

УДК: 631.416.9

## ПОЛИБАРЬЕРНОСТЬ МХОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ТЕХНОГЕННЫХ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ

© 2012 Ю.С. Литвиненко<sup>1</sup>, Л.В. Захарихина<sup>2</sup><sup>1</sup>ООО ЭкоГеоЛит, Москва, 119330;<sup>2</sup>Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, 683002; e-mail zlv63@yandex.ru

В зоне воздействия медно-никелевого горнодобывающего предприятия Камчатки установлено наличие периодического нарушения прямо пропорциональной зависимости содержаний микроэлементов во мхах рода сфагнумы – признанных безбарьерных аккумуляторов химических элементов – и в почвах, на которых мхи произрастают, вплоть до проявления обратной зависимости между этими величинами. Предложено название этого явления «полибарьерное накопление растениями химических элементов». По достижении критических значений содержаний элементов в почвах барьеры «прорываются» и наблюдается новый, как правило, резкий рост концентраций элементов во мхах до барьера следующего уровня. В природно-климатических условиях исследуемой территории у мхов рода сфагнумы полибарьерные уровни соответствуют следующим ориентировочным концентрациям элементов (в мг/кг на живую массу): Ni – 14, 50 и 600; Cu – 7-8 и 112; Zn – 11 и 15; Pb – 2 и 5; Mn – 150 и 340; Cr – 7 и 70.

*Ключевые слова:* биогеохимия, биологическое поглощение, биогеохимический барьер, полибарьерность, экологический мониторинг.

### ВВЕДЕНИЕ

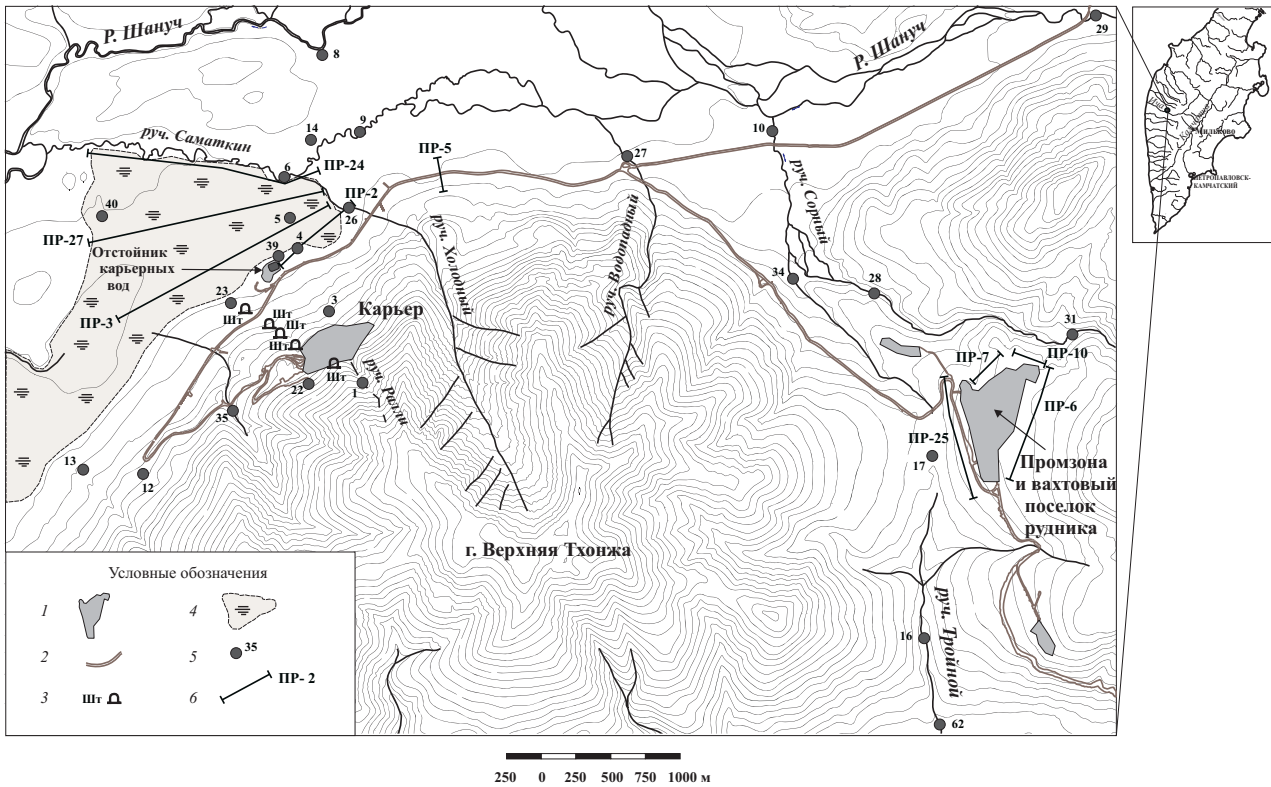
Знание особенностей формирования параметров и характеристик биогеохимических аномалий в пределах рудных полей имеет большое значение при проведении биогеохимических поисков месторождений полезных ископаемых, а также при разработке методологии комплексного экологического мониторинга в зоне воздействия действующих горнодобывающих предприятий. Это весьма актуально для Камчатского региона, где наряду с продолжающимися поисками и разведкой рудных месторождений, началось их активное промышленное освоение, которое неизбежно сопровождается техногенными потоками и ореолами рассеяния рудных и сопутствующих элементов, в том числе в растительности. При этом опыт проведения биогеохимических исследований на этих объектах в регионе весьма ограничен.

На основе данных многолетнего контроля за состоянием природных сред в районе разрабатываемого сульфидного медно-никелевого месторождения Шануч установлены специфические особенности биогеохимии растений в связи

с геохимией питающей среды. Для решения этой задачи были выявлены наиболее чувствительные к загрязнению региональные растения, установлены уровни концентрации в их живой массе химических элементов в пределах природных и техногенных геохимических аномалий относительно фона, установлено наличие и определены количественные характеристики геохимических барьеров у мхов.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Сульфидное медно-никелевое месторождение Шануч расположено в пределах Камчатской никеленосной провинции в западных отрогах Срединного хребта Центральной Камчатки в междуречье рек Ичи и Шануч (рис. 1). Главными минералами руд месторождения Шануч, являются пирротин (FeS), пентландит (Fe,Ni)9S8, халькопирит (CuFeS<sub>2</sub>), пирит (FeS<sub>2</sub>), виоларит (Ni<sub>2</sub>FeS<sub>4</sub>). Руды характеризуются высокими концентрациями полезных компонентов, средние содержания которых составляют: Ni – 4.96%, Co – 0,16%, Cu – 0.76% (Селянгин, 2006; Трухин, Степанов и др., 2008).



**Рис. 1.** Обзорная карта района исследований. 1 – производственные объекты рудника Шануч; 2 – дороги; 3 – штольни; 4 – контур Шанучского болота; 5 – точки отбора проб почв и мхов, их номера; 6 – эколого-геохимические профили, их номера.

На базе месторождения с 2004 г. действует горнодобывающее предприятие. На территории рудника существуют два основных участка компактного расположения источников воздействия на окружающую среду – горно-добычной и селитебно-производственный, соединенных между собой дорогой. Разрабатываемые рудные тела месторождения, отработанный карьер и действующие штольни расположены в нижней части северного склона горного массива Верхняя Тхонжа с абсолютной отметкой 1025 м. Селитебно-производственный участок рудника, включает опытно-промышленную обогатительную фабрику и вахтовый поселок, располагается в 7 км восточнее на седловине водораздела рек Ичи и Шануч.

К подножью горы Верхняя Тхонжа в зоне воздействия добычного участка примыкает южная окраина низинного болота (далее Шанучское болото), которое с севера ограничено руч. Саматкин, левым притоком реки Шануч. Воды ручьев, стекающих с северного склона горного массива, в том числе с территории природно-техногенного комплекса, впадают в это болото и попадают в руч. Саматкина и далее в реку Шануч после фильтрации через торфяник.

Один из этих мелких водотоков – ручей Ралли, размывавший до начала горнодобычных работ выходы на поверхность окисленных руд

месторождения (при разработке карьера ручей был отведен в соседний водоток), еще до разработки месторождения поставлял в Шанучское болото повышенные количества рудных элементов. В результате воды болотного массива у подножья склона с рудной залежью по данным фоновых исследований имели низкий рН, варьирующий от 4.5 до 6.0 единиц, и высокую минерализацию от 40 до 185 мг/л (при местном фоне 5-10 мг/л). В состав элементов, содержания которых существенно превышало ПДК для вод рыбохозяйственного значения (ПДКр.х.), входили: Ni, Cu, Zn, Al, S, Cr, Mn, Fe, Co, Mo.

Болото выполняло и по-прежнему справляется с ролью природного биогеохимического барьера на пути миграции рудничных вод в речную сеть бассейна реки Шануч.

Мониторинг состояния природных сред проводился в процессе карьерной и последующей подземной отработки месторождения в период с 2004 по 2011 гг. Опробование растений и питающих их сред выполнялось во все годы наблюдений в конце летнего периода (конец августа – начало сентября). Исследования осуществлялись в различных зонах техногенного воздействия, на различных расстояниях от источников загрязнения.

Ежегодная эколого-геохимическая оценка состояния земель проводилась путем опробо-

вания почв и растений в пунктах комплексных экологических наблюдений, и по эколого-геохимическим профилям. Шаг отбора проб по профилям в зависимости от решаемых задач колебался от 20 до 100 м. При этом растительность опробовалась по более редкой сети.

Почвенные пробы отбирались из верхнего органогенного горизонта методом «конверта» (ГОСТ 17.4.4.02-84), сушились до воздушно-сухого состояния, просеивались до фракции -1 мм и направлялись в лабораторию на аналитические исследования.

Мониторинг растительности проводился по мхам, в которых при фоновых исследованиях территории месторождения были установлены наивысшие коэффициенты биологического поглощения ( $A_x$ ) ( $A_x = I_x/n_x$ , где  $I_x$  – содержание элемента в золе растений,  $n_x$  – в горной породе или почве на которой произрастает данное растение (Перельман, 1975)) рудных и сопутствующих им элементов (рис. 2)

При отборе растительных проб так же, как и при отборе проб почв, придерживались принципа максимально возможного усреднения образца для конкретной точки наблюдения. Мох перед сушкой тщательно промывался в проточной воде с тем, чтобы удалить возможные поверхностные загрязнения. Высушенные на воздухе пробы мха направлялись на аналитические исследования.

Микроэлементный состав почв и мхов определялся полуколичественным эмиссионным спектральным анализом (ПКЭСА) в аккредитованной химической лаборатории ОАО «Камчатгеология». Преимущества этого анализа перед другими аналитическими методами в

быстроте и простоте выполнения, универсальности и массовости (за счет экономичности), возможности одновременно определять в малой навеске вещества большое число элементов. До настоящего времени ПКЭСА является наиболее широко применяемым методом при геолого-поисковых работах и экологическом мониторинге почв, грунтов, донных отложений водотоков и растительности.

Учитывая преимущественно научно-прикладную направленность настоящих исследований, было важно установить особенности биогенной аккумуляции химических элементов в системе почва-растение при формировании техногенных биогеохимических аномалий именно методом ПКЭСА. Кроме того, проведенная ранее (при установлении параметров регионального геохимического фона почв Камчатки) сравнительная оценка данных спектрального и ICP-MS (количественный масс-спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой) анализов показала хорошую сходимость результатов. Так для одной из выделенных почвенных провинций коэффициенты парной корреляции между логарифмами содержаний для одних и тех же проб по данным ICP-MS и спектрального анализов составляли: для Cr 0.836; для Ni 0.721; для Co 0.898; для Cu 0.740; для Ag 0.884; для Zn 0.715; Pb 0.598; для Mo 0.837. При количестве использованных данных  $n = 102$   $t_{5\%крит} = 0.195$ . То есть, для всей выборки наблюдалось наличие значимой положительной связи между концентрациями элементов в почвах, определенных различными анализами. Результаты ICP-MS анализа подтвердили установленные по

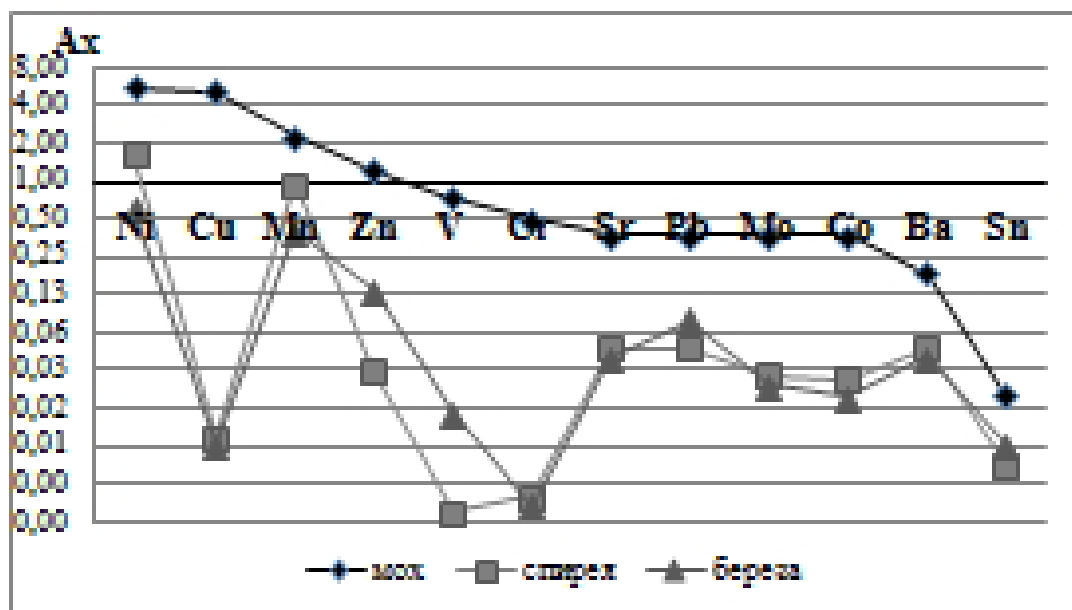


Рис. 2. Коэффициенты биологического поглощения ( $A_x$ ) для растений территории Шанучского месторождения по данным фоновых исследований 2004 г.

данным спектрального анализа общие геохимические закономерности для вулканических почв Камчатки (Захарихина, Литвиненко, 2011). Это, конечно же, не исключает необходимость дальнейших научно-теоретических исследований в этом направлении с привлечением более точных количественных методов анализа, расширением спектра контролируемых элементов, увеличением видового состава растений и разнообразия ландшафтно-геохимических ситуаций.

В состав компонентов, контролируемых при экологическом мониторинге почв и растительности в районе медно-никелевого месторождения Шануч, входят главные рудные элементы, элементы-спутники и основные микроэлементы, выбрасываемые с выхлопными газами работающей на руднике техники: Ni, Cu, Co, Cr, Mn, Zn, Pb и V. Все они не входят в число легколетучих элементов, для которых чувствительность определений рядовым методом ПКЭСА является неудовлетворительной (Хохлов, 1986).

Некоторый проигрыш в точности определений содержаний указанных элементов методом ПКЭСА относительно значительно более дорогих количественных методов анализа почв и растительности в достаточной мере компенсируется возможностью получения больших массивов данных и их статистической обработкой.

Контроль аналитических исследований осуществлялся путем включения в партии проб зашифрованных дубликатов. Разница между результатами анализов основных и контрольных проб не превышала допустимой относительной погрешности независимых контрольных анализов.

Перед анализом пробы почв подвергались озолению. Определение содержаний химических элементов в биопробах проводилась из золы растений, которые сжигались в муфельной печи без доступа кислорода. Анализы выполнялись на дифракционном спектрографе ДФС-8 методом просыпки на трехфазной дуге. Расшифровка спектрограмм велась по эталонам «Гранит-83».

Полученные при анализе величины содержаний элементов пересчитывались для почв на их зольность, для растений – на их «живую массу». В результате при низких концентрациях элементов и низкой зольности растительных и почвенных проб рассчитанные величины содержаний элементов оказывались существенно ниже предела обнаружения ПКЭСА.

Контроль эколого-геохимического состояния почв и растительности в зоне влияния Шанучского рудника производился в каждой точке пробоотбора по суммарному показателю загрязнения  $Z_c = \sum K_{ci} - (n-1)$ , где  $K_{ci}$  – коэффициент концентрации  $i$ -го микроэлемента в контролируемой среде, равный отношению его

фактического содержания в точке наблюдения ( $C_i$ ) к местному фону ( $C_{fi}$ ),  $n$  – число элементов, включенных в расчет (Саеи и др., 1990). Санитарно-гигиеническая оценка состояния почв велась по содержанию микроэлементов в долях ПДК (ОДК).

В данной работе приводятся сведения о биогеохимических особенностях мхов в зависимости от геохимического состава торфяных почв в области влияния загрязненных поверхностных и шахтных вод на низинное Шанучское болото. Известно, что такая зависимость определяется видовой принадлежностью растений, изменяется для различных их органов, зависит от вегетативных фаз развития растительности и pH среды (Ковалевский, 1983).

Мы используем при режимном мониторинге только мхи рода сфагнумов. Во всех случаях отбираем полностью все растение, то есть целиком все его вегетативные органы: стебли, листья (гаметофит), ризоиды. Производятся наблюдения в один и тот же период года. Показатель pH питающих мхи сред – торфа и вод Шанучского болота – составляет по преобладающему числу данных 5.5–6.0 единиц, т.е. существенно не варьирует. Отдельные точки наблюдений с более низким pH (4.5–5.0) составляют в среднем менее 1% от общего массива данных и не могут оказать существенного влияние на результаты исследований.

В прикладной геохимии неоднократно доказано, что распределение микроэлементов в природных средах наиболее близко аппроксимируется логнормальным законом (Перельман, 1988; Соловов, 1985; Соловов и др., 1990; Ярошевский, 1996).

Для участка однородного геохимического поля характеристикой фона микроэлементов служат параметры логнормального распределения их содержаний (Соловов и др., 1990).

По мнению ряда авторов (Ковалевский, 1975; Bowen, 1966) наиболее часто распределение микроэлементов в растениях приближается к логарифмически нормальному.

Данные спектрального анализа во всех диапазонах содержаний выражаются рядом обязательных дискретных цифр, который соответствует равномерной логарифмической шкале. Логнормальному закону распределения подчинены распределения погрешностей спектрального анализа. Таким образом, статистические распределения содержаний микроэлементов при спектральном анализе проб должны аппроксимироваться логнормальным законом (Соловов, 1985).

В таких условиях все параметрические методы, используемые для сравнения разных объектов, установления корреляционных связей



между концентрациями различных элементов и др. в качестве первичных данных оперируют с логарифмами концентраций (Родионов и др., 1987).

Проверка закона распределения значений суммарного показателя загрязнения почв  $Z_c$ , проведенная в начале исследований в 2004 и 2005 гг. по показателям описательной статистики (асимметричность и эксцесс), коэффициентам асимметричности Пирсона и по результатам проведенного хи-квадрат теста, не противоречит требованиям логнормального закона распределения.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПРИРОДНО- ТЕХНОГЕННОГО КОМПЛЕКСА РУДНИКА ШАНУЧ

В 2004-2005 гг. на месторождении Шануч велось активное строительство объектов рудника и была начата опытно-промышленная добыча руды карьерным способом. В 2009 г. начата проходка эксплуатационных штолен. В 2010 г. завершены добычные работы в эксплуатационном карьере и предприятие перешло на подземный способ отработки месторождения.

Суммарный показатель загрязнения ( $Z_c$ ) для почв территории рудника варьирует в среднем от 8 до 40 единиц (рис. 3а), при допустимой категории загрязнения до 16, умеренно опасной – до 32. В состав элементов загрязнителей, содержания которых существенно превышают фоновые характеристики входят: Ni, Cu, Zn, Pb, Mn, V, Cr, Co.

Наиболее резкий рост показателя  $Z_c$  для почв наблюдался в период активного строительства объектов рудника в 2004-2005 гг., далее начиная с 2005 по 2009 гг. отмечалась стабилизация

ситуации с незначительным ростом  $Z_c$  в 2009 г. С 2010 г. при завершении добычных работ в эксплуатационном карьере, переходом предприятия на подземный способ добычи руды и общим снижением объема добычи, транспортировки и переработки руды показатель загрязнения почв существенно снизился.

Схожая динамика изменения наблюдалась для показателя суммарного химического загрязнения растений территории рудника, с ухудшением их качества в период с 2004 по 2009 гг., с максимальным пиком в 2009 г. и снижением загрязнения начиная с 2010 г. (рис. 3б). Количественно показатель  $Z_c$  для растений варьировал в пределах близких к почвенным характеристикам, в среднем от 4 до 30 единиц. Градация этого показателя по уровню опасности загрязнения для растений пока не разработана.

### ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ МХАМИ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ КАРЬЕРНЫХ И ШАХТНЫХ ВОД

Основополагающим аспектом прикладной биогеохимии растений является известный факт о наличие у видов, органов, растений прямого и барьерного типов накопления химических элементов (Барсукова, 1997; Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989; Ковалевский, 1983; Перельман, 1989).

Первый тип отвечает линейному возрастанию содержания рудного элемента в растениях пропорционально увеличению его концентрации в почве. Второй тип характеризуется линейной зависимостью только при малых содержаниях элементов в питающих средах, при высоких концентрациях накопление элемента в растениях

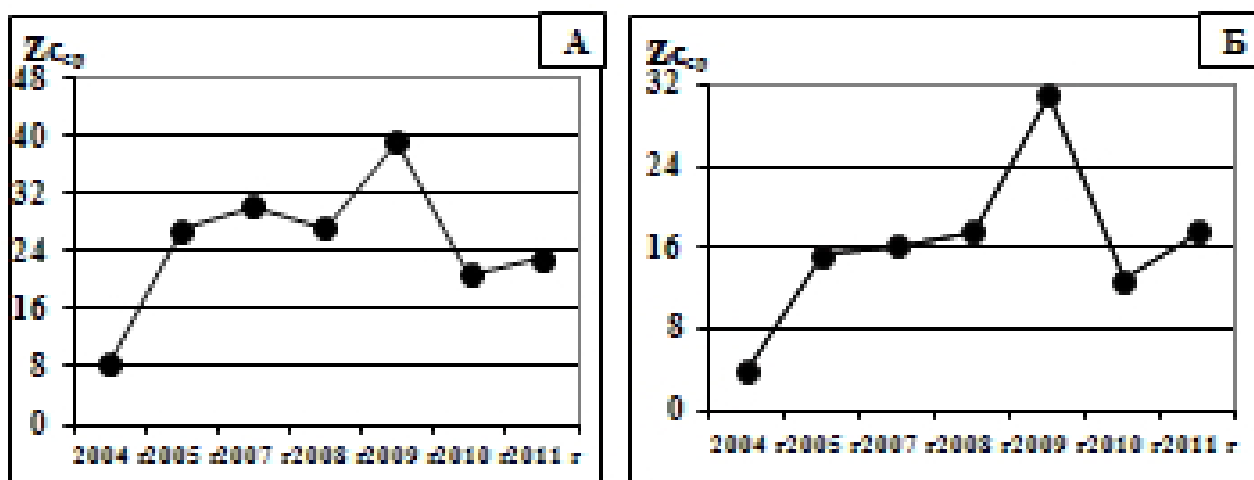


Рис. 3. Динамика изменений среднего значения суммарного показателя загрязнения  $Z_{ср}$  для почв (А) и мхов (Б) территории Шанучского рудника в период с 2004 по 2011 гг.

ограничивается неким пределом (барьером), после которого наблюдается отрицательная корреляция между содержанием элементов в почве и вегетативных органах растений. Эта зависимость объясняется наличием у растений защитных физиологических барьеров, препятствующих избыточному поступлению химических элементов в организм.

По данным исследований многих авторов мхи и лишайники являются растениями, накапливающими химические элементы преимущественно по безбарьерному типу (Барсукова, 1997; Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989; Ковалевский, 1983). Так по сведениям А.Л. Ковалевского (1983) предельные содержания рудных элементов во мхах превышают фон в 30300, в среднем, приблизительно в 100 раз.

Во мхах Шанучского болота в зоне влияния горного участка рудника максимальные коэффициенты концентраций для Ni и Cu достигают 2010 и 540, соответственно. Для почв этой зоны коэффициент концентрации Ni составляет 350, Cu – 325 (табл. 1).

Для характеристики особенностей биогенной аккумуляции химических элементов на территории низинного Шанучского болота, находящейся в зоне влияния карьерных и шахтных вод, рассмотрена зависимость между содержаниями элемента в живой массе мхов и в почве, на которой они произрастают. С этой целью была составлена репрезентативная выборка из 138 проб по многолетнему массиву данных со значительным размахом концентраций содержаний микроэлементов в рассматриваемых средах, в

которой каждой почвенной пробе соответствует конкретная растительная проба.

Оценка вышеуказанной зависимости проведена по усредненным величинам концентраций Ni, Cu, Zn, Pb, Mn, V, Cr, Co. С этой целью почвенные пробы выборки ранжировались по возрастанию логарифмов содержаний каждого элемента в почве ( $\ln C$ , мг/кг) с разбивкой на интервалы через 0,5 логарифма концентрации. Для проб, попавших в выделенные интервалы, были рассчитаны средние арифметические значения логарифмов содержаний каждого элемента, которые при переводе в абсолютные величины представляют собой средние геометрические содержания микроэлементов в почвенных пробах этих интервалов.

Согласно принципу составления рассматриваемой выборки проб, каждому из вышеуказанных интервалов, выделенных по содержанию микроэлементов в почве, соответствует вполне определенный набор конкретных растительных проб. Для каждого из этих наборов растительных проб аналогичным с почвами способом рассчитаны величины средних геометрических содержаний обсуждаемых микроэлементов. Полученные, таким образом, по одним и тем же точкам наблюдений средние содержания микроэлементов в живой массе мхов и в почве, на которой они произрастают, могут быть использованы для изучения биогеохимических зависимостей между этими средами.

В табл. 2 приведен пример такого расчета для Ni. Для всех остальных контролируемых химических элементов расчеты выполнены аналогично.

**Таблица 1.** Геохимические параметры и характеристики микроэлементов в почвах и мхах Шанучского болота по данным опробования 2004-2011 гг.

Параметры и характеристики	Элементы							
	Ni	Cu	Zn	Pb	Mn	V	Cr	Co
Торфяные почвы (содержания в мг/кг)								
Сф	9.92	10.72	28.4	4.7	90.25	29.5	6.92	1.39
Смах	3485.0	3485.0	338.6	54.6	4000	391	500	166.1
$Kc_{\max} = C_{\max}/C_{\text{сф}}$	351.31	325.09	11.92	11.62	44.32	13.25	72.25	119.50
Мхи (содержания в живой массе в мг/кг)								
Сф	1.22	2.0	7.99	2.37	141.13	1.45	1.38	0.17
Смах	2696	1078.4	404	52.16	12020	84.84	80.88	47.82
$Kc_{\max} = C_{\max}/C_{\text{сф}}$	2209.8	539.20	50.56	22.01	85.17	58.51	58.61	281.29
Предел определения, мг/кг	5	1	30	10	300	10	10	3

Примечание. Сф – местный геохимический фон, как средние значения от ежегодных определений фоновых концентраций элементов в 2004-2011 гг.; Смах – максимальные значения содержаний элементов за все годы исследований;  $Kc_{\max}$  – коэффициент концентрации. Причина, как правило, существенно более низких значений Сф относительно предела определения элементов методом ПКЭСА в очень низкой зольности торфяных почв и тем более мхов, в результате при пересчете на % зольности концентраций элементов, близкие к пределу определения, снижаются гораздо ниже этого предела.

**Таблица 2.** Пример статистической обработки данных по содержанию (С) Ni в почвах и в живой массе мхов Шанучского болота для построения графика зависимости этих величин

Интервалы ln С (мг/кг) в почве	Количество почвенных и соответствующих им растительных проб в интервале	Среднее содержание (С <sub>ср</sub> ) в пробах интервала, мг/кг	
		почва	мох
0.5-1.0	1	2.33	12.02
1-1.5	2	3.69	2.24
1.5-2	5	5.21	1.69
2-2.5	6	9.45	6.07
2.5-3	7	15.13	84.54
3-3.5	15	26.71	20.94
3.5-4	20	42.30	54.64
4-4.5	15	71.99	11.25
4.5-5	7	119.26	32.68
5-5.5	11	183.18	168.36
5.5-6	10	309.88	198.87
6-6.5	10	530.71	450.73
6.5-7	17	871.18	140.48
7-7.5	9	1373.66	265.44
7.5-8	2	2230.45	598.85
8-8.5	1	3485.00	464.00

По результатам приведенных выше расчетов построены графики зависимости содержаний микроэлементов в живой массе растений от их концентраций в почвах для территории низинного Шанучского болота, находящейся в зоне непосредственного воздействия горного участка рудника (рис. 4). Анализ конфигурации графиков показал, что в целом для большинства рассмотренных химических элементов общий тренд отражает прямую зависимость вышеуказанных концентраций.

В то же время установлено периодическое нарушение прямо пропорциональной зависимости содержаний микроэлементов во мхах от их содержаний в почвах, на которых мхи произрастают, вплоть до проявления обратной зависимости между этими величинами.

Выявленное противоречие с устоявшимися представлениями о биогеохимических свойствах мхов можно объяснить наличием у них для химических элементов нескольких хорошо выраженных барьеров, при достижении которых содержание элемента во мхах не только не повышаются пропорционально росту его концентраций в почвах, а напротив резко падают. При дальнейшем росте содержаний химических элементов в питающей среде и достижении критических значений барьеры «прорываются» и наблюдается новый, как правило, резкий рост концентраций элементов во мхах до барьера следующего уровня. Предложено назвать это

явление «полибарьерное накопление растениями химических элементов».

В процессе накопления Ni в изученном интервале значений мхи обнаруживают барьеры трех уровней. Количественные полибарьерные характеристики (КПБХ) (по аналогии, предложенной А.Л. Ковалевским для количественных барьерных характеристик – КБХ) для никеля имеют ориентировочные значения – 14, 50 и 600 мг/кг (рис. 4; табл. 3). Им соответствуют определенные интервалы концентрации элементов в почвах. Начало интервала – значение, при котором наблюдается включение барьерного механизма у мхов. Конец интервала – критическая концентрация в почвах, при которой происходит «прорыв» барьера и отмечается новый рост содержаний элемента в растениях, обусловленный нарушением барьерных функций. При выше названных трех КПБХ содержания никеля в торфяных почвах попадают в интервалы: 42-72, 524-863 и 2229-3485 мг/кг и более (конечное значение интервала не выявлено).

При накоплении в болотных мхах Cu и Sr отмечается два биогеохимических барьера. Для меди КПБХ имеют ориентировочные значения 7-8 и 112 мг/кг при концентрациях в почвах 15-110 и 320-898 мг/кг. Для хрома КПБХ составляют 7 и 70 мг/кг при содержаниях в почвах 70-180 и 270-500 мг/кг и более. Для кобальта наблюдается один барьер с КПБХ 0.9-1.2 мг/кг при содержаниях в почвах 0.5-9.4 мг/кг.

ПОЛИБАРЬЕРНОСТЬ МХОВ

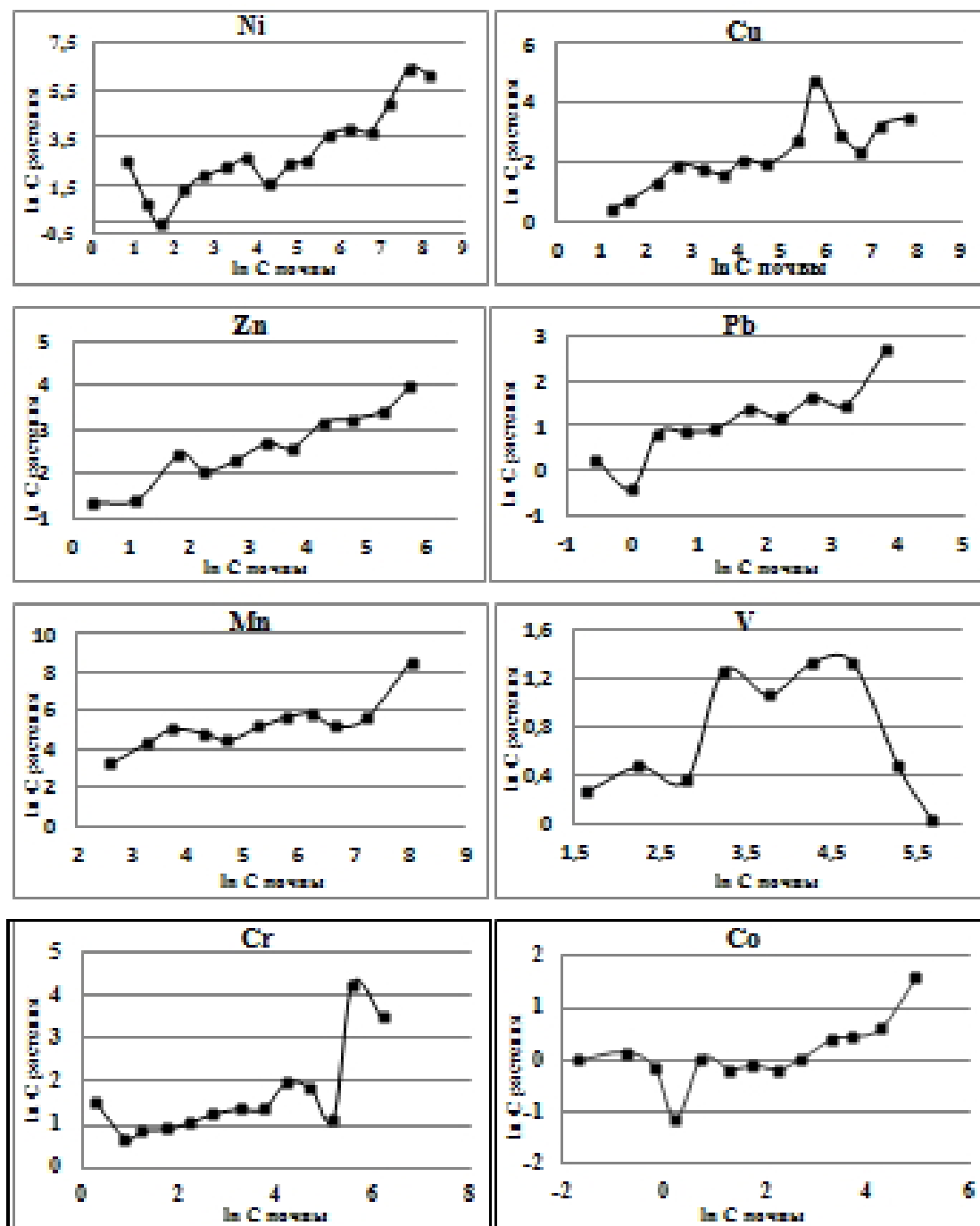


Рис. 4. Графики зависимостей логарифмов содержаний элементов (ln C, мг/кг) в живой массе мхов от их содержаний в почве.

Для ванадия отмечается наличие двух барьеров с ориентировочными КПБХ 3.5-3.7 мг/кг при содержаниях в почвах 25-288 мг/кг и более.

Менее резкие отклонения от линейной пропорциональной зависимости содержаний элементов в живой массе болотных мхов от их концентраций в торфянике характерны для Zn, Mn и Pb.

Zn и Mn имеют по два выраженных пороговых значения, с приблизительными КПБХ для Zn 11 и 15 мг/кг при содержаниях в почве 6-9 и 27-40 мг/кг и с КПБХ для Mn 150 и 340 мг/кг при концентрациях в почвах 40-112 и 500-1370 мг/кг.

КПБХ для Pb имеют примерные значения: 2 и 5 мг/кг и соответствующие им ориентировочные концентрации в торфах 2-3.5 и 15-25 мг/кг.

Для территории Шанучского рудника характерны три основных ситуации по преобладающим направлениям техногенной миграции элементов:

- с водой (Шанучское болото в зоне воздействия горно-добычных работ);
- по воздуху (окрестности промплощадки в зоне аэрального воздействия обогатительной фабрики);



**Таблица 3.** Ориентировочные количественные полибарьерные характеристики для мхов и соответствующие им интервалы содержаний микроэлементов в почвах Шанучского болота в зоне влияния горнодобычных работ (в мг/кг)

Элементы	I барьер		II барьер		III барьер	
	мхи	почвы	мхи	почвы	мхи	почвы
Ni	13.7	41.8-71.3	49.7	524.3-863.5	598.4	2229.0-3485.0<*
Cu	6.7–8.0	15.2-110.1	112.5	320.2-898.4	–	–
Zn	11.3	6.1-9.3	14.5	26.7-41.1	–	–
Pb	2.3	2.1-3.5	5.1	14.9-25.1		
Mn	151.6	41.5-112.6	341.3	502.3-1368.2	–	–
V	1.6	9.5-16.3	3.5–3.7	25.1-287.7<	–	–
Cr	7.3	70.3-182.5	71.4	271.9-500.0<	–	–
Co	0.9-1.2	0.5-9.4	–	–	–	–

Примечание. «<»\* – отсутствие данных о конечном значении интервала.

– по воздуху и с водой (пойменные части водотоков в зоне воздействия рудовозной дороги).

Следовательно, помимо обычного питания растительности микроэлементами из почв, в природно-техногенных экосистемах наблюдается дополнительное поступление микроэлементов в растительность из техногенно загрязненных вод и по воздуху.

Аэральное загрязнение мхов на исследуемой территории происходит при оседании непосредственно на их надземные части компонентов аэрозольных и газообразных выбросов от производственных объектов и транспорта Шанучского рудника. Вторичное аэральное загрязнение растений происходит путем подъема загрязняющих веществ, осевших на почву, в результате пыления при ветровой эрозии.

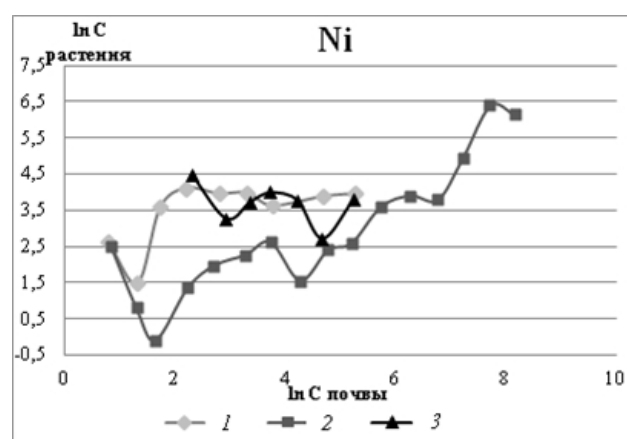
Зависимость между содержаниями основного рудного элемента (Ni) в живой массе мхов и в почве, на которой они произрастают, для территорий с дополнительным техногенным поступлением Ni во мхи по воздуху и с водой, рассмотрена по двум выборкам проб, отобранным: 1 – в области аэрального загрязнения вблизи промплощадки рудника и рудовозной дороги; 2 – в поймах ручьев ниже пересечения их рудовозной дорогой (рис. 5).

Как видно на представленном графике, в этом случае в растениях для Ni проявляется только барьер второго уровня с КПБХ 50–60 мг/кг и достигается он быстрее при существенно более низких содержаниях элемента в почвах от 9 до 190 мг/кг.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при проведении комплексного экологического мониторинга районов действующих горнодобывающих предприятий необходимо учитывать, что отсутствие роста

и даже падение содержаний элементов во мхах, признанных безбарьерными аккумуляторами загрязняющих веществ, не может быть надежным показателем благоприятной экологической обстановки на контролируемой территории. Снижение содержаний химических элементов в этих растениях может быть обусловлено включением промежуточного биогеохимического барьера, который при достижении критических концентраций элементов загрязнителей в почве прервется («прорвется»), после чего, как правило, будет наблюдаться резкий «скачок» содержаний во мхах и дальнейший пропорциональный рост концентраций элементов в растениях и среде их обитания. В свою очередь указанный выше «скачок» содержаний во мхах не будет свидетельствовать о резком ухудшении экологической ситуации, а



**Рис. 5.** Графики зависимости логарифмов содержаний Ni (ln C, мг/кг) в живой массе мхов от его содержания в почве в различных природно-техногенных условиях: 1 – болотные мхи в зоне окисления руд; 2 – лесные мхи в области аэрального загрязнения вблизи рудовозных дорог; 3 – мхи пойм рек ниже их пересечения рудовозными дорогами.

лишь являться следствием «прорыва» барьера. Во-избежании ошибочных выводов при проведении мониторинга необходим комплексный подход к оценке загрязнения, ежегодный режимный биогеохимический контроль и учет возможного проявления для ряда элементов полибарьерного накопления. Особое внимание необходимо обращать на интервалы содержаний микроэлементов во мхах, близких к установленным в данных исследованиях.

#### Список литературы

- Барсукова В.С.* Физиолого-генетические аспекты устойчивости растений к тяжелым металлам. СО РАН, ГПНТБ: Ин-т почвоведения и агрохимии. Новосибирск, 1997. 63 с.
- ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализов».
- Захарихина Л.В., Литвиненко Ю.С.* Генетические и геохимические особенности почв Камчатки. М.: Наука, 2011. 245 с.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 440 с.
- Ковалевский А.Л.* Особенности формирования рудных биогеохимических ореолов. Новосибирск, 1975. 115 с.
- Ковалевский А.Л.* Биогеохимия растений и поиски рудных месторождений. Дисс. докт. геол.-мин. наук. М., 1983. 360с.
- Перельман А.И.* Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1975. С. 39-41.
- Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высшая школа, 1988. 527 с.
- Родионов Д.А., Коган Р.И., Горбунова В.А. и др.* Справочник по математическим методам в геологии. М.: Недра, 1987.
- Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др.* Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990 г.
- Селянгин О.Б.* Кортландит-амфиболовый пироксенит – горнблендитовая серия расслоенного никеленосного интрузива Восточно-Геофизический, Шанучское рудное поле, Камчатка // Вестник КРАУНЦ. № 2. Вып. 8. 2006. С. 8-30.
- Соловов А.П.* Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. М.: Недра, 1985, 294 с.
- Соловов А.П., Архипов А.Я., Бугров В.А. и др.* Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых. М.: Недра, 1990. 335 с.
- Трухин Ю.П., Степанов В.А., Сидоров М.Д.* Камчатская никеленосная провинция // ДАН. 2008. Т. 418. № 6. С. 802-805.
- Хохлов В.В.* Многоэлементный спектральный анализ в геологии. Л.: Недра, 1986. 200 с.
- Ярошевский А.А.* Применение математики в геохимии: некоторые типы задач и методы решения. Соросовский образовательный журнал. 1996. № 7. С. 67-73.
- Bowen H.J.M.* Trace elements in biochemistry. London – New York, Academic Press, 1966. 241 p.

## POLY-BARRIER OF MOSSES DURING FORMATION OF TECHNOGENIC BIOGEOCHEMICAL ANOMALIES

Yu.S. Litvinenko<sup>1</sup>, L.V. Zakharikhina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>EcoGeoLit Ltd., Moscow, 117447

<sup>2</sup>Research Geotechnological Centre, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683002

Periodic distortions in direct proportional relation of trace elements in sphagnum moss genus (which is a barrier-free accumulator of chemical elements) and in the soil on which it grows are found in the impact zone of copper-nickel mining company in Kamchatka. The dependence sometimes has the reverse ratio. The proposed name of the phenomenon is «Plant Poly-barrier Accumulation of Chemical Elements». Upon reaching the critical concentration of elements in the soil, the barriers «break» and a new, usually sharp increase in the concentration of elements in plants up to the next level barrier is observed. For the Sphagnum moss genus in the climatic conditions of the study area the approximate quantitative poly-barrier characteristics are measured in ppm of live weight for: Ni – 14, 50 and 600; Cu – 7-8 and 112; Zn – 11 and 15; Pb – 2 and 5; Mn – 150 and 340; Cr – 7 and 70.

*Keywords: biogeochemistry, biologic uptake, biogeochemical barrier, poly-barrier, ecological monitoring.*