

Янин Е.П. Экспрессная оценка миграционной подвижности ртути в эпифитовзвеси и техногенных речных илах // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2001, № 6, с. 78-85.

Ртуть является типоморфным элементом техногенных геохимических аномалий, формирующихся в реках промышленно-урбанизированных районов, поскольку поступает в окружающую среду с выбросами, сточными водами и отходами самых разнообразных производств и видов человеческой деятельности [10, 15, 17, 21]. Особенно интенсивно ртуть накапливается в русловых отложениях, прежде всего, в техногенных илах, в долгосрочном прогнозе являющихся потенциальным источником вторичного загрязнения водной массы и биоты этим токсичным металлом [15, 21]. Это определяет необходимость изучения в донных отложениях распределения не только валовых содержаний ртути, но и особенностей ее закрепления (форм нахождения), в существенной мере определяющих потенциальную подвижность и биодоступность этого металла. Обычно для установления форм нахождения ртути в различных осадочных образованиях и оценки ее потенциальной миграционной подвижности чаще всего применяются методы последовательной экстракции (см., например, [10]), как правило, достаточно трудоемкие, особенно при проведении площадных геохимических съемок, основанных на отборе и последующем анализе значительных количеств проб. С рассматриваемой точки зрения эффективно сопряженное изучение распределения и особенностей закрепления ртути в техногенных илах и эпифитовзвеси с использованием термического атомно-абсорбционного метода.

В настоящем сообщении суммируются результаты исследований, выполненных на р. Нуре в зоне влияния г. Темиртау (Карагандинская область, Казахстан), где расположен химический завод «Карбид» [2, 3, 18, 19, 22]. Общая техногенная эмиссия в окружающую среду ртути, используемой в 1951–1996 гг. на указанном заводе при производстве ацетальдегида, оценивается в 1200 т. Это обусловило формирование в реке Нуре протяженной и интенсивной зоны загрязнения этим металлом, основными аккумуляторами которого являются техногенные илы, прослеживаемые в речном русле на расстояние до 100 км ниже города [14, 15]. Мощность илов, выстилающих значительную площадь русла реки, колеблется от 0,2–0,3 до 2–3 м. В исследуемый период (летняя межень 1997 г.) ацетальдегидное производство химического завода практически не функционировало. Основными источниками поставки ртути в водную среду являлись сточные воды, сбрасываемые в р. Нуру с очистных сооружений, где она присутствует в шламах отстойников и осадках сточных вод, размещенных на иловых картах и в отвалах, а также техногенные илы и загрязненные почвы.

Для получения эпифитовзвеси (т. е. взвеси, осаждаемой на макрофитах [16, 22, 24]) срезанные под поверхностью воды экземпляры урути колосистой (*Myriophyllum*

specatum L.), без корневой части, помещались в полиэтиленовые пакеты и доставлялись в полевую лабораторию, где они высушивались на воздухе (в тени). Затем их размещали на кальке и простым встряхиванием растений отделяли находящийся на них (преимущественно на листьях) твердый материал (эпифитовзвесь); макроскопические частицы перифитона удаляли пластиковым пинцетом [4]. Отбор проб техногенных илов осуществляли буром ТБГ-1 в белые полотняные мешочки; пробы илов высушивались на воздухе (в тени) и просеивались через капроновое сито с диаметром отверстий 1 мм [15].

Для определения валового содержания и установления форм нахождения ртути в эпифитовзвеси и илах использовался метод, основанный на непрерывном линейно-ступенчатом температурном сканировании образца (пробы) с детектированием образовавшейся атомарной ртути на анализаторе ИМГРЭ-900 [1, 7]. В основу анализатора положен дифференциальный атомно-абсорбционный способ измерения концентраций металла с применением модифицированной схемы эффекта Зеемана. Анализатор (атомно-абсорбционный программно-аппаратный комплекс) позволяет проводить оперативное определение фракций (форм нахождения) ртути, эмитируемых из исследуемой пробы различных осадочных (природных и техногенных) образований при определенных температурах ее нагревания; общее время определения валового содержания ртути – от 30 до 60 сек. (при постоянной температуре); форм ртути (при непрерывном линейно-ступенчатом температурном сканировании) – 10 минут. Для градуировки прибора используются стандартные образцы российского и зарубежного производства. Точность анализа валовых концентраций ртути составляет 5–10 отн.%. Метод позволяет: а) проводить экспресс-анализ образцов (почв, илов, шламов и т. д.) без их предварительной пробоподготовки вне зависимости от количественного и качественного содержания в них ртути; б) работать в режиме определения валовых концентраций ртути и ее форм нахождения без существенных перенастроек прибора; в) представлять результаты исследований (термический спектр выделения ртути) в удобной графической форме (с их визуализацией на компьютере).

Результаты исследований свидетельствуют о том, что в пределах изученного отрезка русла Нуры в техногенных илах и эпифитовзвеси фиксируются очень высокие концентрации ртути, многократно (в десятки и сотни раз) превышающие ее фоновые уровни в природном аллювии, что свидетельствует об интенсивном техногенном загрязнении реки (рис. 1, табл. 1). Наиболее интенсивно ртуть накапливается в техногенных илах. Наблюдается также несколько различная пространственная картина распределения зоны ртутного загрязнения в реке, регистрируемая илами и эпифитовзвесью. Так, максимальные валовые концентрации ртути в эпифитовзвеси фиксируются вблизи места сброса сточных вод (непосредственно ниже главной канавы стоков – ГКС), в илах – на удалении примерно в 6–10 км. Отмеченные явления закономерны и объясняются различными условиями накопления техногенных илов в русле реки и осаждения взвеси на макрофитах [19, 22]. В частности, илы суммируют эффект длительного тех-

ногенного воздействия и отражают пространственную структуру загрязнения, сложившуюся в р. Нуре примерно за 40-летнюю деятельность химического завода, в том числе за тот период, когда поставка этого металла в реку была особенно велика (1960–1970 гг.). Эпифитовзвесь концентрирует ртуть, мигрирующую в реке в течение короткого отрезка времени (от начала периода активной вегетации макрофитов до момента отбора проб), т. е. отражает современный (сезонный) уровень техногенного загрязнения.

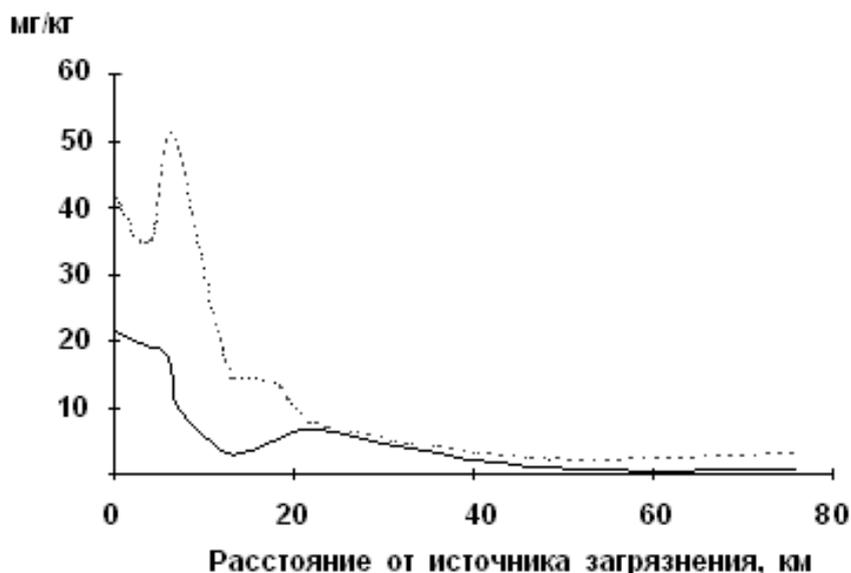


Рис. 1. Ртуть в эпифитовзвеси (сплошная линия) и техногенных илах (точки) р. Нуры в зоне влияния г. Темиртау[18].

Следует отметить, что используемый метод термического разложения образцов эпифитовзвеси и илов не дает прямой информации о формах нахождения в них ртути, а минералого-геохимическая интерпретация полученных результатов (термических спектров выделения ртути) в определенной мере условна, поскольку нельзя однозначно каждый температурный максимум выхода металла связывать с тем или иным его соединением. Не существует и единого мнения в идентификации выделяемых при различных температурных интервалах форм нахождения ртути [5–7, 8, 11–13]. Общим, пожалуй, является тот факт, что большинство исследователей отождествляет с низкотемпературными (температура нагрева образца до 150–200°C) фракциями ртути ее наиболее подвижные (с геохимической точки зрения) формы (элементарная ртуть, «свободная» ртуть, сульфаты ртути, легкорастворимые органические соединения), а с высокотемпературными (> 350–400°C) – так называемые прочносвязанные (устойчивые) формы (сульфидная ртуть, изоморфная ртуть). Промежуточное положение занимают физически сорбированная и хемосорбированная формы ртути, а также, очевидно, оксиды ртути.

Таблица 1. Ртуть в эпифитовзвеси (1) и техногенных илах (2) [19] *

| Ниже ГКС, км | Ком- понент | Ртуть, вал, мг/кг | K_C | Выход ртути (в % от вала) при различных интервалах температуры, °С | | | | |
|--------------------|----------------|-------------------------|-------|---|---------|---------|---------|---------|
| | | | | 20–100 | 100–200 | 200–300 | 300–400 | 400–500 |
| | | | | 0,05 | 1 | 21,36 | 486 | 11,2 |
| | 2 | 33,54 | 762 | 9,1 | 83,7 | 6,2 | 0,7 | 0,3 |
| 4,75 | 1 | 19,16 | 436 | 1,6 | 82,4 | 6,8 | 2,5 | 6,7 |
| | 2 | 35,19 | 800 | 9,1 | 81,7 | 8,2 | 0,7 | 0,3 |
| 6,75 | 1 | 17,56 | 399 | 7,5 | 88,9 | 2,5 | 0,5 | 0,6 |
| | 2 | 45,53 | 1035 | 16,4 | 75,3 | 7,2 | 0,8 | 0,3 |
| 10 | 1 | 9,43 | 214 | 28,0 | 62,5 | 5,8 | 2,2 | 1,5 |
| | 2 | 47,62 | 1082 | 37,8 | 54,6 | 6,4 | 0,9 | 0,4 |
| 15 | 1 | 3,13 | 71 | 18,6 | 63,5 | 5,4 | 3,8 | 8,7 |
| | 2 | 15,65 | 356 | 21,1 | 74,5 | 3,5 | 0,7 | 0,2 |
| 20 | 1 | 4,96 | 113 | 29,6 | 56,6 | 4,6 | 2,7 | 6,5 |
| | 2 | 13,15 | 299 | 30,5 | 64,9 | 3,5 | 0,7 | 0,4 |
| 25 | 1 | 6,53 | 148 | 10,6 | 81,7 | 2,7 | 1,4 | 3,6 |
| | 2 | 7,78 | 177 | 43,2 | 51,8 | 3,7 | 0,8 | 0,5 |
| | 2** | 18,44 | 419 | 26,3 | 32,0 | 37,8 | 1,6 | 2,3 |
| 49 | 1 | 0,86 | 20 | 24,6 | 59,2 | 4,2 | 4,5 | 7,5 |
| | 2 | 5,67 | 129 | 38,8 | 51,5 | 6,7 | 1,5 | 1,5 |
| 75 | 1 | 0,71 | 16 | 11,6 | 56,6 | 5,2 | 7,4 | 19,2 |
| | 2 | 3,73 | 85 | 33,3 | 51,3 | 11,6 | 1,9 | 1,9 |

* Для илов приведены данные по верхнему (0–60 см) слою; значком ** отмечен слой илов 120–170 см; ГКС – Главная канава стоков, по которой осуществляется сброс сточных вод в реку; K_C – коэффициент концентрации относительно фонового уровня ртути в донных отложениях р. Нуры (= 0,044 мг/кг [15]).

Установлено также, что термический спектр выделения ртути из образцов природных (естественных) компонентов окружающей среды (минералы, горные породы, естественные почвы, фоновый аллювий) принципиально иной, нежели для техногенных образований. Как правило, значимое выделение ртути из природных образцов при температуре ниже 100–150°C наблюдается чрезвычайно редко [1, 7, 8], тогда как для загрязненных почв, техногенных илов, шламов, осадков сточных вод практически всегда фиксируется выход существенной доли подобной фракции ртути [7, 20, 22] (рис. 2). Как видим, в данном случае в руде доминируют «высокотемпературные» фракции ртути (представленные, судя по всему, изоморфной и сульфидной формами нахождения данного металла), тогда как в техногенном иле преобладают «низкотемпературные» фракции металла (представленные, очевидно, преимущественно элементарной ртутью и легкорастворимыми ее соединениями). Таким образом, термические спектры, отражающие кинетику выхода ртути из исследуемых материалов, в определенной мере могут использоваться для разделения (идентификации) техногенных и природных аномалий ртути, связанных с различными образованиями [3, 7, 8, 23].

Тем не менее с позиций экспрессности оценки потенциальной миграционной способности ртути в условиях техногенного загрязнения указанный метод имеет определенные достоинства. В общем случае можно (естественно, в существенной мере условно) различать пять групп соединений (форм, состояний, фракций) ртути, отвечающих соответствующим температурным интервалам [19, 22]: очень мобильные (температура

выхода $< 100^{\circ}\text{C}$), мобильные ($100\text{--}200^{\circ}\text{C}$), относительно устойчивые ($200\text{--}300^{\circ}\text{C}$), устойчивые ($300\text{--}400^{\circ}\text{C}$), очень устойчивые ($> 400^{\circ}\text{C}$) формы.

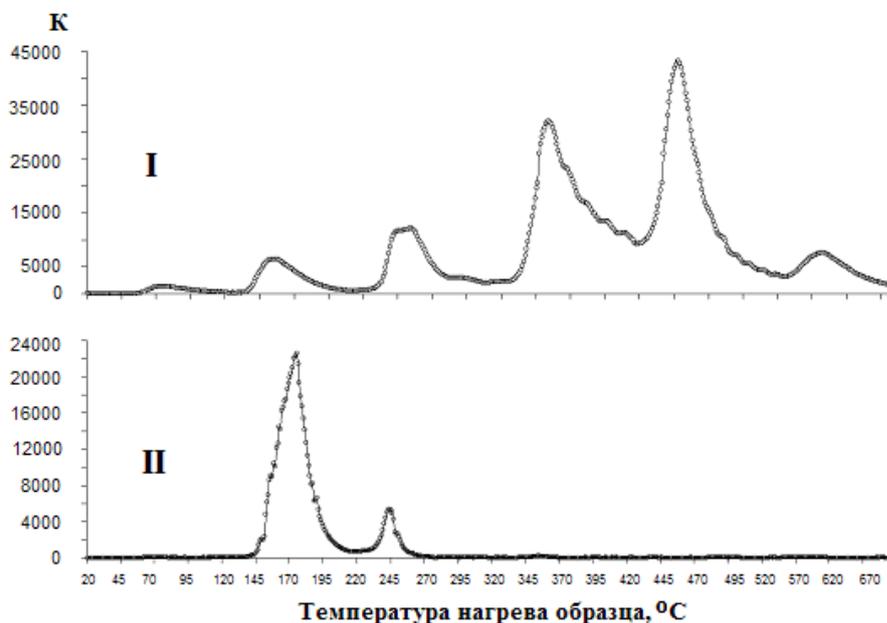


Рис. 2. Кинетика выхода ртути из различных образцов: *I* – руда, золоторудное месторождение «Олимпиада», Красноярский край; *II* – техногенный речной ил, р. Нура, Центральный Казахстан; *K* – выход ртути, условные единицы [2, 7].

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, вблизи города (на первых 6–7 км) ртуть в эпифитовзвеси находится преимущественно в мобильных формах. Вниз по руслу (при закономерном снижении валовых концентраций металла) отмечается существенное увеличение относительного содержания его очень мобильных форм (соответствующих температурной фракции $< 100^{\circ}\text{C}$) и, в значительно меньшей степени, очень устойчивых форм. Практически аналогичное соотношение различных температурных фракций ртути фиксируется в верхнем (0–60 см) слое техногенных илов, в котором по мере удаления от города также происходит увеличение доли ее очень мобильных форм. Максимальный выход фракции ртути, связанной с первым температурным диапазоном, наблюдается в речных илах ближней к городу зоны. Различия с распределением ртути в эпифитовзвеси проявляются в том, что в верхних горизонтах техногенных илов (т. е. в наиболее динамичной, геохимически активной их части) отмечается менее значимое возрастание доли более устойчивых форм металла, тогда как в глубоких слоях илов в результате диагенетических процессов наблюдается выраженная тенденция к трансформации мобильных форм ртути в ее более устойчивые соединения.

Отмеченная тенденция увеличения доли относительно подвижных форм ртути в ходе ее миграции и участия в седиментационных процессах, судя по всему, достаточно универсальна для условий техногенеза. В частности, об этом свидетельствуют результаты изучения распределения ртути в пробах различных техногенных и техногенно

преобразованных отложений, отобранных в своеобразной миграционной цепи, типичной для промышленно-урбанизированных территорий. Так, в ходе очистки сточных вод, при последующей миграции и перераспределении ртути в окружающей среде происходит трансформация ее форм нахождения, как правило, в сторону увеличения относительного содержания геохимически активных соединений (табл. 2). Например, в шламах полей усреднения (здесь смешиваются бытовые и производственные сточные воды) значительная доля ртути связана с устойчивыми и относительно устойчивыми формами (в сумме – около 43%); доля мобильных соединений составляет 53,5%. В осадках сточных вод доля мобильных и очень мобильных форм ртути заметно возрастает (> 63%) и резко снижается количество ее устойчивых и очень устойчивых соединений. В эпифитовзвеси относительные содержания мобильных и очень мобильных соединений ртути еще более увеличиваются (в сумме составляющих более 93%). Аналогичное явление фиксируется для техногенных илов, в которых наблюдается значительный рост доли очень мобильных форм металла. Техногенные илы отличаются и меньшим относительным содержанием устойчивых и очень устойчивых соединений ртути. В загрязненных (в результате орошения сельскохозяйственных угодий водой из р. Нуры или ее разливов во время половодий и паводков) пойменных почвах доля очень мобильных форм снижается до 1,6%; здесь доминируют мобильные формы ртути (около 81%) и заметно возрастает относительное количество ее устойчивых и очень устойчивых соединений.

Таблица 2. Распределение ртути в различных осадочных образованиях [20] *

| Компонент | Вал, мг/кг | Выход ртути (% от вала) при различных температурах, С° | | | | |
|-----------------|---------------|--|---------|---------|---------|---------|
| | | 20–100 | 100–200 | 200–300 | 300–400 | 400–500 |
| Шлам | 422,61 | 1,8 | 53,5 | 23,2 | 19,6 | 2,0 |
| ОСВ | 233,19 | 32,4 | 32,7 | 32,4 | 2,1 | 0,4 |
| Эпифитовзвесь | 21,36 | 11,2 | 82,0 | 2,4 | 1,3 | 3,0 |
| Ил (0–60 см) | 47,62 | 37,7 | 54,5 | 6,4 | 0,9 | 0,4 |
| Почва (0–10 см) | 6,81 | 1,6 | 80,8 | 5,4 | 4,5 | 9,7 |

* Шлам – поля усреднения очистных сооружений г. Темиртау; ОСВ – иловые карты, там же; эпифитовзвесь – р. Нура ниже места сброса стоков, поступающих с очистных сооружений г. Темиртау; ил – р. Нура, там же; почва – пойма ниже г. Темиртау, заливаемая в половодье и паводки.

Таким образом, сопряженное изучение распределения ртути в различных компонентах водной среды, основанное на применении термического атомно-абсорбционного метода, позволяет оценить потенциальную подвижность и выявить особенности поведения этого металла в речной системе. В ходе миграции и перераспределения в окружающей среде ртути, поступающей от техногенных источников загрязнения, происходит трансформация ее форм нахождения. Для эпифитовзвеси и техногенных илов наиболее четко проявлены два противоположных с геохимической точки зрения процесса – более выраженное увеличение относительного содержания очень мобильных соединений и менее проявленное увеличение доли очень устойчивых форм ртути. Это свиде-

тельность, с одной стороны, о возрастании экологической опасности металла, о возможности его перехода из илов и эпифитовзвеси в раствор речных вод и включения в водные пищевые цепи, с другой – о формировании в руслах рек устойчивых во времени и пространстве зон ртутного загрязнения, фиксируемых техногенными илами, являющихся основным концентратором ртути в загрязненных реках. Тем не менее речная эпифитовзвесь, интенсивно накапливая этот металл, играет определенную роль в процессах перераспределения и трансформации его соединений в речной среде. После отмирания растений эпифитовзвесь служит вторичным источником загрязнения водной массы и участвует в формировании химического состава донных отложений.

Литература

1. *Волох А.А., Колесов А.А., Чернова А.Е.* Определение термоформ ртути методом атомной абсорбции // Геохимические исследования городских агломераций. – М., ИМГРЭ, 1998, с. 126–132.
2. *Волох А.А., Янин Е.П.* Использование термического атомно-абсорбционного анализа для оценки техногенных аномалий ртути в реках // Прикладная геохимия. Вып. 4: Аналитические исследования. – М.: ИМГРЭ, 2003, с. 279–288.
3. *Волох А.А., Янин Е.П.* Выявление техногенных аномалий ртути в реках с использованием термического атомно-абсорбционного анализа // Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. – М.: ИМГРЭ, 2005, с. 126–133.
4. «Геохимический способ выявления и оценки зон техногенного загрязнения рек». Патент № 2205401. Россия, МПК⁷ G 01 N 33/18. Ин-т минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов. Янин Е.П. № 2001131942/04: Заявл. 28.11.2001; Оpubл. 27.05.2003. (Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений РФ 27 мая 2003 г.).
5. *Жеребцов Ю.Д., Политиков М.И., Сикорский В.Ю.* Технология ртутOMETрических поисков рудных месторождений. – М.: Недра, 1992. – 176 с.
6. *Карасик М.А., Кирикилица С.И., Герасимова Л.И.* Атмогеохимические методы поисков рудных месторождений. – М., Недра, 1986. – 247 с.
7. *Новокрещёнов А.П., Волох А.А.* Возможности применения термоформ ртути в экологическом мониторинге // Эколого-геохимические проблемы ртути. – М.: ИМГРЭ, 2000, с. 125–129.
8. *Разенкова Н.И., Волох А.А.* Виды и формы ртути в природных и антропогенных объектах // Эколого-геохимические проблемы ртути. – М.: ИМГРЭ, 2000, с. 99–108.
9. *Разенкова Н.И., Самойлова Ю.С.* Ртуть в зоне окисления. – М.: Недра, 1975. – 72 с.
10. *Саэт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др.* Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

11. 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, № 1–2, с. 151–159.
12. Фурсов В.З. Газортутный метод поисков месторождений полезных ископаемых. – М.: Наука, 1983. – 205 с.
13. Фурсов В.З., Степанов И.И. О возможности определения формы нахождения ртути в горных породах и рудах путем возгонки при разных температурах // Изв. АН КазССР, сер. геол., 1967, № 2, с. 90–92.
14. Янин Е.П. Экогеохимическая оценка загрязнения реки Нуры ртутью. – М.: ИМГРЭ, 1989. – 43 с.
15. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 1992. – 169 с.
16. Янин Е.П. Эпифитовзвесь – индикатор загрязнения речных систем тяжелыми металлами // Водные ресурсы, 1999, № 6, с. 731–734.
17. Янин Е.П. Введение в экологическую геохимию. – М.: ИМГРЭ, 1999. – 68 с.
18. Янин Е.П. Особенности распределения ртути в речной эпифитовзвеи // Эколого-геохимические проблемы ртути. – М.: ИМГРЭ, 2000, с. 130–138.
19. Янин Е.П. Ртуть в эпифитовзвеи реки Нуры (Казахстан) как индикатор техногенного загрязнения // Геология и геофизика, 2000, № 7, с. 1074–1077.
20. Янин Е.П. Ртуть в осадках городских сточных вод // Эколого-геохимические проблемы ртути. – М.: ИМГРЭ, 2000, с. 143–152.
21. Янин Е.П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 52 с.
22. Янин Е.П. Эпифитовзвесь – новый индикатор загрязнения речных систем тяжелыми металлами. – М.: ИМГРЭ, 2002. – 51 с.
23. Янин Е.П. Возможные подходы к оценке техногенного загрязнения при интерпретации геохимических аномалий в горнорудных районах // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2008, № 4, с. 58–87.
24. Янин Е.П. Экологическая роль и биогеохимические особенности речной эпифитовзвеи в условиях техногенного загрязнения // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2008, № 6, с. 2–14.