global mercury cycles: fluxes and mass balances. Novosibirsk, July 10—14, 1995 / Eds. W. Bayens, R. Ebinghaus, O. Vasiliev. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht—Boston—London. 1996, p. 475—489.
- Bao Z., Shen R., Yang R., Qiao S., Xie S.** Heavy metals distribution in dissolved and particulate phases in Dongting lake, China // Water—rock interaction Proc. 12th Intern. Symp. Water — Rock Interaction / Eds. D.T. Bullen, Yanxin Wang, 2007, v. 2, p. 1463—1466.
- Ebinghaus R., Tripathi R.M., Walischlager D., Lindberg S.E.** Natural and anthropogenic mercury sources and their impact on the air-surface exchange of mercury on regional and global scales // Mercury contaminated sites / Eds. R. Ebinghaus, R.R. Turner, L.D. De Lacerda, O. Vasiliev, W. Salomons. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999, p. 3—50.
- Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances** Proceedings of the NATO advanced research workshop on regional and global mercury cycles: fluxes and mass balances. Novosibirsk, Russia, July 10—14, 1995 / Eds. W. Bayens, R. Ebinghaus, O. Vasiliev. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht—Boston—London. 1996, 563 p.
- Hissler C., Probst J.-L.** Chlor-alkali industrial contamination and riverine transport of mercury: distribution and partitioning of mercury between water, suspended matter and bottom sediment of the Thur river, France // Appl. Geochem., 2006, v. 21, № 11, p. 1837—1854.
- Iverfeldt A., Lindberg S.E., Karamata S., Anoshin G.N., Horvat M., Laperdina T.G., Obolenskiy A.A., Osmonbetov K.O., Ramel C., Roslyakov N.A., Tanson V.L.** Working group on terrestrial cycling // Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances. Proceedings of the NATO advanced research workshop on regional and global mercury cycles: fluxes and mass balances. Novosibirsk Russia, July 10—14, 1995 / Eds. W. Bayens, R. Ebinghaus, O. Vasiliev. Kluwei Academic Publishers, Dordrecht—Boston—London. 1996, p. 543—546.

Kolker A., Senior C.L., Quick J.C. Mercury in coal and the impact of coal quality on mercury emissions from combustion systems // *Appl. Geochem.*, 2006, v. 21, № 11, p. 1821—1836.

Lindqvist O., Johansson K., Aastrup M., Anderson A., Bringmark L., Hovsenius G., Hakanson L., Iverfeldt A., Meili M., Timm B. Mercury in the Swedish environment — recent research on causes, consequences and corrective methods // *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, № 55, p. 1—261.

Lyons W.B., Fitzibbon T.O., Welch K.A., Carey A.E. Mercury geochemistry of the Scioto River, Ohio: impact of agriculture and urbanization // *Appl. Geochem.*, 2006, v. 21, № 11, p. 1880—1888.

Mason R.P., Fitzgerald W.F., Morel F.M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 3191—3198.

Mastrine J.A., Bonzogo J-C.J., Lyons W.B. Mercury concentrations in surface waters from fluvial systems draining historical precious metals mining areas in southeastern USA // *Appl. Geochem.*, 1999, v. 14, p. 147—158.

Mercury in the Environment. US Geol. Prof. Paper. Washington, 1970, v. 713, 68 p.

Nriagu J.O. Legacy of mercury pollution // *Nature*, 1993, v. 3630, p. 589.

Nriagu J.O., Pacina J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals // *Nature*, 1988, v. 333, № 6169, p. 134—139.

Probst J.L., Messaitfa A., Krempp G., Behra P. Fluvial transports of mercury pollution in the Ill river basin (Northeastern France): partitioning into aqueous phases, suspended matter and bottom sediments // *Mercury contaminated sites* / Eds. R. Ebinghaus, R.R. Turner, L.D. De Lacerda, O. Vasiliev, W. Salomons. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999, p. 501—520.

Qian J., Li S., Cao C., Li M., Chen H. Source and origin analysis of inflow of water in Wang'ershan gold mine // *Water-rock interaction. Proc. 12th Intern. Symp. Water—Rock Interaction, Kunming, China, 31 July — 5 August 2007* / Eds. D.T. Bullen, Yanxin Wang, 2007, v. 2, p. 1345—1349.

Schafer J., Blanc G., Andry S., Cossa D., Bossy C. Mercury in the Lot-Garonne river system (France): sources, fluxes and anthropogenic component // *Appl. Geochem.*, 2006, v. 21, № 3, p. 515—527.

Weiss H.V., Koide M., Goldberg E.D. Mercury in a Greenland ice sheet: evidence of recent input by man // *Science*, 1971, v. 174, № 4010, p. 692—694.

*Рекомендована к печати 12 мая 2010 г.
В.С. Шацким*

*Поступила в редакцию
22 марта 2010 г.*