УДК 550.42

СУРЬМА В СТЕПНЫХ ПОЧВАХ, ТЕХНОЗЕМАХ И *ARTEMISIA GMELINII* WEBER EX STECHM ШЕРЛОВОГОРСКОГО РУДНОГО РАЙОНА (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

¹Солодухина М.А., ^{1,2}Юргенсон Г.А.

¹ФГБУН Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук, Чита, e-mail: mabn@ya.ru;

²ФГБОУ ВО «Забайкальский государственный университет», Чита

В работе приведены сведения о содержании сурьмы (Sb) в степных почвах и техноземах Шерловогорского рудного района в Восточном Забайкалье и об особенностях ее распределения в *Artemisia gmelinii* Weber ex Stechm. Установлено, что концентрация Sb в природных почвах района выше предельно допустимой концентрации (ПДК) и кларка, максимум – 7,7 мг/кг выявлен в щебнистых почвах, минимум – 1,5 мг/кг в мерзлотных лугово-лесных. Уровень содержания сурьмы в техногенных массивах составляет 58,9 мг/кг (13 ПДК). В *Artemisia Gmelinii*, произрастающей на черноземе бескарбонатном, щебнистой маломощной почве и на техноземах отвала, максимальное содержание установлено в корнях. Максимум содержания сурьмы в надземных органах наблюдается у этого растения, произрастающего на мучнисто-карбонатных почвах – черноземе и каштановой почве. Существенное превышение кларка в *Artemisia Gmelinii* установлено в пробах надземной части растения, отобранных на территории месторождений, на хвостохранилище и в карьере, в пробах корней – на месторождениях, хвостохранилище и Северном отвале. Обнаружено, что в пробах *Artemisia Gmelinii*, произрастающих на мучнисто-карбонатных почвах содержание Sb не превышает кларка. Коэффициент биологического поглощения (КБП) Sb *Artemisia Gmelinii* на всех участках не более 0,06.

Ключевые слова: сурьма (Sb), *Artemisia gmelinii* Weber ex Stechm, рудный район, черноземы, каштановые, мерзлотные лугово-лесные почвы, технозем

ANTIMONY IN THE STEPPE SOILS, TECHNOSELF AND *ARTEMISIA GMELINII* WEBER EX STECHM SHERLOVOGORSKOE ORE DISTRICT (EASTERN TRANSBAIKALIA)

¹Solodukhina M.A., ^{1,2}Yurgenson G.A.

¹Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology, Chita, e-mail: mabn@ya.ru;

²Transbaikal State University, Chita

This article presents data on content of antimony (Sb) in steppe soils and man-made soils of Sherlovogorsky ore district in Eastern Transbaikalia and peculiarities of its distribution in *Artemisia gmelinii* Weber ex Stechm. It is determined that concentration of Sb in natural soils of the area exceeds the maximum admissible concentration (MAC) and percentage abundance, its maximum content is 7,7 mg/kg; it is observed in rank soils; its minimum content is 1,5 mg/kg in cryomorphic meadow-forest soils. Antimony content in man-made soil bodies is 58,9 mg/kg (13 times higher than the maximum admissible concentration). In *Artemisia Gmelinii* growing on noncalcareous blackearth, thin rank soils and man-made soils of the waste dump; the maximum concentration is registered in roots. The maximum content of antimony in aboveground organs of this plant is observed in plants growing on farinaceous-calcareous soils – blackearth and chestnut soils. Considerable exceedance of the percentage abundance in *Artemisia Gmelinii* is registered in samples of aboveground organs of plants taken from the area of deposits, in the tailings storage facility and in the open pit, in samples of roots – at deposits, tailings storage facility and Northern waste dump. It was determined that in samples of *Artemisia Gmelinii* growing on farinaceous-calcareous soils Sb content does not exceed the percentage abundance. Biological absorption factor (BAF) of Sb by *Artemisia Gmelinii* at all sites is not higher than 0,06.

Keywords: antimony (Sb), *Artemisia gmelinii* Weber ex Stechm, ore district, chernozems, chestnut, permafrost meadow-forest soils, technisem

Сурьма (Sb) и ее соединения на сорок третьей сессии Всемирной Ассамблеи здравоохранения, проходившей в Женеве в 1990 г., внесены в перечень токсичных или опасных веществ, требующих первоочередного внимания. Несмотря на это, в России она относится ко II классу опасности и ее роль как экотоксиканта недооценена [1, 2]. Кларк Sb в почвах по Боуэну составляет 1 мг/кг, по А.П. Виноградову 0,6 г/т. ПДК Sb в почвах – 4,5 мг/кг

для России, в некоторых других странах достигает 7 мг/кг [1, 2]. Источниками сурьмы являются сурьмяные минералы [5].

Целью исследования являлось уточнение источников сурьмы в почвах и техноземах, а также определение содержания Sb в разных типах степных почв и *Artemisia gmelinii* на территории Шерловогорского рудного района, представляющего собою природную геохимическую аномалию.

Материалы и методы исследования

Пробы почв и *Artemisia gmelinii* Weber ex Stechm отобраны в течение полевых сезонов 2002–2010 гг. авторами в составе полевых экспедиций на территории Шерловогорского рудного района, который находится на юго-востоке Забайкальского края в пределах Онон-Аргунской степи, в бассейне р. Борзя. Выбор этого района для исследований обусловлен его уникальностью. На его территории находятся как природные, так и разнообразные антропогенные ландшафты. Здесь находятся пять уникальных месторождений – олово-вольфрам-висмут-бериллиевое Шерловая Гора с самоцветами и наложенной мышьяковой минерализацией, олово-полиметаллическое Сопка Большая и др. Месторождение с камнесамоцветным сырьем Шерловая Гора разрабатывается с 1723 г., олово-полиметаллическое – Сопка Большая с интенсивно развитой сульфидной и сульфосольной сурьмяно-мышьяковой минерализацией разрабатывалось в период 1960–1993 гг. С 2001 г. Лаборатория геохимии и рудогенеза ИПРЭК СО РАН ведет здесь систематические геохимические и биогеохимические исследования.

Каждая проба растений формировалась из 10–20 экземпляров с площади 10х10 м. В данной работе использованы данные анализа 78 проб (1170 экземпляров).

Анализ химического состава почвы выполнен рентгеновским флуоресцентным анализом (РФА) в аналитической лаборатории ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ) на спектрометре VRA–30, к.т.н. Б.Ж. Жалсараевым, В.А. Ивановой, И.В. Боржоновой, И.В. Бардамовой и Ж.Ш. Ринчиновой.

Анализ растения проведен методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICP-MS Elan DRC II PerkinElmer (США) в Институте тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН. Аналитики – В.Е. Зазулина, А.Ю. Лушников, Д.В. Авдеев и Е.М. Голубева.

Результаты исследования и их обсуждение

Особенности почв и техноземов. Почвы Шерловогорского рудного расположены в степной зоне обыкновенных и южных черноземов Забайкальской равнинной провинции в пределах Агинско-Аргунского котловинного округа.

На территории района выделено 4 типа (6 подтипов) почв по классификации 1977 г.

Черноземы бескарбонатные формируются под лугово-степной растительностью на наносах делювиально-элювиального происхождения. Их отличительной особенностью является отсутствие сплошного карбонатного горизонта, в большинстве случаев по профилю почвы не наблюдается вскипания от HCl.

По мощности гумусового слоя выделено 2 подтипа чернозема бескарбонатного: среднемощный (A1 + B – 40–80 см) и маломощный (A1 + B < 40 см). Реакция почв: нейтральная в верхней части профиля, слабокислая и близкая к нейтральной – в нижней.

Черноземы мучнистокарбонатные формируются под лугово-степной растительностью на делювиальных отложениях. Их отличительной особенностью является наличие сплошного карбонатного горизонта бурно вскипающего от HCl, находящегося в средней части почвенного профиля. Реакция почв: нейтральная в верхней части профиля и щелочная – в нижней.

Кашиановые мучнистокарбонатные почвы формируются под степной растительностью на делювиальных отложениях. Реакция почв слабощелочная в верхней части профиля и щелочная в нижней.

Щебнистые маломощные почвы приурочены к наиболее высоким отметкам исследованной территории (1010–1028 м). Формируются под степной растительностью на элювиальных отложениях. Реакция почв нейтральная или слабощелочная в верхней части профиля и слабо- и среднекислая в нижней.

Мерзлотные лугово-лесные почвы не имеют широкого распространения на изучаемой территории (небольшие площади на севере и западе), формируются под березовыми лесами с хорошо развитым кустарниковым ярусом и травянистым покровом на делювиальных отложениях. Реакция почв близкая к нейтральной в верхней части профиля и нейтральная в нижней.

Нарушенные земли представляют собой местами полностью перемешанные, местами пересыпанные каменисто-щебнистым материалом почвенные слои, расположенные, в свою очередь, в разнообразной последовательности.

Кроме природных почв на территории района широко развиты техноземы и природно-техногенный делювий.

Технозем карьера и отвалов сложен горными породами разной крупности, от глыб более 3 м в диаметре до мелкозема, в состав которого входят рудные минералы (пирит, арсенопирит, халькопирит, касситерит, сфалерит, галенит, турмалин, сидерит, флюорит, сульфосоли, содержащие сурьму, халькостибит) и продукты их разрушения.

Технозем хвостохранилища представлен горными породами разной крупности, но преобладает зернисто-илистый материал класса 0,2 мм, который является продуктом переработки руды. После закрытия ГОКа в 1993 г. хвостохранилище было обезвожено, и лишь в 2004–2005 гг. его частично засыпали неравномерным слоем каменного материала с отвалов и складов бедных руд. В северной и северо-восточ-

ной его частях лежат глыбы оруденелых липаритов, привезенные сюда для засыпки его пылящей поверхности. Растительность здесь распространяется неширокой полосой около 20–30 м, простираясь с юго-запада на северо-восток вдоль временного водоема (во влажный период года) и на дамбе.

Источники сурьмы в почвах и техноземах. Источниками сурьмы в почвах

и техноземах, как показано нами ранее, являются горные породы и руды Шерловгорской рудномагматической системы. Она относится к попутным компонентам в рудах Шерловгорского месторождения. Источником сурьмы в почвах служат почвообразующие породы, максимальное содержание в них – 58 г/т. Именно рудные минералы являются источником сурьмы в техногенных массивах.

Таблица 1

Химический состав сурьмянистых плюмбоколумбитов олово-полиметаллического месторождения Сопка Большая

Номер анализа	Элемент и его содержание, мас. %												
	Nb	Ta	Fe	Mn	Ti	Sb	Pb	U	P	W	Si	Al	O
1	16,79	4,02	2,14	Н.о	Н.о	2,14	Н.о	2,38	1,03	Н.о	2,96	0,92	27,7
2	19,33	4,61	3,41	Н.о	Н.о	2,43	45,14	2,57	1,15	Н.о	2,03	0,69	18,63
5	18,49	5,37	3,47	Н.о	Н.о	1,64	41,42	2,70	1,08	1,09	2,14	0,38	22,42
6	16,09	3,71	5,54	Н.о	Н.о	1,51	37,72	3,17	0,95	Н.о	6,29	0,34	24,69
9	19,84	5,99	7,36	2,02	Н.о	1,13	32,39	1,56	Н.о	2,27	1,44	0,59	25,5
10	18,79	6,62	9,71	2,85	0,35	1,46	23,01	0,88	Н.о	2,71	1,79	Н.о	30,04

Примечание. Н.о – не обнаружено.

Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок фрагмента образца кварцевого порфира с включениями сурьмянистого плюмбоколумбита (точки 9 и 10) в ассоциации с олово-вольфрамитом манганколумбитом (точки 7 и 8) в кварцево-(точки 1 и 4)-мусковитово-(точка 5)-гетитовом материале с примесью церуссита и скородита. Обр. ШГ-10/110

Наряду с тем, что сурьма является примесью во многих минералах, она образует собственные. Основными собственно сурьмяными минеральными формами Sb на Шерловой Горе являются антимонит и продукты его окисления (валентинит и сенармонтит), реже блеклые руды, фаматинит, халькостибит, а также биндгеймит $(Pb, Ca)_{2-x}Sb_2(O, OH)_{6-7} \cdot nH_2O$, содержащий 42,31 % сурьмы, стибиовисмутин $(Bi, Sb)_4S_7$, содержащий до 7,23 % сурьмы. В результате детального изучения липаритов и кварцевых порфиров, вмещающих оловянные руды, в них установлены плюмбоколумбиты, содержащие от 1,13 до 2,43 % сурьмы (табл. 1, рис. 1).

В блеклых рудах, представленных высокосурьмянистым тетраэдритом, содержание сурьмы находится в пределах 28,73–29,2 %. В халькостибите содержание её 15,16–16,13 %, а в фаматините достигает 18,87 %. В скородите сурьма обнаружена в количестве 0,95–1,05 %.

Содержание сурьмы в почвах и техноземах. Данные, приведенные в табл. 2 указывают на то, что содержание Sb в почвах месторождения превышает кларк и незначительно ПДК, на фоновом участке в лугово-лесной почве ее концентрация находится в пределах установленных норм, а для техногенных массивов характерно существенное их превышение (табл. 2). В карбонатных почвах Sb меньше, чем в бескарбонатных. Известно, что в водной среде доминирует Sb (V), в почвах Sb (III, V) прочно закрепляется гидроксидами железа, оксидами марганца

и органическим веществом, в карбонатных почвах возможно окисление и высвобождение Sb (V) [1, 2]. В бескарбонатных почвах Sb, возможно, связана в комплексы с гидроксидами железа и марганца, а в карбонатных присутствует другая форма – подвижная, которая может вымываться из почвы.

Сурьма в органах поллини Гмелина. Кларк Sb в растениях составляет 0,06 мг/кг. (табл. 3). По данным [4] в условиях биогеохимической субпровинции растения способны накапливать Sb более интенсивно, до 3,9 мг/кг. В *Artemisia Gmelinii*, произрастающей на черноземе бескарбонатном, щебнистой маломощной почве и на техноземах отвала, максимальное содержание установлено в корнях. Обратная тенденция наблюдается у этого растения, питающей средой которого являются мучнистокарбонатные – чернозем и каштановая почвы и мерзлотная лугово-лесная – максимум в надземных органах (рис. 2). Эти данные хорошо согласуются с данными, приведенными А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас [3] для торфяных почв, не подверженных антропогенному загрязнению. Существенное превышение кларка в *Artemisia Gmelinii* установлено в пробах надземной части растения, отобранных на месторождении, на хвостохранилище и в карьере, в пробах корней на месторождении, хвостохранилище, Северном отвале. Обнаружено, что в пробах *Artemisia Gmelinii*, произрастающих на мучнистокарбонатных почвах, содержание Sb не превышает кларка. КБП Sb *Artemisia Gmelinii* на всех участках не более 0,06.

Таблица 2

Статистические характеристики содержания сурьмы (мг/кг) в почвах и техноземах

Место отбора проб	Тип почв/технозем	Особенность почв		Статистические характеристики					
		pH	Eh, мВ	x	Mo	σ	Min	Max	n
Месторождение Шерловая Гора	Чернозем бескарбонатный	6,2	390	6,2	5	3,44	1	17	64
	Чернозем мучнистокарбонатный	7,2	–	4,5	5	4,5	1	18	12
	Щебнистая маломощная	7,1	400	7,7	4	6,2	1	29	51
	Каштановая мучнистокарбонатная	7,2	–	4,5	5	4,5	1	18	12
Фоновый участок	Мерзлотная лугово-лесная	6,4	287	1,5	1	1	1	3	4
Хвостохранилище Шерловгорского ГОКа	Технозем	6,5–9	200–386	58,9	1	80,5	1	400	33
Карьер		7,4–8,9	177–352	16,9	1	19	1	60	42
Северный отвал		7,7	339	12,9	1	16,5	1	65	15

Примечание. x – среднее содержание, Mo – мода, σ – стандартное отклонение, Min – минимум, Max – максимум, n – число проб.

Таблица 3
Содержание сурьмы в *Artemisia Gmelinii*

Место отбора проб	Тип почв/технозем	Среднее содержание (мг/кг)/КБП	
		Наземная часть	Корни
Месторождение Шерловая Гора	Чернозем бескарбонатный	0,1 /0,01	0,38 /0,06
	Чернозем мучнистокарбонатный	0,05/0,01	0,03/0,006
	Щебнистая маломощная	0,03/0,003	0,2 /0,02
	Каштановая мучнистокарбонатная	0,05/0,01	0,03/0,006
Фоновый участок	Мерзлотная лугово-лесная	0,03/0,02	0,02/0,01
Хвостохранилище Шерловгорского ГОКа	Технозем	0,7 /0,01	0,7 /0,01
Карьер	Технозем	0,2 /0,01	–
Северный отвал	Технозем	0,05/0,003	0,5 /0,04

Примечание. Жирным выделено содержание, превышающее кларк.

Рис. 2. Среднее содержание Sb в *Artemisia gmelinii* Шерловского рудного района

Заключение

Таким образом, установлено существенное различие в содержании Sb в разных типах почв. При этом, по-видимому, определенным фактором является наличие карбонатов в почвенном горизонте. Однако это предположение нуждается в проверке, так как среди известных минералов сурьмы отсутствуют карбонаты. Содержание Sb и распределение в частях изученного растения различно в зависимости от особенностей питающей среды. *Artemisia Gmelinii*, растущая на карбонатных почвах, максимально накапливает сурьму надземными органами, а растущая на бескарбонатных – корнями.

В техноземах техногенных массивов и в *Artemisia Gmelinii*, произрастающей на них, концентрация Sb значительно превышает ПДК и кларк для растений. Для выяв-

ления форм нахождения Sb в разных типах почв и особенностей биогенной миграции необходимо провести дополнительные исследования с использованием методик селективной экстракции.

Список литературы

1. Водяницкий Ю.Н. Об опасных тяжелых металлах/металлоидах в почвах // Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева. – 2011. – Вып. 68. – С. 56–82.
2. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 2009. – 96 с.
3. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
4. Кубатбеков Т.С., Айтматов М.Б., Ибраймакунов М. Кумуляция сурьмы в биосредах овец, содержащихся вблизи сурьмакомбината // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Агрономия и животноводство. – 2013. – № 2. – С. 45–50.
5. Herath I., et al. Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport // Environmental Pollution (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.057>.