

УДК 550.47

## ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА В ПОЧВАХ, ТЕХНОЗЁМАХ И РАСТЕНИЯХ ШЕРЛОВОГОРСКОГО РУДНОГО РАЙОНА

<sup>1,2</sup>Юргенсон Г.А., <sup>1</sup>Горбань Д.Н.

<sup>1</sup>Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, e-mail: gorbandarya@yandex.ru;

<sup>2</sup>Забайкальский государственный университет, Чита

Источниками висмута в почвах и технозомах являются минералы бисмутинит, бисмутит, рузвельтит, а также глинистый материал рыхлых образований. Содержание висмута в почвах, технозомах и растениях на порядок превышает соответствующие кларки. Впервые выполнены эксперименты по вымыванию Bi из рыхлого материала водой с pH 7.2. Содержание Bi в промывных водах находится в пределах 0,01–49,2 ppb. Показана возможность выноса его на ландшафт. Впервые изучены особенности поведения висмута в *Dendranthemum zawadskii* и *Gallium verum* (L.). Максимальное накопление висмута типично для корней и листьев изученных растений, а минимальное – для стеблей и генеративных органов. Установлена нечеткая тенденция возрастания содержания висмута в растениях от содержания его в почве и технозомах. Функциональная зависимость между этими величинами при сравнении для отдельных растений отсутствует.

**Ключевые слова:** висмут, почва, технозем, растения, эксперимент, *Dendranthemum zawadskii* и *Gallium verum* (L.), Шерловогорский рудный район

## FEATURES OF BISMUTH DISTRIBUTION IN SOILS, TECHNOSOILS AND PLANTS OF THE SHERLOVOAYA MOUNTAIN ORE REGION

<sup>1,2</sup>Yurgenson G.A., <sup>1</sup>Gorban D.N.

<sup>1</sup>Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, e-mail: gorbandarya@yandex.ru;

<sup>2</sup>ZabSPU, Chita

The sources of bismuth in soils and technosoils are minerals bismutinite, bismuthite, rousvelite, and clay material of loose formations. The contents of bismuth in soils, technosoils and plants are orders of magnitude higher than the corresponding clarks. For the first time, experiments were carried out to wash out Bi from a loose material with water at pH 7.2. The Bi content in the wash water is in the range 0,01–49,2 ppb. The possibility of carrying it to the landscape is shown. The behavior of bismuth in *Dendranthemum zawadskii* and *Gallium verum* (L.) has been studied for the first time. The maximum accumulation of bismuth is typical for the roots and leaves of the studied plants, and the minimum for stems and generative organs. An indefinite tendency of the increase in the content of bismuth in plants from its content in the soil and in the technozems is established. The functional relationship between these values when compared for individual plants is absent

**Keywords:** bismuth, soil, technosoil, plants, experiment, *Dendranthemum zawadskii* and *Gallium verum* (L.), Sherlovaya Mountain ore region

Шерловогорский рудный район находится на юго-востоке Забайкальского края, в Борзинском административном районе, северо-восточнее поселка Шерловая Гора. Здесь расположена Шерловогорская рудно-магматическая система, разработка рудных месторождений в пределах которой привела к формированию крупной природно-антропогенной геосистемы. Комплексные ландшафтно-геохимические и ботанико-биогеохимические исследования поведения химических элементов, в том числе, висмута, в пределах рудных районов Забайкальского края начаты нами в 2000 году [2; 3]. Висмут выбран как один из критериев экологической опасности в Шерловогорском горнорудном районе. Он относится к элементам повышенной токсичности 2-го класса опасности и характеризуется широким спектром токсического действия.

Целью данной работы являлось изучение закономерностей транслокации висмута в системе «горная порода (руда) → кора выветривания (зона окисления) → почва (технозем) → растение» на примере дендрантемы

Завадского (*Dendranthemum zawadskii* (Herb.) Tzvelev) и подмаренника настоящего (*Gallium verum* (L.)), распространенных в степном ландшафте Шерловогорского горнорудного района. Он включает пять месторождений. Исторически сложилось так, что отдельные участки Шерловогорского рудного района, представляющие собою месторождения определенных минеральных типов, получили свои наименования, положение которых в пространстве приведено на рис. 1. История их открытия, особенности геологического строения и минерального состава даны в [4].

Первое из месторождений, Шерловая Гора, открытое в 1723 году, включает в себе комплексные висмут-бериллий-олово-вольфрамовые руды с наложенной мышьяковой минерализацией. В жильных телах здесь присутствуют ювелирного качества берилл, горный хрусталь, топаз. Продуктом эрозии, выветривания и переотложения освобождавшихся при этом вольфрамит, касситерита, минералов висмута и накапливания в делювиально-аллювиальных отложениях пади За-

водская было отработанное в существенной своей части Шерлогогорское висмут-олово-вольфрамовое россыпное месторождение. В юго-восточном обрамлении Шерлогогорской гранитной интрузии, включающей коренное месторождение, в её приконтактной части в Аплитовом отроге находится также в существенной части отработанное олово-вольфрамовое месторождение Аплитовый отрог кварц-касситерит-силикатного минерального типа. К северо-востоку находится также в значительной части отработанное карьером, олово-полиметаллическое месторождение Сопка Большая. К востоку от него располагается практически не разрабатывавшееся олово-полиметаллическое месторождение Восточная аномалия. В пределах рудного района периодически на протяжении около 300 лет добывалось камнесамоцветное сырье, разрабатывались висмут-олово-вольфрамовые россыпи, производились геолого-разведочные работы. Большое количество обломочного материала извлечено из

недр при строительстве подземного штаба Забайкальского фронта в 1943–1945 гг. [4]. Это привело к образованию мелких карьеров, траншей и отвалов горных пород, обогащенных широким спектром различных химических элементов, в том числе висмута. В результате отработки с 1960 по 1993 гг. месторождения Сопка Большая открытым способом образовались карьер, отвалы горных пород вскрыши, склады бедных и подготовленных к переработке руд, слагающих техногенные массивы, хвостохранилище обогатительной фабрики бывшего ГОКа. Поэтому в природных, техногенных и природно-техногенных ландшафтах развиты геохимические аномалии висмута, олова, свинца, цинка, кадмия, вольфрама, бериллия и других элементов. В результате геотехногенных процессов содержавшие их первичные минералы частично разрушились и эти элементы перешли в подвижное состояние, определившее их миграцию и вероятность поглощения растениями.

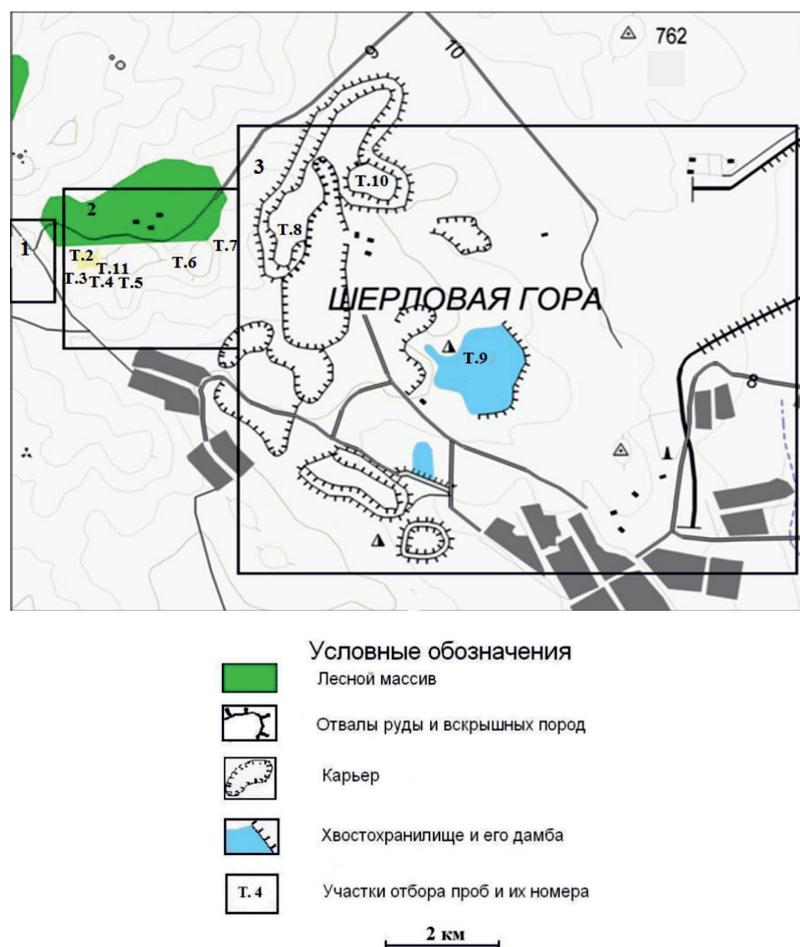


Рис. 1. Схема опробования: 1 – фоновый участок, 2 – 3 – месторождения и геотехногенные массивы Шерлогогорского горно-промышленного района

По паспортным данным месторождения и инфраструктуры Шерловогорского ГОКа, хвостохранилище площадью 80 га содержит 2617 тыс. т отходов обогатительной фабрики. Кроме того, здесь присутствуют склады некондиционных бедных и окисленных руд, общая площадь которых 53 га.

### Материалы и методы исследования

Объектами исследования выбраны Подмаренник настоящий (*Gallium verum* (L.) и Дендрантема Завадского (*Dendranthemum zawadskii* (Herb.) Tzvelev), относительно широко распространенные в Сибири и на Дальнем Востоке [1], а также в пределах Шерловогорского горнопромышленного района. Участки отбора проб представляют собой природные и антропогенные ландшафты (рис. 1). На каждом участке наблюдения проводили по точкам, хорошо изученным в геологическом отношении. Пробы отобраны на участках (см. рис. 1): фоновый участок (Т. 1), Поднебесных (Т. 2); Жила Новая (Т. 3, верхний горизонт), Жила Новая (Т. 4, нижний горизонт), Обвинская (Т. 5), Пятисотка (Т. 6), сопка Лукаво-Золотая (Т. 7), Карьер (Т. 8), хвостохранилище (Т. 9), Северный отвал (Т. 10), Сопка Мелехинская (Т. 11). Пробы почв отбирали в соответствии с ГОСТ 17.4.4. 02–84 и по искусственным обнажениям. Пробы растений отбирали и промывали сначала струей проточной воды, затем – дистиллированной, и высушивали до воздушно-сухого состояния. Всего изучено 67 проб растений, каждая из которых содержала 10–15 экземпляров.

Химический анализ горных пород, глин, техноземов, водных растворов выполнен методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрофотометре ICP-MS Elan DRC II Perkin Elmer (США) в лаборатории АО SGS Восток Лимтед (Зав. лабораторией Т.Л. Попова). Нижний порог определения для висмута в твердых пробах 0.1 ppm, в растворах – 0,01ppb. Этим же методом выполнен анализ растений (нижний порог определения (НПО) для висмута 0,01 мгк/кг) в Хабаровском инновационно-аналитическом центре Института тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, аналитики В.Е. Зазулина, А.Ю. Лушникова, Е.М. Голубева и Д.В. Авдеев. Почвенные образцы анализировали методом РФА в Геологическом институте СО РАН, аналитики Б.Ж. Жалсараев, Ж.Ш. Ринчинова. В этой статье использован

кларк висмута земной коры по А.П. Виноградову – 0,009 мг/кг. Кларк почв – 0,1–0,3 мг/кг, ПДК не установлен.

### Результаты исследования и их обсуждение

Источниками висмута в ландшафте являются грейзены, граниты, руды различного состава (таблица), а также рыхлый материал вскрытых эрозией полостей в рудоносных телах, включая глинистую фракцию. В грейзенах и рудоносных телах висмут находится в висмутине ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ), бисмутите ( $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ), самородном висмуте, рузвельтите ( $\text{BiAsO}_4$ ) (рис. 2) и галените [4].

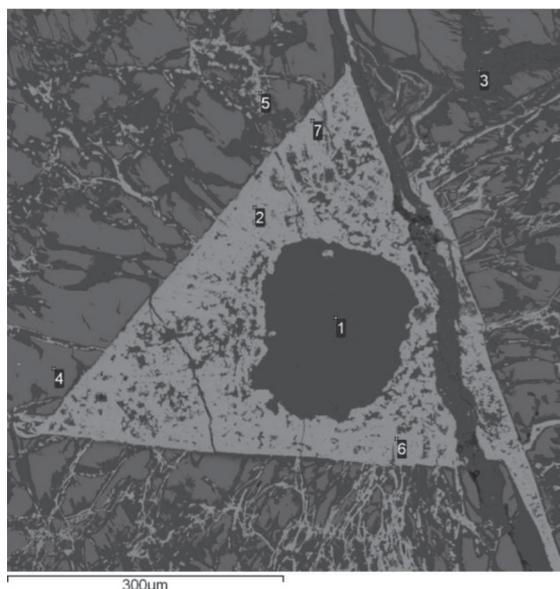


Рис. 2. Рузвельтит в окисленной руде. Шерловая Гора. Электронно-микроскопический снимок фрагмента образца из зоны окисления, вскрытой карьером Докучаева. 1 – скородит (до 9,47 Cu), 2, 5 – 7 – рузвельтит, 3 – скородит с 0,48% Sb, 4 – арсенопирит

### Висмут в рудах, рыхлом материале, глинах, почвах и техноземах Шерловогорского горнорудного района

Анализируемый материал	x, ppm	σ	σ/x	x/кларк	n
Руда олово-полиметаллического месторождения Сопка Большая	203,8	305,1	0,668	22644	68
Сульфидная минеральная ассоциация, наложенная на камнесамоцветный минеральный комплекс	7029,9	13505,2	1,92	781100	13
Поздний минеральный комплекс, наложенный на продуктивный, включая гипергенные минералы	895,6	1093,4	1,22	99511	24
Минеральный комплекс жил с камнесамоцветным сырьем	2190	3130	0,425	243830	26
Глины	1012,24	1209,62	1,195	112471,11	18
Почвы	95,11	286,99	3,01	475,55	100
Технозем в хвостохранилище	16,0	4,19	0,322	1777,78	10

Среднее содержание висмута в рудах месторождения Сопка Большая, отходы переработки которых находятся в хвостохранилище, по данным разведки составляет 25–40 г/т. Извлечение висмута составляло всего 70%. Поэтому часть его оказалась в отходах горного производства. Среднее содержание его в технозомах составляет 16 г/т при среднеквадратичном отклонении 4,19 (см. таблица). Значительная часть висмута содержится также в рыхлом и глинистом материале в полостях жил (см. таблица). В соответствии с результатами экспериментов по вымыванию химических элементов из рыхлого материала, установлено, что содержание его в нем достаточно высокое

и широко варьируется в пробах из жильных тел различных участков (см. рис. 3). Видно, что доля вымываемого водой висмута не зависит от валового его содержания в глине: при максимальном его содержании в пробе участка 2 (Копь Новикова) и низком в пробе с участка 5 (Копь Гелиодорова) содержание в воде одинаково и составляет всего 0,86 ррб. Сравнение содержаний висмута и окисного железа в глинистом материале показало четкую положительную корреляцию между ними. Поэтому висмут, сорбированный гидроксидом железа, удерживается от вымывания водой и сдерживает вынос его на ландшафт и, вероятно, усвоение его растениями.

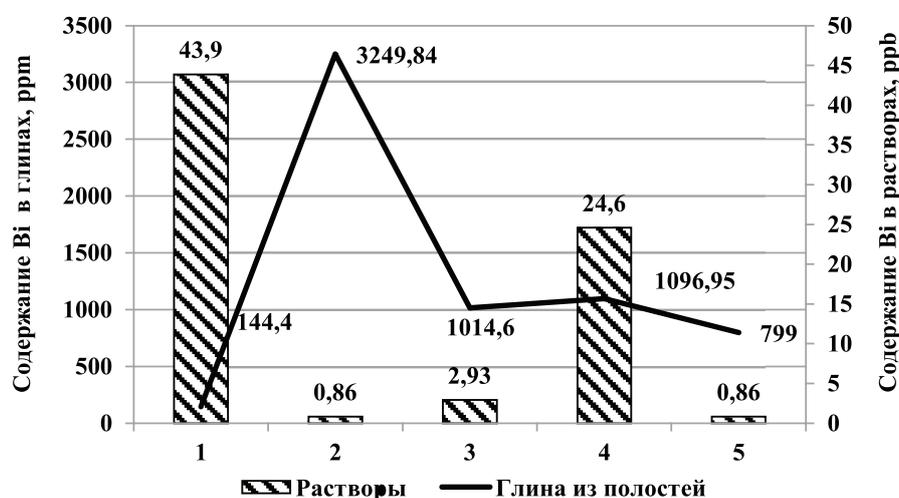


Рис. 3. Содержание висмута в глинах и промывных водах: 1 – проба ШГ-12/206, участок Пятисотка; 2 – пробы ШГ-13/185, участок копь Новикова; 3 – проба ШГ-12/209, Копь Новикова; 4 – проба 14/366, участок Лукаво-Золотая, выработка Балагурова; 5 – проба ШГ-13/173, участок копь Гелиодорова

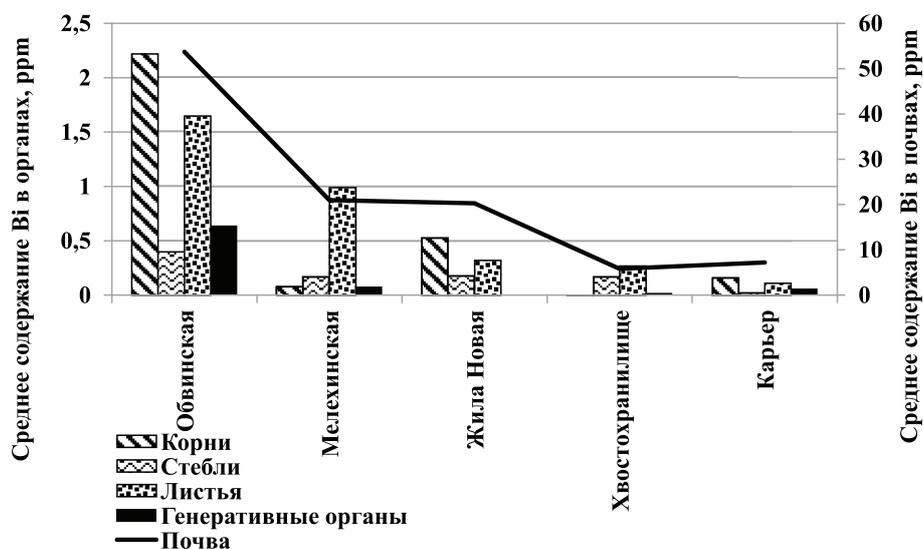


Рис. 4. Сравнение средних содержаний висмута в почвах и органах *D. zawadskii*

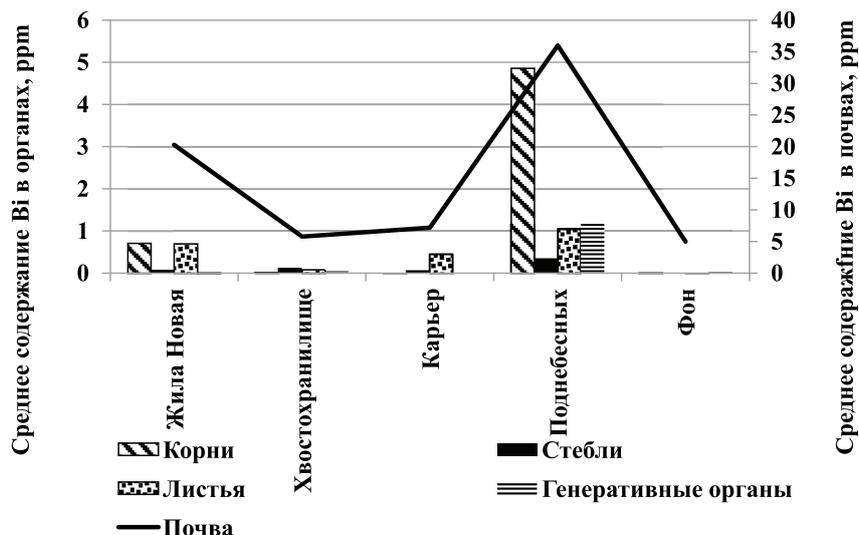


Рис. 5. Сравнение средних содержаний висмута в почвах и органах *G. Verum* (L.)

Среднее содержание висмута в почвах с учетом новых данных, в целом по району приведено в табл. 1, по участкам отбора проб оно варьируется (ppm) от 5 (фоновый участок) до 53 (Обвинская Сопка). Содержание его в почвах на различных участках рудного района четко различное и во всех её твердых компонентах кратно превышает кларк Земной коры.

Содержание висмута в растениях существенно ниже, чем в почвах. В органах растений (корни, стебли, листья, цветы-семена) оно находится в пределах < 0,01–4,58 ppm.

В органах *D. zawadskii* висмут преимущественно накапливается на участках Обвинская и Мелехинская (рис. 4). Минимальны содержания его в карьере. В *D. zawadskii*, произрастающей на хвостохранилище, содержание висмута едва достигают 0,27 ppm. В целом на всех исследованных участках колебания содержаний висмута в *D. zawadskii* весьма существенны, что связано, вероятно, с особенностями минерализации на участках отбора проб, определяющими валовые содержание элементов в почве. Установлена нечеткая тенденция возрастания содержания висмута в растениях от содержания его в почве и технозомах, но функциональной зависимости между этими величинами при сравнении для отдельных растений не проявляется. Например, при практически одинаковом среднем содержании Вi в почвах на участках Мелехинская и Жила Новая содержание его в органах растения существенно различается. Максимальное содержание висмута отмечено в корнях и листьях этого растения (см. рис. 4).

Высокое накопление висмута наблюдается в органах *G. Verum* (L.), максимальным содержанием характеризуется участок Поднебесных до 4,86 ppm. Содержание висмута в органах *G. Verum* (L.) до единицы отмечено на участке Жила Новая, где содержание висмута в почве невелико (20,3 ppm). На всех участках накопление висмута в органах *G. Verum* (L.) имеет тенденцию к зависимости от его концентрации в почве.

Максимальное содержание висмута, как и других химических элементов в других изученных растениях, установлено в корнях и листьях [2]. Для участка Поднебесных из генеративных органов изучены лишь соцветия, семян собрать не удалось. Поэтому (рис. 4, 5) содержание висмута в генеративных органах близко к таковому в листьях.

В корнях этот элемент накапливается длительно. Поэтому, несмотря на вынос из корней, Вi с током растворов, движущихся к листьям, имеет тенденцию накопления в них. Судя по полученным данным, *D. zawadskii*, вероятно, относится к безбарьерным относительно накопления висмута, а *G. Verum* (L.) – к барьерным видам растений.

### Выводы

1. Впервые выполнено сравнительное изучение содержания висмута в почвах и в органах *D. zawadskii* и *G. Verum* (L.) различных частей Шерловогорского рудного района, представляющих собою различные месторождения. Содержание висмута в почвах, технозомах и растениях на порядок превышает соответствующие его кларки. Источниками висмута в ландшафте района являются висмутин, бисмутит, рузвельтит

и самородный висмут, а также глинистая составляющая рыхлого материала продуктивных на ювелирные камни полостей в жильных телах.

2. В результате экспериментов показано, что поступление висмута в почвенный горизонт возможно за счет циркуляции грунтовых вод с pH 7,2.

3. Максимальное накопление висмута типично для корней и листьев изученных растений, а минимальное – в стеблях и генеративных органах. Установлена нечеткая тенденция возрастания содержания висмута в растениях от содержания его в почве и технозомах, но функциональной зависимости между этими величинами при сравнении для отдельных растений не проявляется. Это подтверждает и сравнение коэффициентов биологического накопления висмута в конкретных индивидах и их группах во взаимосвязанных пробах «почва – растение» для других растений.

#### Список литературы

1. Губанов И.А., Киселёва К.В., Новиков В.С., Тихомиров В.Н. *Galium verum* L. s.l. (incl. *G. ruthenicum* Willd.) – Подмаренник настоящий; *Dendranthema zawadskii* (Herbich) Tzvel. (*Chrysanthemum zawadskii* Herbich, Ch. kozo-poljanskii Golitz., *Tanacetum alaunicum* K.-Pol.) – Дендарантема Завадского // Иллюстрированный определитель растений Средней России. В 3 т. – М.: Т-во науч. изд. КМК, Ин-т технолог. иссл., 2004. – Т. 3. Покрытосеменные (двудольные: раздельнолепестные). – С. 260, 388.
2. Гудкова О.В., Юргенсон Г.А., Солoduхина М.А., Будкина А.Ю., Голубева Е.М. Биогеохимические исследования в районе Шерловогорского горнорудного района // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: Труды I Всероссийского симпозиума с международным участием «Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий» и VII Чтенной памяти акад. А.Е. Ферсмана «Современное минералообразование», 7–10 ноября 2006, г. – Чита, 2006. – С. 114–118.
3. Юргенсон Г.А., Солoduхина М.А., Гудкова О.В. К основам биогеохимического мониторинга в геотехногенных ландшафтах горнорудных территорий // Вестник МАНЭБ, т. 11, № 5. – 2006. Спец. выпуск, СПб – Чита. – С. 119–123.
4. Yurgenson Georgiy A., Kononov Oleg V. Sherlova Gora: a deposit for Gemstones and Rare Metals Famous Mineral Localities of Russia: Sherlova Gora // *Mineralogical Almanac* V. 19 issue 2, Ltd. Lakewood, CO 80227, USA, 2014. – P. 12–93.