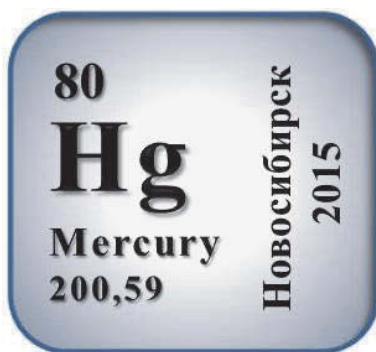


РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
Новосибирский государственный Университет
Российский фонд фундаментальных исследований
Министерство образования и науки Российской Федерации



ВТОРОЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
РТУТЬ В БИОСФЕРЕ:
ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

СБОРНИК ТРУДОВ

Новосибирск
21 – 25 сентября 2015 года

Сборник трудов Второго международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». Ответственные за выпуск д.х.н. Л.М. Левченко, к.т.н. А.А. Галицкий. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2015. 418 с.

Основное направление Симпозиума: геохимические и биогеохимические циклы ртути в природных и техногенных процессах. Ртуть считается одним из наиболее опасных загрязняющих элементов окружающей среды на региональном и глобальном уровнях.

В Российской Федерации и странах СНГ не проводилось конференций, посвященных всестороннему обсуждению проблем природных источников ртути, ртутного загрязнения, природных и техногенных циклов миграции этого элемента в окружающей среде и биосфере, экотоксикологическим последствиям.

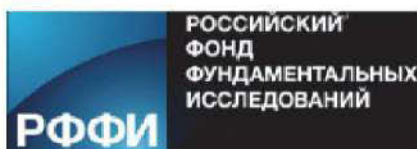
Первый симпозиум был проведен в 2010 г. в Москве на базе Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского.

Основной целью Симпозиума является объединение отдельных исследований для формирования общей картины о состоянии исследований в области биогеохимии, экотоксикологии и аналитики ртути в Российской Федерации и странах СНГ.

СПОНСОРЫ МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА

Российский фонд фундаментальных исследований

<http://www.rfbr.ru/rffi/ru/>



Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»

<http://www.nsu.ru/>



ООО «СибРтуть»

<http://www.sibhg.ru/contacts>



Центр по утилизации ртутьсодержащих отходов
Сибирского Федерального Округа



www.chimmed.ru КОМПЛЕКСНОЕ ОСНАЩЕНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ

Компания «Химмед» предоставляет полный комплекс услуг по проектированию, строительству и оснащению лабораторий различного профиля.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатели

ПОХИЛЕНКО Николай Петрович	академик РАН	ИГМ СО РАН, Новосибирск
-------------------------------	-----------------	-------------------------

ФЕДИН Владимир Петрович	чл.-к. РАН	ИНХ СО РАН, Новосибирск
----------------------------	------------	-------------------------

Члены Оргкомитета

АНОШИН Геннадий Никитович	д.г.-м.н.	ИГМ СО РАН, Новосибирск
------------------------------	-----------	-------------------------

АРЕВШАТЯН Сергей Генрикович	к.г.-м.н.	советник РАЕН, НАН Республики Армения, Ереван
--------------------------------	-----------	--

БЕЛОЗЕРОВ Игорь Михайлович	д.ф.-м.н.	АО «ГСПИ» – Новосибирский «ВНИПИЭТ», Новосибирск
-------------------------------	-----------	---

ВЛАДИМИРОВ Александр Геннадьевич	д.г.-м.н.	ИГМ СО РАН, Новосибирск
-------------------------------------	-----------	-------------------------

ЧЕРНООК Владислав Анатольевич		Директор Новосибирского филиала АО «ГСПИ» – Новосибирский «ВНИПИЭТ»
----------------------------------	--	--

ДОНСКИХ Дмитрий Константинович	к.т.н.	ООО «Мерком», Московская область
-----------------------------------	--------	----------------------------------

ЕРМАКОВ Вадим Викторович	д.б.н.	ГЕОХИ РАН, Москва
-----------------------------	--------	-------------------

ЕГОРОВ Виктор Николаевич	академик НАНУ	ФГБУН ИМБИ им. А.О. Ковалевского РАН, Севастополь
-----------------------------	------------------	--

КОМОВ Виктор Трофимович	д.б.н.	ИБВВ РАН, Борок
----------------------------	--------	-----------------

МОИСЕЕНКО Татьяна Ивановна	чл.-к. РАН	ГЕОХИ РАН, Москва
-------------------------------	------------	-------------------

НЕМОВА Нина Николаевна	чл.-к. РАН	ИБ КарНЦ РАН, Петрозаводск
---------------------------	------------	----------------------------

ОСТРОВСКИЙ Юрий Владимирович	д.т.н.	АО «ГСПИ» – Новосибирский «ВНИПИЭТ» Новосибирск
---------------------------------	--------	--

РЕВИЧ Борис Александрович	д.м.н.	Институт народнохозяйственного прогнозирования РАН, Москва
------------------------------	--------	---

РЕЗНИКОВ Владимир Анатольевич	д.х.н.	Декан ФЕН НГУ, Новосибирск
----------------------------------	--------	----------------------------

САГАТЕЛЯН Армен Карленович	академик РАЕН, д.г.-м.н.	Центр экологоноосферных исследований НАН Республики Армения, Ереван
-------------------------------	--------------------------------	--

САПРЫКИН Анатолий Ильич	д.т.н.	ИНХ СО РАН, Новосибирск
----------------------------	--------	-------------------------

ТАЦИЙ Юрий Григорьевич	к.т.н.	ГЕОХИ РАН, Москва
---------------------------	--------	-------------------

ХОМИЧ Валерий Степанович	д.г.н.	Институт природопользования НАН Республики Беларусь, Минск
-----------------------------	--------	---

ФЕДОРОВ Юрий Александрович	д.г.н.	Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
-------------------------------	--------	--

ЯНИН Евгений Петрович	к.г.-м.н.	Ассоциация предприятий по обращению с ртутьсодержащими отходами (НП «АРСО»), Москва
--------------------------	-----------	---

**Глубокоуважаемые участники Второго Международного Симпозиума
«Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты»!**



От имени оргкомитета Симпозиума рад приветствовать Вас в Новосибирском Академгородке, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Международный Симпозиум Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты проводится в 2015 году во второй раз (предыдущий был организован в 2010 г ГЕОХИ РАН по инициативе специалистов, работающих в области экологии, химии, геохимии, технологии ртути).

Одной из целей Симпозиума является обсуждение актуальных исследований в области химии, биогеохимии, экотоксикологии, аналитики и технологии ртути в Российской Федерации и странах СНГ, поскольку ртуть считается одним из наиболее опасных загрязняющих элементов окружающей среды на региональном и глобальном уровнях.

Международный Симпозиум «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты» будет способствовать общению, обмену опытом и информацией о последних фундаментальных и прикладных достижениях в области химии, геохимии, экологии, технологии ртути, а также международной кооперации исследователей.

Чрезвычайно важно, что на Симпозиум представлены доклады от 55 организации России и стран СНГ. С пленарными лекциями и устными докладами выступают профессора из ИНХ СО РАН, ИГМ СО РАН, НГУ, Новосибирского филиала АО «ГСПИ» — Новосибирский «ВНИПИЭТ», ПАО «НЗХК» (Новосибирск), МГУ, ГЕОХИ РАН, Института водных проблем РАН, Института Географии РАН, Американского общества инженеров-механиков (Отдел Прикладной механики), МХТИ, Института океанологии им. П.П. Ширинова РАН, ВНИИМС, Институт народнохозяйственного прогнозирования РАН, Ассоциации предприятий по обращению с ртутьсодержащими и другими опасными отходами (НП «АРСО») (Москва), РГПУ им. А.И.Герцена, ФГБУН Института токсикологии Федерального медико-биологического агентства, ООО Люмэкс-маркетинг, СПб госуниверситета (Санкт-Петербург), Института морских биологических исследований им. А.О. Ковалевского РАН, Севастополь, Химико-металлургического Института им. Ж. Абишева, Казахстан, Institute of Paleontology and Geology of Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar, Mongolia, Вятского ГУ, ФГБУН Института биологии Коми НЦ УрО РАН, Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, НИИТПУ (Томск), ФГБУН Института биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН (п. Борок, Некоузский р-н, Ярославская обл.), ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований» (Ангарск), Института проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН (Апатиты), ФГБУН ИМБИ им. А.О. Ковалевского РАН (Севастополь), ТОИ ДВО РАН, ФГБНУ «ТИНРО-Центр», ДВФУ (Владивосток), Института водных и экологических проблем ДВО РАН (Хабаровск), Удмуртского госуниверситета (Ижевск), ОАО «Электростальское НПО «Неорганика» (Электросталь Моск. обл.), Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, ОАО «Александровская опытно-методическая экспедиция» (Петропавловск-Камчатский), ЮФУ (Ростов-на-Дону), ФГБУ НПО «Тайфун» ИПМ (Калужская обл., Обнинск), Институт водных и экологических проблем СО РАН (Барнаул), Центр экологоноосферных исследований НАН Республики Армения, Jozef Stefan Institute (Slovenia).

Оргкомитет Симпозиума с благодарностью отмечает спонсорскую помощь Новосибирского Государственного Университета, РФФИ, ООО «СибРтуть», что свидетельствует о важности фундаментальных и прикладных исследований, докладываемых участниками.

В заключении хочу пожелать участникам Симпозиума успешной работы, новых деловых встреч и полезных контактов.

*Председатель оргкомитета Второго Международного Симпозиума
«Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты»*

*Директор ИНХ СО РАН
чл.-к. РАН В.П. Федин*

**Участникам Международного Симпозиума
«Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты»-2015**



Глубокоуважаемые коллеги!

Рад приветствовать Вас в Новосибирском Академгородке, где проводится Международный Симпозиум «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты».

Всем хорошо известно, что научно-техническая революция XX в. привела к разнообразным применениям ртути и ее соединений. За последние 25 лет поставки металлической ртути в мире колебались от 3,5 до 7,5 тыс. тонн в год, из которых значительная часть в итоге оказалась в окружающей среде. Это антропогенное влияние существенно нарушает нормальный биогеохимический цикл ртути, в результате чего биота наряду с влиянием других экотоксикантов испытывает и негативные эффекты ртути и ее производных.

Направление Симпозиума как раз и связано с химическими, геохимическими и биогеохимическими циклами ртути в природных и техногенных процессах, существующими химическими формами ртути, особенностями ее превращений в объектах окружающей среды и организме человека, поскольку ртуть считается одним из наиболее опасных загрязняющих элементов окружающей среды.

Международный опыт показывает, что наиболее эффективным является комплексный подход к изучению природных и техногенных циклов ртути.

Темами научной программы Международного Симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты» будут: – химия ртути (в том числе структурные особенности соединений ртути); – аналитика ртути, в том числе разработка новых современных методов определения ртути; – глобальные и локальные циклы миграции; – ртуть в атмосфере: перенос, трансформация и осаждение; – производство энергии и эмиссия ртути (уголь и другое углеводородное сырье); – подвижность и формы нахождения ртути в почвах; – ртуть и ее соединения в гидросфере; – ртуть и ее соединения в биосфере; – ртуть как элемент-индикатор в геохимии; – метаболизм ртути в организмах; – воздействие ртути на организм человека; – биогеохимические ртутные аномалии; – технологии демеркуризации; – переработка и утилизация ртутьсодержащих отходов.

Чрезвычайно важно, что Симпозиум привлек внимание специалистов из 55 организаций, как научно-исследовательских институтов, так и предприятий. Хочется пожелать участникам Симпозиума успехов в работе, новых контактов, кооперации, развития науки на благо России.

*Председатель оргкомитета Второго Международного Симпозиума
«Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты»*

*Директор ИГМ СО РАН
Академик РАН Н.П. Похиленко*

ДОКЛАДЫ
УЧАСТНИКОВ СИМПОЗИУМА

НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ МОБИЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРОВ РТУТИ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Абрамочкин А.И., Мутницкий Н.Г., Татур В.В., Тихомиров А.А.

Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск
tatur@imces.ru

Одним из наиболее эффективных методов анализа наличия загрязняющих веществ в атмосфере является метод оптического дифференциального поглощения – измерение концентрации исследуемого вещества при использовании излучения на двух длинах волн. В двух волновой атомно-абсорбционной спектроскопии для учета неселективного (фонового) поглощения на основной линии измеряется интенсивность поглощения на линии сравнения, расположенной вне линии поглощения анализируемого вещества. Такое решение позволяет повысить эффективность спектрального анализа. Наиболее эффективно задача коррекции неселективного поглощения решается при использовании эффекта Зеемана в ртутных газоанализаторах [1–3], в которых в качестве источника применяются ртутные капиллярные лампы низкого давления, излучающие в УФ диапазоне ($\lambda \cong 253,7\text{нм}$).

При помещении такого источника излучения во внешнее магнитное поле (рис. 1) происходит расщепление основной спектральной линии излучения на три компоненты (нормальный эффект Зеемана) [4]. В этом случае средняя компонента π совпадает по частоте с первоначальной линией ω_0 , а две другие – σ^+ и σ^- – симметрично сдвинуты относительно нее на величину $\pm\Omega$, пропорциональную индукции магнитного поля B .

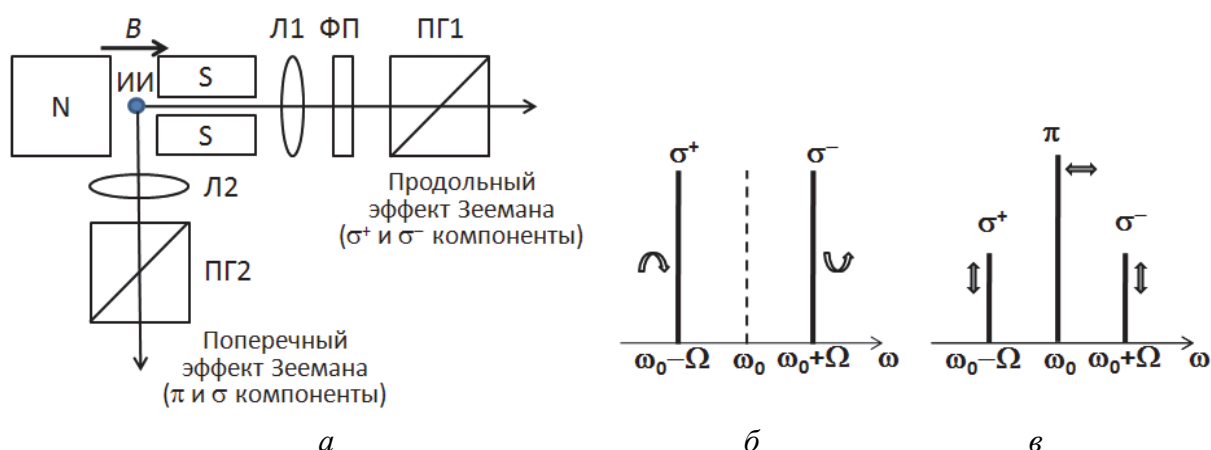


Рис. 1. Размещение источника излучения (ИИ) в магнитном поле (а) и расщепление спектральной линии ИИ при продольном (б) и поперечном (в) эффекте Зеемана. NS – постоянный магнит с ртутной лампой низкого давления; Л1, Л2 – линзы; ФП – фазовая пластина $\lambda/4$; ПГ1, ПГ2 – призмы Глана.

На рис. 1а магнитное поле B направлено горизонтально. Ртутная газоразрядная лампа излучает в двух направлениях: вдоль силовых линий магнитного поля (вправо, продольный эффект Зеемана) и поперек этих линий (вниз, поперечный эффект Зеемана). Также показаны σ компоненты для продольного (рис. 1б) и σ и π компоненты поперечного (рис. 1в) эффекта Зеемана. На этом рисунке также показаны состояния поляризации компонент для обоих случаев. Компонента π , не имеющая сдвига по частоте, линейно поляризована параллельно направлению вектора магнитной индукции B . Компоненты σ^+ и σ^- имеют круговую поляризацию в плоскости, перпендикулярной направлению вектора магнитной индукции, причем направления вращения σ^+ и σ^- компонент противоположны. Интенсивность π компоненты равна сумме интенсивностей σ^+ и σ^- компонент при наблюдении поперек магнитного поля, т.е. интенсивности этих компонент относятся как 1:2:1. Интенсивность σ компонент при наблюдении вдоль магнитного поля вдвое больше, чем при наблюдении поперек поля (интенсивности компонент относятся как 2:2), при этом π компонента отсутствует (рис. 1б).

Однако в реальности соотношения между π и σ компонентами отличаются от приведенных выше за счет анизотропии стенок капилляра лампы [5]. Различие в поляризации π , σ^+ и σ^- компонент позволяет простейшими средствами выделять потоки излучения этих компонент для их раздельного детектирования.

Практический анализ концентрации паров ртути в атмосферном воздухе может быть реализован методом дифференциального поглощения с использованием обоих эффектов Зеемана, как продольного [1, 2], так и поперечного [3, 6] на спектральной линии ртути $\lambda = 253,7$ нм.

Структура газоанализатора паров ртути в воздухе содержит:

- источник излучения на основе ртутной газоразрядной лампы низкого давления, помещенной в магнитное поле;
- поляризационный модулятор, выделяющий поочередно линии излучения в контуре линии поглощения ртути и вне контура поглощения;
- внешнюю кювету заданной длины, где происходит поглощение излучения рассматриваемых компонент;
- фотодетектор для регистрации потоков на входе и выходе внешней кюветы газоанализатора;
- устройства для управления работой газоанализатора, его калибровки, расчета измеряемой концентрации, хранения и передачи результатов измерений.

В случае реализации продольного эффекта Зеемана в качестве источника излучения использовалась ртутная газоразрядная лампа на основе изотопа ртути ^{204}Hg , для которого при заданном значении индукции B σ^+ компонента располагалась вблизи максимума полосы поглощения ртути природного состава [1, 2]. При этом вторая – σ^- компонента располагалась на краю линии поглощения. Пропуская поочередно компоненты σ^+ и σ^- через анализируемую среду, регистрировали переменный сигнал, пропорциональный отношению поглощения этих компонент. Это отношение определенным образом связано с анализируемой концентрацией паров ртути. Не вдаваясь в детали, заметим, что одной из проблем являлось изготовление таких ламп (необходим дорогостоящий изотоп ртути). Второй проблемой была значительная асимметрия потоков излучения этих компонент на входе во внешнюю кювету газоанализатора. Хотя индукция магнитного поля, при использовании продольного эффекта, может быть небольшой (до 0,4 Тл) и практически легко достижимой, однако, при этом магнитное поле должно быть весьма однородным. Это необходимо для полного исключения π компоненты и обеспечения симметрии потоков излучения σ^+ и σ^- компонент на входе во внешнюю кювету газоанализатора.

На основе изотопной ртутной газоразрядной лампы нами был реализован экспериментальный образец газоанализатора с использованием поперечного эффекта Зеемана [3, 6], и было высказано предположение о возможности создания подобного прибора при использовании в качестве источника излучения газоразрядной лампы на основе ртути природного состава. В этом случае π компонента излучения такой лампы располагается в центре полосы поглощения ртути природного состава, а σ компоненты могут быть в достаточной степени вытеснены за пределы линии поглощения магнитным полем с индукцией 0,8–1,4 Тл. При этом в значительной степени упрощаются проблемы достижения симметрии потоков π компоненты и суммарного потока σ компонент.

На рис. 2 показаны спектральные характеристики линий ртути естественного состава в окрестностях $\lambda = 253,7$ нм в поперечном магнитном поле с индукцией $B = 1,56$ Тл, полученный путем расчета. При расчете спектров π и σ компонент учитывались только те изотопы ртути, линии которых наиболее существенно определяют контур суммарной линии излучения. Суммарный контур линии поглощения ртути природного состава изображен в центре рисунка. По оси абсцисс отложены отклонения от частоты ω_0 частот σ компонент, смещения которых пропорциональны индукции магнитного поля B . Как видно из рисунка, «вытеснение» σ компонент из контура линии поглощения природной ртути позволяет реализовать

метод дифференциального поглощения, когда основной линией излучения является π компонента, а опорными – σ компоненты (их суммарный поток).

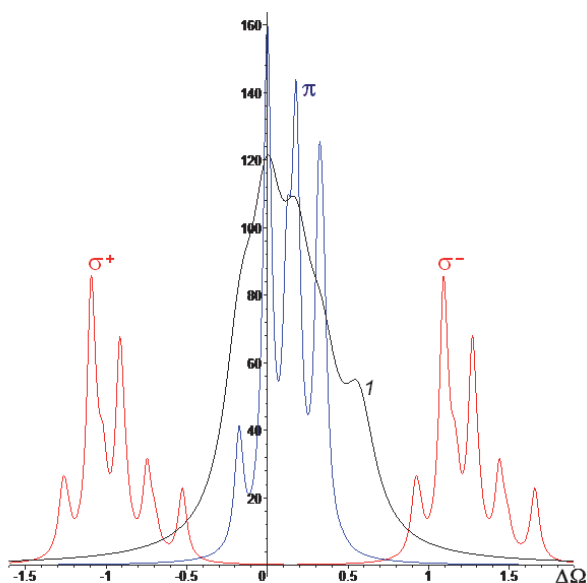


Рис. 2. Спектральные характеристики атомов ртути в области 253,7 нм: 1 – суммарный контур линии поглощения ртути природного состава; π , σ^+ и σ^- – относительные интенсивности зеемановских компонент газоразрядной лампы, рассчитанные для случая поперечного эффекта Зеемана при $B = 1,56$ Тл.

Разработка ртутного газоанализатора предполагает выбор структурного состава прибора, и взаимодействия его составных частей, обеспечивающих анализ концентрации паров ртути в открытых пространствах, в производственных, общественных и жилых помещениях.

Для определения содержания ртути в окружающей среде в Институте мониторинга климатических и экологических систем СО РАН (г. Томск) в конце 80-х годов прошлого века был разработан ртутный газоанализатор РГА-11, в котором была применена изотопная ртутная лампа [1]. Работа прибора была основана на использовании продольного эффекта Зеемана. Газоанализатор был зарегистрирован в Госреестре средств измерений и выпускался малыми сериями до 2000 года. Были также сертифицированы методики измерения ртути, жидких средах и биологических объектах с помощью этого прибора. Подобный прибор под маркой РА-915 выпускается в различных модификациях фирмой Люмекс [2].

Опыт эксплуатации газоанализатора РГА-11 показал, что его основным недостатком являлась малая долговременная стабильность метрологических характеристик, обусловленная неконтролируемым временным дрейфом параметров излучения лампы и системы регистрации оптических сигналов. К недостаткам газоанализатора следует также отнести наличие в приборе дорогостоящего фотоупругого модулятора поляризации.

К 2006 году в ИМКЭС СО РАН был разработан новый портативный газоанализатор ртути ДОГ-05, в котором был реализован метод дифференциальной абсорбционной спектроскопии с использованием изотопной капиллярной лампы и поперечного эффекта Зеемана [3, 6].

В настоящее время в Институте разработан экспериментальный образец нового портативного газоанализатора ртути с использованием поперечного эффекта Зеемана на основе ртутной капиллярной лампы с естественным составом ртути. Оптическая схема этого прибора приведена на рис. 3.

Ртутная газоразрядная лампа низкого давления помещена в магнитное поле постоянного магнита NS. Линза Л1 преобразует световой поток лампы в параллельный поток, который содержит π и обе σ компоненты. Поляризационный компенсатор ПК, в виде плоскопараллельной кварцевой пластинки, установленный в потоке излучения, позволяет при необходимости выравнивать поток π и суммарный поток обеих σ компонент, путем поворота этой пластинки вокруг оси, перпендикулярной плоскости рисунка. Фазовая полуволновая пластинка ФП и призма Глана ПГ образуют поляризационный модулятор. Поворотом фазовой

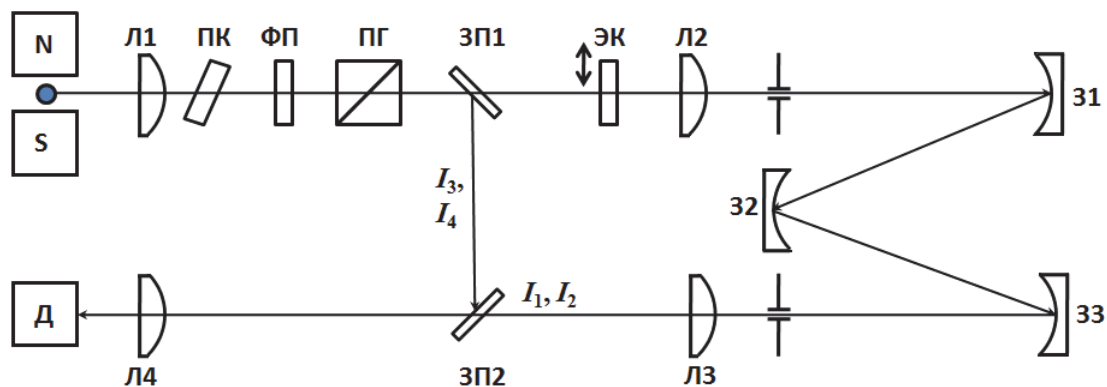


Рис. 3. Оптическая схема прибора. NS – постоянный магнит с ртутной лампой низкого давления; Л1–Л4 – линзы; ЗП1, ЗП2 – поворотные зеркала; ПК – поляризационный компенсатор; ФП – фазовая пластинка $\lambda/2$; ПГ – призма Глана; ЭК – эталонная кювета с известной концентрацией паров ртути; З1 – З3 – зеркала; 9 – фотоприемник (фотодиод).

пластинки вокруг оптической оси достигается азимутальный поворот плоскости поляризации π и σ компонент, при этом призма Глана, установленная неподвижно, пропускает далее либо только одну π компоненту, либо одновременно обе σ компоненты. Для контроля выравнивания интенсивностей исходящих потоков π (I_3) и σ (I_4) компонент или их последующего детектирования (регистрации) в потоке излучения установлены поворотные зеркала ЗП1, ЗП2, которые направляют эти излучения на линзу Л4 и далее на фотодетектор Д. На рисунке зеркала ЗП1, ЗП2, изображены во включенном положении.

В режиме измерения зеркала ЗП1, ЗП2, выключаются, и потоки (I_3) и (I_4) поступают на линзу Л2, проектирующую изображение источника излучения на верхней (входной) диафрагме. Далее поток расширяется и падает на сферическое зеркало З1. Отраженный от зеркала З1 поток падает на зеркало З2, на котором зеркало З1 создает изображение источника. Далее зеркало З2 направляет поток излучения на зеркало З3, которое создает изображение источника в плоскости выходной (нижней) диафрагмы.

Диафрагмы (входная и выходная), сферические зеркала З1, З2 и З3 образуют внешнюю многоходовую кювету газоанализатора. Изменением наклона зеркал З1 и З3 внешняя кювета может быть настроена на 4, 8, 12 или 16 проходов, при этом ее эффективная длина будет составлять 1600, 3200, 4800 или 6400 мм. Во внешней кювете происходит поглощение излучения лампы атомами ртути, содержащимися в анализируемом воздухе. При этом величина полезного сигнала пропорциональна эффективной длине внешней кюветы. Излучения (I_1) и (I_2), выходящие из внешней кюветы (из нижней диафрагмы), поступают на линзу Л3, преобразуется в параллельный поток, который через линзу Л4 поступает на фотодетектор Д.

Таким образом, в измерительном канале газоанализатора можно зарегистрировать потоки излучения π и σ компонент (I_3) и (I_4), прошедшие по короткому пути, когда зеркала ЗП1 и ЗП2 включены, и потоки излучений (I_1) и (I_2) этих компонент, прошедшие по длинному пути, когда зеркала ЗП1 и ЗП2 выключены и включена внешняя кювета газоанализатора. Эти четыре сигнала позволяют вычислить концентрацию паров ртути N_{Hg} во внешней кювете по следующему соотношению

$$N_{\text{Hg}} = K \ln \left(\frac{I_1 I_4}{I_2 I_3} \right)$$

где K – коэффициент пропорциональности.

Процесс измерения можно ускорить, если использовать непрерывное вращение фазовой пластинки. Предварительно необходимо с помощью поляризационного компенсатора ПК, выровнять значения потоков π и суммы σ компонент, прошедших по короткому пути.

При этом, после прохождения излучения через внешнюю кювету, на фотоприемнике может быть выделен переменный сигнал пропорциональный концентрации паров ртути.

Для калибровки прибора предусмотрено введение в измерительный канал эталонной кюветы ЭК с известной концентрацией паров ртути.

Отличительной особенностью данной модификации ртутного газоанализатора является поляризационный компенсатор ПК, который позволяет выравнивать π и сумму σ компонент, а также использование в качестве фотодетектора специализированного на длину волны 253,7 нм (и не чувствительного для видимого диапазона длин волн излучения) фотодиода марки SG01S вместо ранее применяемых фотоэлектронных умножителей. Применение фотодиода позволяет значительно уменьшить габариты устройства, его энергопотребление и повысить надежность газоанализатора. Расчетный диапазон измеряемых концентраций паров ртути (30–30000) нг/м³.

Работа выполняется в рамках госзадания по теме № 80.1.2 "Научные основы создания новых газоаналитических приборов и методик их использования для мониторинга окружающей среды и специального контроля".

1. Антипов А.Б., Генина Е.Ю., Кашкан Г.В., Мельников Н.Г. Ртутный мониторинг // Оптика атмосферы и океана. 1994. Том 7. № 11–12. С. 1630–1635.

2. URL: <http://www.lumex.ru/catalog/ra-915-m.php> (дата обращения 30.01.2015).

3. Азбукин А.А., Булдаков М.А., Королев Б.В., Корольков В.А., Матросов И.И., Тихомиров А.А. Портативный оптический анализатор концентрации паров ртути ДОГ-05 // Приборы и техника эксперимента. 2006. № 5. С. 142–143.

4. Альтман Э.П., Свешников Г.Б., Туркин Ю.И., Шолупов С.Е. Зеemannовская атомно-абсорбционная спектроскопия (обзор) // Журнал прикладной спектроскопии. 1982. Том 37. № 5. С. 709–715.

5. Антипов А.Б., Генина Е.Ю., Головацкий Ю.А. Газоанализатор РГА и его применение для ртутного мониторинга окружающей среды // Оптика атмосферы и океана. 2002. Том 15. № 1. С. 81–86.

6. Азбукин А.А., Булдаков М.А., Занин В.В., Королев Б.В., Корольков В.А., Матросов И.И., Татур В.В., Тихомиров А.А. Переносной газоанализатор паров ртути в воздухе // Материалы Международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты» (Россия, Москва, ГЕОХИ РАН, 7–9 сентября 2010 г.) С. 341–345.

СКОРОСТИ АККУМУЛЯЦИИ РТУТИ В ДОННЫХ ОСАДКАХ АМУРСКОГО ЗАЛИВА (ЯПОНСКОГО МОРЯ)

¹Аксентов К.И., ¹Астахов А.С., ²Калугин И.А.

¹ТОИ ДВО РАН, Владивосток

aksentov@poi.dvo.ru

²ИГМ СО РАН, Новосибирск

Ртуть является одним из наиболее токсичных веществ, поступление которых в морские экосистемы резко увеличилось в связи с хозяйственной деятельностью человека. Основными источниками дополнительного поступления ртути являются сжигание ископаемого топлива и эмиссия из почв при вырубке лесов и сельскохозяйственном использовании земель. Специфической особенностью её геохимии является преобладающая миграция в газообразном состоянии как в земной коре, так и в атмосфере. Считается, что в водные бассейны и, соответственно, в их донные осадки ртуть поступает преимущественно из атмосферы. В донных осадках пресных водоемов доля атмосферной ртути может достигать 75% [1, 2], а в осадках океанов и морей до 90% [3]. Выявлена зависимость содержания ртути во льдах ледников и в донных осадках водоемов от содержания ртути в атмосфере [3, 4, 5].

Залив Петра Великого Японского моря является уникальным объектом с точки зрения возможности изучения накопления донными осадками водоема конечного стока поллютантов, поступающих с суши. Амурский и Уссурийский заливы, в их северной части, отличаются очень высокими скоростями осадконакопления, которые по данным свинцовоизотопного датирования достигают нескольких миллиметров в год [6, 7]. Подобные скорости осадконакопления следуют и из карты средних для голоцена скоростей осадконакопления, построенной по результатам радиоуглеродного датирования материала скважин и кернов и сейсмоакустического профилирования [8]. Установлены высокие содержания ртути в воздухе, морской воде, биологических объектах и донных осадках [6, 9-11], связанные с поступлением антропогенной ртути с прилегающих побережий, главным образом из города Владивостока. Имеются также и другие источники загрязнения, в том числе трансграничный атмосферный перенос ртути из густозаселенных районов Китая и Кореи [11, 12].

Целью данной работы является количественная оценка объемов избыточной (антропогенной) ртути, накопленной донными осадками залива Петра Великого за период промышленного освоения региона, и выявление причин временных вариаций потоков её в донные осадки.

Было изучено содержание ртути в серии колонок донных осадков длиной до 1.5 м, отобранных в 2005-2008 гг. [11]. По этим данным ранее была построена детальная карта распределения ртути в поверхностном слое донных осадков и выявлено наличие поверхностного слоя сильно загрязненного слоя, сформировавшегося за последние десятилетия [11]. Для нижележащих незагрязненных осадков было определено среднее фоновое содержание ртути 20 нг/г [11], хотя и имеются вариации в зависимости от типа осадков.

Для количественной оценки поступления ртути в донные осадки были рассчитаны скорости её аккумуляции в донных осадках. На основе карты скоростей седиментации для голоцена [8] скорости современного осадконакопления, определенные по ^{210}Pb , были экстраполированы на всю акваторию Амурского и Уссурийского заливов. В дальнейшем скорости осадконакопления умножались на содержание ртути и на плотность сухого осадка. Потоки ртути рассчитывались для двух временных интервалов: доиндустриальный период (до 1900 г.) и период интенсивного промышленного развития (1960-2010 гг.). В доиндустриальную эпоху скорости аккумуляции ртути составили 0-100 мкг/м² год, которые соответствуют общемировым значениям [13-17] и характеризуются природными процессами поступления ртути в акваторию. В период интенсивного промышленного освоения края скорости аккумуляции ртути возросли до 575 мкг/м² год (прибрежная акватория г. Владивосток). Начиная с 1960 г., средние скорости аккумуляции ртути в донных осадках увеличились в Амурском заливе в 3 раза, в Уссурийском заливе – в 2 раза. На основе скоростей аккумуляции ртути было рассчитано

количество избыточной ртути, накопленной в донных осадках за период промышленного освоения (Рис. 1).

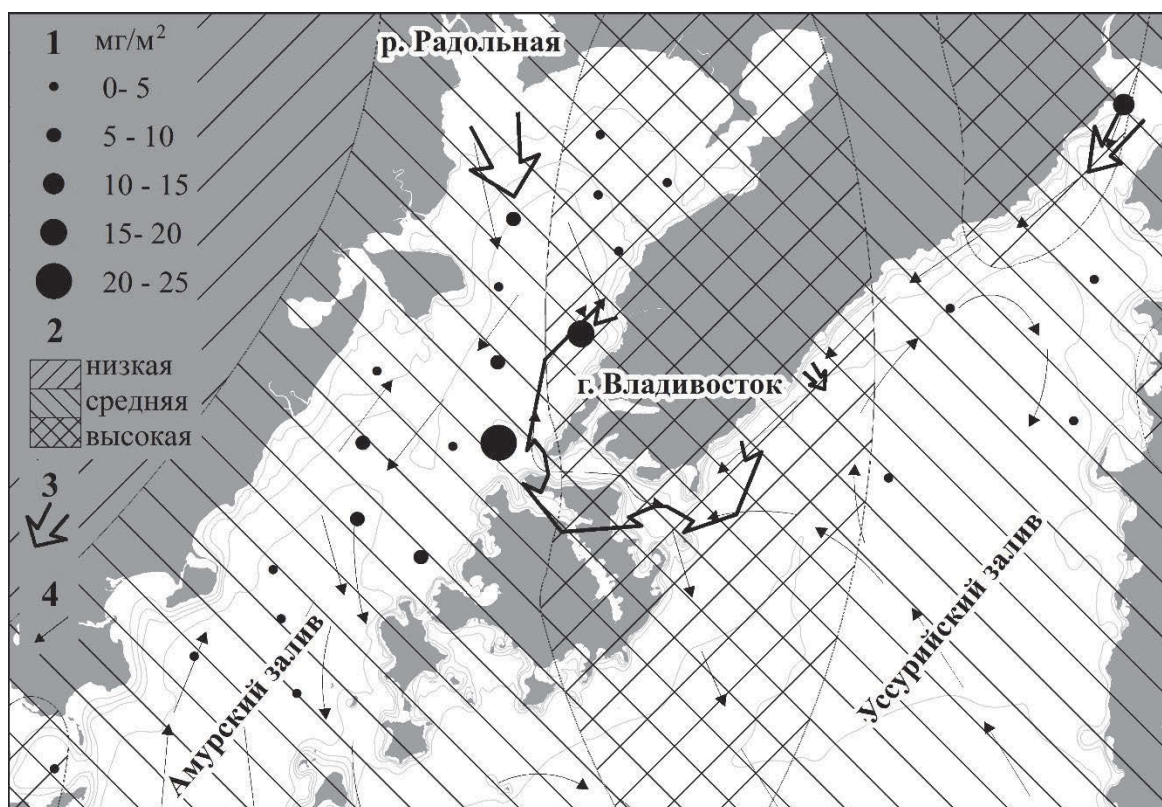


Рис. 1. Распределение избыточной (антропогенной) ртути, накопленной в период индустриального развития региона. 1 – удельное количество ртути; 2 – интенсивность загрязнения воздушного бассейна; 3 – основное поступление загрязняющих веществ; 4 – направление поверхностных течений

Практически на всей акватории Амурского и Уссурийского заливов в донных осадках присутствует "антропогенная" ртуть, вследствие этого увеличение общего содержания ртути в поверхностном слое донных осадков залива Петра Великого является результатом негативного воздействия на акваторию хозяйственной деятельности в современный период. Максимальное количество ртути накоплено в Амурском заливе в восточной его части. На большей части акватории Амурского и Уссурийского заливов удельное количество ртути находится на уровне 0-5 мг/м². Основными источниками являются сточные воды г. Владивосток. Ко второму по значимости относится речной сток. К значимым источникам стоит отнести атмосферные выпадения, как от локальных, так и глобальных источников. Однако долю атмосферной ртути трудно оценить в связи с тем, что осаждение из атмосферы идет как непосредственно на акваторию, так и на прилегающую территорию, с которой ртути смывается в акваторию во время тайфунов.

Авторы благодарят сотрудников лаборатории морского рудообразования ТОИ ДВО РАН за помощь в выполнении экспедиционных работ. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-35-50123 мол_нр.

1. Гелетий В.Ф., Гапон А.Е., Калмычков Г.В. и др. Ртуть в поверхностных донных осадках озера Байкал // Геохимия. 2005. № 2. С. 220–226.

2. Cohen C., Artz R., Draxler R. et al. Modeling the atmospheric transport and deposition of mercury to the Great Lakes // Environmental Research. 2004. V. 95. № 3. P. 247–265.

3. Fitzgerald W.P., Mason R.P. The global mercury cycles: oceanic and anthropogenic aspects // Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances / Eds. W. Baeyens, O. Vasiliev, R. Ebinghaus. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. P. 85–108.

4. Schuster P.F., Krabbenhoft D.P., Naftz D.L. et al. Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: a glacial ice core record of natural and anthropogenic sources // *Environmental Science & Technology*. 2002. V. 36. № 11. P. 2303–2310.
5. Фурсов В.З. Оценочные содержания ртути в атмосфере от кембрия до современной эпохи // *Эколого-геохимические проблемы ртути* / Отв. Ред. Э.К. Буренков, Е.П. Янин. М.: ИМГРЭ, 2000. С. 4–11.
6. Поляков Д.М., Вирцавс М., Козлова СИ. и др. Содержание ртути в компонентах экосистемы залива Петра Великого // *Водные ресурсы*. 1991. № 5. С. 101–108.
7. Hong G.H., Park S.K., Chung C.S. et al. Biogenic particulate matter accumulation in Peter the Great Bay, East Sea (Japan Sea) // *The Journal of Korean Society of Oceanography*. 1996. V. 31. № 3. P. 134–143.
8. Структура осадков и фации Японского моря // Ред. Ф.Р. Лихт, А.С. Астахов, А.И. Боцул и др. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1983. 286 с.
9. Tkalin A.V., Presley B.J., Boothe P.N. Spatial and temporal variations of trace metals in bottom sediments of Peter The Great Bay, The Sea of Japan // *Environmental Pollution*. 1996. V. 92. № 1. P. 73–78.
10. Иванов М.В., Аксентов К.И., Астахов А.С. Распределение ртути в донных осадках Дальневосточный морей // *Дальневосточные моря России*. М.: Наука, 2007. Кн. 3. С. 461–481.
11. Аксентов К.И., Астахов А.С. Антропогенное загрязнение ртутью донных осадков залива Петра Великого // *Вестник ДВО РАН*. 2009. № 4. С. 115–121.
12. Dastoor A.P., Larocque Y. Global circulation of atmospheric mercury: a modeling study // *Atmospheric Environment*. 2004. V. 38. № 1. P. 147–161.
13. Удачин В.Н., Дерягин В.В., Китагава Р., Аминов П.Г. Изотопная геохимия донных отложений озер Южного Урала для оценки масштабов горнопромышленного техногенеза // *Вестник Тюменского государственного университета*. 2009. № 3. С. 144–149.
14. Covelli S, Fontolan G, Faganeli J., Ogrinc N. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea) // *Marine Geology*. 2006. V. 230. № 1-2. P. 29–51.
15. Outridge P.M., Rausch N., Percival J.B. et al. Comparison of mercury and zinc profiles in peat and lake sediment archives with historical changes in emissions from the Flin Flon metal smelter, Manitoba, Canada // *Science of the Total Environment*. 2011. № 409. P. 548–563.
16. Ridley W.I., Stetson S.I. A review of isotopic composition as an indicator of the natural and anthropogenic behavior of mercury // *Applied Geochemistry*. 2006. № 21. P. 1889–1890.
17. Sanders C.J., Santos I.R., Silva-Filho E.V., Patchineelam S.R. Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (Guaratuba Bay, Brazil) // *Marine Pollution Bulletin*. V. 52. № 9. P. 1085–1089.

РТУТЬ В ДОННЫХ ОСАДКАХ БЕРИНГОВА МОРЯ И ПРИКАМЧАТСКОГО СЕКТОРА ТИХОГО ОКЕАНА

Аксентов К.И.

ТОИ ДВО РАН, Владивосток, aksentov@poi.dvo.ru

Изучение распределения ртути в морских экосистемах в настоящее время является актуальной задачей в связи с её значимостью как индикатора поступления эндогенных флюидов, как поискового критерия на рудные и углеводородные залежи, так и в качестве опасного глобального загрязнителя окружающей среды. В окружающей среде ртуть находится в ультра-низких содержаниях. В земной коре ртуть концентрируется в рудных месторождениях полезных ископаемых, преимущественно сульфидных, также она присутствует в угле и нефти. В условиях возрастающего техногенеза происходит перераспределение ртути в окружающей среде. В глобальном масштабе ртуть мигрирует в атмосферном воздухе, куда в свою очередь поступает из природных и антропогенных источников. Конечным пунктом миграции обычно являются донные осадки.

Содержание ртути в донных осадках дальневосточных морей России изучено довольно-таки неплохо [1-4], но данные по Берингову морю весьма ограничены. Исследование по геохимии ртути проводилось либо на отдельных полигонах [5], либо охватывали определённые участки акватории [6]. Тем самым существует необходимость целостного изучения геохимии ртути в Беринговом море. В связи с трудоёмким получением фактического материала по всей акватории, целью данного исследования является пополнение данных по содержанию ртути в местах, где ртутOMETрические работы не проводились.

Берингово море – самое большое из дальневосточных морей, омывающих берега России, расположено между двумя материками – Азией и Северной Америкой – и отчленено от Тихого океана островами Командорско-Алеутской дуги. Южнее расположена возвышенность Обручева, которая представляет собой обширное подводное поднятие по изобате 4000 м с глубинами вершинной поверхности порядка 3500 м.

Пробы донных отложений были получены многотрубным отборником (multi-corer) в 63-м рейсе НИС «Академик М. А. Лаврентьев» в период с 20 июля по 4 сентября 2013 г. (рис. 1). Подготовка проб для химического анализа выполнялась по стандартной методике. Анализ проб донных осадков выполнялся методом пиролиза с использованием атомно-абсорбционного спектрометра РА915+ и приставки ПИРО (ЗАО «Льюмэкс-Маркетинг», Санкт-Петербург, Россия). Градуировка проводилась по отечественному государственному стандартному образцу массовой доли ртути (комплект СОРт ГСО 7183-95). Проверка достоверности результатов выполнялась по международным стандартам донных осадков PACS-2 и MESS-3.

Содержание ртути в донных осадках исследуемой акватории изменяется от 20 до 110 нг/г. В северной части Берингова моря в двух пробах LV63-20 и LV63-23 содержание ртути составило 33 и 53 нг/г соответственно. На хребте Ширшова также отобраны две пробы и содержание в них равнялось 110 нг/г (LV63-12) и 24 нг/г (LV63-15). На склоне вулкана Пийпа (LV63-9) содержание ртути составило 53 нг/г. На прикамчатском склоне содержание ртути варьировало от 20 до 60 нг/г (LV63-3 – 20 нг/г; LV63-33 – 58 нг/г; LV63-40 – 60 нг/г; LV63-44 – 30 нг/г) и на возвышенности Обручева – от 44 до 79 нг/г (LV63-4 – 79 нг/г; LV63-5 – 44 нг/г; LV63-8 – 44 нг/г).

Распределение ртути подчинено стандартной закономерности, увеличение её содержания от песков до илов. Относительно кларка (45 нг/г для земной коры в целом [7] и 56 нг/г для верхней её части [8]) содержание ртути в донных осадках исследуемой акватории находится в близких к нему значениях и имеет малую изменчивость. То же и относится и к сравнению с уровнем концентрации ртути в донных осадках дальневосточных морей. Контрастных аномалий свыше 400 нг/г и до 2000 нг/г таких, как в Амурском заливе Японского моря (антропо-

генные источники) и котловине Дерюгина Охотского моря (природные источники) в Беринговом море не обнаружено, хотя проявление эндогенной активности с выбросом газообразной ртути наблюдается на вулкане Пийпа [5].

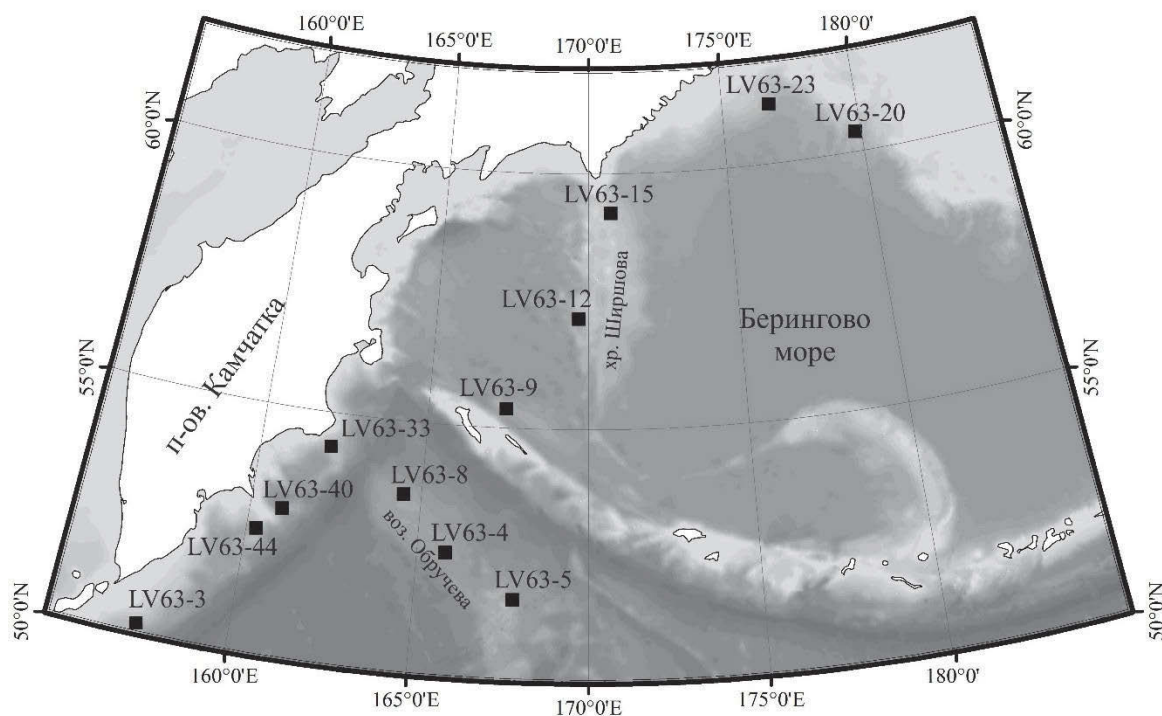


Рис. 1. Карта-схема отбора донных отложений

Автор благодарит д.г.-м.н. С.А. Горбаренко за предоставленные пробы. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-05-00723 и подпрограммы ДВО РАН № 15-II-1-001.

1. Аксентов К.И., Астахов А.С. Антропогенное загрязнение ртутью донных осадков залива Петра Великого // Вестник ДВО РАН. 2009. № 4. С. 115–121.
2. Астахов А.С., Валлман К., Иванов М.В. и др. Распределение ртути и скорость ее накопления в верхне-четвертичных отложениях котловины Дерюгина Охотского моря // Геохимия. 2007. Т. 45. № 1. С. 54–70.
3. Иванов М.В. Ртуть в донных осадках окраинных морей северо-восточной Азии // Тихоокеанская геология. 2014. Т. 33. № 4. С. 63–74.
4. Kot F. S. Mercury in chemical fractions of recent pelagic sediments of the Sea of Japan // Journal of Environmental Monitoring. 2004. V. 6. № 8. P. 689–695.
5. Астахов А.С., Иванов М.В., Ли Б.Я. Гидрохимические и атмохимические ореолы рассеяния ртути над гидротермальными источниками подводного вулкана Пийпа (Берингово море) // Океанология. 2011. Т. 51. № 5. С. 879–888.
6. Nelson C.H., Pierce D.E., Leong K.W. et al. Mercury distribution in ancient and modern sediment of northeastern Bering Sea // Marine Geology. 1975. V. 18. № 3. P. 91–104.
7. Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А. Очерки геохимии ртути. М.: Наука, 1972. 336 с.
8. Wedepohl K.H. The composition of the continental crust // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995. V. 59. № 7. P. 1217–1232.

РТУТЬ В ОТХОДАХ МЕДНОКОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Алампиева Е.В., Панова Е.Г.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург
e.alampieva@spbu.ru

Ртуть – один из самых опасных элементов, загрязняющих окружающую среду; типичное загрязняющее вещество в городских и сельскохозяйственных районах. Миграция ртути активна на окружающих ландшафтах, в районах складирования отходов горнорудных предприятий.

Районом исследования является горнорудное предприятие медноколчеданного типа, находящееся на территории Западной части Передового хребта Большого Кавказа. В составе горнообогатительной фабрики находятся хвостохранилища первой и второй очередей, содержащие отходы обогащения горно-обогатительного комбината, в которых накоплено более 11,6 млн. т. пиритсодержащих хвостов.

Для изучения поведения ртути методом ртутной спектрометрии (анализатор ртути «РА-915+» с приставкой «ПИРО-915+» на базе кафедры геохимии СПбГУ) выполнено более 9000 определений содержаний элемента в песках хвостохранилища. Другие элементы в песках хвостохранилища фиксировались методом ИСП МС.

Геохимическое опробование хвостов горно-обогатительного комбината подтверждает выводы о перераспределении вещества: выделяются участки, где ртуть превышает средние содержания в пульпе в несколько раз. Изменяются также формы нахождения элементов. Ртуть выявлена и в водной вытяжке проб хвостов, которая находится в подвижной форме и может поступать в речную сеть и водоносные горизонты.

Закономерности миграции химических элементов в системе хвостохранилище–водная система района медно-колчеданного месторождения: токсичные элементы в составе водных растворов и пылевых частиц распространяются за пределы хвостохранилища, формируя ореолы загрязнения, что может привести к формированию техногенных почвенных и биогеохимических аномалий.

Эколого-геохимические исследования на территории горно-обогатительного комбината подтвердили, что наиболее интенсивным источником загрязнения компонентов природной среды являются хвостохранилища.

ВАЛОВЫЕ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗАХ ТЕРМ КАМЧАТКИ, ДОМИНИРУЮЩИЕ ФОРМЫ ПЕРЕНОСА, ПЛОТНОСТИ ПОТОКОВ И БАЛАНСОВЫЕ ОЦЕНКИ

Алехин Ю.В., Фяйзуллина (Мухамадиярова) Р.В.
Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
alekhin@geol.msu.ru

Сообщение посвящено обсуждению транспорта ртути в газо-гидротермальных (двух-фазных) флюидных системах. Наш элемент интересен своей способностью не только находиться в двух фазах термальных источников сразу в трёх валентных состояниях, иногда в сопоставимых количествах, но и определённым образом адсорбироваться на фазовой границе раздела «газ-жидкость». Об этом же свидетельствует и вымывание ртути с дождями при обычных атмосферных условиях [1]. В последние годы ситуация в аналитической геохимии ртути существенно изменилась как в части достоверного определения низких концентраций [2–4], так и в части возможностей мобильного анализа фаз непосредственно на месте отбора проб [1, 5]. Появились новые возможности и в интерпретации полученных ранее данных в отношении форм переноса и плотностей потоков. Сравнительный анализ в этой работе мы строим лишь по своим и литературным данным для двух объектов: кальдера влк. Узон и Апапельские источники. Этого достаточно, чтобы распространить выводы и результаты на другие термы, расширяющие представления о геохимических особенностях поведения и закономерностях миграции форм ртути в условиях камчатских терм, в том числе и при аэрозольном переносе с капельножидкой фазой.

Обзор исследований процессов рудообразования в кальдере влк. Узон можно найти в работе [6]. Там же приводятся необходимые данные по геологическому строению, гидротермальной деятельности и структурному положению кальдеры. Несмотря на частые утверждения исследователей о том, что рудообразование в кальдере является, в том числе, ртутным, нам представлялось необходимым перепроверить это утверждение балансowymi расчётами плотности потоков ртути и оценками доли её элементарной формы. По предварительным оценкам Ю.В. Алехина, Г.А. Карпова и др. [7] общие запасы ртути Узона были определены как 200 тонн, опираясь на данные по её содержаниям в отложениях Восточного термального поля. Однако достоверность определения ртути в 80-90-ые годы была явно недостаточной. За последние 15–20 лет метрологическая обеспеченность анализов, в части пределов обнаружения и аналитической правильности результатов, значительно возросла. Приведём несколько сделанных нами оценок, опирающихся на наши последние аналитические данные [8]. В этой работе, в таблицах приведены результаты определений содержаний ртути в гейзеритах, палео-гейзеритах, отложениях термальных и грязевых котлов, а также в почвах. Высокий уровень содержаний ртути связан в основном с накоплением её в глинистых минералах на температурном барьере.

Общая площадь Восточного термального поля (I, II и III участки) близка к $0,3 \text{ км}^2$. Тогда объём пластины толщиной 1 м, к которой приурочено сульфидное рудопроявление, равен $3 \cdot 10^5 \text{ м}^3$ и масса её близка $5 \cdot 10^5$ тонн. Из обработки данных [8] по вариациям содержаний ртути следует, что средние близки к 2,34 и 2,26 г/т, соответственно, а оценка количества ртути в пластине мощностью 1 м нас приводит к запасам ртути 1,15 тонны, причём и эта оценка несколько завышена. Подойдём к решению этой проблемы с другой стороны, оценив плотность потока ртути, поступающей из недр кальдеры. У нас, как и у наших предшественников [6, 7, 9–11] не было сомнений, что в недрах геотермальной системы элементарная ртуть как форма переноса доминирует и в целом для кальдеры вынос ртути весьма существенен [9].

Центральной является проблема баланса выноса и поступления ртути с газовой и жидкой фазами. Оценим [1, 5] интегральную плотность потока ртути в зоне разгрузки терм. Рассмотрим три независимых варианта расчёта как крайние случаи: 1. При известной площади рудного поля (II участок Восточного термального поля) $0,5 \times 0,25 \text{ км}$ ($1,25 \cdot 10^5 \text{ м}^2$) и известном

дебите вод этого участка 23,4 л/сек рассчитаем плотность потока с учётом средней концентрации ртути 1,5 мкг/л ($1,5 \text{ мкг/л} \times 23,4 \text{ л/сек} / 1,25 \cdot 10^5 \text{ м}^2 = 10 \cdot \text{нг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$). Если произвольно распространить эту весьма значительную оценку плотности потока на площадь всей кальдеры 15 км² мы получим значение дебита ртути всего лишь 1,3 кг/год. 2. Используя это же значение средней валовой концентрации ртути 1,5 мкг/л последуем, вслед за В.В. Аверьевым [12], который для всех термопроявлений кальдеры Узон принял дебит термальных вод равным 80 л/сек. Для той же площади 15 км² мы получим значение плотности потока 28,8 нг·м⁻²·ч⁻¹. В этом случае оценка интегрального дебита ртути составит 3,8 кг/год. 3. Если её основное количество не рассеивается с паром, а аккумулируется в толще гидротермалитов и термальных вод, используем концентрацию ртути в оз. Хлоридное, как максимальную из известных нам на Узоне (10,8 мкг/л). В этом случае при известном общем стоке термальных вод озера 12 л/сек, с площади 150×200 м, при условии стационарности системы, т.е. постоянства состава при равенстве прихода и расхода термальных вод с концентрацией 10,8 мкг/л, мы получим значение интегрального дебита ртути в оз. Хлоридное 4,1 кг/год. Даже, если из этого условия стационарности, но и накопления ртути в недрах геотермальной системы мы проведём пересчёт на всю площадь кальдеры 15 км², мы получим значение 205 кг/год. Сравним эти расчёты с величиной сброса ртути в истоке р. Шумная. По нашим данным концентрация ртути в воде истока реки равна 0,5 мкг/л (проба КМЧ-09/48 [8, табл. 3]) при вариациях дебита 4,8-9,6 м³/сек по количеству метеосадков. Прямые измерения дебита (А.Ю. Бычков, личное сообщение) летом 1987 года дали 6,7 м³/сек, что близко к средней оценке 7,2 м³/сек по данным метеонаблюдений в 2009 г. Если принять величину дебита 7,0 м³/сек, мы получим величину стока ртути из кальдеры, равную 110 кг/год. Мы можем, используя эту величину, рассчитать максимальную плотность потока глубинной эмиссии ртути с учётом общей площади термопроявлений, оцененной как 1,1 км². Это приводит нас к величине плотности потока 100 кг/км²·год или в среднем 11400 нг·м⁻²·ч⁻¹. Эта оценка, конечно, является не столько максимальной, сколько формальной в силу ряда причин. У нас нет никаких данных, которые бы свидетельствовали о том, что в настоящий период не происходит дополнительной экстракции ртути, ранее накопленной и рассеянной в толще отложений кальдеры. Поэтому такая оценка, возможно, завышена, но является вполне реальной. Важно другое: экстраполяция этих данных на параметры глубинного флюида (250 °С, р (Н₂О) = 40 бар) с использованием величины константы Генри нас приведёт к значению мольной доли паров ртути $X_{\text{Hg}(0)} = 0,0025$ при парциальном давлении Hg^0 , равном 10⁻¹ бар, что представляется абсолютно нереалистичной величиной. Таким образом, оценка 11400 нг·м⁻²·ч⁻¹ вряд ли относится к элементарной ртути как основной форме переноса. Если считать эту оценку реалистичной, мы вынуждены предполагать, что глубинный транспорт ртути с газопаровой фазой происходит в виде других форм с высокой упругостью пара, например, гидратных и хлоридных комплексов.

Несомненны следующие факты: 1) концентрация ртути в фильтрованной воде р. Шумная 0,5 мкг/л – величина экстраординарная и никогда нами не наблюдаемая в пресных водах континента. Источником ртути могут быть только гидротермалиты и термальные воды; 2) в атмосферном воздухе над термальными площадками Узона нами не отмечаются высокие концентрации элементарной ртути, способной к эмиссии и из этого мы делаем вывод, что в системе в зоне разгрузки преобладают окисленные формы ртути; 3) измерения плотности потока в зоне разгрузки не дают прямой информации о масштабах и формах поступления ртути с глубинным флюидом; 4) превышение концентрации ртути в атмосферном воздухе термальных полей над местным фоном (3,2-3,9 нг/м³) и в области разгрузки терм, (при общем среднем геометрическом), 7,1 нг/м³ показывает, что поступление эндогенной Hg^0 в атмосферу с поверхности термальных полей сравнительно невелико. По нашим оценкам дебит ртути с газопаровой фазой на II участке Восточного термального поля отвечает величине $3,9 \text{ нг/м}^3 \times 2,17 \text{ м}^3/\text{сек} = 8,46 \text{ нг/сек}$ или для площади этого участка соответствует средней плотности потока ртути 0,24 нг·м⁻²·ч⁻¹. Мы ещё раз убеждаемся сравнением двух плотностей потоков для II участка (10 и 0,24 нг·м⁻²·ч⁻¹), что основной транспорт ртути в верхней части

разреза, т.е. в области разгрузки системы, происходит не с газовой фазой и не в виде Hg^0 . Оценка $10 \text{ нг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ проведена через окисленные формы ртути в водной фазе. Обычные концентрации порядка $1,5 \text{ мкг/л}$ по нашим данным о величинах констант Генри [8, 12] ни в коем случае не могут определяться растворённой формой Hg^0 в зоне разгрузки. Продemonстрируем это утверждение несложным расчётом. При $50\text{--}100^\circ\text{C}$ в зоне разгрузки наблюдается практическое постоянство константы Генри [1, 13] $\lg K_H = -2,43$ и $K_H = 0,0037 = m_{\text{Hg}(0)} / p_{\text{Hg}(0)}$. Если принять, что основной формой в водах в области разгрузки является элементарная ртуть ($1,5 \text{ мкг/л}$), то мы приходим к значению $p_{\text{Hg}(0)} = 2,02 \cdot 10^{-6} \text{ атм}$, что соответствует средней объёмной концентрации в приземном воздухе порядка 17000 нг/м^3 ! В кальдере Узон ни в одной из точек наблюдения измеренные значения в приземном воздухе не превышали $12\text{--}15 \text{ нг/м}^3$ [1]. Используя значение $10 \text{ нг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ для плотности потока окисленных форм ртути, и полагая, что в недрах стационарной системы вся ртуть изначально представлена формой Hg^0 в газопаровой фазе, мы можем полагать, что плотность потока глубинной эмиссии на Узоне близка к этой величине. Напомним, что измеренные нами [1] плотности потоков в зонах тектонической активности в других регионах попадают в сравнительно узкий интервал $1,1\text{--}2,1 \text{ нг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$. В этом отношении плотность реконструированного глубинного потока ртути для рудного поля ($10 \text{ нг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) кальдеры влк. Узон – величина весьма значительная. Однако, основное количество ртути на этапе транспорта окисляется и плотность потока атомарной ртути на поверхности не превышает $0,24 \text{ нг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, и напоминают стандартные обстановки платформенных ситуаций.

Апапельские термальные источники являются редким для Камчатки примером достоверно установленной киноварной минерализации. Более подробная аналитическая информация по составу вод приводится в наших более ранних работах, например в [15], и здесь мы приводим только ключевую информацию для решения вопроса о валентных формах и распределении ртути между флюидными фазами. По нашим и литературным данным [10] важным отличием термальных вод Апапельских источников от вод кальдеры Узон являются весьма низкие концентрации растворённого сероводорода порядка $(1,5\text{--}7) \cdot 10^{-7} \text{ м}$ при обычных значениях для кальдеры влк. Узон вплоть до $10^{-4}\text{--}10^{-3}$ (по моляльности H_2S). Это противоречие, несомненно, разрешимо только в версии доминирования и в водах Узона в зоне разгрузки окисленных и комплексных форм ртути. Высокие значения содержаний ртути в конденсатах Апапельских терм ($24\text{--}1180 \text{ мкг/л}$) и пересчёт объёмной концентрации ртути в воздухе на массу конденсата, позволяют нам установить, что данные по распределению ртути между газовой и жидкой фазой находятся в явном противоречии с нашими [13] уточнёнными данными по константам Генри Hg^0 и концентрациям ртути в водной фазе терм ($\lg K_{\text{H}(298)} = -2,41$; $\lg K_{\text{H}(373)} = -2,43$). Ранее они могли быть объяснены лишь в версии значительного концентрирования ртути Hg^0 на поверхности капель водной аэрозольной фаз при дополнительной экстракции ртути из газовой фазы. Альтернативной версией является вариант присутствия в газовой фазе других летучих комплексов Hg.

Нами, с использованием данных по энтальпии и теплоёмкости $\text{HgO}_{(\text{г})}$ [16], были выполнены термодинамические расчёты для реакции: $\text{HgO}_{(\text{г})} = \text{Hg}^0_{(\text{г})} + 0,5\text{O}_{2(\text{г})}$. Нашей задачей было, используя данные по константе этого гомогенного равновесия, показать к каким выводам можно прийти о равновесии валентных форм в газовой фазе и распределении доминирующих форм ртути в жидкой и газовой фазах двухфазных флюидов, используя данные по упругости собственных паров над Hg^0 и HgO . Проблема заключалась в том, что обычно полагают отсутствие паров HgO при термодиссоциации монтроидита – $\text{HgO}_{(\text{тв.})}$. Однако такая интерпретация экспериментальных данных в опытах по термодиссоциации этой твёрдой фазы в вакууме [17–20 и др.] – не тот случай, который нам необходимо рассмотреть как функцию упругости пара (летучести) кислорода в природных системах. Для простого равновесия этих газовых форм мы ограничились рассмотрением температур 0 ; 25 и 100°C . При 0°C $\lg K_{273} = -1,935$, при 25°C $\lg K_{298} = -1,623$ и при 100°C $\lg K_{373} = -0,937$. Для интервала температур $0\text{--}25^\circ\text{C}$ мы используем среднюю летучесть кислорода в атмосферном воздухе ($f_{(\text{O}_2)} = 0.204$; $\lg f_{(\text{O}_2)} = -0.69$). Отсюда несложно рассчитать отношение летучестей и долей

паров Hg^0 и HgO при заданной летучести кислорода: $\lg f_{\text{Hg}(0)} - \lg f_{\text{HgO}} = \lg K - 0.5 \lg f_{(\text{O}_2)}$. Для 0°C $\lg f_{\text{Hg}(0)} - \lg f_{\text{HgO}} = -1,59$ и мольное соотношение $\text{Hg}^0/\text{HgO} = 0,026$ (т.е. доля паров Hg^0 всего лишь 2,6%). Для 25°C аналогичный расчет приводит нас уже к мольному соотношению $\text{Hg}^0/\text{HgO} = 0,053$. Несколько сложнее, но более выпукло это отношение изменяется при 100°C . Дело в том, что в этом случае мы должны уже учесть возрастающий вклад давления водяного пара в сумму парциальных давлений в газовой фазе. Пусть $f_{(\text{H}_2\text{O})} = 0.5$, при сохранении пропорций между остальными газами атмосферы. Тогда вклад 20% O_2 при $p = 1$ будет соответствовать $f_{(\text{O}_2)} = 0,1$, так что при $\lg K = -0,937$ $(\lg f_{\text{Hg}(0)} - \lg f_{\text{HgO}}) = \lg K - 0.5 \lg f_{(\text{O}_2)} = -0,887$. В этих условиях отношение мольных количеств соответствует уже 13% Hg^0 в газовой фазе. При более высоких температурах и более низких летучестях кислорода ($\lg f_{(\text{O}_2)} = -2 \div -3$) по расчетам в газовой фазе начинают абсолютно доминировать пары Hg^0 . Важным является также определение константы Генри газообразной HgO . Нами из собственных и литературных данных по интерпретации растворимости HgO получено значение $\lg K_{\text{H}(298)} = \lg m - \lg f_{(\text{HgO})} = -2,61$.

Растворимость монтроидита в воде ($\text{HgO}_{(\text{тв.})}$) достаточно велика (51,28 мкг/кг H_2O или $2,37 \cdot 10^{-7}$ моль/кг при 298,15 K) и существенно выше растворимости элементарной ртути в воде (1,95 мкг/кг H_2O или $9,72 \cdot 10^{-9}$ моль/кг) при этих же условиях [13, 14]. Эти нетривиальные результаты получены нами при интерпретации собственных и многочисленных экспериментальных данных [1, 10, 13, 14, 21, 22] по так называемой «растворимости жидкой ртути в воде». Не прибегая к детальным термодинамическим расчетам достаточно нанести на график (рис.) данные по равновесной растворимости монтроидита [23], чтобы понять, что при летучести кислорода в атмосфере мы имеем моновариантное равновесие водного раствора с жидкой ртутью и окисной пленкой HgO на ее поверхности.

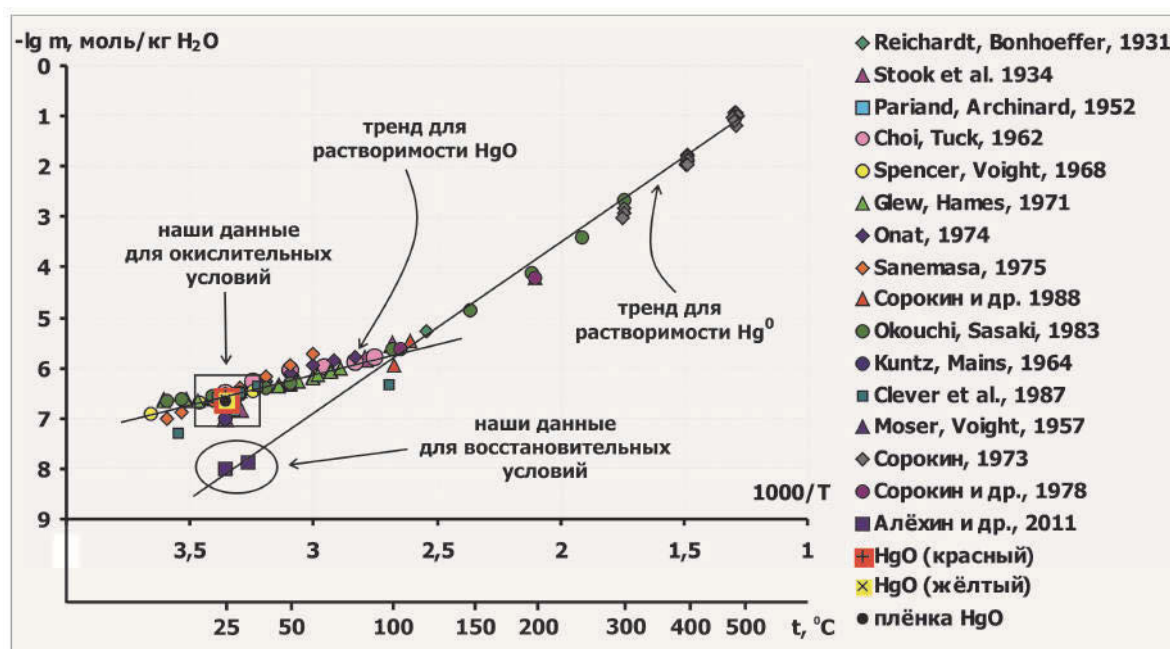


Рис. Данные по совместной растворимости $\text{Hg}^0_{(\text{р-р})}$ и HgO при различных температурах

Это соотношение концентраций и летучестей двух форм, в том числе для достаточно лабильного в воде и в двухфазной газопаровой смеси равновесия $\text{Hg}^0_{(\text{г})} + \text{HgO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^-$ определяет не только соотношение концентраций Hg^0 и HgO в водной фазе ($\lg m_{\text{Hg}(0)} = -8,01$ и $\lg m_{\text{HgO}} = -6,63$), но и в результате гетерофазного процесса редокс-диспропорционирования [24] обеспечивает вымывание окисленных форм из газовой фазы при появлении жидкой воды, что снимает ряд ранее необъясненных противоречий в многочисленных наблюдениях за динамикой изменения концентраций ртути, как в термах Камчатки, так и в воздухе.

1. Мухамадиярова Р.В. Экспериментальные исследования геохимического поведения ртути в процессах межрезервуарного обмена. Автореф. канд. геол.-мин. наук, 2012. - 26 с.
2. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. Новосибирск: Наука, 2000. - 222 с.
3. Лапердина Т.Г. Определение форм ртути в объектах окружающей среды // Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. Сб. научных трудов. М.: ИМГРЭ, 2005. С. 62-97.
4. Алехин Ю.В., Мухамадиярова Р.В., Смирнова А.С. Методические исследования в области геохимии низких содержаний ртути в сопряженных геохимических резервуарах // Материалы Международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». М.: ГЕОХИ РАН. 2010. С. 43-47.
5. Мухамадиярова Р.В. Исследование потоков эмиссии, эвазии и механизмов межрезервуарной миграции ртути // Бюллетень МОИП. Отдел Геологический. М.: МГУ, 2011. Т. 86. Вып. 6. С. 64-71.
6. Бычков А.Ю. Геохимическая модель современного рудообразования в кальдере Узон (Камчатка). М.: ГЕОС, 2009. - 124 с.
7. Алехин Ю.В., Дадзе Т.П., Зотов А.В., Карпов Г.А., Миронова Г.Д., Сорокин В.И. Условия формирования современного сульфидного ртутно-сурьмяно-мышьякового оруденения кальдеры Узон (Камчатка) // Вулканонология и сейсмология, 1987. №2. С. 34-43.
8. Фяйзуллина Р.В., Алехин Ю.В. Ртуть в атмосферном воздухе, газопаровых конденсатах и водах терм Камчатки // Материалы II Международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». Новосибирск, 2015. Данный сборник.
9. Озерова Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование. М.: Наука, 1986. - 230 с.
10. Сорокин В.И., Покровский В.А., Дадзе Т.П. Физико-химические условия образования сурьмяно – ртутного оруденения. М., Наука, 1988. - 144 с.
11. Озерова Н.А., Шикина Н.Д., Борисов М.В. и др. Ртуть в современном гидротермальном процессе // Современные гидротермы и минералообразование, М., Наука, 1988. С. 34-49.
12. Аверьев В.В. Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью // Современный вулканизм. Труды Второго всесоюзного вулканологического совещания 3-17 сентября. М.: Наука, 1966. Т. 1. С. 118-128.
13. Алехин Ю.В., Загртденов Н.Р., Мухамадиярова Р.В. Равновесие $Hg^{(ж)}-Hg^{(р-р)}$ и растворимость элементарной ртути в воде // Вестник Московского университета. Сер. Геол. 2011. №6. С. 61-64.
14. Alekhin Yu.V., Zagrtidenov N.R., Mukhamadiyarova R.V. Experimental research of metal mercury solubility in water // Goldschmidt Conference Abstracts. 2011. P. 421.
15. Алехин Ю.В., Карпов Г.А., Лапицкий С.А., Мухамадиярова Р.В., Николаева А.Г. Поведение ртути в Апапельских термальных источниках (Камчатка) // Вулканизм и геодинамика: Материалы IV Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии. Т.2. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН. 2009. С. 688-690.
16. Chase M.W., Jr. NIST-JANAF Thermochemical tables, fourth edition // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1998. Monograph 9. PP. 1-1951.
17. Taylor D. Thermal decomposition of mercury oxide // J. Chem. Soc., 1962. Jan. PP. 1047-1050.
18. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 2008. - 480 с.
19. Горбачева М.В., Майорова А.Ф., Мудрецова С.Н., Рудный Е.Б., Русин А.Д. Термодинамические свойства оксида ртути // ЖФХ, 1998. Т. 72. №3. С. 416-420.
20. L'vov B.V. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of mercuric oxide // Thermochimica Acta, 1999. N 333. P. 21-26.
21. Сорокин В. И. Растворимость ртути в воде в интервале температур 300-500 °С и давлений 500-1000 атм // ДАН СССР, 1973. Т. 213. №4. С. 852-855.
22. Сорокин В. И., Алехин Ю.В., Дадзе Т.П. Растворимость ртути в системах $Hg-H_2O$, $HgS-(Cl)-H_2O$ и формы ее существования в сульфидообразующих термальных водах Камчатки и о-ва Кунашир // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978. Вып. 8, с. 133-149.
23. Реми Г. Курс неорганической химии. Т.II. М.: Мир, 1974. - 776 с.
24. Alekhin Yu.V., Pokrovsky O.S., Vakulenko A.G. Potentiometric study of thermodynamic properties of mercury ions Hg_2^{2+} and Hg^{2+} at 25-150°C in nonisothermal cell with transference // Experiment in Geosciences. 1992. Vol. 4. N 4. P. 21-22.

ГЕОХИМИЯ РТУТИ В УГЛЯХ СИБИРИ

Арбузов С.И., Осипова Н.А., Зайцева Ю.П., Белая Е.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
siarbuzov@mail.ru

Как один из наиболее опасных токсикантов, ртуть привлекает к себе пристальное внимание общественности, специалистов из разных областей знаний [1]. Тепловая энергетика была и остается одним из главных источников поступления ртути в окружающую среду. Ртуть обладает уникальными особенностями: низкой температурой плавления ($-38,9^{\circ}\text{C}$) и высокой упругостью паров (кипит уже при $T = 356,66^{\circ}\text{C}$). Это значит, что при температурах горения угля ртуть может находиться только в виде паров элементарной ртути Hg^0 [2]. Вследствие таких свойств важнейшая технологическая особенность ртути состоит в ее летучести. Согласно экспериментальным данным, вынос Hg в газовую и аэрозольную фазы из высокотемпературной зоны топки составляет для пылеугольных топок с сухим шлакоудалением 98–99% [3]. Хотя для топок другого типа данные отсутствуют, можно думать, что независимо от конструкции топки и режима сжигания ртуть почти нацело уходит в летучие продукты. Дальнейшая судьба ртути в топках ТЭС определяется как составом исходного угля, так и особенностями режима сжигания.

Согласно обобщению [1], сжигание угля по данным из разных источников обеспечивает от 34 до 40% суммарного поступления ртути в атмосферу. По другим оценкам на 1995 г. в Сибири тепловая энергетика обеспечивала выброс в атмосферу 10,8 т/год ртути, что составляло лишь 3,6% от валовых ее поступлений из различных отраслей промышленности [4]. Даже такие оптимистичные оценки свидетельствуют о весьма важной роли тепловой энергетике в загрязнении ртутью окружающей среды. Очевидно, что главные факторы, определяющие масштабы выбросов ртути в атмосферу – это объемы потребления топлива и содержание в нем этого металла.

Стабильный ежегодный прирост масштабов добычи и использования угля требует организации систематического контроля за качеством углепродукции, включая и содержание в ней основных токсикантов. Необходима система мер по прогнозированию, оценке содержания ртути в углях, изучению закономерностей накопления и распределения ртути в угольных пластах, форм ее нахождения, поведения при сжигании и транспортировке золошлаков на ТЭС.

К настоящему времени накоплен обширный материал о геохимии ртути в углях, о закономерностях ее поведения при сжигании угля, при транспортировке и хранении золошлаков. Появились аналитические методы и аппаратура, позволяющие оперативно анализировать содержание ртути в различных компонентах окружающей среды с низкими пределами обнаружения и высокой чувствительностью.

Геохимические исследования выполнены нами в 5 угольных бассейнах Сибири (Канско-Ачинском, Тунгусском, Минусинском, Иркутском, Кузнецком), а также в Харанорском и Талду-Дюргунском бурогольных месторождениях. Общее число изученных на ртуть проб углей и углевмещающих пород в Сибирском регионе превысило 500. Степень изученности объектов разная, наиболее изученными являются Канско-Ачинский, Иркутский и Минусинский бассейны, а также Харанорское и Талду-Дюргунское месторождения.

Опробование угольных пластов выполнялось бороздовым методом с дифференцированным отбором проб на угледобывающих предприятиях в разрезах и шахтах. Длина интервала опробования (секций) выбиралась в зависимости от мощности и сложности строения пласта и изменялась в среднем от 0,15 до 2,0 м. Отдельно изучались маломощные угольные пачки, разделенные породными прослоями. В отдельных сечениях выполнялась детализация разреза с различными интервалами отбора проб. Особое внимание уделялось пепловым прослоям – тонштейнам как потенциальным источникам аномальных концентраций ртути в углях. Изменчивость содержания по латерали оценивалась на основании сети разрезов по пласту.

Содержание ртути определялось методом атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией. Анализы выполнены в ЗАО РАЦ «Механобр-Аналитик» г. Санкт-Петербург и на кафедре геоэкологии и геохимии Национального исследовательского Томского политехнического университета. Определение содержания ртути в углях выполнено на анализаторе ртути RA 915+ с приставкой Пиро – 915+. Метод основан на восстановлении до атомарного состояния содержащейся в пробе связанной ртути методом пиролиза и последующем переносе образовавшейся атомарной ртути из атомизатора в аналитическую кювету воздухом. Приставка предназначена для анализа сложных проб, содержащих органическую матрицу. Предварительными экспериментами в режиме «Форсаж» показано, что выбранный режим (скорость прокачки воздуха 0,8–1,2 л/мин., температура испарителя 680–740°C) обеспечивает полноту выделения ртути. В качестве стандарта использовали угольный стандарт CLB-1 (U.S. Geological Survey) с содержанием ртути 0,2 мг/кг.

Навески предварительно измельченных и высушенных при комнатной температуре образцов угля составляли $75,0 \pm 0,1$ мг. Границы относительной погрешности измерений составили 20–28%, в зависимости от массовой доли ртути в образцах, при доверительной вероятности 0,95 и трех параллельных измерениях.

Оценка среднего содержания ртути в углях Сибири выполнялась путем последовательного усреднения данных. Средние содержания ртути в угольных пластах рассчитывались как средневзвешенные по мощности интервалов опробования, в месторождениях – как средневзвешенные по мощности пластов, а в бассейнах – как средневзвешенные по массе (ресурсам) угля в месторождениях.

Исследования форм нахождения ртути проводились в лаборатории электронно-оптической диагностики Международного инновационного научно-образовательного центра «Урановая геология» кафедры геоэкологии и геохимии Национального исследовательского Томского политехнического университета на электронном сканирующем микроскопе Hitachi S-3400N с энергодисперсионным спектрометром EDX Bruker. Исследования проводились во вторичных (SE) и обратно-рассеянных (BSE) электронах. Кроме стандартного определения элементного состава в точке применялся режим картирования.

Сибирский регион – основной поставщик угля в России. Здесь добывается свыше 60 % от общего объема углепродукции в стране. Среднее содержание ртути в углях бассейнов изменяется от 0,048 (Минусинский бассейн) до 0,12 (Иркутский бассейн), а в отдельных месторождениях – до 0,52 г/т (Харанорское месторождение) (табл. 1). Эти цифры в целом несколько ниже средних данных для углей мира [5] и сопоставимы с кларком ртути [6].

Таблица 1. Содержание ртути в угольных бассейнах Сибири

Угольный бассейн, месторождение	Содержание Hg, г/т
Канско-Ачинский	0,05
Кузнецкий	0,06
Иркутский	0,12
Минусинский	0,048
Тунгусский	0,08
Харанорское	0,52
Талду-Дюргунское	0,25

При этом на фоне околосларкового среднего содержания в бассейне в отдельных месторождениях уровни накопления ртути могут отличаться на порядок. Например, содержание ртути в углях отдельных месторождений Иркутского бассейна различается в три раза (табл. 2). При этом, каменные угли Черемховского и Головинского месторождений беднее ртутью, чем бурые угли Азейского месторождений.

Таблица 2. Содержание ртути в углях Иркутского бассейна

Месторождения	Содержание Hg
Черемховское	0,12
Головинское	0,05
Мугунское	0,12
Азейское	0,17

Согласно оценкам [5], выполненным на представительном материале, среднее содержание ртути в каменных и бурых углях мира одинаково – 0,1 г/т, что предполагает несущественное влияние угольного метаморфизма на уровни ее накопления в угольных пластах. Наши исследования также показывают, что при прочих равных условиях содержание ртути в каменных и бурых углях сопоставимо.

В угольных пластах распределение ртути еще более дифференцировано. Проведенные исследования показывают, что в пределах угольных пластов ее содержание может изменять более чем на порядок. При этом наиболее контрастные аномалии часто отмечаются в прикровельной зоне пласта (рис.1).

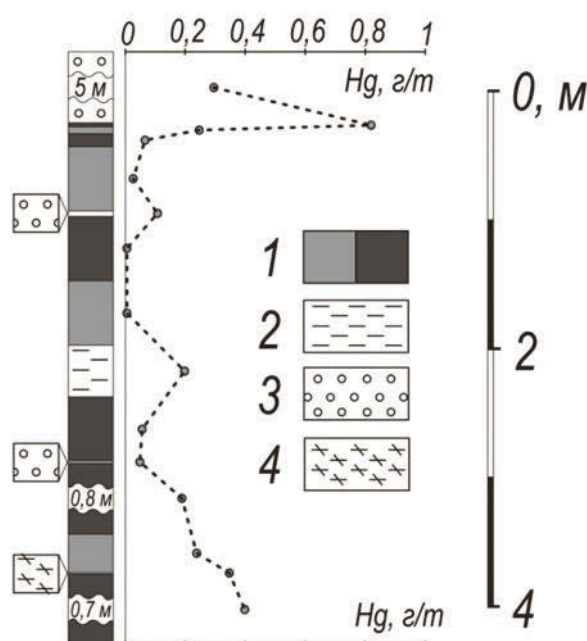


Рис. 1. Распределение ртути в пласте 2 Мугунского месторождения (Иркутский бассейн).
1 – уголь; 2 – аргиллит; 3 – алевролит; 4 – сульфидный горизонт.

Припочвенная часть также обогащена ртутью, но, как правило, менее контрастно.

Наиболее значительные содержания ртути отмечаются в углях вблизи тонштейнов, так же, как и в самих тонштейнах. Пирокластика часто изначально обогащена ртутью и, концентрируясь на поверхности палеоторфяника, обогащает его прилегающий к пепловому горизонту торф, а впоследствии и уголь (рис. 2).

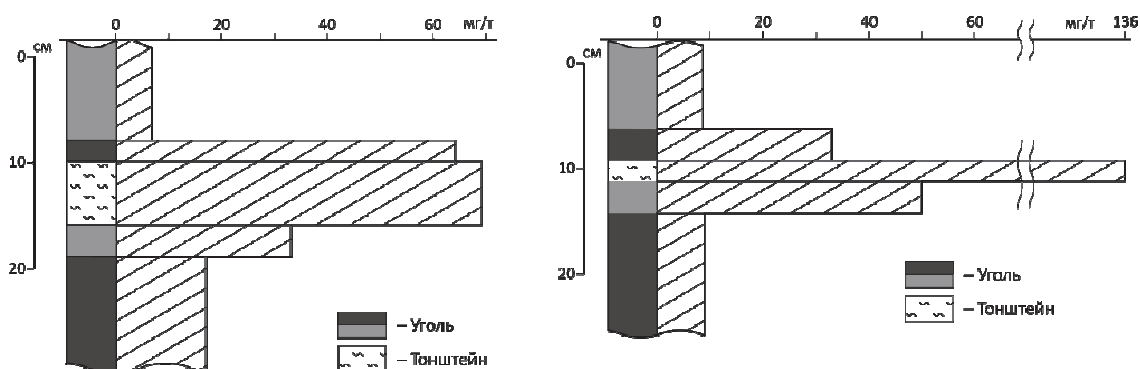


Рис. 2. Распределение ртути в тонштейнах и углях пласта 15 Бейского месторождения (Минусинский бассейн)

Наличие в углях аномалий ртути, отчетливо повышенное расчетное ее содержание в золе различных углей по сравнению с углевмещающими породами позволяет отнести ртуть к углефильным элементам [2]. Это предполагает ее накопление в угле в хемогенно-сорбционной форме в органическом и минеральном веществе либо формирование аутигенных содержащих ртуть минералов.

Формы нахождения ртути в углях весьма разнообразны. Согласно обобщению [2], ртуть в углях распространена в форме сульфидов (киноварь, содержащий ртуть пирит и другие сульфиды), в сорбированной форме в органике и минеральном веществе, в виде комплексных органических соединений.

Анализ группового состава бурого угля Азейского месторождения показал, что более 2/3 от общего количества ртути содержится в гуминовых кислотах и только 1/3 – в нерастворимом остатке (табл. 3). В данном случае минеральные формы ртути имеют резко подчиненное значение. Ее концентрации в гуминовых кислотах из различных бурых углей существенно превышают содержание в исходном угле.

Таблица 3. Выход ртути во фракции группового состава угля

Групповой состав	Выход фракций, %	Содержание Hg, г/т	Выход Hg во фракцию, %
Проба Аз 27-09			
Исходный уголь	100	0,09	100
Бензольный битум	0,5	0,01	0,1
Гуминовые кислоты	26,2	0,25	72,1
Нерастворимый остаток	71,6	0,035	27,8
Проба Аз 41-09			
Исходный уголь	100	0,79	100
Бензольный битум	1,6	0,002	0,0
Гуминовые кислоты	51,1	1,05	66,4
Нерастворимый остаток	45,9	0,59	33,6

Исследование угля и золы угля на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионным спектрометром EDX Bruker позволило выявить только одну минеральную форму ртути – киноварь (рис. 3). Размеры минеральных выделений не превышают 1 мкм. Вероятно, ртуть присутствует в качестве примеси и в других минералах (пирите, карбонатах), но ее содержание там ниже предела обнаружения анализа.

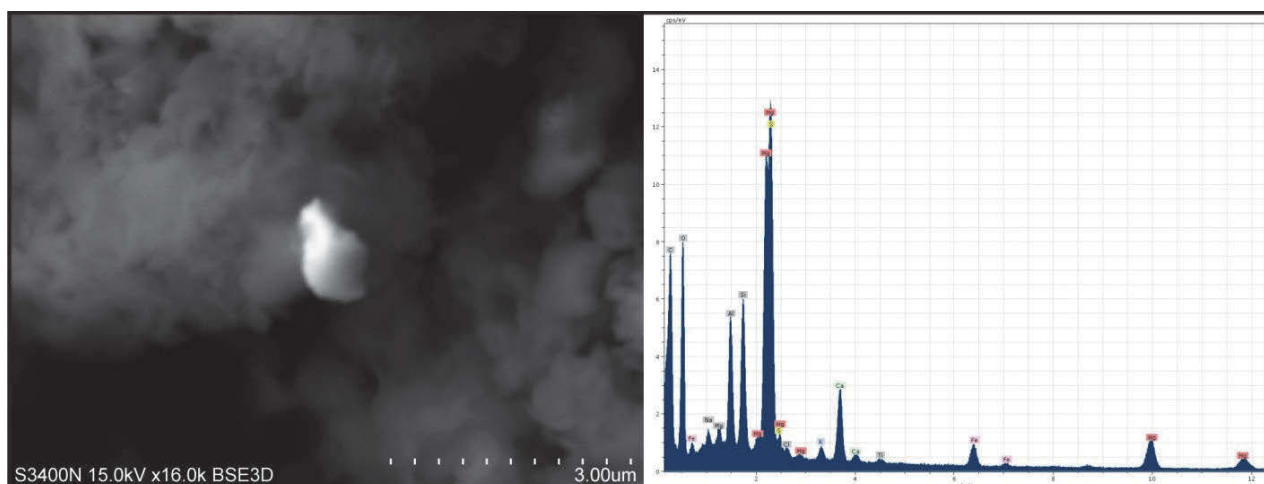


Рис. 3. Киноварь в лабораторной золе угля Азейского месторождения Иркутского бассейна.

Таким образом, проведенные исследования показали, что угли Сибири отличаются в целом невысоким, но весьма неравномерным характером распределения ртути. Имеются отдельные месторождения и угольные пласты, аномально обогащенные ртутью. Это требует организации систематического контроля за ее содержанием в товарной продукции угледобывающих предприятий.

В пределах пластов наиболее высокие содержания характерны для приконтактовых зон, а также для участков, насыщенных пирокластическим материалом – тонштейннами. Пирокластита наряду с особенностями геохимического фона территории определяет уровни накопления ртути в угольных пластах.

Основными формами нахождения ртути в углях являются органическое вещество и сульфиды.

1. АСАР. Оценка поступления ртути в окружающую среду с территории Российской Федерации. План действий Совета Арктики по предотвращению загрязнения Арктики (АСАР/ПДСА), Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору в сотрудничестве с Датским Агентством по охране окружающей среды. ДАООС, Копенгаген. 2005. 312 с. [Электронный ресурс] // <http://acap.arctic-council.org/projects.cfm>.

2. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН. 2005. 655 с.

3. Шпирт М.Я., Клер В.Р., Перциков И.З. Неорганические компоненты твердых топлив. М.: Химия. 1990. 240 с.

4. Ягольницер М.Я., Соколов В.М., Рябцев А.Д., Оболенский А.А., Озерова Н.А., Сухенко С.А., Двуреченская С.Я. Оценка промышленной эмиссии ртути в Сибири // Химия в интересах устойчивого развития. 1995. № 3. С. 23–35.

5. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals. Int. J. Coal.Geol. 2009. 78(2). P. 135–148.

6. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия. 2003. № 7. С. 785–792.

КОНЦЕНТРАЦИИ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮЖНОЙ МОНГОЛИИ

¹Ариунбилэг С., ¹Баттүшэг А., ¹Оюун-Эрдэнэ Б.

^{2,3}Владимиров А.Г., ²Гаськова О.Л., ²Мороз Е.Н.

¹Институт палеонтологии и геологии АН Монголии, Улан-Батор, Монголия

ariunbilegsodov@yahoo.com

²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

vladimir@igm.nsc.ru, Россия

³Томский государственный университет, Россия

В Южной Монголии основным источником загрязнения подземных вод тяжелыми металлами, включая ртуть, являются урановые месторождения гидрогенного или “песчаникового” типа [1-2]. Урановые месторождения этого типа широко развиты в Южно-Гобийской пустыне (Дорноговская провинция, Южная Монголия). Эти экологически опасные объекты, расположенные в непосредственной близости к населенным пунктам, представляют серьезную угрозу для окружающей среды и населения региона. В настоящем докладе рассмотрены наиболее проблемные урановые районы, в которых отмечается загрязнение тяжелыми металлами грунтовых вод Дорноговской урановой провинции (рис. 1).



Рис. 1. Дорноговская урановая провинция Южной Монголии.

Внизу – пространственное распространение урана и мышьяка в этой провинции [2].

На территории изученной провинции урановое руденение “песчаникового типа” приурочено к пестроцветным отложениям мезозойских впадин, связанным с процессами грунтового и пластового окисления. Здесь выявлены пять крупных месторождений и ряд рудопроявлений. Наиболее крупные месторождения «Дулаан уул» и «Зоовч овоо», расположенные в Дзунбаянской рифтовой впадине, открыты в 2002 году. Геолого-тектонические и климатические особенности региона определяют высокий риск проявления опасных геологических процессов, особенно в предгорных и горных районах Дзунбаянской впадины, где размещены урановые рудники (см. рис. 1).

Основой данной статьи являются результаты исследований воды из гидрогеологических скважин «Дулаан уул», «Зоовчийн овоо» урановых месторождений, расположенных в Дзунбаянской впадине, а также глубокие (до 50-120 м) и приповерхностные грунтовые (до 5-10 м) пробы воды, отобранные из колодцев, которые расположены вокруг месторождений. В итоге отобрано 50 проб воды, из них 14 проб из скважин урановых месторождений «Дулаан уул», «Зоовч овоо», 22 пробы из грунтовых колодцев и 7 проб из придонной части

самых глубоких колодцев. Пробы воды (50 мл) из гидрогеологических и приповерхностных колодцев были взяты с использованием Teflon трубки и сохранены до химического анализа при температуре 4-6° С. Гидрогехимический анализ на микроэлементы проводился по ICP-MS методике в Канадской лаборатории ActLabs Asia LLC (г.Улан-Батор).

Результаты анализов тяжелых металлов приведены на таблице. Из таблицы следует, что в подземных водах из гидрогеологических скважин, а также воды из грунтовых и дренажных колодцев Дзунбаянской впадины в заметных количествах, иногда превышающих нормы, по данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), присутствуют токсические элементы. Например, – в подземных водах из гидрогеологических скважин урановых месторождений «Дулаан уул», «Зоовч овоо» в заметных количествах, превышающих ПДК ВОЗ, содержится селен, мышьяк, цинк, молибден и уран в зависимости от уровней глубины гидрогеологических скважин. Вода на глубине скважин значительно обогащена ураном и молибденом. Установлено, что скваженные воды с минимальной глубины содержат аномально высокие содержания селена и цинка. Наибольшую опасность в районе этих месторождений представляют грунтовые воды, в которых обнаружены высокие содержания селена (61,3 мкр/л), цинка (30,5 мкр/л) и железа (400 мкр/л).

Таблица. Содержания тяжелых металлов в природных водах Дзунбаянской впадины Дорноговьской провинции, мкр/л

Элементы	Урановые месторождения «Дулаан уул», «Зоовч овоо» Дзунбаянской впадины			Аргалант		Сайншанд		Нормативы ВОЗ (мкг/л)
	Грунто- вая*	Дренаж- ная**	Подзем- ная***	Грунто- вая*	Дрена- жная**	Грунто- вая*	Дренаж- ная**	
As	4,22-17	3,47	0,03-38,6	6,99-50,5	0,17	0,39-11,4	0,06-18,8	10
Sb	0,04-0,16	0,02	0,02-1,08	0,01-0,28	0,01	0,09-0,19	0,01-0,12	0,01
Se	0,4-61,3	3	0,2-104	0,8-10,5	3,5	0,2-7,6	0,2-2,5	10
Mo	5,7-23,6	21,1	7,9-51	0,7-46,9	3,2	6,4-39,4	4,3-11,7	70
U	7,88-28,4	23,8	8,02-200	5,12-34,7	4,66	5,9-11	0,315-100	30
Cd	0,022-0,207	0,014	0,021-70,3	0,018-35,9	0,045	0,042-0,043	0,003-0,014	3,0
Hg	<0,2	<0,4	<0,4	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,6
Ag	0,2-0,4	0,2	0,2-1,3	0,2	0,2	0,2	0,2-0,4	0,2
Zn	7,2-30,5	7,7	22-271	3,6-11,1	12	17-20,6	7,3-1160	10
Pb	0,5-1,25	0,84	0,5-21	0,43-3,17	0,01	0,64-0,71	0,16-0,33	10
Ba	20,2-89,5	17,7	12,1-73,8	33,4-94,8	2,6	29,9-35,4	4-18,5	700
Cu	1,3-3,8	1,2	1,1-9,4	0,3-3,8	0,3	2,4-2,7	1-2,8	1300
Fe	40-440	20	10-2360	10-160	660	100-110	100-1760	300

По результатам анализов подземных и грунтовых вод построено пространственное распределение токсических элементов: урана, селена, мышьяка, ртути, кадмия и других элементов (рис. 2). По содержанию селена, ртути и урана, пробы воды из скважин месторождений дают результаты, выходящие пределы 10 и 30 мкр/л нормы ВОЗ. В этих дренажных и грунтовых водах за пределами месторождений в Дзунбаянской впадине в районе Аргалант содержание этих металлов в пределах нормы, а содержание урана, мышьяка, цинка превышают нормы в 3-10 раз и больше.

Заключение

Выявленные высокие содержания селена, цинка, железа в грунтовых водах Дорноговьской урановой провинции позволяют предположить, что месторождения «Дулаан уул», «Зоовч овоо» отвечают приповерхностной окислительной зоне, а, следовательно, – главный объем урановых руд находится на глубине Дзуунбаянской рифтовой впадины. Этот вывод

подтверждается тем, что содержания урана, молибдена, мышьяка увеличиваются в подземных водах. Например, в Сайншандском урановом районе в грунтовых и дренажных водах установлены высокие содержание U, Mo, As, так как уровень среза здесь очень высокий, и концентрирование этих элементов происходит на окислительно-восстановительных геохимических барьерах серы и селена. Это подтверждает высокую перспективность Дорноговской урановой провинции на открытие новых месторождений гидрогенного типа.

Роль месторождений «песчаникового» типа (пластово-инфильтрационных) с каждым годом приобретает все большую значимость. Отсюда становится понятным повышенный интерес к данному типу месторождений, и необходимость дополнительного изучения способов их отработки методом подземного скважинного выщелачивания (ПСВ) и проведение исследований, направленных на минимизацию ущерба, который может быть нанесен природной среде при использовании этого метода.

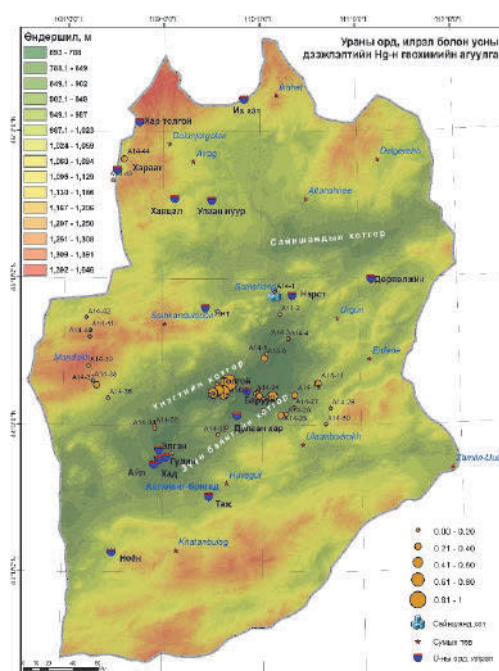


Рис. 2. Содержание и пространственное распределение урана, мышьяка, селена и ртути в природных водах Дорноговской урановой провинции Южной Монголии.

Работа выполнена в Институте палеонтологии и геологии АН Монголии (г. Улан-Батор). Авторы благодарят за финансовую поддержку Агентство атомной энергетики Республики Монголия, Президиум СО РАН (Интеграционный проект № 110), а также Российский научный фонд (проект № 15-17-10003).

1. Урановые месторождения Монголии / Под ред. Ю.Б. Миронова, Ю.М. Шувалова. //СПб.: Изд-во , ВСЕГЕИ, 2009. 304 с.

2. Nriagu J.O, Johnson J, Samurkas C, Erdenebayar E, Ochir C, Chandaga. Co-occurrence of high levels of Uranium, Arsenic, and Molybdenum in groundwater of Dornogobi, Mongolia // Global Health Perspect 2013. P. 45-54.

АККУМУЛЯЦИЯ РТУТИ РАСТЕНИЯМИ ИЗ ТЕХНОГЕННО-НАРУШЕННЫХ ПОЧВ В ПОЙМЕ Р. ВЯТКИ

Ашихмина Т.Я., Скугорева С.Г.

*Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Сыктывкар
Вятский государственный гуманитарный университет, Сыктывкарский филиал, Сыктывкар
skugoreva@mail.ru*

Ртуть и ее соединения относятся к одним из наиболее опасных токсичных веществ. В настоящее время представляет опасность высокий уровень поступления ртути в среду от природных и промышленных источников, с бытовыми отходами при сжигании горючих ископаемых. В связи с этим особую актуальность приобретают исследования биоаккумуляции ртути в условиях техногенного загрязнения.

В Кирово-Чепецком районе Кировской области в пойме реки Вятки расположено несколько предприятий, которые раньше действовали в составе бывшего предприятия ядерного топливного цикла – Кирово-Чепецкого химического комбината. Среди них можно отметить ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк». Степень опасности производства обусловлена близостью расположения промплощадок завода к основному источнику водоснабжения областного центра – р. Вятка (1,5–3 км).

На заводе «ГалоПолимер» с 1955 г. производят каустическую соду и хлор электролитическим способом с использованием ртутного электрода. В технологическом процессе предприятия используется около 120 т ртути [1]. В настоящее время производится очистка сточных вод предприятия.

Источниками загрязнения почв являются выбросы предприятия, и, главным образом, загрязненные воды, выходящие из берегов во время половодья. Высшие растения, произрастая на загрязненных ртутью почвах, способны аккумулировать элемент в своих органах и тканях.

Целью работы было изучить особенности аккумуляции ртути растениями из техногенно-нарушенных почв в пойме р. Вятки.

Согласно полученным ранее данным [2, 3, 4] участки природной среды с наибольшим загрязнением поллютантами приурочены к водным объектам, в которых в прошлом и настоящем отмечались высокие концентрации данных веществ. Исследования проводили в 2010–2011 гг. на 15 участках (рис.).

Содержание ртути в отобранных пробах определяли в экоаналитической лаборатории «ЭКОАНАЛИТ» Института биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН методом беспламенной атомной абсорбции на анализаторе ртути РА-915+ (Люмекс, Россия) [5].

В ходе химического анализа установлено, что в почвах на большинстве исследуемых участков валовое содержание ртути было выше ПДК = 2,1 мг/кг [6]. Максимальная концентрация ртути, равная 31–64 мг/кг, определена в образцах почв у 3-ей секции отходов (№16). Высоким было валовое содержание ртути на участке рядом с заводом «ГалоПолимер» (№ 3), оно составило 23–45 мг/кг. Высокие абсолютные значения содержания ртути (16–31 мг/кг) установлены в почве у хранилища РАО (№ 9).

Наряду с концентрацией ртути в почве определяли содержание элемента в дикорастущих растениях. Наибольшее содержание ртути определено в побегах мари белой (1,13 мг/кг) и в листьях полыни обыкновенной (4,7 мг/кг) на участке № 9 у хранилища РАО. Высокие концентрации элемента определены в побегах полыни обыкновенной и в листьях бодяка полевого на участке № 3 у завода «ГалоПолимер». Несколько ниже было содержание ртути на участке № 9 в растениях крапивы двудомной и на участке № 16 в полыни обыкновенной.

Таким образом, наиболее загрязненными соединениями ртути являются растения на участках № 3, № 9 и № 16, в почвах которых содержание элемента было максимальным.



Примечание:

кружками обозначены участки отбора образцов почв и растений в 2010 г., квадратами – в 2011 г.

Рис. Карта-схема отбора проб почв и растений в 2010–2011 гг.

Для сравнения аккумулирующей способности растений были рассчитаны коэффициенты накопления (КН), равные отношению содержания элемента в растении к его концентрации в почве. КН были невысоки у всех видов растений на участках с высоким содержанием элемента в почве. Так, на участке № 3 под растениями смородины концентрация ртути в почве составляла 64 мг/кг, а коэффициент накопления листьями смородины очень низок – 0,002.

При низком содержании ртути в почве накопительная способность растений высока ($КН > 1$). Самые высокие значения КН рассчитаны для растений, произрастающих на почвах с минимальным содержанием ртути в почве (№ 16, 20, 25 и 26). КН ртути растениями варьировал на этих участках от 0,08 до 3,33.

В ходе анализа валового содержания ртути и КН выявлены видовые особенности растений по способности аккумулировать элемент. Установлено, что полынь обыкновенная и марь белая обладают высокой способностью к накоплению ртути, несколько ниже эта способность у растений крапивы двудомной, бодяка полевого и двухкосточника. У других видов исследуемых растений способность к аккумуляции ртути из почвы была низкой. В связи с этим перечисленные выше виды растений можно использовать в биологическом мониторинге.

В ходе исследования выявлено, что листья растений исследованных растений обладают лучшей аккумулирующей способностью по сравнению со стеблями. В зависимости от содержания элемента в почве и вида растения листья накапливают ртути от 4 до 30 раз больше, чем стебли. Это может быть обусловлено как физиологическими особенностями различных органов растений, так и оседанием ртутьсодержащей пыли на поверхности листьев и способностью их тканей поглощать пары ртути непосредственно из атмосферного воздуха. Кроме того, в листьях может накапливаться ртуть, поступающая в растение из почвы.

Таким образом, наиболее загрязненными соединениями ртути являются растения, произрастающие на почвах с высоким содержанием элемента. Способность к биоаккумуляции зависит от содержания элемента в почве. С увеличением содержания элемента в почве коэффициент накопления надземными органами растений снижается. Аккумуляция ртути растениями видоспецифична. Высокой способностью к накоплению ртути обладает полынь обыкновенная и марь белая.

1. Албегова А.В., Ворожцова Т.А. Оценка загрязнения окружающей среды ртутью в районе города Кирово-Чепецка // Региональные и муниципальные проблемы природопользования: Сб. матер. 9-й научно-практической конференции (г. Киров, 1–3 сентября 2006). Кирово-Чепецк, 2006. С. 4–6.
2. Дружинин Г.В., Лемешко А.П., Синько В.В., Ворожцова Т.А., Нечаев В.А. Загрязнение природных сред вблизи системы водоотведения Кирово-Чепецкого химического комбината // Региональные и муниципальные проблемы природопользования: Сб. матер. 9-й научно-практической конференции (г. Киров, 1–3 сентября 2006 г.). Кирово-Чепецк, 2006. С. 125–127.
3. Скугорева С.Г., Дабах Е.В., Адамович Т.А., Кантор Г.Я., Шуктомова И.И., Ашихмина Т.Я. Изучение состояния почв на территории вблизи Кирово-Чепецкого химического комбината. // Ж. Теоретическая и прикладная экология, 2009. № 2. С. 37–46.
4. Скугорева С.Г., Дабах Е.В., Адамович Т.А., Кантор Г.Я., Ашихмина Т.Я. Загрязнение ртутью почв и донных отложений в зоне влияния Кирово-Чепецкого химического комбината // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты: Материалы Международного симпозиума. Москва: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 203–207.
5. ПНДФ 16.1:2.23-2000. Методика выполнения измерений массовой концентрации общей ртути в пробах почв и грунтов на анализаторе ртути РА-915+ с приставкой РП-91С (методика допущена для целей государственного экологического контроля). С-П(б), 2005.
6. ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.

ПОДХОД К ХИМИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ СОСТОЯНИЙ ТМ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ (НА ПРИМЕРЕ РТУТИ)

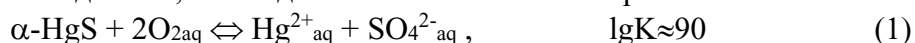
Белеванцев В.И., Рыжих А.П.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
ryzhikh@niic.nsc.ru

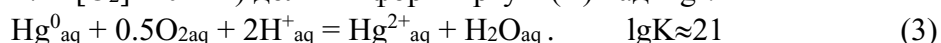
Проблема тяжелых металлов (источники, потоки, балансы, трансформация состояний в окружающей среде) является глобальной и многоплановой и привлекает внимание все большего числа ученых. Наиболее опасными ТМ считают Hg, Pb, Cd, Cu, Ni, Zn, Cr, а возглавляет список «мрачная тройка» – Hg, Pb, Cd.

Многими исследователями в центр внимания поставлена ртуть, поскольку за последние 100 лет из-за влияния антропогенных факторов содержание *рассеянной ртути* в атмосфере, водах и других компонентах окружающей среды значительно выросло. Согласно оценкам на 1990 г. [1] эмиссия ртути с поверхности суши и океана в верхние слои атмосферы, ответственные за трансконтинентальный перенос, составляла уже около 6 000 т/год, из них приблизительно 2/3 – антропогенно обусловленных. Количество ртути, вовлекаемой в *глобальный атмосферный цикл*, приблизительно утроилось по сравнению с доиндустриальным периодом. При этом поток в верхние слои атмосферы реализуется преимущественно в форме элементарной ртути (Hg^0), а практически равный ему возврат – в форме соединений $\text{Hg}(\text{II})$. Все это радикально отличает ртуть от остальных ТМ. В итоге суточные поступления ртути (элемента первого класса опасности) в организм среднестатистического взрослого человека уже достигает 6 мкг (главным образом, с пищей) [2]. Известно, что в условиях поступлений более 40 мкг/сутки резко возрастает риск нервно-психических заболеваний, а при продолжительных (более месяца) поступлениях на уровне 300 мкг/сут возникают массовые отравления людей и животных. С изложенным связано осознание *мировой ртутной проблемы*, как необходимости искать научно обоснованные пути контроля и ограничений антропогенно обусловленных поступлений ртути в окружающую среду и, прежде всего, в *глобальный атмосферный цикл*. Специфический аспект ртутной проблемы состоит в наличии пока невыясненных в деталях механизмов концентрирования некоторых форм ртути в трофических цепях. Так, даже при фоновых содержаниях ртути в окружающей среде (менее 0.5 мкг/л, т.е. ПДК в питьевой воде) в первые годы после создания водоемов заметны накопления высокотоксичной формы CH_3Hg^+ в рыбе, кратно превышающие ПДК (0.5 мкг/кг) [3]. Очевидно, что указанные проблемы мультидисциплинальны и требуют широкой кооперации ученых мирового сообщества. Так, по инициативе В.А. Коптюга в рамках международного проекта СКОПЕ «Оценка распространения ртути и ее роль в экосистемах» в Новосибирском Академгородке был проведен международный симпозиум [4].

Предлагаемый нами подход основан на применении фундаментальных положений химтермодинамики, с учетом локальности и частичности любых внутренних равновесий, к имеющимся многочисленным натурным, лабораторным и справочным данным. В качестве первого примера рассмотрим принципиальные возможности и следствия выноса ртути грунтовыми водами из зоны их контакта с киноварью, т.е. включим в анализ и гомогенные, и гетерогенные процессы. Термодинамических ограничений на интенсивное растворение киновари в контактирующих с ней водах нет, что видно из величин констант равновесий:

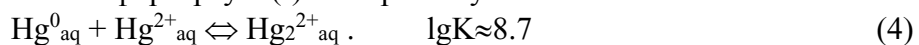


При таких величинах K киноварь должна бы практически полностью раствориться, а преобладать в растворе (при $\text{pH}=7$ и $[\text{O}_2]=10^{-8}$ М) должны формы ртути(II) над Hg^0 :



Далее, связывание в любые комплексы (в том числе, гидролиз) еще в большей мере должно способствовать и растворению киновари, и переходу $\text{ртуть}(0) \rightarrow \text{ртуть}(\text{II})$, если по кинетическим причинам вначале образуется Hg^0_{aq} или $\text{Hg}^0_{\text{ж}}$. При этом нередки ситуации с $\text{C}(\text{Hg}) 10^{-7}$ М,

а для равновесия $\text{Hg}^0_{\text{ж}} \Leftrightarrow \text{Hg}^0_{\text{aq}}$ известно $\lg K \approx -6.5$ [5]. На этом основании можно заключить, что по кинетическим причинам в пограничном слое киноварь – воды реализуется процесс (2) и воды обедняются по кислороду. Затем Hg^0_{aq} поступает в более удаленные (и богатые по O_2) слои вод и медленно идет процесс превращения ртути(0) в формы ртути(II), например, по (3). Возможна и стадия возникновения форм ртути(I) как промежуточная:



Данный анализ показывает, что после контакта с киноварью воды не могут, в принципе, содержать ртуть резко больше, чем 10^{-7} М. Отсюда следует практически важный вывод, что интегральный вынос ртути водами из зоны контакта не может резко подняться только из-за изменения площади контакта и возникновения соответствующего буферного резервуара. Однако, увеличение площади контакта, например, при формировании водохранилища в зоне «выходов» киновари может изменить масштабы и режим функционирования вторичных источников ртути. Таковыми могут быть донные осадки (илы), способные сосредоточить в себе значительные количества ртути в различных формах, в том числе наиболее опасной метилртути, даже если питающие их воды содержат ртуть на уровне 10^{-7} М. При изменении физико-химической обстановки такие поглотители-концентраторы могут донировать ртуть, что резко (на несколько порядков) увеличит ее содержание в водной подсистеме.

Важный аспект проблемы тяжелых металлов – трансформация состояний ТМ (ртути, в частности) в подземных и поверхностных водах. Определенные обобщения, уже представленные в мировой литературе в разных объеме и форме, вкратце сводятся к следующему. Миграция, биодоступность и токсичность ТМ в природных водах зависят от их распределения по фракциям («формам нахождения»). Обычно выделяют «растворную» и «взвешенную» части ТМ, причем состояние и количество последней, включая связывание планктонными сообществами, существенны в динамике вывода поллютантов в донные отложения. Однако часто преобладает «растворная» часть, а распределение ТМ по химическим формам в ней играет важную роль. В свою очередь, последнее зависит от ионного (макрокомпонентного) состава, рН, pO_2 , Eh, температуры вод, природы и концентрации растворенного органического вещества (РОВ). Раскрытие реальных процессов, на основе которых осуществляются трансформации ТМ по формам, как и количественное их описание, основаны на специализированном (кинетическом и термодинамическом) моделировании [6-8]. При этом мы опираемся на принцип локальности и частичности внутренних равновесий, чем преодолеваем дефицит кинетической информации, привлекаем справочные данные о неорганической подсистеме, аналитические данные и экспериментально полученные интегральные параметры связывания ионов ТМ фрагментами РОВ.

Итак, при *физико-химической декомпозиции* формируется представление о некотором классе *исходных систем*, в котором выделяют определенные *исследуемые системы* [9–11]. Здесь *исходная система* – это некоторая *абстрактная порция водного раствора*, как подсистема некоторой порции природной воды, биогидросистемы и т.п. Всякой точке $(T, n^*_1 \dots n^*_k)$ из рассматриваемой области на избранном уровне *детализации* мы можем однозначно сопоставить точку с размерностью $(l+1)$ в моделирующем пространстве $(T, n_1 \dots n_l)$, где T – температура, n^*_i – молярное количество i -го *независимого исходного компонента* [11]. Общее давление, как независимая переменная состояния, здесь опущено, так как влияние его вариаций в таких задачах незначимо. В *полном списке* детальных компонентов размерности l , как правило, часть может быть избрана в качестве k *базисных* (не всегда единственным способом, но всегда с выполнением $l \geq k \geq k^*$) [11]. Нередко для моделирования доступны лишь части полной системы, в принципе сопоставимой данной *исходной системе* на конкретном уровне ее детализации, т.е. некоторые *исследуемые системы* ($l' < l; k' \leq k$). Практически, для состояний *внутреннего равновесия* всякая точка в подпространствах размерности $(k+1)$ или $(k'+1)$ находится в однозначном соответствии с некоторой точкой в порождающих их пространствах $(l+1)$ или $(l'+1)$. Неоднозначности в указанных выше отношениях между точками базисных и полных пространств принципиально возможны лишь при значимых влияниях *вторичных эффектов среды* [10-12] и только для *исследуемых систем*. В рассмотренных

пространствах p_i или p_i' – это молярные количества *детальных компонентов*. Анализ следствий от допустимых смен уровней детализации, включая вопросы стандартизаций термодинамических характеристик с учетом выбора уровня детализации, концентрационной шкалы (для неунитарных парциальных характеристик) и способа учета эффектов среды, осуществляется на протяжении многих лет [11-13]. Одно из оснований для такого способа формализаций состоит в том, что всякий *список детальных компонентов* гомогенной системы (или подсистемы в ее составе) может быть подразделен на два: *базисные* (B_i – размерность k или k') и *небазисные* (A_j – размерность $(l - k)$ или $(l' - k')$). Этому соответствует *базис* гомогенных равновесий:

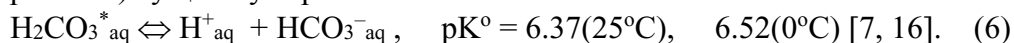
$$\sum v_{ij} B_i = A_j, \quad (5)$$

где v_{ij} – стехиометрические коэффициенты (могут быть нулевыми, положительными и отрицательными). При необходимости этот базис можно дополнять требуемым числом гетерогенных равновесий: $\sum v_{ij} B_i = A_j$ (твердое или газ для $j > (l - k)$ или $j > (l' - k')$). Для последовательного учета и интерпретаций *полных, первичных и вторичных эффектов среды* и следствий от смены *уровней детализации* предпочтительна молярная шкала [11].

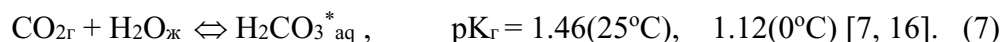
Данный подход позволяет полно формализовать все процедуры, а на их основе ставить и решать самые разные проблемно-ориентированные серии *прямых задач химического равновесия* (ПЗХР) [7, 14]. В частности, для задач высокой размерности (по l' , k') разработан программный комплекс CRUIZ для IBM-PC [15]. Процедура состоит в решении $(l' - k')$ уравнений *закона действующих масс* (ЗДМ) с k' ограничениями в форме уравнений *материального баланса* и/или задания равновесных концентраций некоторого числа (не более k') форм. Предусмотрены использование аппарата *эффективных констант* и возможность дополнения базиса гомогенных равновесий требуемым числом гетерогенных.

Для моделирования вначале кратко проанализируем закономерности варьирования величин pH , pO_2 , Eh на примере пресных поверхностных вод Западной Сибири. В Новосибирском водохранилище основным *исходным компонентом* является бикарбонат кальция и, соответственно, главными *детальными компонентами* [14], формирующими минерализацию, являются бикарбонат-ионы и катионы кальция [8]. Существенно, что концентрация бикарбонат-ионов линейно коррелирует с общей минерализацией, а их сезонные колебания лежат на уровне 0.4-0.5 лог. ед. Суточная периодика в $[HCO_3^-]$ практически отсутствует, но величина pH в поверхностном слое вод имеет отчетливую суточную периодику (8.4 ± 0.8 ед. pH летом и 8.4 ± 0.4 ед. pH осенью [8]). Кроме того, у дна воды гораздо кислее, а суточная периодика pH почти отсутствует (не выходит за 0.2 лог. ед.).

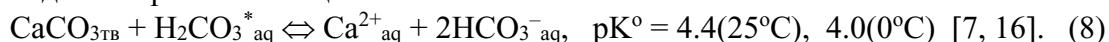
Для решения наших задач (с учетом приведенных данных) в качестве базисных следует рассмотреть следующие процессы. Во-первых, в водном растворе в любой момент и повсеместно (в любой макроточке) существует равновесие:



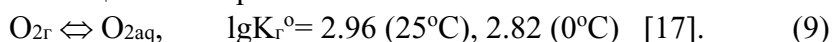
Во-вторых, постоянно действует буферный резервуар атмосферы по всей границе ее контакта с водами:



В-третьих, множество рассеянных контактов с карбонатно-кальциевыми разностями поставляют в воды бикарбонат кальция:

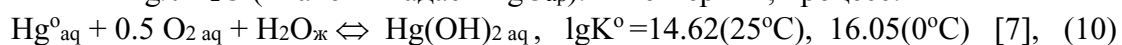


Итак, уровни pH , а также их сезонные, суточные и пространственные колебания можно конструктивно проинтерпретировать с учетом именно равновесия (6). Иными словами, их можно представить как следствие уровней концентраций и их колебаний лишь двух детальных компонентов: $H_2CO_3^*$ и HCO_3^- , причем, первый из них формируется не за счет процесса (7). Режим кислорода в рассматриваемых поверхностных водах относительно прост – в большинстве случаев можно ограничиться оценкой по равновесию:



Величины E_h в рассматриваемых водах практически всегда (117–561 мВ, чаще 400 мВ) резко ниже расчетных значений кислородного потенциала (756–820 мВ при $pH \cong 7.8$ и $t = 25-0^\circ C$ [7]). Естественно ожидать, что какие-то из подсистем, определяющих E_h , а не кислородная, могут оказаться лабильными к окислительно-восстановительному действию на химические формы ТМ (в том числе и ртути).

Проделанный анализ (на основе изложенного и материалов [7, 8]) возможных локальных состояний ртути в водах и атмосфере позволил сделать ряд выводов. Во-первых, в подсистеме неорганических комплексов ртути(II) в средних (pH около 7.5) и щелочных водах (pH до 9.2) доминирует *детальный компонент* $Hg(OH)_2$. По этой причине активность Hg^{2+} в этой области pH квадратично уменьшается при увеличениях щелочности. Во-вторых, в кислой среде, особенно вблизи нижних границ $pH=6.4$, начинают доминировать *детальные компоненты* $Hg(OH)Cl$ и $HgCl_2$. По этой причине концентрации ионов водорода здесь утрачивают свою способность влиять на активность Hg^{2+} , уступая эту роль хлорид-ионам. В-третьих, верхняя граница возможной концентрации *детального компонента* $Hg(OH)_2$ составляет $\approx 22-44$ мг Hg/lH_2O (иначе выпадает $HgO_{кр}$). В-четвертых, процесс:



судя по термодинамическим данным, должен был бы идти практически до конца вправо. Однако, из лабораторной практики и натурных данных известно, что он *существенно заторможен*. Это позволяет получать насыщенные растворы металлической ртути без сколь-нибудь заметного превращения ее в $Hg(OH)_2$ по (10). Поэтому при преобладании в водах элементарной ртути ее концентрация ограничена сверху лишь 60 мкг/л ($25^\circ C$), т.е. 120 единицами ПДК (иначе выпадает осадок $Hg_{ж}$). В атмосфере соответствующее содержание ртути может быть ограничено 20 мкг/л [8]. В принципе, в водах возможны и иные механизмы, ответственные за преобладание элементарной формы (один из них – с участием подвергающегося окислительной деструкции органического вещества). Все же подчеркнем, что в водах (и в атмосфере) при малейших предпосылках для снятия заторможенности с процесса (10) он должен течь практически до конца. Причем в водах в таких случаях может реализоваться ситуация с отношением концентраций $Hg(OH)_2$ к Hg^0 вплоть до 10^{13} . К сожалению, вопросы о характеристиках и уровнях связывания ртути на органическом веществе вод остаются пока открытыми [6]. Но мы полагаем, что сделанные выше выводы не только не утратят силы, но и будут полезны для комплексного анализа перераспределений ртути между уже рассмотренными (неорганические компоненты вод) и пока не рассмотренными (растворенное органическое вещество, коллоидное взвешенное неорганическое и органическое вещество и т.п.) нами подсистемами вод. Естественно, что сформированный в [7, 8] набор ключевых констант открыт для уточнений и дополнений. В целом, в процессе роста объема исследовательской и натурной информации представленное здесь решение окажется полезным для постановки и решения новых конкретных задач (прежде всего, в области химии ТМ в окружающей среде).

1. Mason R.P., Fitzgerald W.F., Morel F.M. Biogeochemical Cycling of Elemental Mercury: Anthropogenic Influence // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. V. 58. № 15. P. 3191-3198.
2. Ершов Ю.А., Плетенева Т.В. Механизмы токсического действия неорганических соединений. М.: Медицина. 1989. С. 166.
3. Сухенко С.А. Ртуть в водохранилищах: новый аспект антропогенного загрязнения атмосферы. – Новосибирск, СО РАН. – 1995. – Серия «Экология». Вып. 36.
4. Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances. Proc. NATO Advanc. Res. Work./ Ed. by Baeyens W., Ebinghaus R., Vasiliev O. Novosibirsk. 1995. 563 p.
5. Белеванцев В.И., Гуцина Л.В., Оболенский А.А. Определение растворимости $Hg_{ж}$ в воде методом высокотемпературной спектроскопии // *Геохимия*. 1989. № 2. С. 274-279.
6. Белеванцев В.И., Смоляков Б.С., Рыжих А.П. Химико-термодинамическое моделирование состояния тяжелых металлов в природных водах (с учетом связывания на РОВ) / В сб.: Фунд. проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия. Томск: Изд-во НТЛ. 2000. С. 376-380.

7. Белеванцев В.И., Малкова В.И., Рыжих А.П., Смоляков Б.С., Аношин Г.Н. Один из аспектов химико-термодинамического моделирования в решении комплексных задач описания состояний водных систем // Химия в инт. уст. развития. 2004. Т.12. № 6. С. 757-767.
8. Белеванцев В.И., Гущина Л.В., Оболенский А.А. и др. Химико-термодинамические аспекты состояния ртути в пресных поверхностных водах и атмосфере // Химия в интересах устойчивого развития. 1995. Т. 3. Вып.1-2. С. 3-11.
9. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Исследование сложных равновесий в растворе., Новосибирск: Наука. 1978. 254 с.
10. Белеванцев В.И. Постановка и описание исследований сложных равновесий в растворах: учеб. пособие / Новосиб. ун-т. Новосибирск. 1987. 80 с.
11. Белеванцев В.И. Термодинамические характеристики химических форм и детальных компонентов // Журнал физической химии. 2002. Т.76. № 4. С. 608-614.
12. Белеванцев В.И., Асеева В.Н. Стандартизация констант равновесий диссоциации кислот и образования комплексов в смешанных растворителях // Российский химический журнал. 2000. Т.44. Вып.3. С. 58-69.
13. Белеванцев В.И. Специфика детальных компонентов раствора // Докл. АН СССР, Физ. химия. 1991. Т. 320. № 5. С. 1147-1151.
14. Белеванцев В.И., Рыжих А.П. Применение понятий формальный элемент, исходный и детальный компоненты, фаза и химическая форма в моделировании состояний гомо- и гетерогенных систем // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 5. С. 833-837.
15. Малкова В.И. Матобеспечение к исследованию некоторых классов сложных равновесий в растворах: Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук, Новосибирск. 1993.
16. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, , М.: Иностран. литература. 1954. 400 с.
17. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. Л.: Атомиздат. 1989. 239 с.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РТУТИ СОРБЕНТАМИ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Бобылева А.В., Домрачева В.А.

Национальный исследовательский Иркутский технический университет, Иркутск
Lastochc2009@yandex.ru

По разным оценкам ежегодное поступление ртути в окружающую среду различное и колеблется от 2000 до 2200 тонн, с содержанием в отдельных районах до $2,0 \text{ нг/м}^3$, при ПДК $0,0003 \text{ мг/м}^3$. Опасность ртути состоит в том, что она, как экотоксикант, накапливается в пищевых цепочках, по которым поступает в организм человека. Кроме того, металлическая ртуть под воздействием микроорганизмов почвы и донных отложений водоемов преобразуется в метилртуть – яд, поражающий ЦНС человека. Ртуть в окружающую среду может попадать двумя способами. От природных источников – все месторождения ртутных соединений, антропогенные источники – сжигание топлива, при производстве черной и цветной металлургии, наблюдается высвобождение природной ртути в окружающую среду, целенаправленно в технологии по извлечению золота используют ртуть, в процессе амальгамации. По принятому в 1961 году закону процесс амальгамации на золотодобывающих предприятиях был запрещен, однако, фактические данные говорят об использовании ртути в технологии амальгамации до сегодняшнего дня. Поэтому можно говорить о сложной экологической ситуации в нашей стране в связи с образованием отходов ртутьсодержащих хвостов на золотодобывающих предприятиях.

Получение золота на сегодняшний день и в будущем – одна из перспективных отраслей промышленности в России. В стране в среднем каждый год добывается 203 т золота, следовательно, использование ртути и остаток ее в техногенных образованиях носит колоссальный негативный характер для окружающей среды и здоровья человека. Данная работа посвящена извлечению ртути из техногенных образований с помощью углеродных сорбентов.

Извлечение ртути из отходов золотодобывающих предприятий позволит снизить содержание ее в окружающей среде, тем самым уменьшить отрицательное влияние на биосферу и здоровье человека [1].

Традиционно для извлечения тяжелых металлов, в том числе ртути используют реагентный метод – метод осаждения. В результате осаждения повышается общее солесодержание техногенных образований и сточных вод (СВ), возникают проблемы отделения и утилизации осадков. В мировой практике одним из наиболее перспективных способов доочистки производственных стоков, включая техногенные образования, признается сорбционная физико-химическая очистка стоков. Для ее широкой реализации необходимы промышленно доступные, достаточно недефицитные, дешевые и легко регенерируемые или утилизируемые сорбенты. Среди сорбентов, используемых в процессе очистки, следует выделить углеродные сорбенты (УС) различных модификаций. В производстве применяются сорбенты с развитой внутренней структурой: силикагели, алюмогели, активные угли. Преимуществом сорбционного метода является возможность удаления загрязнений чрезвычайно широкой природы практически до любой остаточной концентрации, независимо от их химической устойчивости, отсутствие вторичных загрязнений и управляемость процессом. Главным достоинством сорбционного метода является многократное использование сорбента в цикле «сорбция-десорбция», что значительно увеличивает экономическую эффективность сорбционной очистки. Кроме решения проблемы очистки СВ и техногенных образований до значений ПДК, можно одновременно произвести извлечение ценного компонента с поверхности сорбента.

Восточная Сибирь располагает богатейшей сырьевой базой для производства углеродных сорбентов, что делает возможным получение сорбентов с оптимальным сочетанием цены и качества.

Исследование сорбентов на основе каменных и бурых углей показало, что сорбционная активность сорбентов на основе бурых углей по отношению к ионам металлов значительно

выше, чем сорбентов на основе каменных углей. Увеличение сорбционной емкости объясняется природой сорбентов, а именно: бурые угли более «молодые», чем каменные, поэтому функциональных групп и активных центров на поверхности сорбента у них больше [2].

Процесс сорбции ионов ртути проводили в статических условиях. В качестве сорбента использовали сорбент АБЗ (активат бурый зернистый) и параллельно КАД-йодный. Физико-химические свойства сорбентов АБЗ и КАД - йодный приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства сорбентов АБЗ и КАД-йодный

№	Наименование показателей	АБЗ	КАД-йодный
1	Размер зерен, мм	0,5-2,5	0,5-2,5
2	Прозрачность (ГОСТ 16188-70)	68	68
3	Общая суммарная пористость, см ³ /см ³	0,65	0,65
4	Объем микропор, см ³ /см ³	0,28	0,28
5	Объем переходных пор, см ³ /см ³	0,06	0,06
6	Насыпная плотность, г/дм ³	420	420
7	Сорбционная активность по йоду, %	65,0	65,0
8	Массовая доля влаги, %, не более	5,0	5,0
9	Удельная поверхность, м ² /г	480	480

Значительное влияние на процесс сорбции оказывает кислотность среды. Исследования по определению оптимального значения рН проводили в статических условиях. На рисунке 1 приведены кривые по определению оптимальной области рН для сорбции ионов ртути (II) сорбентами АБЗ и КАД-йодный. Оптимальная область рН для сорбции ионов ртути (II) составляет рН 3.0–4.5.

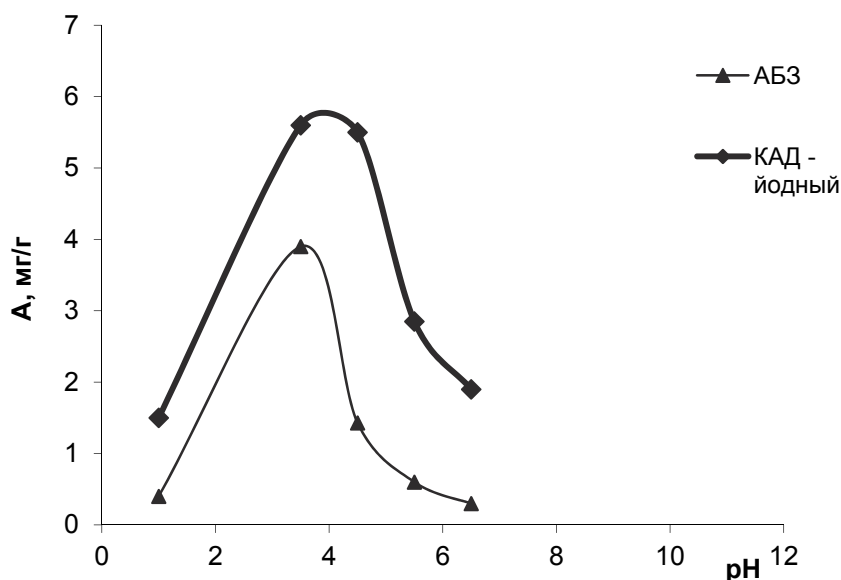


Рис. 1. Зависимость сорбции ионов ртути от рН

Проведено исследование закономерностей сорбции ионов ртути в статических условиях. При оптимальных значениях рН были получены изотермы сорбции ионов ртути(II). Концентрация ионов ртути изменялась от 4,5 до 20 мг/л. Время контакта сорбента с растворами солей составило 2 часа.

Изотермы сорбции ртути сорбентами АБЗ и КАД-йодным приведены на рисунке 2.

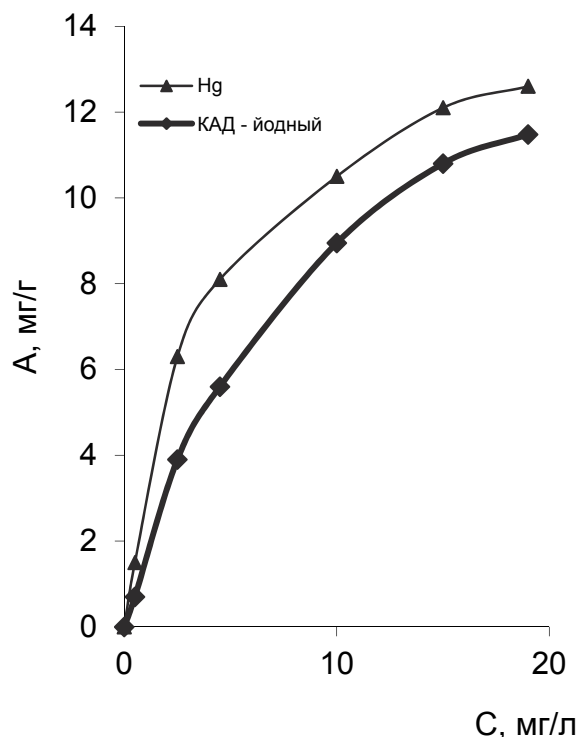


Рис. 2. Изотерма сорбции ртути сорбентами АБЗ и КАД-йодный

Изотерма характеризуется монотонным приближением адсорбции к некоторому предельному значению, соответствующему заполненному монослою. Для изотерм мономолекулярной сорбции характерно высокое сродство извлекаемых ионов к сорбенту. Такая форма кривой является следствием неоднородности поверхности и различные адсорбаты (возможно, комплексы между адсорбатом и адсорбентом) могут претерпевать фазовые переходы, которые четко проявляются на однородных поверхностях. Для мономолекулярной сорбции характерно высокое сродство извлекаемых ионов к сорбенту.

Сорбция процесс экзотермический, следовательно, с увеличением температуры емкость сорбента по отношению к металлам уменьшается. Результаты исследований приведены на рисунке 3.

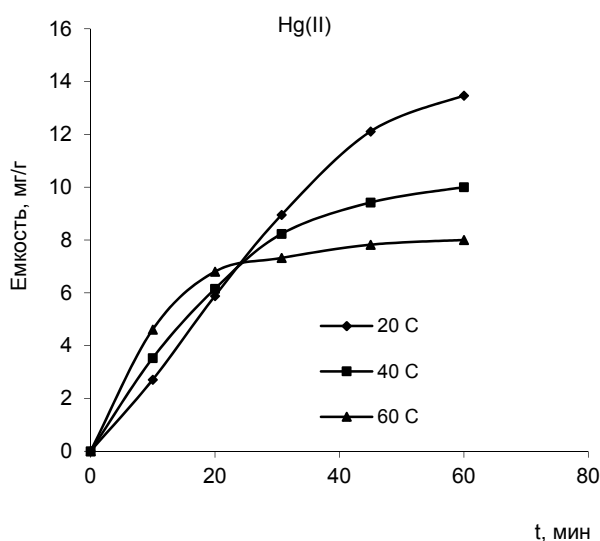


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов ртути(II) из модельного раствора при различных температурах

Кинетические исследования показали, что сорбционное взаимодействие в системе «металлосодержащий раствор–углеродный сорбент» протекает достаточно интенсивно. При исходной концентрации ртути 4-5 мг/л для ртути при увеличении температуры с 20 до 80 °С время установления сорбционного равновесия уменьшается с 90 до 30 минут [3].

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить оптимальные условия для извлечения ртути из техногенных образований сорбентами АБЗ и КАД-йодный, показания рН 3,0–4,5, кинетика сорбции позволяет установить неоднородности поверхности, оптимальная температура проведения сорбции 20 °С, следовательно, сорбция процесс экзотермический.

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
2. Домрачева В.А., Вещева Е.Н., Трусова В.В. Технологические и экологические аспекты переработки техногенного сырья, содержащего тяжелые металлы. / Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения 2010) // матер. междунар. совещ. Казань, 13-18 сент. 2010 г. Москва: 2010. С. 437-440.
3. Домрачева В.А., Шийрав Г. Адсорбционное извлечение ионов тяжелых металлов углеродными сорбентами в статических условиях. Цветные металлы. 2013. №1. С. 35-40.

РТУТЬ И ЕЕ ТЕРМОФОРМЫ В ПОЧВОГРУНТЕ ПРИ ОЦЕНКЕ СОСТОЯНИЯ ГОРОДСКОЙ СРЕДЫ

Богданов Н.А.
Институт Географии РАН, Москва
nabog@inbox.ru

Введение. Важность решения проблем идентификации генезиса и нормирования ртути для диагностики состояния земель не нуждается в пространном обосновании. Почвы, «обогащенные» поллютантами, обеспечивают вторичное загрязнение сопредельных сред, что в конечном итоге пагубно отражается на здоровье человека. В данном случае, речь идет об оценке состояния промышленно-жилого, отчасти административного, городского квартала, долгое время подвергавшегося, кроме всего прочего, направленному воздействию опасного токсиканта – *Hg*.

Оценки такого рода производятся различными методами: *а)* сравнением абсолютных концентраций (*C*); *б)* их отношением к фоновому содержанию ($K_c = C / C_{фон}$); с учетом как нормативных показателей *в)* $ПДК = 2,1$ мг/кг [1], так и «целевых» уровней содержания в почве *г)* 0,4 мг/кг, кратного $ПДК с.с. = 300$ нг/г в атмосферном воздухе [2] и *д)* 0,3 мг/кг – безопасной пороговой концентрации в известном голландском списке загрязняющих веществ (*ЗВ*) [3]. Достаточно новое направление в диагностике ртутного загрязнения, не имеющее пока гигиенического обоснования – идентификация генезиса и экологической опасности очагов накопления *Hg* в почвогрунте и аллювии по соотношению в пробах ее термоформ [4-6 и др.].

Цель исследования – диагностика эколого-гигиенического состояния территории квартала в центре крупного индустриального города по содержанию в почвогрунте *Hg* и ее термоформ.

Объект и методы исследования. В качестве объекта оценок выбран квартал (размером 300 х 500 м) в Лефортово (Москва), где размещены корпуса учебных и медицинских заведений, московского НИИ приборной автоматики (МНИИПА), пункты обслуживания транспортных средств и др. По северной и северо-восточной окраинам квартала расположены многоэтажные жилые дома. Население их подвергалось воздействию выбросов, при господствующих здесь юго-западных ветрах, от расположенных поблизости металлургических и приборостроительных производств, транспорта и обслуживающих его объектов (депо тепловозов, пункты регенерации моторных масел и др.) – *основных источников ЗВ*, включая *Hg*. Повышенные концентрации *ЗВ* в атмосфере (4,3-5 $ПДК$ – NO_2 , SO_2 и др.) наблюдаются в штиль и при любых направлениях ветра средней скоростью до 7 м/с (данные МосЦГМС). Техногенный маломощный (~1 м) насыпной гравийно-песчаный слабо задернованный и гумусированный почвогрунт «культурного» слоя утратил генетические связи с материнскими песками. На древесно-кустарниково-травянистых газонах нередко скопления разного рода отходов [7] (рисунок).

Методика работ включала: отбор в полотняные мешочки 35 проб (по 0,3 кг каждая) почвогрунта методом «конверта» из слоя 0-0,1 м с площадок 10-30 м² по сети 20-40 х 50-100 м с последующим высушиванием в темном помещении при нормальных условиях. Образцы отобраны в конце засушливого летне-осеннего периода с максимальным в году концентрированием *ЗВ* в природных средах.

Валовое содержание *Hg* и ее термоформ определено по [4] на атомно-абсорбционном анализаторе *ИМГРЭ-900* (А.А. Волох [5, 6]) с контролем отдельных измерений методом «холодного пара». Пределы обнаружения – 1 мкг/кг [6]. Поскольку между комплексами соединений нередко перекрытия $t^\circ C$ возгонки и большой температурный интервал обнаружения (например, для *СВ* – 70-180 $^\circ C$, сорбционных форм – 250-400 $^\circ C$, *ИЗ* – 500-1100 $^\circ C$), термоформы используются в соответствии с их обобщенными названиями. По [4]: *СВ* – «свободная» (Hg^0 , фториды, бромиды, йодиды, нитраты, ацетаты, фульминаты); *ХЛ* – «хлоридная»

(хлориды, арсенаты, метил- и этилртуть); *ФС* и *ХС* – «сорбционные» (физически и химически сорбированная); *СУ* – «сульфидная» (сульфиды, оксиды, сульфаты); *ИЗ* – «изморфная» (силикаты и др. инертные формы).

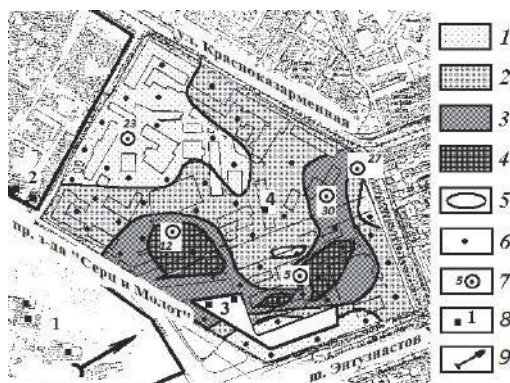


Рис. Эколого-гигиеническое состояние квартала и воздушно-го бассейна над ним по концентрации Hg в почвогрунте [7].
1, 2, 3 и 4 – кратность содержания Hg (C) в почве нормативу 0,4 мг/кг [2], соответствующему ПДК_{с.с.} = 300 нг/м³ Hg в атмосферном воздухе, ПДК_{с.с.}: 0,5-1, 1-2, 2-3 и 3-8,1, соответственно; **5** – изолинии кратности отношения ($C / 0,4$); **6** – точки отбора проб почвогрунта; **7** – то же, номера образцов, в которых определены термоформы Hg ; **8** – источники выбросов: **1** – паровозное депо завода «Серп и Молот», **2** – завод Всероссийского Энергетического института (ВЭИ), **3** – пункты отжига моторного масла (высота труб 5-7 м), **4** – цех гальваностегии МНИИПА; **9** – вектор господствующего в году направления ветра

Основные показатели для диагностики генезиса (коэффициент $K_{эл}$: эндогенного приноса) и экологической опасности (коэффициент K_a : геохимической активности) аномалий Hg в почвах и аллювии разработаны [5, 6] в русле начинаний [4] на примере Астраханского региона. Состояние целинных или слабо урбанизированных его земель принято за базу сравнения результатов оценок объекта исследования – за условный «эталон».

При термическом разложении образца подвижность выделяемых форм снижается с повышением порога прогрева пробы. В данном конкретном случае нами условно выделены два интервала, соответствующих выходу термоформ: *мобильных* ($ХЛ$) и сорбционных, с более миграционно *устойчивыми* типами связей ($ФС + ХС$). Поэтому, имевший в «эталонном» варианте [5, 6] вид ($K_a = ХЛ / ИЗ$), показатель геохимической активности K_a для рассматриваемых условий, в которых не обнаружен выход наиболее низко- и высокотемпературных термоформ, модифицирован: $K_a = (мобильные / устойчивые)$, а $K_{эл}$ и вовсе не рассчитывался. В тоже время, предложены новые показатели: коэффициент $K_{уст}$ – *устойчивости* соединений: отношение суммы миграционно пассивных *устойчивых* термоформ в точках отбора проб к таковым на условном фоне (проба № 23); $K_{моб}$ – *мобильности*: то же, но для суммы *мобильных* термоформ (табл. 1-2).

Помимо Hg анализировались микроэлементы I-III классов опасности, углеводороды, воднорастворимые ионы SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , рН, гумус, Р и К.

Таблица 1. Распределение полного спектра термоформ Hg в нейтрально-щелочном почвогрунте: фон и урбанизированные территории, Астраханский регион [5, 6]

Термоформы (по [4])	Геохимическая активность форм	t°С возгонки	АГК, S ₁ ,%* (супеси)		S ₂ ,%** (супеси, су- глинки)		АГК, Ка ₁	Ка ₂
СВ	Мобильные	<180	25 (21)	41 (53)	10 (1)	30 (91)	0,7-1,0 (2,0) при Кэп = 0,80	0,7 (90) при Кэп = 0,13
ХЛ		180-250	16 (32)		20 (90)			
ФС	Устойчивые	250-360	18 (18)	20 (20)	12 (6)	25 (7)		
ХС		360-400	2 (2)		13 (1)			
СУ	Инертные	400-500	15 (11)	39 (27)	16 (1)	45 (2)		
ИЗ		500-1100	23 (16)		29 (1)			

* – фон: полупустыни в районе функционирования Астраханского газового комплекса (АГК) – термоформы от валового их количества, % (при Hg[вал] = 9 мкг/кг). В скобках – в аномалии: зона влияния АГК (при Hg[вал] = 36 мкг/кг);

** – поселки и их окрестности в дельте Волги: то же, среднее для супесей и суглинков (при Hg[вал] = 18 мкг/кг). В скобках – в аномалии со слабым хлоридно-сульфатным засолением грунта: пос. Оранжереи (при Hg[вал] = 244 мкг/кг). Значения Ka – аналогично: фон (аномалия).

$K_{эп} = \sum 1 \text{ проба } (ИЗ+ХС+СУ+ФС) / \sum \text{фон } (ИЗ+ХС+СУ+ФС)$

Таблица 2. Ртуть в пробах почвогрунта квартала Лефортово, Москва

№ пробы – ситуация	Hg[вал], мкг/кг	Термоформы	t°С воз- гонки	Содержа- ние, %		Ка	К _{моб}	К _{уст}
27: <i>жилая зона – дет- ская площадка, мно- гоэтажные дома, Про- езд № 137</i>	794	<i>Мобильные, ХЛ</i>	180-210	23,8	41,3	0,56	1,35	0,84
			210-260	17,5				
		<i>Устойчивые, ФС</i>	260-280	15,9	58,7			
			280-360	42,8				
30: <i>жилая зона – ав- тостоянка, двор мно- гоэтажных зданий</i>	1214	<i>Мобильные, ХЛ</i>	185-210	16,7	35	0,53	1,15	0,94
			210-250	18,3				
		<i>Устойчивые, ФС</i>	250-270	15,0	65			
			270-310	18,3				
			310-360	31,7				
5: <i>рабочая зона – вхо- дящий ЮЗ угол, площадка отдыха со- трудников</i>	3245	<i>Мобильные, ХЛ</i>	170-280	51,6	51,6	1,60	1,70	0,70
		<i>Устойчивые, ФС</i>	280-310	16,1	48,4			
			310-360	32,3				
12: <i>рабочая зона – травянистый газон с древесной раститель- ностью в понижении рельефа</i>	1627	<i>Мобильные, ХЛ</i>	180-240	33,3	33,3	0,83	1,09	0,96
		<i>Устойчивые, ФС</i>	240-290	26,7	66,7			
			290-360	40,0				
23: <u>условный фон</u> – вне зоны направлен- ного воздействия ис- точников (травяни- стый газон)	258	<i>Мобильные, ХЛ</i>	170-215	18,0	30,5	0,45	1,0	1,0
			215-240	12,5				
		<i>Устойчивые, ФС+ХС</i>	240-270	13,9	69,5			
			270-310	15,3				
			310-400	40,3				

Примечания:

пробы № 5-30-27 – в зоне подфакельного рассеивания выбросов от пунктов отжига моторных масел (с юго-запада на северо-восток). Курсивом выделены термоформы для расчета показателя Ka.

Результаты и обсуждение. Микроэлементы мигрируют в атмосфере, в основном, с аэрозолями. Соединениям *Hg* чаще присуще парогазовое состояние. Радиус воздействия источников при этом расширяется. В городах существенную роль играют седиментационные барьеры (архитектурно-планировочного типа, депонирующий эффект зеленых насаждений и др.). Около 60 % от массы *ЗВ* концентрируется в 0-10 см слое, как правило, щелочных почв, общегородской фон загрязнения которых создают выбросы автотранспорта (особенно, в радиусе до 300 м от магистралей: Zn, Pb, Ni, V, Cd, Sn, Sr, Cu, Hg и др.) [7, 8].

Техногенное воздействие приводит не только к увеличению количества *Hg[вал]*, но и к изменениям в соотношении ее термоформ в образцах [4-7]. Для техногенной ртути характерны, в основном, подвижные низкотемпературные «хлориды». Они преобладают над инертными высокотемпературными «изоморфными» термоформами (устойчивыми в зоне гипергенеза) тем больше и экологически опаснее, чем интенсивнее вредное воздействие антропогенного фактора. *ИЗ*-термоформы доминируют на фонах и в зонах глубинных разломов земной коры ($K_{эп} > 1$ – природное накопление) [4, 5]. Пороговые значения показателя *Ка*: $\leq 0,7-1,0$ – «фон», природные; $> 1,0$ – «техногенные», миграционно активные экологически опасные соединения.

Рассматриваемый пример оценок позволил выявить различия в полноте нахождения в грунте спектра термоформ между слабо урбанизированными землями «эталонного» региона и кварталом крупного индустриально развитого города (Москва). В первом варианте повсеместно обнаружен полный спектр термоформ *Hg* (табл. 1). При повышенном содержании *Hg[вал]* (> 250 мкг/кг), устойчивая корреляционная связь *СВ* и *СУ* термоформ (до 0,94) указывает на активное образование металлической *Hg* из сульфосолей [4-8]. Увеличивается и теснота связей между *ХЛ* и *ФС* термоформами, объясняемая повышенным поступлением *Hg* на центрах конденсации – аэрозолях [5, 6]. Во втором варианте – отсутствие соединений *Hg* природного генезиса в «лице» *СУ* и *ИЗ* термоформ, очевидно, не обеспечивает выделение «свободных» термоформ. В то же время, при содержании *Hg[вал]* $> 0,1$ мг/кг [8] (табл. 2) в условиях щелочных почв ($pH = 7-8$, в квартале) с высоким содержанием гумуса (5-8 %, против ≤ 2 % в песчаных подзолах), нефтепродуктов (до 3800 мг/кг, в основном – тяжелые маслянисто-смолистые и смолистые: > 1000 мг/кг в 44 % проб), сульфатов (до 432 мг/кг, *ПДК* = 160 мг/кг) создаются благоприятные условия для устойчивой сорбции *ЗВ* и метилирования *Hg* [8]. Метил-*Hg* подвижна, летуча и токсична.

По *Hg[вал]* превышения эколого-гигиенически значимых пороговых концентраций в почвогрунте квартала составили: а) 25-325 *Кс* (*Hg[вал]* = 251-3245 мкг/кг, фон = 10 мкг/кг); б) до 1,5 *ПДК* («очень сильное» загрязнение [1]); в) почти 11-ти кратное (10-ти кратное в жилом массиве) превышение «целевого» безопасного уровня (0,3 мг/кг [3]). Загрязнение приземного слоя (0-2 м) атмосферного воздуха в районе бывшего госпиталя (проба № 5) – 8,1 *ПДКс.с.*, а в жилом секторе квартала (пробы № 30 и 27) – часто, на уровне 3-8 *ПДКс.с.* (ориентируясь на зависимость [2]).

Кроме того, пространственно совпадали ореолы SO_4^{2-} (до 432 мг/кг, *ПДК* = 160 мг/кг) и F^- (до 14,1 мг/кг, *ПДК* = 10 мг/кг), которые, как известно, обладают синергетическим эффектом токсического воздействия на здоровье человека. Схожесть конфигурации и наложение ореолов *Hg*, бенз(а)пирена, SO_4^{2-} и F^- указывали на внешнее влияние – привнос *ЗВ* от юго-запада, со стороны з-да «Серп и Молот» [7].

Выводы. Анализ соотношений *Hg[вал]* и вариаций содержания в почвогрунте ее термоформ позволяет сформулировать ключевые моменты эколого-гигиенического состояния городской среды (на примере данного квартала Москвы).

1. С учетом гигиенических нормативов [1-3]: загрязнение *Hg[вал]* отдельных участков квартала, включая корпуса жилых домов, классифицируется как «очень сильное» (почвогрунт и атмосферный воздух).

2. Исследованием распределения термоформ *Hg* на объекте исследования и сравнением состава их спектра с «эталонном» (целинными или слабо урбанизированными землями Аст-раханского региона, местами пересеченными глубинными разломами, где представлен полный спектр термоформ [5, 6]), установлено:

а) в условиях крупного индустриального города, в отличие от состояния «эталонных» земель, отсутствуют как природные инертные и миграционно устойчивые «сульфидные» и «изоморфные», так и высокотоксичные низкотемпературные СВ термоформы;

б) для городских условий, при содержании $Hg[вал] = 258$ мкг/кг, близком к эталонному (250 мкг/кг [5, 6]), пороговые величины показателя Ka , также как и для «эталонных» земель, оказались близки по значениям (0,7 и 0,45). Экологическая опасность ореолов напрямую контролируется в этих условиях ростом количества $Hg[вал]$;

в) на «эталонных» землях, при меньшей техногенной нагрузке, нередко иные ситуации. Очаги с низким содержанием $Hg[вал]$ и доминированием миграционно активных «хлоридных» термоформ зачастую представляют здесь большую экологическую опасность, чем аномалии с высокими концентрациями $Hg[вал]$, но превалированием инертных и устойчивых в зоне гипергенеза «сульфидных» и «изоморфных» термоформ;

г) на территории квартала обнаружены проблемные очаги с различным механизмом накопления Hg : 1. Фоновое (условно), лишённое направленного воздействия источников токсиканта (проба № 23), 2. Интегральное – от внешних и внутренних источников, контролируемое особенностями архитектурной планировки, рельефом местности и характером растительного покрова (проба № 12). Хотя очаг и не представляет экологической опасности ($Ka < 1$), однако количество мобильных термоформ здесь немного выше, чем на местном условном «фоне» ($K_{моб} = 1,09$ и $1,0$, соответственно); 3. Подфакельное рассеивание от точечного местного низковысотного источника (пробы № 5, 30, 27). Шлейф покрывает жилые дома, а его дистальное окончание испытывает значимое внешнее воздействие прилегающей автомагистрали с не очень интенсивным транспортным потоком (проба № 27). С удалением от источника сразу наблюдается резкое уменьшение (на ~200, %) значений Ka (почти до фоновых величин: с 1,6 до 0,53). Однако динамика показателей $K_{моб}$ и $K_{уст}$ свидетельствует, все же, об экологически опасном превышении в ореолах мобильных над комплексом миграционно устойчивых термоформ (при возрастании доли последних с удалением от источника). На проявление внешних факторов воздействия чутко реагирует показатель $K_{моб}$ (увеличением своих значений на 17 %: с 1,15 до 1,35; табл. 2).

Заключение. Информативность оценок эколого-гигиенического состояния территорий, как сильно урбанизированных, так и целинных земель, существенно повышается с использованием не только абсолютных концентраций в почвогрунте Hg , но и с учетом количественных соотношений ее термоформ. Дальнейшие шаги в этом направлении должны сопровождаться попытками гигиенического обоснования такого рода диагностики.

1. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы. СанПиН 2.1.7.1287-03. М.; Минздрав РФ, 2003. 18 с.

2. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов по их содержанию в снежном покрове и почве. // Главное санитарно-профилактическое управление МЗ СССР. № 5174-90. М.: ИМГРЭ, 1990. 15 с.

3. Бессонов В.В., Янин Е.П. Способы оценки и ремедиации загрязненных ртутью городских почв // Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. М.: ИМГРЭ, 2005. С. 160-180.

4. 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. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1995. № 3. С. 151-159.

5. Богданов Н.А. Способ идентификации природных и техногенных литохимических аномалий ртути на территории Аксарайского газоконденсатного месторождения // Литология и полезные ископаемые. 1999. № 6. С. 659-667.

6. Богданов Н.А., Волох А.А., Морозова Л.А. Опыт выявления экологически опасных зон ртутного загрязнения почв и донных отложений // Экологическая химия. 2000. № 2. С. 115-130.

7. Богданов Н.А. Эколого-гигиеническое состояние городской среды квартала в административном округе Москвы Лефортово // Геоэкологические проблемы Новой Москвы: Сб. науч. тр. /отв. ред. А. В. Кошкарёв, Э.А. Лихачева, А.А. Тишков. М.: Медиа-ПРЕСС, 2013. С. 54-65.

8. Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: Аналитический обзор // Ч. 1-3. Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1989. Ч. 1. 140 с., Ч. 2. 154 с. и Ч. 3. 204 с.

УСТАНОВКА ОЧИСТКИ ГАЗОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ КАПСЮЛИРОВАННЫХ ГИЛЬЗ ПАТРОНОВ СТРЕЛКОВОГО ОРУЖИЯ

Борзых М.Н.

Ассоциация предприятий по обращению с ртутьсодержащими отходами, Москва
mnborzik@mail.ru

При утилизации гильз патронов стрелкового оружия (ПСО) по методу, разработанного в ОАО «Конструкторское бюро автоматических линий имени Льва Николаевича Кошкина», в электропечи барабанного типа ПБВ-5.27/6 происходит нагрев гильз до температуры 500⁰С и выдержка в зоне нагрева не менее 5 мин для сжигания ударного состава. Конструкция печи позволяет обеспечить продувку барабана воздухом и имеет со стороны загрузки патрубков Ду 100 мм для подключения системы удаления газов до 100 м³/ч при температуре до 300⁰С.

Расчётная производительность печи по загружаемым изделиям (диаметр 11,3 и 7,8 мм, высота 54 мм) составляет 42000 шт./ч или 350 кг/ч.

Среднее количество сжигаемого ударного состава в капсюлях гильз составляет 1344 г/ч, в том числе 336 г/ч гремучей ртути Hg(ONC)₂ (таблица 1). Ударный состав самопроизвольно срабатывает при температуре 180 ⁰С.

Ударный (капсюльный) состав КВ-24 состоит из 25% Hg(ONC)₂, 37,5% KClO₃, 37,5% Sb₂S₃. Масса состава в одном изделии 0,032±0,002 г.

При объеме технологического газа 100 м³/ч концентрация хлорида калия KCl превышает предельно-допустимую концентрацию ПДК (ГОСТ 12.1.005-88) в 600 раз, окиси сурьмы Sb₂O₃ – в 3000 раз, окиси серы SO₂ – в 200 раз, ртути – в **350 тысяч раз** ПДК рабочей зоны и **12 миллионов раз** ПДК в атмосфере среднесуточную.

Таблица 1 - Состав продуктов, выделяющихся при утилизации гильз ПСО

Вещество	Выделяется при утилизации, г:	
	1000 изделий	На максимальную производительность (42000 шт./ч)
KCl	7,3	306,6
Sb ₂ O ₃	10,31	433,02
SO ₂	6,01	252, 42 (88,4 л)
Hg	5,63	236,46
N ₂	0,79	33,18 (26,5 л)
CO	1,58	66,36 (53,0 л)
S	0,38	15,96
	32,0	Σ =1344

Актуальность создания установки очистки таких газов заключается в том, что в настоящее время имеется 120 номенклатур ПСО. Возраст основной массы находящихся на хранении патронов превышает гарантийный срок хранения в 25 лет, значительная их часть хранится более 40 лет.

При создании специального технологического оборудования для утилизации ПСО вопрос очистки технологических газов от загрязнений, в том числе и ртути, является основным с точки зрения экологической безопасности.

Задача утилизации ПСО носит межгосударственный характер. Так, Межгосударственная комиссия ОДКБ по военно-техническому сотрудничеству в плане подготовки Программы военно-технического сотрудничества на период до 2015 года, обсуждала также вопрос объединения усилий в сфере разработки, производства и утилизации патронов к стрелковому оружию, при этом подчеркивалось, что «в формате ОДКБ целесообразна разработка программы утилизации патронов стрелкового оружия, которых немало накопилось на военных складах всех государств организации».

Департаменте промышленности обычных вооружений, боеприпасов и спецхимии Минпромторга России также обращает особое внимание на экологическую безопасности при утилизации ртутьсодержащих составов.

В ОАО «Красноармейский НИИ механизации» (г. Красноармейск, Московской области) разработана техническое предложение по созданию установки очистки технологических газов, образующихся при утилизации капсьюлированных гильз ПСО, в соответствии с СТП 84.501-119-94 «Положение о порядке проведения научно-исследовательских, опытно-конструкторских, опытно-технологических и проектных работ» [1], ГОСТ 2.118-73 [2], ГОСТ 2.106-73 [3] и требованиями [4-7].

ОПИСАНИЕ И ОБОСНОВАНИЕ ВЫБРАННОЙ КОНСТРУКЦИИ

Поставленная задача по очистки газовых выбросов не ограничивается только улавливанием ртути. Продукты разложения ударного состава кроме ртути содержат значительное количество мелкодисперсных твердых веществ (KCl , Sb_2O_3 ~ по 300 г/ч), углекислого газа (~155 г/ч) и окиси серы SO_2 (~200 г/ч).

Особенность очистки таких газов заключается в необходимости предварительного отделения мелкодисперсных твердых частиц перед конденсацией ртути, иначе вся система газоочистки будет забита твердыми частицами, а после улавливания ртути необходимо уловить кислые газы (окись серы, в данном случае).

В рассматриваемом случае имеем небольшой расход газа – 100 м³/ч. Поэтому подобрать оборудование из каталогов проблематично. Нужно проектировать нестандартное оборудование.

В связи с тем, что основные компоненты токсичных выбросов находятся в твердом (сажа, конденсирующиеся неорганические соединения KCl , Sb_2O_3), газообразном (CO_2 , SO_2) и парообразном (аэрозоли и пары Hg) виде, разрабатываемая газоочистная установка должна состоять из двух частей: пылеулавливающих аппаратов и аппаратов по обезвреживанию токсичных газообразных выбросов.

Дисперсионный состав твердых продуктов неизвестен, но можно предположить, что их размер твердых частиц порядка нескольких микрон.

Для отделения твердых продуктов предлагается в систему очистки последовательно вставить циклон и фильтр рукавный. **Для конденсации ртути** - конденсатор ртути. **Для санитарной очистки** технологического газа от ртути - адсорбер. **Для улавливания кислых газов** – абсорбер или зернистый фильтр.

Очищенные отходящие газы выбрасываются через высокую дымовую трубу - рассеивание, которое обеспечивает необходимые ПДК загрязняющих веществ в воздушном бассейне.

Предложена следующая технологическая схема очистки газов производительностью 100 м³/ч (рисунок 1).

Установка из следующих узлов: циклона, фильтра рукавного, блока конденсаторов ртути, блока адсорберов с поглотителем ртути, блока адсорберов с поглотителем кислых окислов, вентилятора и трубы рассеивания

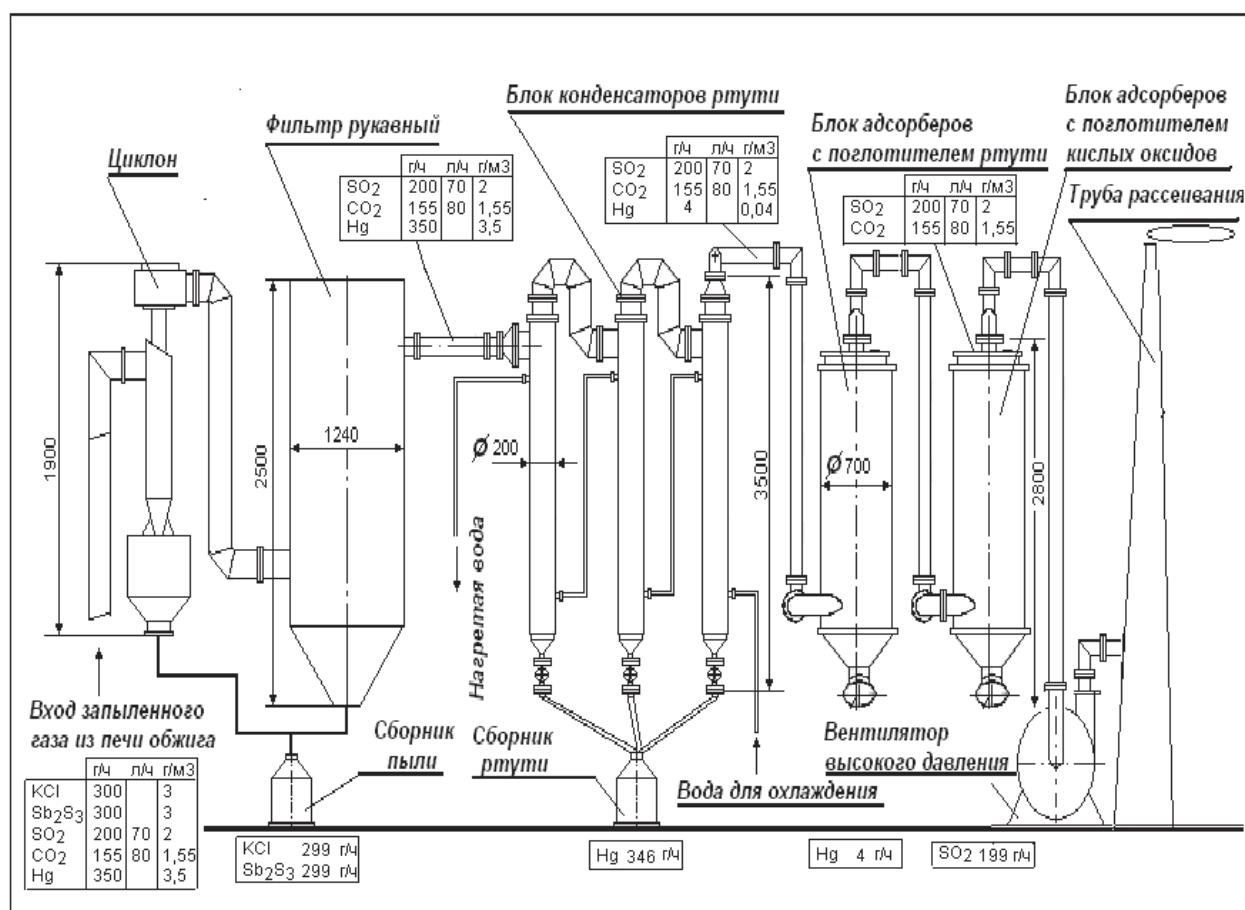
Ртутьсодержащий газ с высоким содержанием пыли (KCl , Sb_2O_3) при температуре 300-400⁰С поступает в циклон, где очищается от твердых частиц (~95%, 570г/ч). Доочистка газа от мелкодисперсных твердых частиц происходит в рукавном фильтре (~99%, 29,7 г/ч).

Очищенный от пыли газ поступает в конденсатор ртути, охлаждаемый водой, где осаждается основная масса ртути (~99%, 346 г/ч).

В адсорбере с химическим поглотителем ртути происходит доочистки газа от ртути (4 г/ч).

Далее газ поступает в адсорбер, заполненный доломитом (карбонатом кальция или негашеной известью), где улавливается окись серы (~99%, 199 г/ч).

Очищенный газ выбрасывается через высокую дымовую трубу (рассеивание).



2. Разработана технологическая схема очистки газов производительностью 100 м³/ч, состоящая из циклона, фильтра рукавного, блока конденсаторов ртути, блока адсорберов с поглотителем ртути, блока адсорберов с поглотителем кислых газов, вентилятора и трубы рассеивания.

3. Создание установки очистки газов, образующихся при утилизации капсулированных гильз ПСО, позволит проводить процесс утилизации ПСО в соответствии с требованием экологического законодательства, организовать промышленный выпуск таких установок, использовать опыт эксплуатации установки для применения отдельных узлов оборудования для создания систем очистки утилизации других специальных изделий, содержащих ртуть.

1. СТП 84.501-119-94. Положение о порядке проведения научно-исследовательских, опытно-конструкторских и проектных работ. ФГУП «КНИИМ».

2. ГОСТ 2.118–73. Единая система конструкторской документации. Техническое предложение.

3. ГОСТ 2.106–96. Единая система конструкторской документации. Текстовые документы.

4. «Правила устройства предприятий...». - М., 1989.

5. «Правила эксплуатации предприятий...». - М., 1991.

6. «Правила защиты от статического электричества в производствах отрасли». - М., Минмаш СССР, 1988.

7. Правила устройства электроустановок. - М., 1989

8. Борzych М.Н. Проблемы загрязнения окружающей среды ртутью и переработка ртутьсодержащих отходов. В 2 кн. – М., Издательский дом «Оружие и технологии, 2008.

ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ ГАЗОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ БОЕПРИПАСОВ

Борзых М.Н.

Ассоциация предприятий по обращению с ртутьсодержащими отходами, Москва
mnborzik@mail.ru

В настоящее время имеется значительное количество малогабаритных элементов боеприпасов, требующих экологически приемлемой утилизации, например, взрыватели авиационные (АМ-А, МДВ-2, МДВ-5 и др.), взрыватели артиллерийские (АР-5, БЗ7, РГМ и др.), средства воспламенения (КВ-2, КВ-5У, ГУВ-76 и др.), трассеры №1, № 2, № 5 и др.), воспламенители из ДРП 1 и ДРП 2.

Актуальность создания установки очистки газов, образующихся при утилизации элементов боеприпасов, заключается в том, что при подрыве или сжигании таких изделий образуется значительное количество веществ, в том числе и ртуть, которые наносят вред окружающей среде как при массовом уничтожении на полигонах, так и при уничтожении на стационарных установках.

По одному из методов уничтожение изделий производится в бронепечах при нагреве рабочей зоны до температуры, при которой срабатывают (детонируют, сгорают) элементы боеприпасов. С учётом прочностных характеристик печи суммарная масса ВВ в одновременно уничтожаемых изделиях не должна превышать 500 г. В час можно сделать два подрыва. Таким образом, в час выделяются продукты от уничтожения примерно одного килограмма взрывчатого вещества. Конструкция печи позволяет обеспечить продувку барабана воздухом и имеет со стороны загрузки патрубок для подключения системы удаления газов от 100 до 1000 м³/ч при температуре до 300⁰С.

Для выбора схемы очистки технологических газов от вредных выбросов и подбора или проектирования оборудования проведён анализ продуктов взрыва (горения) утилизируемых изделий.

По составу образующихся технологических газов можно разбить на три основные группы:

1. Взрыватели авиационные и артиллерийские.
2. Средства воспламенения и воспламенители.
3. Трассеры.

В технологическом газе **первой группы** содержатся продукты детонации промежуточных и основных детонаторов, образующихся при взрыве 1 кг/час ВВ (ТЭН, тетрил), и продукты разложения ударных (капсюльных составов). Объём продуктов взрыва составляет приблизительно 1 м³ в час. Уравнения взрывчатого разложения может быть представлены следующим образом:

ТЭН: $3,16 C[CH_2ONO_2]_4 \rightarrow 6,48CO + 9,3CO_2 + 11,1H_2O + 5,82N_2 + NO + 0,4 O_2 + 1,48H_2$

Тетрил:

$C_6H_2(NO_2)_3N(CH_3)(NO_2) \rightarrow 3,5CO + 1,3CO_2 + 0,6H_2 + 1,5H_2O + 2,3N_2 + 0,4NO + 0,2 CH_4 + 2C$

При другой плотности заряжания

$1,0453C_6H_2(NO_2)_3N(CH_3)(NO_2) \rightarrow 5,648CO + 0,9CO_2 + 1,084H_2 + 0,914H_2O + 2,328N_2 + 0,09NH_3 + 0,15 CH_4 + 0,36HCN + 0,06 C_2N_2 + 0,14C$

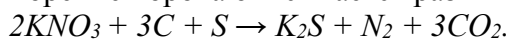
Компонентами ударного состава являются: хлорат калия KClO₃ (бертолетова соль), гремучая ртуть Hg(ONC)₂, трехсернистая сурьма Sb₂S₃ (антимоний) в разных соотношениях как по видам компонентов, так и по их количественному содержанию, а также количество ртути, выделяющейся при массовом уничтожении (таблица 1).

В технологическом газе **второй группы** содержатся продукты горения пороха дымного (селитра калиевая KNO₃ – 75%, сера S 10%, уголь C₆H₂O 15%) и продукты разложения ударных (капсюльных составов).

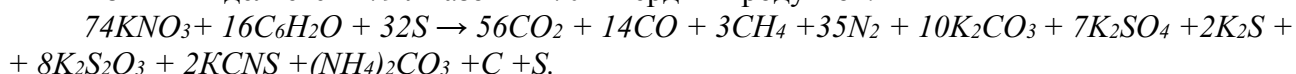
Таблица 1. Компоненты ударного состава и масса выделяемой ртути

Марка и индекс	Капсюльный состав, %					Масса состава, г	Масса ртути, г в 1000 шт.	Марка патрона взрывателя
	Hg(ONC) ₂	KClO ₃	Sb ₂ S ₃	T _c	T _n			
KB-10	-	42	41	15	2	0,019±0,002	-	Пистол., 5,45 мм
KB-16	-	42	41	15	2	0,028±0,002	-	Автом., 5,45 мм
KB-26	25	37,5	37,5	-	-	0,021±0,002	3,695	Пистол., 7,62 мм
								Пистол., 9,00 мм
KB-24	25	37,5	37,5	-	-	0,032±0,002	5,63	Обр. 1943г.
KB-27	16	55,5	28,5	-	-	0,030±0,002	3,380	Винт., 7,62мм
KB-25	25	37,5	37,5	-	-	0,11...0,25	19,35-43,98	14,5 мм, 12,7 мм
МГ-8 53-KB-006	15	25	45?			0,03...0,034	3,17-3,60	МГ-37, МГ-57, МГЗ-57, Д-1У
КТМ 53-KB-005М	25	37,5	37,5			0,13...0,14	22,9-24,6	КТМЗ-1У Т-7
РГМ 53-KB-024	50	25	25			0,21±0,10	35,2-38,7	В-429, РГМ-2, РГМ-6
МД-5 53-KB-003	25	37,5	37,5			0,07...0,08	12,3-14,1	МД-10, ДБР, ДБР-2, ДБТ
КТД 53-KB-041	25	37,5	37,5			0,13...0,14	22,9-24,6	Т-1

Горение пороха описывается разными уравнениями:



Из 1 кг выделяется 279 л газов и 470г твердых продуктов.

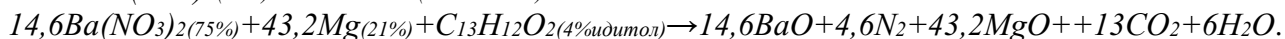
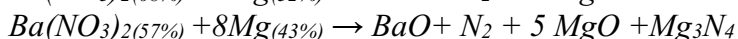
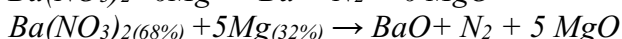
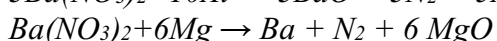
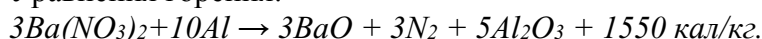


Из 1 кг пороха получается 0,564 кг твердых веществ и 0, 436 кг газообразных веществ.

В технологическом газе **третьей группы** содержатся продукты горения **трассирующих составов**. Их рецептура аналогична **осветительным и сигнальным составам** на основе нитратов и включает 40-70% окислителя [Ba(NO₃)₂ или NaNO₃], 30-40% металлического горючего (Mg, Al или их сплав) и 2-10% цементатора (флегматизатора)—идитол (C₁₃H₁₂O₂), бакелит, шеллак (C₆H₁₀O₅), канифоль(C₂₀H₃₀O₂).

Состав белого огня: 55% Ba(NO₃)₂, 35% Mg, 10% смолы, состав красного огня: 60% Sr(NO₃)₂, 30% Mg, 10% резина кальция.

Уравнения горения:



Этот состав дает 149 мл газов на 1 г, а в среднем осветительные составы дают от 100 до 300 мл газов на 1г.

По одному из вариантов в течение одного часа должны уничтожаться элементы, содержащие взрывчатые вещества (ТЭН, тетрил) в количестве 1 кг.

Расчёт показывает, что, например, при взрыве 1 кг тетрила выделяется: $CO - 532,7г$; $CO_2 - 133,408г$; $H_2 - 7,303г$; $H_2O - 55,418г$; $N_2 - 219,573г$; $NH_3 - 5,154г$; $CH_4 - 8,085г$; $HCN - 32,743г$; $C_2N_2 - 10,509г$; $C - 5,659г$, газообразных продуктов – около 719 л/кг (н.у.).

В состав взрывателя входит капсюльный состав массой 0,07-0,21 г, при срабатывании которого выделяется, например, для изделия МД-5 (0,07 г): $KCl - 0,016г$, $Sb_2O_3 - 0,023г$, $SO_2 - 0,013г$, **$Hg - 0,012г$** , $N_2 - 0,0017г$, $CO - 0,0035г$, $S - 0,0008г$.

С учетом условия, что масса ВВ в одном подрыве не должна превышать 500 г и массы детонатора, входящего в состав взрывателя, можно взрывать:

500г: 27,81 г/изд. = 18 изделий ДБТ за один опыт или 36 изделий в час.

Ртуть выделяется 0,432 г

500г: 7,42 г/изд. = 67 изделий ДБР за один опыт или 134 изделий в час.

Ртуть выделяется 1,62 г

500г: 12,5 г/изд. = 40 изделий РГМ за один опыт или 80 изделий в час.

Ртуть выделяется 2,88 г

Концентрация ртути в исходных продуктах взрыва (объем около 1 м³/ч) **превышает ПДКсс в 1,44-5,4 (9,6-РГМ) млн. раз, ПДКрз. – в 43,2-162 (288-РГМ) тыс. раз,**

Если объем технологического газа принять 100 м³, то концентрация ртути превышает ПДКсс в 14,4-54 (96-РГМ) тыс. раз, ПДКрз. – в 432-1620 (2880-РГМ) раз.

Если объем технологического газа принять 1000 м³, - то концентрация ртути превышает ПДКсс в 1,4-5,4 (9,6-РГМ) тыс. раз, ПДКрз. – в 43-162 (288-РГМ) раз.

Таким образом, основная задача системы очистки для первой группы изделий – снизить содержание ртути в выбросах до санитарной нормы [1].

Установка очистки должна очистить пылегазовоздушную смесь от токсичных продуктов перед выбросом в атмосферу до ПДК рабочей зоны [2] при работе в зоне обслуживания оборудования и до ПДК населенных пунктов [3].

При проектировании очистных установок обычно используются стандартные аппараты для улавливания пыли и газов, выпускаемые промышленностью. Однако эти аппараты рассчитаны на значительный объемный расход газов (десятки тысяч кубических метров в час).

В рассматриваемых случаях расход технологического газа – до 1000 м³/ч. Поэтому подобрать оборудование из каталогов проблематично. Возникает задача проектирования нестандартного оборудования и разработки соответствующего технологического процесса, проведения их сертификации на экологическую безопасность в установленном порядке.

Поставленная задача по очистки газовых выбросов не ограничивается только улавливанием ртути. Продукты разложения, кроме ртути, содержат значительное количество мелкодисперсных твердых веществ (KCl, Sb₂O₃, углерод), окиси углерода, углекислого газа, окиси серы и других газов.

Особенность очистки таких газов заключается в необходимости предварительного отделения мелкодисперсных твердых частиц перед конденсацией ртути, иначе вся система газоочистки будет забита твердыми частицами, а после улавливания ртути необходимо уловить кислые газы.

При выборе способа очистки газов от газовых примесей учитывают их физико-химические параметры, объемные и массовые расходы, скорости, температуру, давление, влажность, плотность, растворимость, содержание компонентов и т.д.

В случае очистки от пылей необходимо дополнительно учитывать дисперсность, концентрацию пылевой фазы, плотность пылевидных частиц, удельную поверхность, смачиваемость, слипаемость, абразивность, удельное электрическое сопротивление и т.д.

И в том, и в другом случае одним из определяющих параметров следует считать также и агрессивность (химическую активность) газов.

Расходы газов рассчитывают из данных материального баланса и стехиометрических соотношений перерабатываемых веществ. Температурные характеристики газов определяются экспериментально.

Концентрации газовых примесей (загрязнителей) в технологических и отходящих газах определяют общеизвестными методами химического анализа или расчётом.

При наличии в газовых потоках дисперсной фазы в виде различных аэрозольных частиц число факторов, учитываемых при выборе способа и аппаратуры газоочистки в каждом конкретном случае, значительно увеличивается.

Представляется целесообразным дать краткий обзор существующих методов очистки выбросов в атмосферу от газообразных примесей (CO , CO_2 , NO_x , SO_2) [4].

Обобщённые схемы улавливания различных составляющих технологического газа, образующегося при переработке элементов боеприпасов, приведены на рисунке 1.

Методы очистки можно разделить на две группы: некаталитические (абсорбционные и адсорбционные) и каталитические. Рассмотрим ряд методов химической очистки от наиболее распространенных загрязнителей.

Очистка газов от диоксида углерода (CO_2)

1. Абсорбция водой. Способ прост и дешев, однако эффективность очистки мала, так как максимальная поглотительная способность воды — 8 кг CO_2 на 100 кг воды.

2. Поглощение растворами этаноламинов. В качестве поглотителя обычно применяют моноэтаноламин, хотя триэтаноламин обладает большей реакционной способностью.

3. Холодный метанол является хорошим поглотителем CO_2 при 35°C.

4. Очистка цеолитами типа СаА. Молекулы CO_2 очень малы, поэтому для извлечения CO_2 из природного газа и удаления продуктов жизнедеятельности (влаги и CO_2) в современных экологически изолированных системах (космические корабли, подводные лодки и т.д.) используются молекулярные сита.

Очистка газов от оксида углерода (CO)

1. Дожигание на Pt/Pd-катализаторе.

2. Конверсия (адсорбционный метод).

3. Каталитический дожиг.

Очистка газов от оксидов азота (NO_x)

В химической промышленности очистка от оксидов азота в 80 % осуществляется за счёт превращений на катализаторе:

1. Окислительные методы основаны на реакции окисления оксидов азота с последующим поглощением водой:

окисление озоном в жидкой фазе.

окисление кислородом при высокой температуре.

2. Восстановительные методы основаны на восстановлении оксидов азота до нейтральных продуктов в присутствии катализаторов или под действием высоких температур в присутствии восстановителей.

3. Сорбционные методы:

адсорбция оксидов азота водными растворами щелочей и CaCO_3 .

адсорбция оксидов азота твердыми сорбентами (бурые угли, торф, силикагели).

Очистка газов от диоксида серы (SO_2)

1. Аммиачные методы очистки. Они основаны на взаимодействии SO_2 с водным раствором сульфита аммония. Образовавшийся бисульфит легко разлагается кислотой.

2. Метод нейтрализации SO_2 . Он основан на поглощении SO_2 раствором соды или извести.

3. Каталитические методы. Основаны на химических превращениях токсичных компонентов в нетоксичные на поверхности катализаторов:

Пиролюзитный метод – окисление SO_2 кислородом в жидкой фазе в присутствии катализатора – пиролюзита (MnO_2); метод может использоваться для получения серной кислоты.

Озонокаталитический метод – разновидность пиролизного метода и отличается от него тем, что окисление Mn^{2+} в Mn^{3+} осуществляют в озонородной смеси.

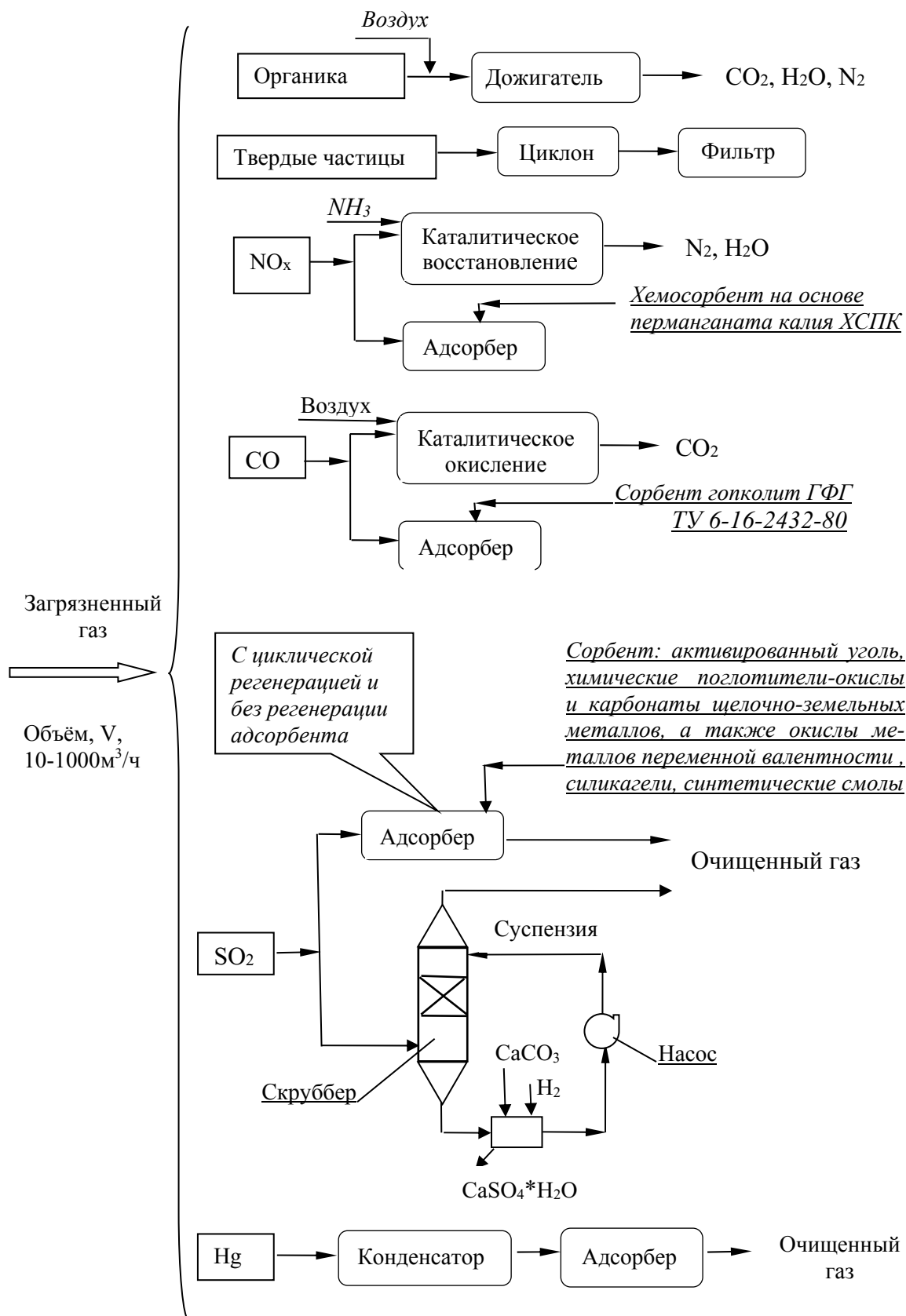


Рис. 1. Принципиальные схемы улавливания

Эффективность очистки зависит от множества факторов: парциальных давлений SO_2 и O_2 в очищаемой газовой смеси; температуры отходящих газов; наличия и свойств твердых и газообразных компонентов; объема очищаемых газов; наличия и доступности компонентов; требуемой степени очистки газа и др.

Газоочистная установка должна состоять из двух частей: пылеулавливающих аппаратов и аппаратов по обезвреживанию токсичных газообразных выбросов.

Дисперсионный состав твердых продуктов неизвестен, но можно предположить, что их размер твердых частиц порядка нескольких микрон.

Для отделения твердых продуктов предлагается в систему очистки последовательно вставить циклон и фильтр рукавный.

Для улавливания кислых газов – абсорбер или зернистый фильтр.

Для санитарной очистки технологического газа от ртути – адсорбер.

Очищенные отходящие газы выбрасываются через высокую дымовую трубу для рассеивания, которое обеспечивает необходимые ПДК загрязняющих веществ в воздушном бассейне.

С учётом проведённого анализа предложена технологическая схема очистки газов (рисунок 2).

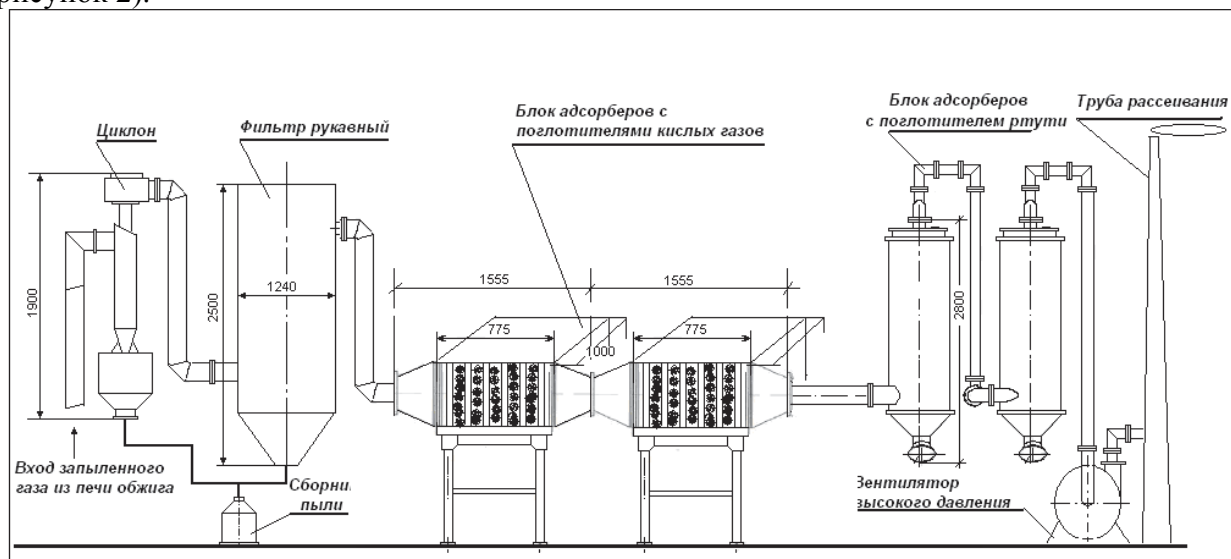


Рис. 2. Технологическая схема очистки газов

Установка состоит из следующих узлов: циклона, фильтра рукавного, блока адсорберов с поглотителем кислых газов, блока адсорберов с поглотителем ртути, вентилятора и трубы рассеивания.

Описание работы установки. Из бронепечи через выходной патрубок технологический газ, загрязнённый твердыми и газообразными продуктами, поступает в систему пылеулавливания, состоящей из циклона и рукавного фильтра.

Ртутьсодержащий газ с при температуре около $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ поступает в циклон, где очищается от твёрдых частиц ($\sim 95\%$). Доочистка газа от мелкодисперсных твёрдых частиц происходит в рукавном фильтре ($\sim 99\%$).

Твёрдые частицы задерживаются на поверхности фильтров. По мере загрязнения фильтровальных элементов их гидравлическое сопротивление растет. По достижении сопротивления фильтров определенного значения происходит их продувка сжатым воздухом давлением $0,5 \div 0,6\text{ МПа}$ от автономного источника противотоком направлению всасывания. Твёрдые частицы сдуваются с фильтрующей поверхности и собираются в бункер, который периодически опорожняется.

Дальнейшая очистка воздуха от вредных газов происходит в устройстве тонкой очистки технологического газа, в котором вредные газы поглощаются соответствующими

слоями различных химических поглотителей, подобранных в зависимости от состава технологического газа.

Устройство «тонкой» очистки (рисунок 3) выполнено в виде корпуса с последовательно и вертикально установленными в нём сетками, ячейки которых имеют размер, не превышающий 0,6 мм. Между сетками расположены слои химпоглотителей, улавливающих вредные газы, образующиеся в процессе утилизации.

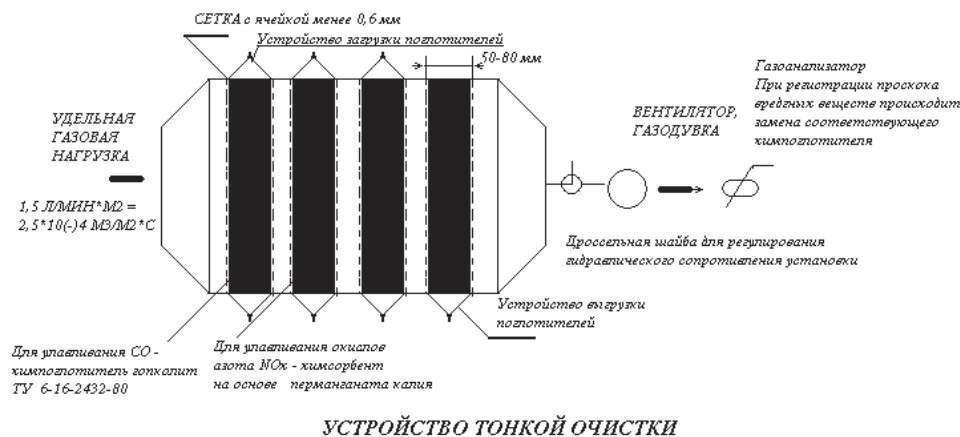


Рис. 3. Устройство «тонкой» очистки

Каждый вид поглотителя в предлагаемом устройстве выполняется в виде двух слоев. После насыщения первого по ходу газа слоя, которое проявляется в проскоке загрязняющего вещества за вторым слоем, первый слой выгружают и заменяют свежим наполнителем, при этом первый и второй слои меняют местами.

Толщина каждого слоя составляет 50-80 мм. Удельная газовая нагрузка каждого из слоев не более 1,5 л/мин·см². Устройство для тонкой очистки воздуха снабжено механизмами выгрузки использованных химпоглотителей.

Очищенный от пыли и кислых газов технологический газ поступает в адсорбер с химическим поглотителем ртути, где происходит улавливание ртути, и выбрасывается через высокую дымовую трубу (рассеивание).

В предлагаемой установке могут быть применены химические поглотители [5]:

- гопкалит ГФГ (ТУ-6-16-2432-80) или поглотитель химический известковый ХПИ (ГОСТ 5755-88) – для улавливания окислов углерода СО,
- хемсорбент ХСПК (на основе перманганата калия) – для улавливания окислов азота NO_x,

- химический поглотитель кислых газов, паров ХПИГ – для удаления из газовых потоков газов и паров кислой природы: хлористый водород, сернистый газ и серный ангидрид, сероводород, оксиды азота, хлор.

- поглотитель химический паров ртути ХПР-3М, ХПР-3, ХПР-3П (ТУ 6-17-5795739-112-90), поглотитель паров ртути (ТУ 6-00-1028844-039) – для улавливания паров ртути.

Контроль загрязненности технологического газа, выходящего из выходного патрубка, ведётся с помощью газоанализаторов. При регистрации проскока вредных веществ происходит замена соответствующего химического поглотителя.

Организация технологического процесса осуществляется в соответствии с технологической схемой. Технологический процесс включает следующие фазы:

- фаза наполнения адсорберов соответствующим наполнителем;
- фаза очистки рукавного фильтра;
- фаза очистки бункеров от пыли;
- фаза замены насыщенного поглотителя.

С целью защиты рабочего помещения от загрязнений должны быть предусмотрены очистка воздуха от пыли на рабочих местах и очистка сточных вод, образующихся при

промывке оборудования. Процесс очистки газов не является взрывопожароопасным. При создании установки используются отечественное сырье, материалы и комплектующие. Экономические показатели определяются на этапе отработки оборудования. Методики расчёта оборудования изложены в монографии [6].

Этапы внедрения разработки:

- разработка конструкторской и технологической документации установки очистки газов, образующихся при утилизации конкретного элемента боеприпасов (взрыватели, средства воспламенения, трассеры, воспламенители) при наличии заказчика;
- изготовление и отработка опытного образца установки очистки газов;
- организация заводских испытаний в организации-изготовителе по согласованной с заказчиком программе;
- организация приемочных испытаний на площадях заказчика по согласованной программе.

ВЫВОДЫ

1. В работе рассмотрены малогабаритные элементы боеприпасов (взрыватели, средства воспламенения, трассеры, воспламенители) с точки зрения экологически приемлемой утилизации. По составу образующихся технологических газов эти изделия разбиты на три основные группы: (1) взрыватели авиационные и артиллерийские, (2) средства воспламенения и воспламенители, (3) трассеры. Рассчитан состав технологического газа при утилизации каждой из групп.

2. Проанализированы и обобщены методы улавливания твердых и газообразных вредных составляющих технологических газов. Показано, что газоочистная установка должна состоять из двух частей: пылеулавливающих аппаратов и аппаратов по обезвреживанию токсичных газообразных выбросов.

3. Разработана технологическая схема очистки газов, состоящая из циклона, фильтра рукавного, блока адсорберов с поглотителем кислых газов, блока адсорберов с поглотителем ртути, вентилятора и трубы рассеивания.

4. Предложено устройство «тонкой» очистки технологического газа, в котором вредные газы поглощаются соответствующими слоями различных химических поглотителей, подобранных в зависимости от состава технологического газа.

5. Внедрение установки очистки газов, образующихся при утилизации одного из вышеуказанных элементов боеприпасов, позволит проводить процесс утилизации в соответствии с требованием экологического законодательства, организовать промышленный выпуск таких установок, использовать опыт эксплуатации установки для применения отдельных узлов оборудования для создания систем очистки утилизации других специальных изделий.

1. Пугачевич П.П. Работа со ртутью в лабораторных и производственных условиях. - М.: Химия, 1972.
2. ГОСТ 12.1.005 «Воздух рабочей зоны».
3. СанПин 2.2.1/2.1.1.567 «Перечень и коды веществ, загрязняющих атмосферу на границе санитарно-защитной зоны (СЗЗ)».
4. Очистка выбросов в атмосферу от примесей (CO, CO₂, NO_x, SO₂). Существующие методы. (<http://www.ekokataliz.ru/articles/cleaning-CO-NOx.htm>).
5. Каталог. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы. Осушители. - Черкассы: 1996.
6. Борzych М.Н. Проблемы загрязнения окружающей среды ртутью и переработка ртутьсодержащих отходов. В 2 кн. - М., Издательский дом «Оружие и технологии, 2008.

РТУТЬ В МИНЕРАЛЬНОМ МИРЕ

Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
borisov@niic.nsc.ru

На базе имеющейся научной информации и собственных данных показана роль ртути в кристаллических породах земной коры. Отмечена тенденция ее к кластерированию, к образованию стабильных атомных группировок как моноатомных $[Hg_2]$, $[Hg_3]$, так и гетероатомных – HgO_2 , Hg_2O_2 , Hg_6O_8 . В природных условиях идут процессы взаимных превращений между ними, что объясняет высокую подвижность ртути и ее рассеянность в природных и техногенных средах.

Вода и ртуть – два жидких минерала, встречающихся на планете Земля и уже поэтому они привлекают внимание. Но, кроме самородной, ртуть присутствует еще в более чем 100 минералах как элемент, связанный химическими связями с другими элементами. Среди минералов твердые растворы ртути, серебра, золота (амальгамы), а также интерметаллические соединения ртути с медью, палладием и другими металлами – т.е. соединения с преимущественно металлической связью между атомами и сравнительно простыми структурами [1].

Более разнообразна роль катионов ртути в тех минералах, где ее партнерами оказываются как анионы (сера, кислород, галогены), так и катионы других элементов. Обратим внимание на то, что из 15 наиболее распространенных в земной коре элементов ртуть в природных минералах преимущественно встречена в компании с серой, кислородом и хлором (см. табл.1, 2) [2].

Таблица 1. Кларки (г/т) 15-ти наиболее распространенных элементов земной коры.

O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Ti	C	P	S	Ba	Cl	Sr
472·10 ³	276·10 ³	88·10 ³	51·10 ³	36·10 ³	26,4·10 ³	26·10 ³	21·10 ³	6·10 ³	1000	800	500	500	450	400

Таблица 2. Наиболее частые партнеры ртути в минералах и их кларки.

Hg (0,07)	S(500)	O(472·10 ³)	Cl(450)	Ag(0,1)	Cu(100)	As(5)	Sb(4)	Br(1,6)
Число минералов с Hg	43	31	25	19	15	14	12	12

В природе ртуть в основном представлена минералом киноварью HgS тригональной сингонии. Есть и кубический минерал метациннабарит – полиморф киновари – метастабильный в обычных условиях. Разница в формальных описаниях этих двух минералов скрывает реальную близость их структур: в тригональной киновари катионы Hg^{2+} [3] образуют несколько искаженную кубическую подрешетку с ребрами ромбоэдрической элементарной ячейки 5,74 Å и углами 92,5° (рис. 1), а это почти точная копия ячейки метациннабарита – куба с ребром 5,85 Å. Катион Hg^{2+} по общепринятым стандартам имеет ионный радиус

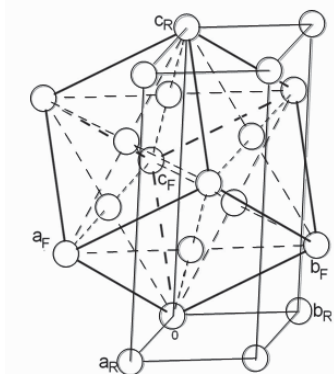


Рис. 1. Катионная псевдокубическая F -подъячейка (a_F, b_F, c_F) атомов Hg в структуре киновари; a_R, b_R, c_R – параметры ячейки киновари.

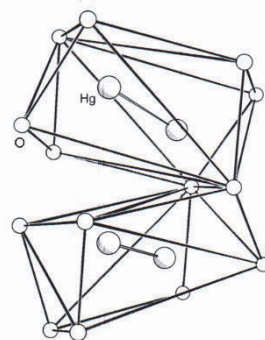


Рис. 2. Окружение “гантели” $[Hg_2]^{2+}$ анионами O^{2-} в структуре минерала чурсинита $Hg_6(AsO_4)_2$.

$\sim 0,70 \text{ \AA}$ и, следовательно, в анионной среде кислорода или серы должен быть склонен к октаэдрическому окружению. Однако, его сложная внешняя электронная оболочка предпочитает создавать частично ковалентные связи линейного типа $\text{O}-\text{Hg}-\text{O}$ или $\text{S}-\text{Hg}-\text{S}$ с расстояниями $\text{Hg}-\text{O} \approx 2,0 \text{ \AA}$ и $\text{Hg}-\text{S} \approx 2,4 \text{ \AA}$. До искаженных октаэдров эти "осевые" контакты дополняются обычно увеличенными на $0,4-0,6 \text{ \AA}$ четырьмя "базальными" $\text{Hg}-\text{O}$ или $\text{Hg}-\text{S}$.

Уникальной особенностью ртути считается образование в природных соединениях "гантельной" пары $[\text{Hg}_2]^{2+}$ – двух катионов Hg^{2+} , связанных ковалентной связью с расстоянием $\sim 2,5 \text{ \AA}$, получивших на эту связь два электрона и превративших таким образом ртуть в формально одновалентную [4]. Оказавшись в паре, ртуть не утрачивает стремления к линейной координации, но теперь она выглядит как линейка $\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}$ с теми же расстояниями $\text{Hg}-\text{O} \approx 2,0 \text{ \AA}$ и $\text{Hg}-\text{Hg} \approx 2,5 \text{ \AA}$. По формальным соображениям, да и по сути пару $[\text{Hg}_2]^{2+}$ можно считать как один катион и соответственно анализировать его координационное окружение (рис. 2). А для характеристики всей структуры важно, что ее основу, ее "скелет" образуют цепочки прочных химических связей, пересекающихся в разных направлениях, как это можно видеть, например, в структуре минерала шиманскиита $\text{Hg}_{16}(\text{Ni},\text{Mg})_6(\text{CO}_3)_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3а) [4]. В создание опорного "силового" скелета структуры подключаются и другие химические связи, например, в структуре сибирского минерала келянита $[\text{Hg}_2]_6[\text{SbO}_6]\text{BrCl}_2$, где цепочки $\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}$ своими концами выходят на прочные связи $\text{O}-\text{Sb}-\text{O}$, соединяясь в узлы в октаэдрах $[\text{SbO}_6]$, и создавая трехмерную сеть-каркас структуры (рис. 3б) [5].

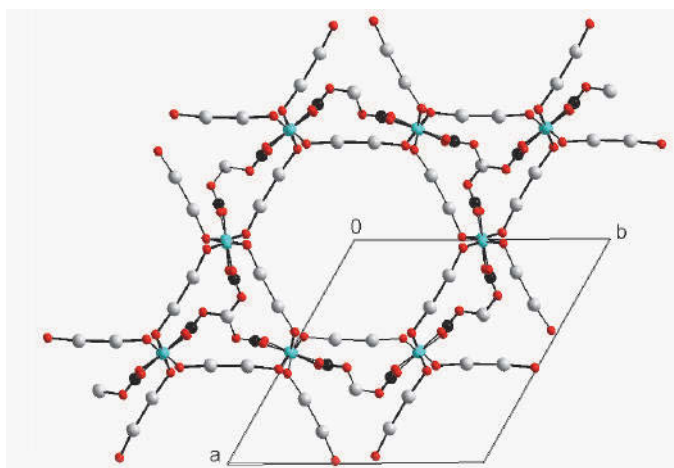


Рис. 3а. "Линейки" $\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}$, связанные в узлах-октаэдрах $[\text{NiO}_6]$ в структуре минерала шиманскиита.

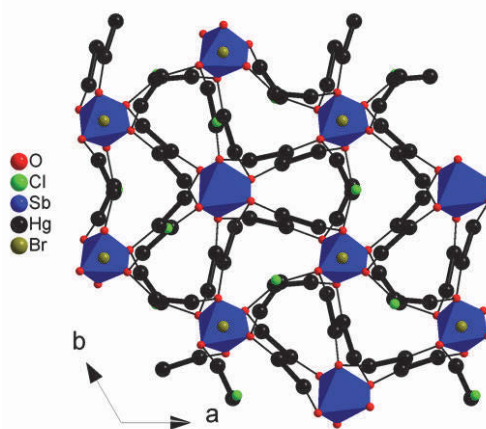


Рис. 3б. Линейки $\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}$, связанные в узлах-октаэдрах $[\text{SbO}_6]$ в структуре минерала келянита в проекции вдоль тройной оси.

Процесс образования устойчивых атомных группировок в структурах минералов – процесс атомной грануляции – у катионов ртути идет дальше: в ряде структур обнаружена кластерная группировка $[\text{Hg}_3]^{4+}$ с расстояниями $\text{Hg}-\text{Hg}$ в треугольнике $\sim 2,70 \text{ \AA}$, ее в кристаллохимическом плане также можно считать за один катион со своим координационным анионным окружением (рис. 4). Вслед за минералами кузнецовитом $\text{Hg}_3\text{AsO}_4\text{Cl}$ и терлингуаитом $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$ с треугольниками $[\text{Hg}_3]^{4+}$ в структуре минерала тиллмансита $(\text{Ag}_3\text{Hg})(\text{V},\text{As})\text{O}_4$ найдена тетраэдрическая кластерная катионная группировка $[\text{Ag}_3\text{Hg}]^{3+}$, которая выполняет функцию единого катиона в окружении 12 анионов кислорода (рис. 5) [6].

На природных соединениях ртути были созданы новые приемы анализа кристаллических структур, ставящие целью разобраться в механизме кристаллизации, в определении главных факторов, управляющих этими процессами. В отличие от традиционного подхода, представляющего кристаллическую структуру набором координационных полиэдров катионов, было обращено внимание на стабильность катионного окружения анионов кислорода и серы катионами ртути и других металлов [7]. В результате в значительной части известных кристаллических структур были обнаружены стабильные атомные группировки – два

[Hg₄O]-тетраэдра с общим ребром – так называемый *r*-октаэдр [Hg₆O₈] (рис. 6). Теоретическими расчетами была показана энергетическая выгода такого атомного образования [8], а представление структур в форме комбинаций *r*-октаэдров значительно упростило их описание и прояснило механизм взаимной упаковки (рис. 7).

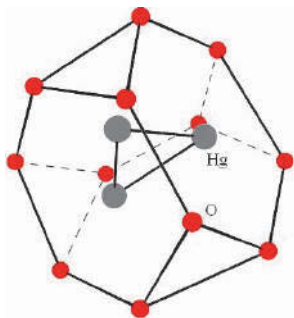


Рис. 4. Окружение кластерного катиона [Hg₃]⁴⁺ анионами O²⁻ (полиэдр Лавеса) в структуре минерала кузнецовита.

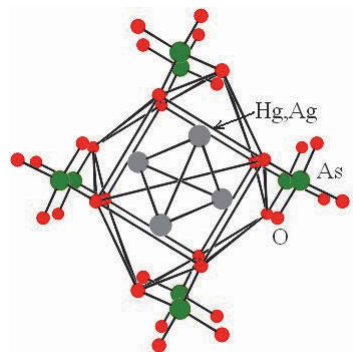


Рис. 5. Полиэдр кластерного катиона [Ag₃Hg]³⁺ с 12-ю анионами O²⁻ из тетраэдров [(V,As)O₄] в минерале тиллмансита.

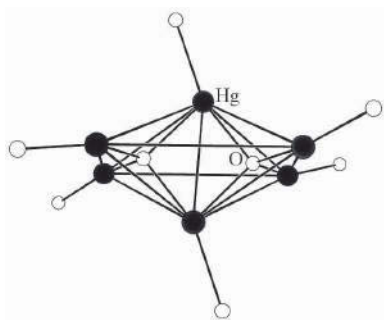


Рис. 6. Стабильная атомная группировка *r*-октаэдр [Hg₆O₈]⁴⁺ с частично ковалентными связями O–Hg–O и O–Hg–Hg–O.

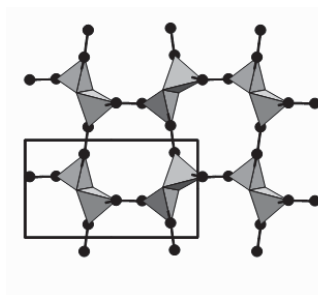


Рис. 7. Модель структуры минерала пояркопита Hg₃OCl: *r*-октаэдры, связанные ковалентными Hg–Hg-связями.

В группе минералов и синтетических соединений с общей формулой Hg₃Y₂X₂ (Y=S, Se, Te; X=F, Cl, Br, I) был выделен строительный блок-модуль Hg₃YX₈ (рис. 8) – универсальная группировка атомов, из которой, используя принцип шарнирного соединения X₈-кубов, можно получить структуры с изолированными фрагментами, с коленчатыми лентами, слоистые и каркасные. Изолированный фрагмент из 8 кубов атомов X, содержащий замкнутую группировку наиболее прочных в структуре связей Hg–Y, представлен на (рис. 9). Каркасная геометрия связей Hg–Y реализована в структуре минерала кордеройта α-Hg₃S₂Cl₂, коленчатые ленты – в структуре гречищевита Hg₃S₂(Br,Cl,I)₂, слоистая – в радткеите Hg₃S₂ClI [6, 9] (рис. 10).

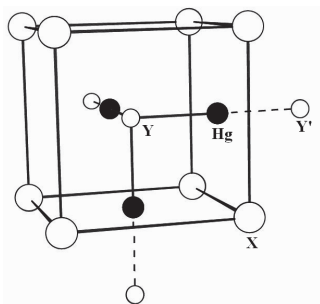


Рис. 8. Идеализированный строительный блок-модуль Hg₃YX₈.

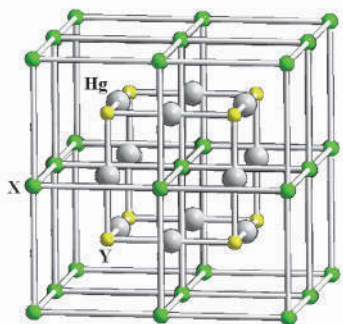


Рис. 9. Замкнутый фрагмент связей Hg–Y в упаковке кубов атомов X.

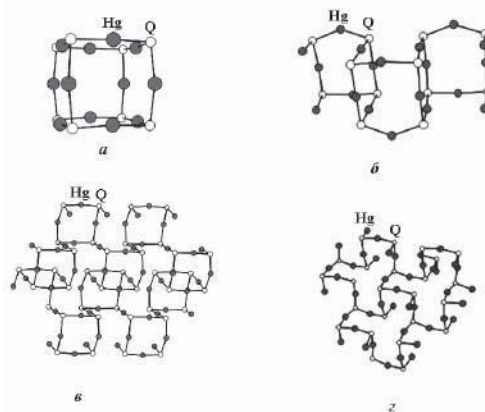


Рис. 10. Варианты сборки из блоков-модулей Hg_3YX_8 структур с изолированными фрагментами связей Hg-Y (а), двойными лентами (б), слоями (в) и каркасами (г).

Весьма разнообразно участие ртути в сульфидных минералах, где она входит в состав катионного каркаса структуры вместе с серебром, свинцом, медью, висмутом, мышьяком, сурьмой и другими элементами. Многолетней практикой структурных работ было показано, что в строении сульфидов есть два простых предельных типа, черты строения которых проявляются в сложных структурах [10]. Это кубические структурные типы сфалерита ZnS , где катионы в тетраэдрическом анионном окружении, и галенита PbS (NaCl), в котором катионы в анионных октаэдрах. Наши работы доказывают, что определяющим облик структуры служит взаимное расположение катионов, т.е. геометрия катионного "скелета", особенно если это такие "тяжелые" катионы как Pb, Hg, Bi [11]. Катионные каркасы структурных типов ZnS и PbS обладают высокой стабильностью, сохраняя свою геометрию при вариации составов. Например, относящаяся к структурному типу сфалерита структура галхаита $(\text{Hg,Cu})_6(\text{Cs,Tl})(\text{As,Sb})_4\text{S}_{12}$, элементарная ячейка которой включает 8 ячеек сфалерита, имеет 32 позиции катионов, из которых заняты только 20 [12]. Таким образом, в рамках жесткой пространственной геометрии катионной матрицы имеется возможность образования дефектов, возможность заполнения отдельных позиций смесью разных катионов, чем природа успешно пользуется. Минералы в природе живут, меняя свой состав в процессе диффузии отдельных элементов, а затем изменяя и структуру. Известно, что кристаллы ртутных минералов часто покрываются тонкой пленкой металлической ртути, которая выходит на поверхность из внутренних слоев. В лабораторных условиях наблюдалось превращение структуры $[\text{Hg}_2]\text{As}_2\text{O}_6$ в структуру HgAs_2O_6 при потере половины катионов Hg [3,13]. В проекции xy эти структуры аналогичны, в проекции xz место слоя гантелей $[\text{Hg}_2]^{2+}$ занимает слой Hg^{2+} (рис. 11). Замена $[\text{Hg}_2]^{2+}$ на Hg^{2+} не нарушает баланса зарядов, сокращая параметр c элементарной ячейки на длину гантели Hg–Hg ($\sim 2,5 \text{ \AA}$). При этом в результате реакции диспропорционирования $[\text{Hg}_2]^{2+} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0$ катион Hg^{2+} занимает позицию центра гантелей. Слоистое строение способствует выходу Hg^0 на поверхность кристалла при минимальной деформации исходной структуры.

В последние годы большое число кристаллических структур минералов и синтетических соединения, содержащих ртуть, было исследовано методом кристаллографического анализа [14], который дает возможность установить факторы, определяющие процессы кристаллизации. Главным, конечно, является элементный состав среды, в которой начинается упорядочение позиций атомов, уже входящих перед этим в довольно прочно связанные атомные группировки. В кристаллической структуре эти группировки (например, O–Hg–O) как правило сохраняют свою начальную конфигурацию, а их взаимная упаковка идет с соблюдением локальных балансов электрических зарядов, с выполнением условий максимально возможного заполнения пространства и, что специфично только для кристалла, с упорядочением позиций атомов системами параллельных равноудаленных плоскостей (кристаллографических плоскостей hkl , как их обозначают в структуре [14]). Конечный набор таких наиболее плотно упакованных атомами плоскостей определит "скелет" структуры. Позиции атомов будут близки к точкам пересечений данных плоскостей, причем стабильность такого

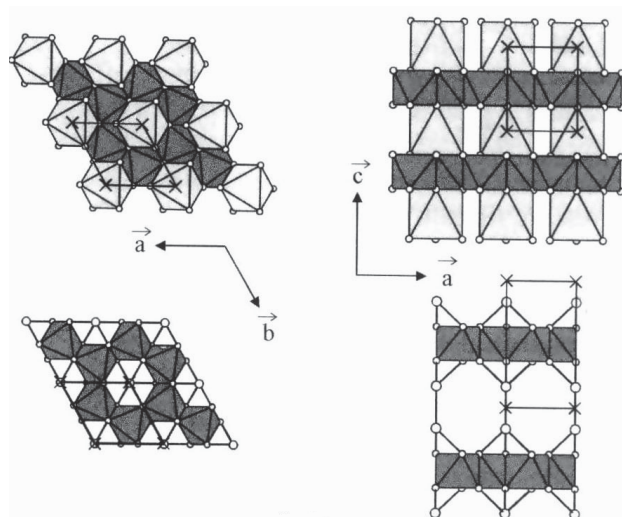


Рис. 11. Сопоставление проекций структур HgAs_2O_6 (вверху, крестики – Hg^{2+} в $[\text{HgO}_6]$ -октаэдрах) и $[\text{Hg}_2]\text{As}_2\text{O}_6$ (внизу, крестики – центры гантелей Hg_2^{2+}).

расположения атомов сохраняется, допуская вакансии и другие дефекты в отдельных узлах получившейся решетки точек пересечений. Таким образом, в рамках некоторого пространственного скелета – другими словами, обобщенного структурного типа – элементный состав может варьироваться в довольно больших пределах. В ряде позиций исходный сорт атомов может статистически разбавляться кристаллохимически близкими атомами, создавая предпосылки перехода к другой структуре. Распространенные в природе тесные ассоциации минералов близких составов и с фактически родственными структурными скелетами подтверждают эти заключения.

Итак, кристаллохимические исследования подтверждают, что ртуть как рассеянный и подвижный элемент может мигрировать в природе не только в жидких и газообразных средах, но и в кристаллических породах. И это надо учитывать в технологических процессах, особенно связанных с дроблением пород, которое повышает долю поверхностных слоев и облегчает выход ртути в газовую или жидкую среды [3].

О минералах, содержащих ртуть и о структурах, где она может появиться в малых количествах, замещая близкие по кристаллохимическим функциям катионы, можно получить более подробную информацию в Банке кристаллических структур минералов [15] и в монографиях на эту тему [1, 4, 6, 14].

Работа частично поддержана РФФИ, грант 13-05-00030.

1. В.И. Васильев. Минералогия ртути. Новосибирск, Изд-во СО РАН "ГЕО", 2004, 154 с.
2. С.М. Николаев. Статистика современной минералогической информации. Новосибирск: Изд-во СО РАН "ГЕО". 2009. 128 с.
3. С.А. Магарилл, С.В. Борисов, Н.В. Первухина и др. //Химия в интересах устойчивого развития. 2007. Т. 15, №1. С. 71–84.
4. С.А. Магарилл, Н.В. Первухина, С.В. Борисов и др. Кристаллохимия соединений низковалентной ртути. М: Янус-К». 2001. 167 с.
5. N.V. Pervukhina, S.V. Borisov, S.A. Magarill *et al.* // Am. Mineral. 2008. V. 23. P. 1666–1669.
6. С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина и др. Кристаллохимия и особенности структурообразования оксо- и халькогалогенидов ртути. М: Янус-К». 2007. 230 с.
7. С.В. Кривовичев, С.К. Филатов. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: Изд-во С.Петербург. ун-та. 2001. 200 с.
8. С.В. Борисов, С.Г. Козлова, С.П. Габура // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. С. 162–165.
9. S.V. Borisov, S.A. Magarill, N.V. Pervukhina *et al.* // Crystallogr. Rev. 2005. V. 11. P. 87–123.
10. С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55 (приложение 1). С. S48-S68.
11. S. V. Borisov, S. A. Magarill, N. V. Pervukhina // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. P. 393–421.
12. M. Weil // Z. Naturforsch. 2000. B. 55b. S. 699–706.
13. С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина. Алгоритмы и практика кристаллографического анализа атомных структур. Новосибирск. Изд-во СО РАН. 2012. 111 с.
14. The American Mineralogist Crystal Structure Database/Mineralogical Society of America. +-----

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РТУТИ

Бугаева Я.А., Малышев В.П., Макашева А.М.

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Казахстан
eia_hmi@mail.ru

Такие характеристики ртути как испаряемость, вязкость, плотность, относятся к трем состояниям вещества и поэтому могут быть в наибольшей мере согласованными в рамках теории, объединяющей твердое, жидкое и газообразное состояния. К подобной теории можно отнести концепцию хаотизированных частиц, согласно которой каждое состояние представлено различными комбинациями одних и тех же классов хаотизированных, виртуально существующих частиц: кристаллоподвижных (crystal-mobile), жидкоподвижных (liquid-mobile) и пароподвижных (vapor-mobile) [1-5].

Температурная зависимость испаряемости ртути

В новейшем справочнике [6] со ссылкой на данные [7] приведены табличные значения для давления насыщенного пара ртути, а также необходимые сведения по ее температуре плавления ($T_m=234,31$ К), кипения ($T_b=629,88$ К), критической температуре ($T_c=1750$ К), теплоте кипения ($\Delta H_b=59110$ Дж/моль). При этом в [6] со ссылкой на [8] дана оценка критического значения давления пара ртути $P_c=1,72 \cdot 10^8$ Па.

В соответствии с новой моделью испаряемости (1)

$$p = 101325 \exp \frac{\Delta H_b (1 - T_b/T)}{RT_b} \quad (1)$$

получена расчетная формула для давления насыщенного пара ртути [9,10]:

$$p = 101325 \exp \frac{59110(T - 629,88)}{8,31441 \cdot 629,88T} = 101325 \exp(11,287 - 7109,3/T). \quad (2)$$

Сравнение справочных данных [6] по испаряемости жидкой ртути с рассчитанными по модели (2) приведено на рисунке 1.

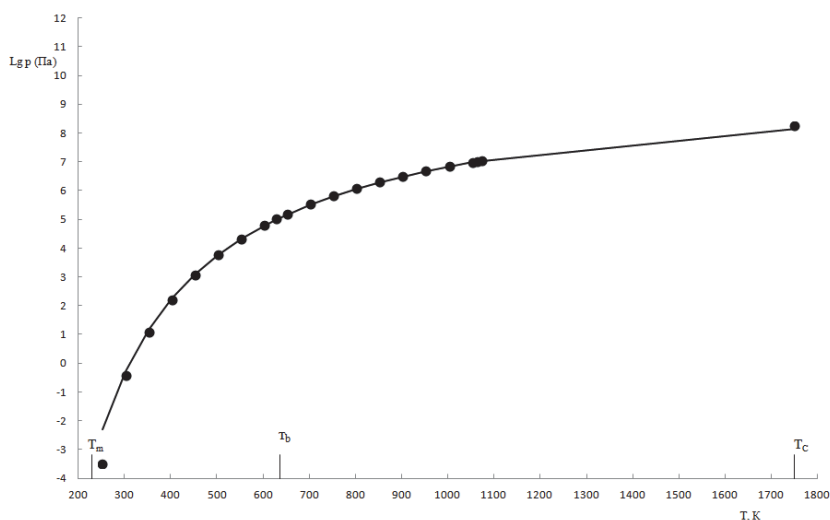


Рис. 1. Зависимость равновесного давления пара ртути от температуры по справочным данным [6] – точки, по модели (2) – линия.

Сравнительно простая новая модель испаряемости, в которой учтена тесная связь температуры и теплоты кипения с концепцией хаотизированных частиц, подчиненной распределению Больцмана, дает высокочисленное согласие со справочными данными экспериментального характера во всем диапазоне жидкого состояния ртути. Характерно, что незначительные отличия имеют знакопеременный характер, т.е. не связаны с систематическим занижением или завышением расчетных данных. Коэффициент корреляции составил $R = 0,99991$, что свидетельствует о функциональном характере модели (1) и согласованности с введенными в неё величинами T_b и ΔH_b .

Вместе с этим получает практическое подтверждение и концепция хаотизированных частиц, выдвинутая для единого отображения твердого, жидкого и газообразного состояний вещества, позволяющая для такой сложной характеристики, как испаряемость, проводить далекую экстраполяцию по температуре вплоть до критической точки. В результате для ртути получено более общее уравнение с взаимно согласованными характеристиками по давлению пара, температуре и теплоте кипения.

Температурная зависимость динамической вязкости ртути

Сведения об этой характеристике в справочных изданиях [6] (со ссылкой на [11]), [12] и монографии [13] отрывочны и разрозненны. В этом случае большую ценность представляет сглаженная зависимость, рекомендованная авторами [13] на основе совместной обработки данных, имеющихся в литературе, в том числе в [14-16] и особенно в [15] в которой вязкость ртути изучена при температурах вплоть до 1520 К при давлении 1000 бар (100 МПа). Уравнение считается справедливым в интервале от точки плавления до 600°C (873 К) и имеет вид

$$\ln \eta = -4,2654 - 0,1457 \ln T + 274,0106/T \quad (3)$$

где η - в Пуазах (г/(см·с)) = 0,1 Па·с, T - в К.

Из сглаженных данных для идентификации новой модели вязкости

$$\eta = \eta_1 (T_1/T)^{a_2 (T_2/T)^b}, \quad (4)$$

выбрали три реперные точки: $T_1=273$ К, $\eta_1=1,692$ мПа·с; $T_2=373$ К, $\eta_2=1,236$ мПа·с; $T_3=573$ К, $\eta_3=0,898$ мПа·с и с помощью формул

$$a_2 = \frac{\ln(\eta_2/\eta_1)}{\ln(T_1/T_2)}, \quad (5); \quad a_3 = \frac{\ln(\eta_3/\eta_1)}{\ln(T_1/T_3)}, \quad (6); \quad b = \frac{\ln(a_3/a_2)}{\ln(T_2/T_3)}. \quad (7)$$

построили зависимость:

$$\eta = 1,692 (273/T)^{1,00617 (373/T)^{0,38073}}, \text{ мПа·с} \quad (8)$$

Сопоставление всех данных приведено в таблице 1.

Таблица 1. Вязкость жидкой ртути по данным [14], [12], [6] и по уравнениям (3) и (8)

T , К	η [14], мПа·с	η [12], мПа·с	η [6], мПа·с	η (3), мПа·с	η (8), мПа·с	a
1	2	3	4	5	6	7
$T_m=234,313$	-	-	-	2,042	2,033	1,201
273	-	1,685	-	1,692	1,692	1,133
293	-	1,554	-	1,564	1,565	1,103
298	1,526	-	1,526	1,536	1,537	1,096
323	1,450	1,407	1,402	1,414	1,415	1,063
348	-	-	1,312	1,316	1,317	1,033
353	1,306	-	-	1,299	1,300	1,028
373	-	1,240	1,245	1,236	1,236	1,006
473	-	1,052	-	1,022	1,021	0,919
573	-	0,950	-	0,898	0,898	0,854

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
$T_b=629,88$	-	-	-	0,848	0,850	0,824
773	-	-	-	0,760	0,765	0,762
873	-	-	-	0,717	0,726	0,728
1520	-	-	-	0,578	0,615	0,589
$T_c=1750$	-	-	-	0,553	0,600	0,559

Судя по значениям [14], [12], [6], они довольно близки, расходясь лишь в 3-4 значащих цифрах. Это же относится к зависимостям (3) и (8) в сравнении с экспериментальными данными. Между собой эти зависимости в пределах до температуры кипения практически совпадают, имея коэффициент корреляции $R = 0,99927$. Лишь при приближении к критической точке расхождения несколько увеличиваются, но не превышают 8%. Коэффициент корреляции новой зависимости (8) со всеми величинами вязкости из [14], [12], [6] составляет $R = 0,9939$, что указывает на ее функциональный характер. Об этом же свидетельствуют закономерно понижающиеся значения степени ассоциированности кластеров a с повышением температуры, что соответствует увеличению разрушаемости ассоциатов. Кроме того, сама степень ассоциации близка единице, указывающей на слабую интегрированность кластеров в ассоциаты, характерную для металлических жидкостей.

Температурная зависимость плотности ртути

По плотности жидкой ртути в справочнике [12] и монографии [13] (со ссылкой на [14]) приводятся две краткие сводки, причем так, что по изученным интервалам температур они служат как бы продолжением одна другой. В новейшем справочнике [6] со ссылкой на [17] содержится подробная сводка значений плотности ртути в широком диапазоне температур, из которой, как рекомендуется, взяты реперные точки в начале, середине и конце изученного диапазона температур: $T_1=253$ К, $\rho_1=13644,61$ кг/м³; $T_2=413$ К, $\rho_2=13255,3$ кг/м³; $T_3=573$ К, $\rho_3=12873,6$ кг/м³. По аналогии с расчетом показателей a_2 и b для уравнения вязкости по формулам (5)-(7), использовали подобные же формулы:

$$a_2 = \frac{\ln(\rho_2/\rho_1)}{\ln(T_1/T_2)}, \quad (9); \quad a_3 = \frac{\ln(\rho_3/\rho_1)}{\ln(T_1/T_3)}, \quad (10); \quad b = \frac{\ln(a_3/a_2)}{\ln(T_2/T_3)} \quad (11)$$

для идентификации новой температурной зависимости плотности ртути:

$$\rho = 13644,61(273/T)^{0,0590689(413/T)^{-0,568368}}, \text{ кг/м}^3. \quad (12)$$

Сравнение всех данных приведено в таблице 2.

Почти идеальное согласие экспериментальных, справочных и рассчитанных по новому уравнению плотности данных подтверждается очень высоким коэффициентом корреляции $R = 0,99986$, что свидетельствует о функциональном характере данного уравнения и гарантирует надежность его экстраполяции в область точки кипения и критической точки.

Вообще же в полном интервале жидкого состояния наблюдается некоторая нелинейность зависимости, что отвечает физическому смыслу изменения плотности по температуре, асимптотически стремящейся к нулю при $T \rightarrow \infty$, как это следует из математического анализа уравнения типа (12) [18,19].

Таблица 2. Плотность жидкой ртути по [14], [13], [6] и по (12)

$T, \text{К}$	ρ [14], кг/м ³	ρ [13], кг/м ³	ρ [6], кг/м ³	$\rho(12)$, кг/м ³	a
1	2	3	4	5	6
$T_m=234,313$	-	13690	-	13689,50	0,043
253	-	-	13644,61	13644,61	0,045

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6
273	-	13596	13595,08	13596,23	0,047
293	-	13546	13545,85	13547,62	0,049
298	13534	-	13540,94	13535,45	0,049
313	-	-	13496,90	13498,88	0,051
323	13473	-	13472,51	13474,47	0,052
333	-	-	13448,19	13450,07	0,052
353	13400	-	13399,71	13401,27	0,054
373	-	-	13351,42	13352,51	0,056
393	-	-	13303,3	13303,85	0,058
413	-	-	13255,3	13255,30	0,059
433	-	-	13207,5	13206,90	0,061
453	-	-	13159,7	13158,67	0,062
473	-	-	13112,0	13110,62	0,064
493	-	-	13064,4	13062,77	0,065
513	-	-	13016,7	13015,40	0,067
533	-	-	12969,1	12967,73	0,068
553	-	-	12921,4	12920,54	0,070
573	-	-	12873,6	12873,60	0,071
$T_b=629,88$	-	-	-	12741,42	0,075
$T_c=1750$	-	-	-	10525,79	0,134

Следует также отметить, что для кластерно-ассоциатной модели плотности показатель α , в отличие от его поведения в уравнении вязкости, возрастает, а не убывает. Это связано с увеличением доли одиночных частиц – жидкоподвижных и пароподвижных. Их суммарное присутствие определяется по разности с кристаллоподвижными по уравнению

$$P_{lqm+vm} = \exp(-\Delta H_m / (RT)) \quad (13)$$

и с увеличением температуры повышается. Поэтому в данном случае показатель α рассматривается как степень разуплотнения расплава, чем подтверждается решающая роль одиночных хаотизированных частиц для изменения плотности.

Выводы

1. Для получения методически согласованных данных по испаряемости, вязкости и плотности ртути использованы их температурные зависимости в общем виде на основе концепции хаотизированных частиц, подчиненной распределению Больцмана с учетом тепловых барьеров плавления и кипения.

2. В результате предложены высокочисленные расчетные уравнения испаряемости, динамической вязкости и плотности ртути во всем диапазоне ее жидкого состояния.

1. Малышев В.П., Нурмагамбетова (Макашева) А.М. Концепция хаотизированных частиц как основа единого отображения твердого, жидкого и газообразного состояний вещества // Вестник КазНУ, сер. хим. – 2004. – № 3(35). – С. 53-67.

2. Malyshev V.P., Makasheva A.M., Fedorovich Y.A. Heat energy as measure of matter chaotization // American Journal of Physical chemistry – 2014. – V.5. - № 3. – P. 72-76.

3. Malyshev V.P., Makasheva A.M. The relation between the heat of melting point, boiling point, and the activation energy of self-diffusion in accordance with the concept of randomized particles // Open Journal of Physical Chemistry. – 2014. –p.167-172.

4. Malyshev V.P., Turdukozhaeva A.M. Virtual Heterogeneity of Phases // Journal of Materials Science and Engineering A. – 2012. – № 2(5). – P. 463-477.

5. V.P. Malyshev, A.M. Turdukozhaeva. What is a solid in solid? // Journal Materials Science and Engineering

В. – 2012. V. 2. № 10. – P. 590-599.

6. Волков А.И., Шарский И.М. Большой химический справочник. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.
7. Varygaftic N.B., Vinogradov Y.K., Yagrin V.S. Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases, 3Ed. – Begell Haus, N.Y., 1996.
8. Ambrose D., Stevenson R.M., Malanowski S. Handbook of Thermodynamic of Organic Compounds. – N.Y.: Elsevier, 1987.
9. Турдукожаева (Макашева) А.М. Температурная зависимость давления насыщенного пара ртути в полном диапазоне ее жидкого состояния // Журнал физической химии. – 2012. – Том 86. – № 4. – С. 785-787.
10. Turdukozhaeva (Makasheva) A.M. Temperature Dependence of the Dynamic Viscosity of Liquid Mercury // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2013. – Vol. 87. – № 9. – P. 1595-1597.
11. Visvanath D.S., Natarajan G. Data Book of the Viscosity of Liquids. - Hemisphere Publishing Corp. – N.Y., 1989.
12. Свойства элементов: Справ. изд. – В 2-х кн. Кн.1 / Под ред. Дрица М.Е. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Руда и металлы, 2003. – 448с.
13. Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Сковородько С.Н., Сокол Г.Ф. Исследования вязкости жидких металлов. – М.: Наука, 1983. – 243с.
14. Olsen D.A., Bunde R.E., Johnson D.C. Viscosity and density of mercury-thallium amalgams // J.Chem.Eng. Data. – 1970. – Vol.15. - №1. – P.190-191.
15. Tippleskirch H.V., Franck E.U., Hensel F., Kestin I. The Viscosity of fluid mercury to 1520 K and 1000 bar // Ber. Bunsenges. Gesel. Phys. Chem. – 1975. – Vol.79. - №10. – P. 889-897.
16. Cronvel I.M., Kestin I., Khalifa H.E. et al. The viscosity of fluid mercury from 20 °C to 260 °C along the saturation line // Ber. Bunsenges. Gesel. Phys. Chem. – 1977. – Vol.81. - №3. – P. 338-344.
17. Ambrose D. //Metrologia. – 1990. - №27. – P. 245.
18. Малышев В.П., Бектурганов Н.С., Турдукожаева А.М. Вязкость, текучесть и плотность веществ как мера их хаотизации. – М.: Научный мир, 2012. – 288 с.
19. V.P. Malyshev, A.M. Makasheva, N.S. Bekturganov. Viscosity, fluidity and density of substances. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2013. – 340 p.

РТУТЬ В ФОНОВЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ЛАНДШАФТАХ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРО-ВОСТОКА РОССИИ

Василевич Р.С., Василевич М.И.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биологии
Коми научного центра Уральского отделения РАН
vasilevich.r.s@ib.komisc.ru*

Несмотря на общее снижение глобальной эмиссии ртути и ее соединений, [1] сообщают своеобразном поведении этого элемента в воздушной среде северных широт. Анализ долгосрочных атмосферных концентраций общей ртути (7–11 лет) на трех трансектах (45 °N, 50 °N, 55 °N) показал ее уменьшение в южной и центральной областях и стабильное состояние и небольшой рост для более северных широт. Северные регионы подвержены влиянию дальнего переноса ртути. Исследования, выполненные в 1980 гг., показали, что эмиссия ртути в атмосферу от источников в Западной Европе достигает арктических широт и осаждается в экологических системах [2, 3]. На основании данных [4] отмечается рост современных концентраций ртути в составе озерных донных отложений в 1.5-3.0 раза по сравнению с доиндустриальным периодом для арктических территорий Европы и Северной Америки. Надежным индикатором аэротехногенного воздействия в северных регионах является загрязненность снежного покрова. Снег выступает эффективным накопителем поллютантов, которые аккумулируются и сохраняются в нем в неизменном состоянии в течение зимы (до 5-8 месяцев), а концентрация загрязняющих веществ в снеге оказывается обычно на 2-3 порядка выше, чем в атмосферном воздухе. В качестве эффективного индикатора атмосферного загрязнения ртутью могут выступать эпифитные лишайники.

Установлено, что самые высокие концентрации ртути приурочены к крупным региональным источникам атмосферной эмиссии элемента. Основные накопления элемента относятся к 2000 г. в зонах вокруг источника эмиссии (70 % поступления ртути), однако 30 % поступления элемента приходится на циркумполярный перенос. В структуре глобального баланса ртути доминирующую позицию по антропогенным выбросам этого металла занимает сжигание всех видов топлива при получении тепла, пара и электричества (41 % от общего поступления) [5]. Наиболее интенсивное концентрирование происходит в промышленных выбросах ТЭЦ. Цель данной работы заключалась в оценке поступления ртути на фоновые и техногенные ландшафты республики Коми, выявлении особенностей накопления по горизонтам почв и торфа, а также выбора оптимального индикатора атмосферного загрязнения.

Объекты и методы исследований. В данный проект входят систематизированные данные комплексных многолетних исследований состава снежного покрова, органо- и минеральных горизонтов почв, торфяников, эпифитных лишайников разных зон почвенно-географического районирования Республики Коми. В 2013-2015 гг. проведено исследование факторов формирования химического состава снежного покрова, эпифитных лишайников и органо- и минеральных горизонтов почв на территории Вуктыльского, Троицко-Печорского, Усть-Куломского и Корткеросского районов Республики Коми, расположенных на юго-восточной и восточной границе региона. Анализ полученных результатов позволил оценить влияние дальнего переноса веществ с территории Пермского края и других областей, находящихся на юге от Республики Коми и выявить локальные источники загрязнения атмосферы. Важной задачей проекта является выявление зоны естественного геохимического накопления на восточной границе региона в предгорьях Урала, который служит барьером для продвижения воздушных масс и способствует формированию области конденсации и концентрирования веществ. Геохимическое опробование стратифицированных торфяных горизонтов с целью изучения геохимического фона ртути в составе атмосферного аэрозоля за длительный временной период проведено в бугристых торфяниках юга Большеземельской тундры Воркутинского района, на территории распространения массивно-островной многолетней мерзлоты. Для выявления влияния локальных источников ртутного загрязнения проведен анализ

состава снежного покрова на территории Воркутинской агломерации, расположенной на территории Большеземельской тундры, где высока роль аэрогенного загрязнения от эмиссий угледобывающих предприятий, ТЭС, транспорта и других промышленных объектов. Также проведен отбор снега в импактных зонах таких крупных предприятий нефтегазового комплекса республики как Сосногорский газоперерабатывающий завод, Ухтинский нефтеперерабатывающий завод, Вуктыльская газокompрессорная станция.

Метод измерения массовой доли общей ртути в пробах почв и грунтов (ПНДФ 16.1:2.23-2000), растительных объектов (ФР 1.31.2007.03904) основан на атомизации содержащейся в пробе ртути в двухсекционном пиролизаторе и последующем ее определении методом беспламенной атомной абсорбции на анализаторе ртути РА-915+. Анализ талых образцов снега выполнен с минерализацией пробы бромид-броматной смесью и регистрацией сигнала методом «холодного пара» (ПНДФ 14.1:2.4.243-07).

Результаты исследований. Снежный покров таежной зоны Европейского северо-востока России (Республика Коми) характеризуется низкой минерализацией и кислой реакцией среды. Кислотность талой воды обусловлена преобладанием сильных минеральных кислот и дефицитом нейтрализующих соединений. Наблюдается дифференция в химическом составе снега равнинных и предгорных областей исследованной территории. Отмечено достоверное увеличение содержания макрокомпонентов в снеге с увеличением долготы и близости к восточной границе региона, где расположены Уральские горы. Данный фактор рельефа оказывает значительное влияние, обуславливая эффект конденсации и концентрирования веществ в областях предгорий. Валовое содержание ртути в исследованных образцах снега в большинстве случаев находится ниже предела обнаружения методики выполнения измерений (0.01 мкг/дм^3). Более высокие единичные значения получены для участков локального загрязнения территории вблизи крупных населенных пунктов. Из вышесказанного следует, что анализ состава снега фоновых территорий не может служить надежным источником оценки загрязнения атмосферы ртутью без ее предварительного концентрирования.

В качестве объектов исследования выбраны наиболее типичные почвы районов с разной степенью гидроморфизма и гранулометрического состава подстилающей породы: торфянисто-подзолисто-глееватые на суглинках (Пб1), торфянисто-подзолисто-глееватые иллювиально-гумусовые на супесчаных отложениях (Пб1иг) и подзолы иллювиально-железистые (П). Среднее содержание ртути проанализированных почв: Пб1 – 146 мкг/кг , Пб1иг – 134 мкг/кг , П – 115 мкг/кг . Анализ данных диагностирует отсутствие дифференциации содержания ртути от долготы в почвах и определяется рядом факторов: типом почв, содержанием углерода, составом специфических органических соединений, минеральным и составом почвенных коллоидов. Установлена достоверная корреляция массовой доли ртути с содержанием углерода ($r = 0.60$, $n = 34$, $r_{5\%} = 0.34$), свинца ($r = 0.64$) и меди ($r = 0.65$). В работах выполненных 2004-2009 показано, что распределение ртути по профилю почв носит регрессивно-аккумулятивный характер, проявляющийся в накоплении металла в верхних генетических горизонтах и резком понижении его содержания вниз по профилю. Распределение ртути по профилю почв тесно связано с содержанием гумуса ($r = 0.94-0.99$). Максимальное накопление ртути в верхних генетических горизонтах почв обусловлено аккумулярующим действием гуминовых кислот. В области значений pH от 3.5 до 5 сорбционная емкость гуминовых кислот к соединениям ртути максимальна [6,7]. Минимум накопления приходится на элювиальную толщу. Это объясняется образованием координационных соединений с наиболее растворимой совокупностью гумусовых кислот – фульвокислотами, которые при наличии промывного режима мигрируют в почвенном профиле до зон нарушения их устойчивости. Такой зоной чаще всего являются иллювиальные горизонты, для которых характерно наличие максимума массовой доли ртути и гумуса. Вторым механизмом накопления ртути в минеральных горизонтах служит сорбция соединений ртути на глинистых минералах и почвенных коллоидах, преимущественно гидроксокомплексов железа и алюминия, доля которых растет в иллювиальных горизонтах. Установлена высокая корреляция массовой доли ртути с долей тонких фракций почв ($d < 0.001 \text{ мм}$) $0.62-0.94$.

Широкое использование эпифитных лишайников при оценке степени чистоты воздуха связано с тем, что видовой состав лишайнофлоры чутко реагирует на изменение химического состава воздуха. В связи с тем, что лишайники адсорбируют загрязняющие вещества всей поверхностью, они способны накапливать в талломе значительные количества экотоксиканта и сохранять их на протяжении всей жизни [8, 9]. Анализ содержания ртути в лишайниках родов *Usnea* и *Brioria* в таежной зоне Европейского северо-востока России показал, что накопление в среднем составило 0.14 мг/кг, что сопоставимо со значениями для фоновых территорий Европы [10].

Поскольку формирование микрокомпонентного состава лишайников в основном происходит за счет атмосферного поглощения, то было выдвинуто предположение, что на накопление ртути будут влиять те же факторы, что и на атмосферные осадки. Так, зависимость между содержанием макро- и микрокомпонентов в снеге и долготой показывает достоверный рост содержания веществ в предгорьях Урала, что указывает на его геохимическую роль в конденсации и концентрировании веществ. Несмотря на это, подобной тенденции для содержания ртути в лишайниках не наблюдается. При этом отмечена достоверная тенденция увеличения содержания ртути с широтой, что согласуется с данными литературы. Вторым фактором может быть влияние региональных источников поступления элемента (предприятия по добыче и переработке углеводородного сырья), расположенных в центральной части региона (в средней, северной тайге) (рис. 1).

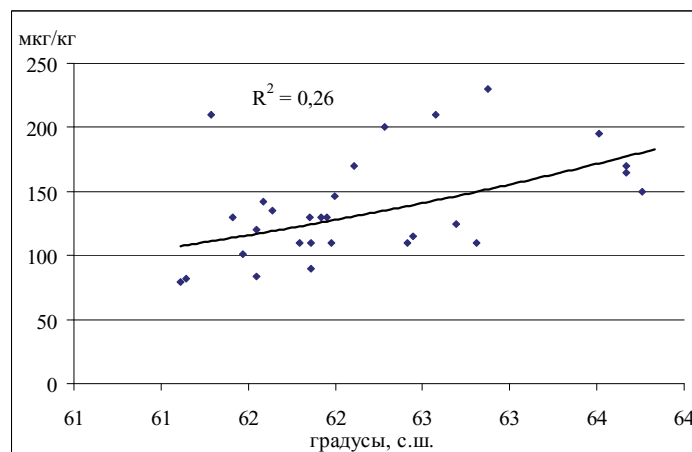


Рис. 1. Экспоненциальная зависимость между содержанием ртути в лишайниках и градусами восточной долготы ($n=29$)

Геохимическое опробывание торфяной толщи бугристых торфяников тундры показывает, что максимальное накопление ртути приходится на сезонно-талый слой (СТС) до глубины 40-50 см. Необходимо отметить, что согласно данным литературы более 80 % ртути поступило в атмосферу за последние 200-300 лет, что согласно радиоуглеродному датированию должно соответствовать верхнему торфяному слою мощностью 3-4 см (рис. 2). Из вышесказанного следует, что часть образовавшихся на месте осаждения соединения ртути мигрируют вниз по профилю. Необходимо отметить, что такие элементы как цинк, кадмий и никель не аккумулируются в верхней части торфяной толщи. Характер накопления и миграции определяется устойчивостью гуматов ТМ, константы устойчивости располагаются в следующий ряд ($pH = 3$) $Hg \gg Fe^{3+} > Pb > Cu > Ni > Cd, Zn$. Вследствие низкого содержания основных комплексообразующих центров молекул ГК верхних слоев торфа (по данным ^{13}C -ЯМР и ИКС): салицилатных, пирокатехиновых, фталевых групп, они обладают низким химическим сродством к ТМ. В условиях повышенной кислотности (pH 3.5-3.9) ТМ обладают высокой подвижностью, мигрируя до границы СТС. ФК и низкомолекулярные органические кислоты, такие как оксипропановая, пропановая, оксиэтановая, а также яблочная, в большом количестве содержащиеся в СТС обладают высокой мобилизующей способностью, повышая растворимость соединений ТМ. Таким образом фракционирование содержа-

ния ртути в торфяных слоях торфа не всегда отражает уровни концентраций элемента в составе атмосферного аэрозоля за длительный временной период.



Рис. 2. Распределение валовой ртути по слоям сухоторфяной мерзлотной почвы бугров

Анализ состава снежного покрова Воркутинской агломерации выявил значительные содержания ртути в импактных зонах крупных предприятий, превышающие фоновые в 100 и более раз. Известно, что соотношение содержания металлов в водорастворимых соединениях и в составе взвешенных частиц зависит от степени загрязнения окружающей среды. В фоновых районах в составе снежного покрова преобладают растворимые соединения ртути, доля нерастворимых форм ртути на территории агломерации достигает 80 %.

Статистическая обработка массива данных показала, что ртуть образует отдельно от других элементов фактор, что может быть обусловлено особенностями ее поступления и миграции, а также наибольшей лабильностью ее форм в атмосферном воздухе. Присутствие ртути в снеге Воркутинских промышленных территорий по нашему мнению связано со сжиганием угля на ТЭС и эмиссией в атмосферу в виде Hg^0 , фотохимической трансформацией в форму Hg^{2+} , а также окислением Hg^0 транзитными газами и ее перевод в сорбированную на тонкой фракции (менее 2 мкм) углеродистых частиц форму [11] и последующим сухим и влажным вымыванием из атмосферы и аккумуляцией в снежной толще [12].

Таким образом, концентрация ртути в атмосферных осадках фоновых ландшафтов значительно ниже предела обнаружения метода атомно-абсорбционной спектроскопии, что требует дополнительного концентрирования элемента, либо применения более чувствительных методов анализа (например, нейтронно-активационного). Это накладывает дополнительные ограничения на условия отбора, доставки, хранения и анализа проб. Микроэлементный состав почв в большей степени обусловлен спецификой почвообразовательных процессов. В сильноокислых условиях верхового болотообразования соединения ртути мигрируют из зоны аэрогенного осаждения. Содержание ртути в атмосферном аэрозоле фоновых ландшафтов в лучшей степени отражается в ее накоплении в эпифитных лишайниках.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 13-04-00070-а, РФФИ МОЛ_А_2014 № 14-04-31303, РФФИ МОЛ_А_2014 № 14-05-31047.

1. Steffen A., Schroeder W., Bottenheim J. Atmospheric mercury concentrations: measurements and profiles near snow and ice surfaces in the Canadian Arctic during Alert 2000 // *Atmos Environ.* 2002. Vol. 36. P. 2653–2661.
2. Brosset C. The behaviour of mercury in the physical environment // *Water Air Soil Pollution.* – 1987. Vol. 34. P. 145–166.
3. Petersen G., Iverfeldt A., Munthe J. Atmospheric mercury species over central and northern Europe. Model calculations and comparison with observations from the Nordic Air and Precipitation Network for 1987 and 1988 // *Atmos Environ.* 1995. Vol. 29. P. 47–67.
4. Landers D.H., Gubala C., Verta M. [et. al.]. Using lake sediment mercury flux ratios to evaluate the regional and continental dimensions of the mercury deposition in Arctic and boreal ecosystems // *Atmos Environ.* 1998. Vol. 32. P. 919–928.
5. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. Новосибирск: Наука, 2000. 222 с.
6. Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Хушватова С.Д., Велюханова Т.К., Холин Ю.В., Тютюнник О.А. О механизме сорбции ртути (II) гуминовыми кислотами // *Почвоведение.* 1998. № 9. С. 1071–1078.

7. Василевич Р.С., Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д., Кондратёнок Б.М. Комплексообразование ионов ртути (II) с гуминовыми кислотами тундровых почв // Почвоведение. 2014. № 3. С. 283–294.
8. Бязров Л.Г. Лишайники в экологическом мониторинге. М.: Научный мир, 2002. 336 с.
9. Giordano S., Adamob P., Sorbo S., Vingiani S. Atmospheric trace metal pollution in the Naples urban area based on results from moss and lichen bags // Environmental Pollution, 2005. Vol. 136. P. 431-442.
10. Barre J.P.G., Amouroux D., Deletraz G., Bérail S., Pinaly H., Donard O.F.X., Tran T.. Investigating the isotopic composition of mercury and lead in epiphytic lichens from South-western France (Pyrénées-Atlantiques) to better constrain the spatial variability of their atmospheric transport and deposition // <http://www.e3s-conferences.org/>. DOI: 10.1051/confe3s/3012900. 2013.
11. Capri A. Mercury from combustion sources: A review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere // Water Air Soil Pollution. 1997. Vol. 98. № 3-4. P. 241-254.
12. St. Louis V.L., Sharp M.J., Steffen A., May A., Barker J., Kirk J.L., Kelly D.J.A., Arnott S.E., Keatley B., Smol J.P. Some sources and sinks of monomethyl and inorganic mercury on Ellesmere Island in the Canadian High Arctic // Environmental Science and Technology. 2005. Vol. 39. P. 2686-2701.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Hg^{2+} С ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ТУНДРОВЫХ ПОЧВ В МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ

Василевич Р.С., Лодыгин Е.Д.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН
vasilevich.r.s@ib.komisc.ru*

Загрязнение ртутью Арктических экосистем представляет реальную экологическую проблему последних десятилетий. Исследования почв, озерных отложений и тканей организмов животных показали, что современные концентрации ртути в Арктике в среднем втрое выше, чем в доиндустриальную эпоху [1, 2]. Поступление ртути в арктические экосистемы связано с ее участием в трансграничном атмосферном переносе с промышленно развитых регионов, так и с деятельностью локальных источников загрязнения. Такими источниками эмиссии ртути в арктическом секторе Европейского Северо-востока России являются предприятия угольной промышленности: угольные шахты и ТЭЦ Воркутинской агломерации [3]. Суровые климатические условия тундры, слабая интенсивность микробиологических процессов определяют низкую способность тундровых экосистем к самоочищению от токсических веществ. Почва – главный депонирующий тяжелые металлы компонент биосферы. Гуминовые кислоты (ГК) почв представляют собой природные комплексообразующие агенты и играют важную роль в процессах аккумуляции и миграции тяжелых металлов, контролируя их геохимические потоки в окружающей среде. Аккумулятивная и детоксикационная способности ГК к тяжелым металлам реализуются посредством образования устойчивых координационных соединений салицилатного и пирокатехинового типов [4, 5]. Современные исследования показывают, что гумусовые вещества арктической и субарктической областей слабо обогащены ароматическими структурами, а значит и металлсвязывающими центрами [6]. Таким образом, встает ряд вопросов, соответствующих задачам данного исследования: оценить эффективность гуминовых кислот тундровых почв в качестве геохимического барьера на пути миграции ионов ртути (II), определить механизмы связывания ионов ртути (II) ГК, установить влияние конкурентного комплексообразования с макрокомпонентами почвы на связывание ионов Hg^{2+} ГК.

Объекты исследования. Исследования проведены в Большеземельской тундре в Воркутинском районе Республики Коми, на территории распространения массивно-островной многолетней мерзлоты. Объекты исследований – плакорные почвы: тундровые поверхностно-глеевые, тундровые поверхностно-глеевые освоённые (южная кустарниковая тундра); торфянисто-тундровые глеевые, торфяно-тундровые глеевые (типичная мохово-лишайниковая тундра).

Методы исследований. Препараты гуминовых кислот выделены из органогенных горизонтов тундровых почв по методике, разработанной Международным обществом по изучению гумусовых веществ IHSS.

Определение элементного состава гумусовых кислот выполнено на CHNS-O-элементном анализаторе EA 1110 (Carlo-Erba, Италия) в соответствии с аттестованными методиками. Спектры ^{13}C -ЯМР воздушно-сухих препаратов ГК регистрировали на ЯМР спектрометре JNM-ECA 400 (JEOL, Япония). Аминокислотный состав 6 моль/дм³ HCl вытяжки выполнен методом жидкостной хроматографии на ионообменных смолах согласно аттестованной методике КХА МВИ № 88-17641-97-2010.

При исследовании сорбционных характеристик навески препаратов обрабатывали растворами нитрата ртути с концентрацией 0.000025-5 ммоль/дм³. В процессе эксперимента значение pH поддерживали в диапазоне 3.0±0.1. Исследование сорбционных емкостей препаратов ГК к ионам Hg^{2+} в модельном эксперименте проведено в условиях промежуточной прецизионности в составе двух серий измерений. Эффективную сорбцию ртути препаратами ГК определяли по разности исходной и конечной концентрации элемента в растворе. Определение

равновесной концентрации ртути проводили методом «холодного пара» на атомно-абсорбционном анализаторе ртути РА-915+ с применением аттестованной методики М-01-42-2006. Погрешность метода измерения не превышает $\pm 25\%$ ($P = 95\%$). Для определения влияния на связывание ионов ртути (II) ГК конкурирующими ионами получены зависимости сорбции при pH 3 для тройных систем с хлорид-ионами, в мольном соотношении ($\text{Hg}^{2+}:\text{Cl}^-$) 1:1, 1:2, 1:4.

Осадки гуматов ртути использовали при исследовании механизма комплексообразования методом ИК-спектроскопии. ИК спектры поглощения снимали в спектральном диапазоне $4500\text{--}500\text{ см}^{-1}$ на ИК Фурье-спектрометре (ИнфРАЛЮМ ФТ-02 при спектральном разрешении 1 см^{-1} , 2 см^{-1}).

Обсуждение результатов. Данные анализа элементного состава и ^{13}C -ЯМР спектроскопии показали достаточно схожее молекулярное строение препаратов ГК исследованных почв. Характеристическими признаками молекулярной структуры исследованных препаратов является низкая степень ароматичности (18.4-28.3 %), высокая доля фрагментов гидролизной части молекул: алифатических групп (24.3-35.5 %), олиго- и полисахаридов (22.1-26.9 %), групп аминов и метоксильных (10.23-10.93 %). Содержание карбоксильных групп примерно одинаковое, несколько выше у препаратов ГК автоморфных почв (12.5-12.8 %), чем у ГК полу- и гидро-морфных почв (11.9-11.6 %). Результаты анализа гидролизатов гуминовых кислот почв тундровой зоны показали постоянное присутствие 15-17 аминокислот, достигающих массовой доли 18 % (более 48 % от общего содержания азота) в составе воздушно-сухих препаратов ГК. Учитывая однотипность строения исследованных ГК, для лучшего понимания механизмов их взаимодействия с ионами ртути (II) был использован препарат торфянисто-тундровой-глеевой почвы, подвергнутый в процессе выделения более длительной обработке щелочью. За счет гидролиза периферической части молекул препарат имеет меньшую массовую долю олиго- и полисахаридов (17.9 %), метоксильных и аминов (8.2 %). Ароматичность увеличилась с 28.3 % до 33.6 %. Количественное содержание аминокислот в процессе гидролиза снизилось с 10.6 % до 8.0 %, при этом доля карбоксильных групп возросла с 11.9 до 12.8 %, что свидетельствует о их неизменном состоянии при ароматических группах молекулы.

В результате построения кинетических моделей было установлено, что в диапазоне природных концентраций поллютанта кинетика взаимодействия ионов ртути (II) с ГК имеет нулевой порядок реакции. Скорость процесса не зависит от исходных концентраций компонентов и определяется процессом диффузии ионов Hg^{2+} к органическим лигандам. Диффузионные процессы определяют эффективность связывания поллютанта, которая растет с ростом концентрации ионов Hg^{2+} (рис. 1). В этом концентрационном диапазоне (c_0 (Hg^{2+}) $0.025\text{--}5.0\text{ мкмоль/дм}^3$) наблюдается высокая корреляция сорбционной емкости ГК к ионам Hg^{2+} : с содержанием азота и аминокислот (по данным ^{13}C -ЯМР, элементного состава), с массовой долей карбоксильных групп и отрицательная корреляция – со степенью ароматичности ГК. Это, предположительно, свидетельствует о первичном связывании ионов Hg^{2+} аминокислотными фрагментами периферической части молекул ГК. Ионы ртути образуют устойчивые комплексные соединения с аминокислотными фрагментами ГК, о чем свидетельствуют высокие константы устойчивости этих соединений (с глицином $\lg\beta_2$ 20.6, с аланином 18.7, с серином 20.3, и т.д.) [5]. Наиболее эффективно связывание ионов Hg^{2+} проходит препаратами тундровой поверхностно-глеевой освоенной и целинной почв, с высоким содержанием аминокислотных групп, и наименьшее связывание у гидролизного образца.

С увеличением концентрации ионов Hg^{2+} ($0.005\text{--}0.5\text{ ммоль/дм}^3$) связывание протекает по карбоксильным и фенольным группам ядерной части молекул ГК. Об этом свидетельствуют более высокий порядок реакции кинетических моделей. Сопоставление ИК-спектров препаратов ГК и гуматов ртути, показывает, что связывание ионов Hg^{2+} осуществляется как алифатическими, так и ароматическими COOH -группами (увеличение интенсивности линий 1660 и 1610 см^{-1}) и OH -группами фенольных и углеводных фрагментов (линии 3420 см^{-1} и 1125 , 1088 , 1042 см^{-1}) (рис. 2).

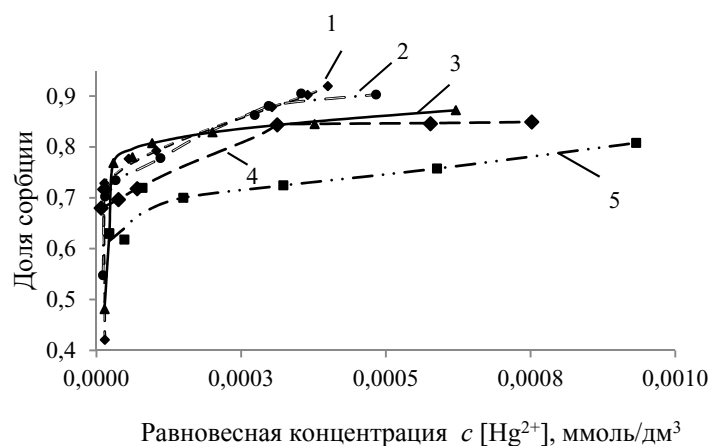


Рис. 1. Изотермы сорбции ртути (II) на ГК. $C_0(\text{Hg}^{2+})$ 0.025-5.0 мкмоль/дм³; почва: тундровая поверхностно-глеевая (1), тундровая-торфянисто-глеевая (2), тундровая поверхностно-глеевая освоенная (3), тундровая-торфяно-глеевая (4), торфянисто-тундровая (гидролизный образец) (5)

Наиболее значимыми карбоксильными группами алифатических цепей, участвующими в образовании координационных соединений являются аминокислотные фрагменты. Они имеют интенсивные линии колебаний $\text{C}=\text{O}$ -группы, ионизированной COO^- с достаточно широким сдвигом ($40\text{--}60\text{ см}^{-1}$) и максимумом $1550\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ [7]. С участием этих групп связано образование интенсивной полосы гуматов ртути ($1550\text{--}1610\text{ см}^{-1}$). С увеличением концентрации ионов Hg^{2+} показано включение в процесс комплексообразования спиртовых и фенольных OH -групп (рис. 2). Максимальная хемосорбционная емкость ГК целинных тундровых почв при pH 3 достигает $0.47\text{--}0.49$ ммоль Hg^{2+} на 1 г препарата, ГК освоенной почвы и гидролизного образца имеют сорбционную емкость до 0.35 ммоль/г.

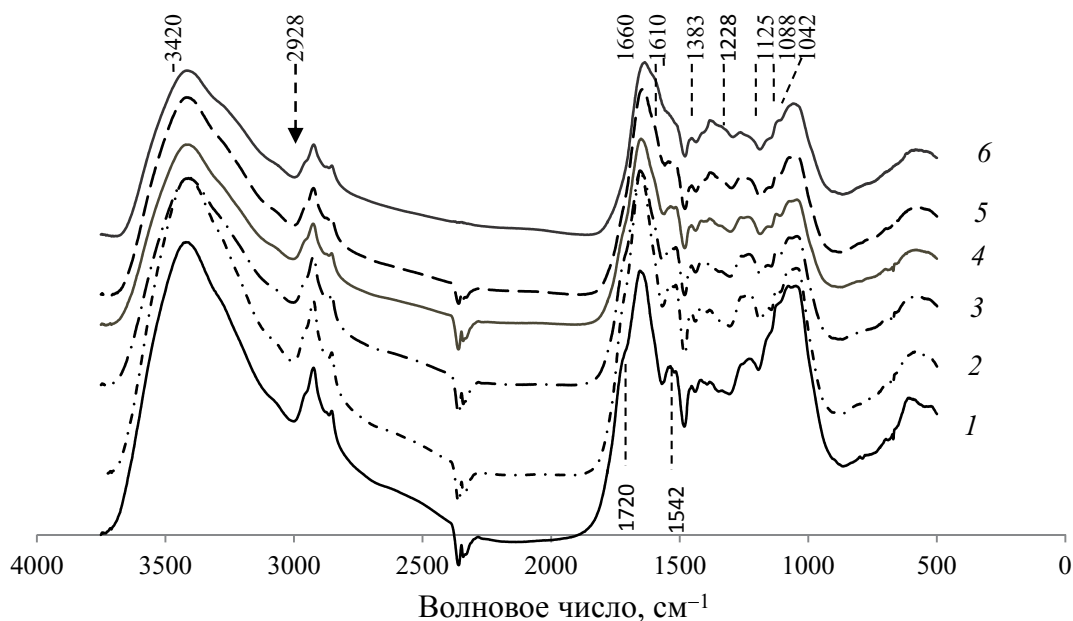


Рис. 2. ИК-спектры поглощения ГК тундровой поверхностно-глеевой освоенной почвы (гор. Адер.) (1); ГК- Hg pH = 3: $c_0(\text{Hg}^{2+}) = 0.050$ ммоль/дм³ (2), $c_0(\text{Hg}^{2+}) = 0.125$ ммоль/дм³ (3); $c_0(\text{Hg}^{2+}) = 0.50$ ммоль/дм³ (4); $c_0(\text{Hg}^{2+}) = 1.25$ ммоль/дм³ (5); $c_0(\text{Hg}^{2+}) = 5.0$ ммоль/дм³ (6)

Дальнейшее увеличение исходных концентраций ионов ртути (II), выше произведения растворимости $\text{Hg}(\text{OH})_2$ (более $0.2\text{--}0.5$ ммоль/дм³), ведет к образованию коллоидной фазы гидроксокомплексов ртути, подверженной физической сорбции поверхностью ГК. Появление

параллельно протекающих процессов отражается в резком изменении хода изотермы сорбции (рис. 3). Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о подавлении процесса образования координационных соединений, что проявляется в уменьшении вклада фенольных и карбоксильных групп. Образование коллоидной фазы проходит интенсивнее с ростом pH раствора.

В реальных природных условиях среди растворимых неорганических форм, способных оказывать существенное влияние на миграционные характеристики элемента в почвенном профиле наиболее важными стоит считать устойчивые хлоридные комплексы ($\lg K_{11}$ 6.74; $\lg K_{12}$ 13.22, $\lg K_{1234}$ 15.22). Установлено, что из большого количества природных конкурирующих ионов, среди которых сульфат-ионы, фосфат-ионы, только хлориды оказывают значительное влияние на удаление ртути [8]. Введение в систему хлорид-ионов в соотношении 1:1, 1:2, 1:4 в значительной степени подавляет гидролиз, при этом максимальная сорбционная емкость сорбента в ряду уменьшается в 1.5-2.5 раза (рис. 3).

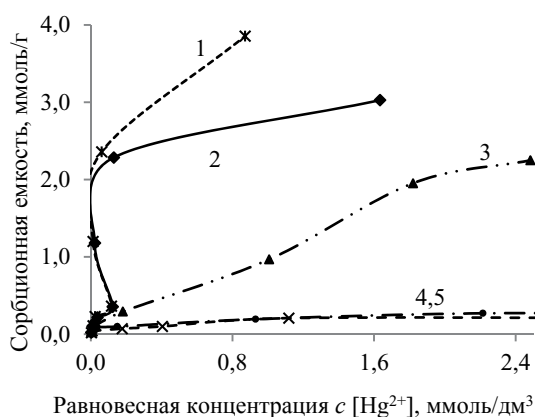


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов ртути (II) на ГК. C_0 (Hg²⁺) 0.025-5 ммоль/дм³.

Почва торфянисто- тундровая глеевая. pH 4.0 (1), pH 3.0 (2), pH 3.0 мольное отношение ионов (Hg²⁺:Cl⁻) 1:1 (3), pH 3.0 мольное отношение ионов (Hg²⁺:Cl⁻) 1:2 (4), pH 3.0 мольное соотношение ионов (Hg²⁺:Cl⁻) 1:4 (5)

Линейность изотерм сорбции Ленгмюра на всем диапазоне исходных концентраций ионов ртути (II), соответствующие добавкам Cl⁻-ионов в мольном соотношении 1:2 и 1:4, свидетельствует об отсутствии сорбции поверхностью препарата. Схожие угол наклона изотерм и сорбционные характеристики, показывают, что ртуть в составе хлоридных комплексов находится преимущественно с координационным числом 4. В системе с преобладанием комплексов состава [HgCl₄]²⁻ процесс перехода ионов ртути в гуматный комплекс сильно затруднен.

Выводы. Анализ полученных данных позволил выяснить, что эффективность гуминовых кислот тундровых почв в качестве геохимического барьера на пути миграции ионов Hg²⁺ зависит от исходных концентраций элемента, молекулярной структуры ГК и доли гидролизных форм элемента. Связывание Hg²⁺ в природных концентрациях осуществляется преимущественно —COOH группами аминокислотных фрагментов гидролизной части ГК. Необходимо отметить, что несмотря на высокие константы устойчивости аминокислотных комплексов ртути, эти соединения могут быть подвержены значительной трансформации вследствие высокой изменчивости групп олиго- и полипептидов на изменение условий окружающей среды. В условиях техногенного загрязнения способность к связыванию поллютанта ГК достигает высоких значений (до 0.49 ммоль/г) и в лучшей степени проявляется у препаратов с большей долей конденсированных структур. Образование гидролизных форм ртути в значительной степени подавляет химическое связывание поллютанта. Процессы засоления почв, приводящие к увеличению доли хлорид-ионов, уменьшают протекторные функции гуминовых кислот по отношению к Hg²⁺ в 1.5-2.5 раза. Такие условия, например, сопровождают процесс нефтедобычи.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 13-04-00070-а, РФФИ МОЛ_А_2014 № 14-04-31303, РФФИ МОЛ_А_2014 № 14-05-31047.

1. Пасyna J. Heavy Metals in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). Oslo. Norway. 2005. P. 5–10.
2. Dietz R., Outridge P., Hobson K. Anthropogenic contributions to mercury levels in present-day Arctic Animals. A review // Science of the Total Environment. 2009. Vol. 407. P. 6120–6131.
3. Юдович Я.Э., Золотова В.В. Элементы примеси в углях Печорского бассейна // Народное хозяйство Республики Коми. 1994. Т. 3. № 1. С. 16-26.
4. Stevenson F.J. Humus chemistry. Genesis, composition, reactions. N.Y., Wiley Interscience. 1982. P. 221-237.
5. Жилин Д.М. Исследование реакционной способности и детоксицирующих свойств гумусовых кислот по отношению к соединениям ртути (II): Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Жилин Денис Михайлович. М., 1998. 22 с.
6. Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А., Василевич Р.С. Молекулярный состав гумусовых веществ тундровых почв (¹³C-ЯМР-спектроскопия) // Почвоведение. 2014. № 5. С. 546–552.
7. Barth, A. Infrared spectroscopy of proteins // Biochimica et Biophysica Acta. 2007. Vol. 1767. P. 1073–1101.
8. Zhang J., Dai J., Wang R. Adsorption and desorption of divalent mercury (Hg²⁺) on humic acids and fulvic acids extracted from typical soils in China // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2009. Vol. 335. P. 194–201.

ТЕХНОГЕННЫЕ АНОМАЛИИ РТУТИ И ВОЗМОЖНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

^{1,2,3}Владимиров А.Г., ⁴Бабушкин А.В., ¹Минин В.А., ⁵Белозёров И.М.,

⁵Островский Ю.В., ⁶Левченко Л.М., ⁶Галицкий А.А., ⁷Косенко В.В.

¹ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск
vladimir@igm.nsc.ru

²Томский государственный университет, Томск

³Новосибирский государственный университет, Новосибирск

⁴ПАО «Новосибирский завод химконцентратов», Новосибирск

⁵Новосибирский филиал ОАО «Государственный специализированный проектный институт» Новосибирский «ВНИПИЭТ», Новосибирск

⁶ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

⁷ООО «СибРтуть», Новосибирск

На территории Западной Сибири расположены химико-металлургические заводы Росатома, золотодобывающие горно-обогатительные комбинаты и специализированные предприятия по переработке твёрдых ртутьсодержащих отходов. На всех этих производствах используется ртуть, что предопределяет появление техногенных аномалий этого токсического элемента. В рамках выполненного обзора предпринята попытка классифицировать опасные и особо опасные объекты в отношении ртути, привязав их к ландшафтным обстановкам Западной Сибири, и на этой основе систематизировать новые технологические подходы к демеркуризации твёрдых, жидких и газообразных отходов, а также рассмотреть проблемы их захоронения. Эти объекты располагаются в разных ландшафтных обстановках Западной Сибири: в озерно-болотной низменности с существенно глинисто-суглинковым геологическим разрезом подстилающих толщ, в горно-таежной ландшафтной обстановке (Республика Горный Алтай) с существенно песчанисто-скальным геологическим разрезом вмещающих толщ.

Главными природными факторами, определяющими масштаб ртутных техногенных аномалий, является состав и проницаемость вмещающих толщ. Проведенный ранее гидрогеологический мониторинг показал, что в глинисто-суглинковых толщах основной объём ртути депонирован в почвенно-техногенном слое [1].

В менее благоприятной ситуации находится Алтайский ГОК и Акташское предприятие, где происходит миграция ртути в песчаных грунтах во время поводковых сезонов. Однако наиболее важным фактором распространения ртутных техногенных аномалий является её перенос с автотранспортом и газовые выбросы, что предполагает ужесточения норм санитарного контроля и внедрение новых технологий демеркуризации отходов [2]. Проблемы предотвращения загрязнения ртутью во многом определяются эффективностью технологий, которые используются для обезвреживания ртутьсодержащих отходов. Поэтому разработка принципиально новых технологий, которые не давали бы выбросов в атмосферу и сбросов в почвенную среду представляется в высшей степени актуальной.

Известно, что для демеркуризации твердых отходов используют термические, термические с криоконденсацией, гидрометаллургические (жидкофазные), химические, механические, механико-химические методы демеркуризации. Несмотря на то, что термические методы демеркуризации обладают высокой производительностью и ртуть сразу получают в виде металла, однако они требуют высоких капитальных затрат, энергоёмки, для аппаратуры необходима сложная система герметизации и защиты от аварийных выбросов паров ртути. Этим методом наиболее выгодно перерабатывать только материалы с высоким содержанием ртути. Гидрохимические и химические методы требуют значительно меньших капитальных и эксплуатационных затрат, используются новые и стандартные химические аппараты. Возможна переработка отходов с любым, в том числе малым содержанием ртути [3].

Для создания новых технологий демеркуризации твердых отходов разрабатываются различные подходы. На примере многолетнего гидрогеохимического мониторинга некоторых промышленных предприятий Западной Сибири, показано, что основной объем металлической ртути депонирован в почвенно-техногенном слое (более 95 %).

Поэтому был предложен низкотемпературный механохимический способ переработки ртутьсодержащих отходов и строительных материалов на центробежном аппарате типа «Knelson» [4].

Особое место необходимо уделить физико-химическим процессам, протекающим при взаимодействии ртути с демеркуризаторами, заключающимися в окислении ртути, превращении ее в малолетучие вещества.

Для консервации оставшейся металлической ртути (после передела) предложен и запатентован новый метод иммобилизации металлической ртути путем окисления оставшейся металлической ртути в отходах раствором перекиси водорода, с последующим осаждением окисленной ртути путем обработки водным раствором реагента, переводящего ртуть в труднорастворимое соединение [5-6].

Помимо этого, на основании изучения процессов окисления и иммобилизации ртути в твердых ртутьсодержащих отходах (PCO), была проведена оценка эффективности окислителей (20-% раствор хлорной извести $\text{Ca}(\text{Cl})\text{OCl}$, 4-5% растворы моно- и дихлорамина NH_2Cl , NH_2Cl_2 , 20-30% раствор LiClO) и демеркуризирующих растворов (5%-10% раствор сернистого натрия, раствор 3% йода в 30%-ном растворе KJ , 5% растворы полисульфида кальция и натрия). Показано, что наиболее экономически приемлемым в качестве окислителя является 20% раствор хлорной извести, а в качестве демеркуризирующего раствора 5% раствор полисульфида кальция. Использование в качестве основного реагента полисульфида кальция (в отличие от традиционно применяемых сульфидов и полисульфидов щелочных металлов) позволяет предотвратить растворение образующегося сульфида ртути в избытке демеркуризационного раствора. Были оптимизированы и определены параметры химической технологии демеркуризации PCO (состав, соотношение окислителя и раствора полисульфида кальция, времени демеркуризации), разработана принципиальная схема, экспериментальное оборудование и апробирован процесс утилизации PCO на примере строительных отходов и грунтов. Проведенные испытания процесса демеркуризации твердых отходов позволили получить отходы 4 класса опасности, с содержанием ртути в растворе на уровне ПДК 0,0003 мг/л (после промывки демеркуризированных образцов) [7-10].

Параллельно ведутся активные работы за рубежом (шведская фирма «MRT System», американская фирма «DYTEK»), что нашло отражение в ряде публикаций [10-12]. Общие выводы сводятся к двум принципам при демеркуризации твердых отходов:

1) отказ от применения высокотемпературных (термических) и «мокрых» (гидрометаллургических) технологий, в этом случае в ходе переработки твердых отходов не образуются выбросы и стоки, поступающие в окружающую среду; 2) получение как можно меньшего числа конечных продуктов переработки, что резко уменьшает вероятность «распыления» ртути.

Работа выполнена при финансовой поддержке ПАО «Новосибирский завод химконцентратов», Президиума СО РАН (ИП № 110), а также Российского научного фонда (проект № 15-17-10003 «Физико-химическое моделирование гидрогеохимических процессов в озерно-болотных системах юга Сибири, Северного Казахстана и Западной Монголии в присутствии природных высокомолекулярных органических кислот»), Госконтракта № 16.515.11.5022. «Разработка технологии переработки и утилизации ртутьсодержащих отходов, в том числе компактных люминесцентных ламп нового поколения».

1. Владимиров В.Г., Кошеваров А.А., Владимиров А.Г., Бабушкин А.В., Макаренков В.А., Порфирьев О.Г. Гидрогеологическая модель промплощадки ОАО «НЗХК»: прогнозный сценарий и экогеохимический мониторинг // Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием

- «Литий России: Минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность». Новосибирск: Сибирское отделение РАН. 2011. С.178.
2. Узбеков А.А., Нозль А.Ю. Аналитический обзор методов санитарной демеркуризации объектов техногенного происхождения//ООО «Квинтел». Киев. 2003.
3. Янин Е.П. Технологии очистки ртутьсодержащих почв и грунтов (зарубежный опыт)// Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. Материалы международного симпозиума (Россия, Москва, ГЕОХИ РАН, 7-9 сентября 2010 г.) 2010. С. 466-471.
4. Бабушкин А.В., Белозеров И.М., Владимиров А.Г., Минин В.А., Подлипский М.Ю., Кривенко А.П., Айриянец А.А. Низкотемпературный механохимический способ реабилитации ртутьсодержащих грунтов и строительных отходов // Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Литий России: Минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность». Новосибирск: Сибирское отделение РАН. 2011. С. 171-175.
5. Бабушкин А.В., Белозеров И.М., Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Кривенко А.П., Владимиров А.Г. Иммобилизация металлической ртути // Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Литий России: Минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность». Новосибирск: Сибирское отделение РАН. 2011. С.176-177.
6. Чапаев И.Г., Бабушкин А.В., Белозеров И.М., Владимиров А.Г., Заборцев Г.М., Кривенко А.П., Островский Ю.В., Степанов В.И., Ткаченко В.В., Шпак А.А. Способ обезвреживания металлической ртути иммобилизацией». РОСПАТЕНТ № 2342449 27 декабря 2008 г. (Входящий ОАО «НЗХК» от 28 мая 2008 г. № 3289/30).
7. Левченко Л.М., Косенко В.В., Галицкий А.А., Митькин В.Н. Способ утилизации ртутьсодержащих отходов / Патент RU 2400 545. Оpubл. 27.09.2010. Бюл. № 27.
8. Левченко Л.М., В.В. Косенко, А.А. Галицкий, А.К. Сагидуллин, О.В. Шуваева Процессы демеркуризации твердых отходов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012.– Т. 20.– № 1. – С.125-132.
9. Левченко Л.М., Галицкий А.А., Сагидуллин А.К., Косенко В.В. Разработка технологии демеркуризации ртутьсодержащих отходов // Materialy IX Miedzynarodowej naukowii-praktycznej konferencji «Perspektywiczne opracowania sa nauka i technikami- 2013»- 2013. V.31. P.71-76.
10. Левченко Л.М., Косенко В.В., Галицкий А.А., Сагидуллин А.К. «Способ утилизации твердых ртутьсодержащих отходов и устройство для его осуществления» Патент № 2522676 . Оpubл.20.07.2014 г. Бюл. № 20.
11. Oda, Keigo; Shiromaru, Nobuhiko; Ando, Hiroki; Aoyama, Kotaro (Hitachi Plant Technologies Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Apparatus and method for waste gas treatment with improved mercury removal efficiency. JP 2009291734 A 17 Dec 2009. 9pp.
12. Zhu, Jianzhong; Deng, Baolin; Yang, John; Gang, Dianchen Modifying activated carbon with hybrid ligands for enhancing aqueous mercury removal. (USA). Carbon, 47(8), 2014-2025 (English) 2009 Elsevier Ltd. CODEN: CRBNAH. ISSN: 0008-6223.

ВЛИЯНИЕ РТУТНОЙ ИНТОКСИКАЦИИ НА ПОТОМСТВО САМЦОВ БЕЛЫХ КРЫС

Вокина В.А., Новиков М.А.

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», Ангарск
vokina.vera@gmail.com

Проблема отдаленных последствий действия токсикантов относится весьма актуальной в физиологии и медицине на современном этапе. Химическая нагрузка на родителей приводит к переносу в эмбрион генетических и эпигенетических нарушений, которые могут проявляться не только в виде летальных мутаций, но и в виде различного рода патологических изменений органов и систем у потомства, а также их генетической нестабильности. Литературные данные свидетельствуют о том, что при производственном контакте родителей с различными токсичными веществами у детей повышается риск возникновения тяжелых онкологических заболеваний и поражений ЦНС [1, 2, 3]. Ртуть является одним из широко распространенных промышленных загрязнителей, оказывающих помимо общетоксического действия значительные нарушения генетического аппарата. Клинические данные свидетельствуют о репродуктивной токсичности данного соединения [4, 5, 6], в то время как сведения об отдаленных последствиях ртутной интоксикации в последующих поколениях представлены в большей степени исследованиями пренатального воздействия ртути на потомство, при этом в основном эксперименты проведены на хладнокровных животных [7, 8]. Исследования передачи «наследственного груза» на последующие поколения при воздействии ртути на мужскую репродуктивную систему очень ограничены. Все вышеизложенное свидетельствует о необходимости расширять исследования по вопросам воздействия ртути и ее соединений на генеративные потенции родителей, а также на состояние здоровья их потомства. Целью настоящего исследования являлось изучение влияния интоксикации хлоридом ртути самцов белых крыс на функциональное состояние нервной системы их потомства в первом поколении.

Материалы и методы

Эксперимент проведен на 15 аутбредных белых крысах-самцах, которым подкожно вводили раствор хлорида ртути ($HgCl_2$) из расчета 0,05 мг ртути на 100 г массы тела на протяжении 6-ти недель ежедневно, исключая выходные дни. Контрольные особи ($n=5$) в аналогичном режиме получали инъекции физиологического раствора. Сразу после окончания экспозиции крыс-самцов спаривали с интактными самками для получения потомства *F1*. Обследование новорожденного потомства *F1* проводилось в три этапа: на 1-5, 6-10 и 11-20 дни жизни. С использованием тестов «переворачивание на плоскости», «избегание обрыва», «открытое поле» [9] изучали скорость созревания сенсорно-двигательных рефлексов и способность к тонкой координации движений. На каждом этапе проводили взвешивание животных. В возрасте 2,5-3 месяцев проводили тестирование животных в «открытом поле».

Все экспериментальные животные получены путем собственного воспроизводства в виварии ФГБНУ «ВСИМЭИ» и содержались в стандартных условиях вивария со свободным доступом к воде и пище. Работа выполнена с соблюдением правил гуманного отношения к животным в соответствии с требованиями «Международных рекомендаций по проведению медико-биологических исследований с использованием животных» (ВОЗ, Женева, 1985) и «Правилами лабораторной практики» (Приказ Минздравсоцразвития России от 23 августа 2010 г. №708н).

Полученные материалы исследований обработаны методами непараметрической (*U*-критерии Манна-Уитни) статистики с использованием ППП *Statistica 6.0. (StatSoft)* (лиц № АХХR004Е642326FА). Нулевые гипотезы об отсутствии различий между группами отвергали при достигнутом уровне значимости соответствующего статистического критерия $p \leq 0,05$. Результаты представлены в виде медианы и интерквартильного интервала *Me(IQR)*.

Результаты и их обсуждение

Анализ результатов обследования новорожденных крысят первого поколения обнаружил статистически значимое уменьшение массы тела особей, полученных от самцов с интоксикацией сулемой (табл. 1). В первые дни жизни масса тела опытных особей статистически значимо ниже контрольных значений. Данные изменения нивелировались ко второй неделе жизни, и на третьем этапе обследования крысята опытных групп F1 не отличались от контрольных по массе тела.

Таблица 1. Показатели новорожденного потомства F1, полученных от самцов с интоксикацией сулемой

Срок обследования	Показатели	Группы животных	
		Опыт n=80	Контроль n=39
1-5 день жизни	Масса тела, г	9,1(8,2-10,7)*	10,5(9,2-11,5)
	Переворачивание со спины, сек	2,0(2,0-5,0)	2,0(2,0-5,0)
6-10 день жизни	Масса тела, г	14,8(13,7-17,0)*	16,0(15,0-17,2)
	Избегание обрыва	3,0(2,0-5,0)*	4,0(3,0-7,0)
11-15 день жизни	Масса тела, г	26,8(22,5-32,5)	27,0(24,5-30,5)
	Локомоции, кол-во	4,0(2,0-6,0)	4,0(2,0-7,0)
	Груминг	0(0-1,0)*	0

Примечания: * – отличия статистически значимы при сравнении с контролем при $p < 0,05$, n – количество наблюдений.

Формирование сенсорно-двигательного рефлекса переворачивания на плоскости у особей F1 не имело статистически значимых отличий при сравнении с группой контроля. Скорость избегания обрыва у животных F1 превышала показатели контрольной группы ($p < 0,05$). Тестирование крысят в «открытом поле» на 11-15-ый день жизни показало, что у особей F1, полученных от самцов с интоксикацией сулемой, повышена тревожность, что выражалось большим количеством акта «груминг» (табл. 1). Изменения показателей двигательной активности не было выявлено.

При тестировании половозрелых белых крыс-самцов F1 в «открытом поле» было выявлено снижение уровня двигательной активности, о чем свидетельствовало повышения числа и суммарной длительности акта «сидит» (табл. 2). Показатели исследовательской активности особей опытной группы имели тенденцию к снижению, однако статистически значимые отличия выявлены не были.

Таблица 2. Показатели поведения в «открытом поле»

крыс-самцов половозрелого потомства F1, полученных от самцов с интоксикацией сулемой

Поведенческие акты	Количество		Длительность, сек	
	Опыт n=32	Контроль n=35	Опыт n=32	Контроль n=35
Локомоции	18,5(12-23,5)	22,0(16-26)	2,5(2,1-3,1)	2,5(2,2-3,0)
Обнюхивания	25,5(20,0-33,5)	29,0(25,0-35,0)	2,4(2,0-3,3)	2,2(1,6-2,7)
Движения на месте	8,0(7,0-10,0)	9,0(7,0-11,0)	1,9(1,4-2,3)	1,6(1,4-2,0)
Груминг	1,0(0-1,5)	1,0(0-2,0)	1,2(0-6,9)	2,6(0-5,0)
Стойка с упором	6,0(3,0-8,0)	6,0(5,0-10,9)	1,8(1,6-2,2)	1,7(1,5-2,2)
Вертикальная стойка	0(0-2,0)	1,0(0-2,0)	0(0-1,2)	1,0(0-1,5)
Норки	6,5(3,0-8,5)	7,0(4,0-9,0)	1,7(1,3-2,0)	1,7(1,4-2,0)
Сидит	2,0(1,0-3,5)*	0(0-1,0)	3,8(1,5-4)*	0(0-4,3)
Общее количество актов	71,0(57-84)	83,0(67-91)		

Примечания: * – отличия статистически значимы при сравнении с контролем при $p < 0,05$, n – количество наблюдений.

Анализ поведенческой активности половозрелых самок белых крыс F1, полученных от самцов с интоксикацией сулемой показал, что изменения структуры индивидуального поведения носили однонаправленный характер – наблюдалось снижение двигательной активности, о чем свидетельствовало статистически значимое повышение числа и суммарной длительности актов «сидит» и «движение на месте» (табл. 3). Кроме того, у данных особей наблюдалось снижение ориентировочно-исследовательская деятельность, что выражалось в статистически значимом снижении длительности акта «обнюхивания» по сравнению с контролем.

Таблица 3. Показатели поведения в «открытом поле» крыс-самок половозрелого потомства F1, полученных от самцов с интоксикацией сулемой

Поведенческие акты	Количество		Длительность, сек	
	Опыт n=32	Контроль n=11	Опыт n=32	Контроль n=11
Локомоции	16,0(12,0-19,0)	19,0(12-23)	2,8(2,4-3,4)	2,7(2,5-3,1)
Обнюхивания	25,5(20,5-27,5)*	29,0(26-30)	2,7(2,4-3,6)	3,1(2,3-3,4)
Движения на месте	1,7(1,5-2,3)*	1,2(1,1-1,9)	4,0(3,0-6,0)	5,0(4,0-7,0)
Груминг	1,8(0-5,7)	1,0(0-6,1)	1,0(0-2,0)	1,0(0-2,0)
Стойка с упором	2,0(1,6-2,6)	1,9(1,7-2,6)	6,0(3,5-8,0)	5,0(4,0-7,0)
Вертикальная стойка	0(0-1,0)	0(0-1,3)	0(0-1,0)	0(0-1,0)
Норки	1,9(1,6-2,2)	1,9(1,5-2,5)	5,5(3,0-7,5)	8,0(5,0-10,0)
Сидит	4,9(3,2-11,3)*	2,6(0-5,6)	3,0(1,5-4,0)*	2,0(0-3,0)
Общее количество актов	65,0(51,5-72,5)	66,0(59,0-81,0)		

Примечания: * – отличия статистически значимы при сравнении с контролем при $p < 0,05$, n – количество наблюдений.

Результаты проведенного исследования показали, что воздействие хлорида ртути на мужской организм сопровождается нарушением функционального состояния нервной системы первых двух поколений потомства. Низкая масса тела и снижение скорости созревания сенсорно-двигательных рефлексов являются показателями отставания в развитии новорожденного потомства, полученного от самцов с сулемовой интоксикацией. Обнаруженные различия нивелируются по мере их взросления, тогда как нарушения в поведении, обнаруженные в раннем онтогенезе, сохраняются у взрослых животных. Длительность воздействия сулемы на мужских особей составила 6 недель, что сопоставимо со сроками сперматогенеза у крыс.

В результате исследования выявлено влияние хлорида ртути на функциональное состояние нервной системы у новорожденного и половозрелого потомства животных первого поколения. Отставание в физическом развитии, о котором свидетельствует сниженная масса тела и низкая скорость созревания рефлексов, нивелируется по мере взросления, однако нарушения в поведении, обнаруженные в раннем онтогенезе, сохраняются у взрослых животных. В ранее проведенных исследованиях нами было показано, что у особей F1 и F2, полученных от самцов и самок с интоксикацией хлоридом ртути, выявлены патологические изменения в ответных реакциях нервно-мышечного аппарата и структуре поведения [10, 11]. Принимая во внимание, что ртуть обладает мутагенным действием на организм млекопитающих, мы предполагаем, что механизм развития нарушений нервной системы у потомства опосредован изменениями наследственной информации. Индуцированные сулемой мутации, затронувшие половые клетки передаются из поколения в поколение в неизменном виде. Полученные данные обосновывают необходимость дальнейшего изучения отдаленных последствий интоксикации соединениями ртути на поколения, а также механизма передачи такого «химического груза» из поколения в поколение.

1. Colt J. S., Blair A. Parental occupational exposures and risk of childhood cancer // Environ. Health Perspect. 1998. № 106(3). P. 909-925
2. Paternal occupational exposure and the risk of congenital malformation / M. El-Helaly et al. // Int. J. Occup. Med. Environ. Health. 2011. № 24. P. 218-227.

3. Risk of childhood leukaemia and non-hodgkin's lymphoma after parental occupational exposure to solvents and other agents / L. Miligi et al. // Occup. Environ. Med. 2013. № 70(9). P. 648-655.
4. Queiroz E.K., Waissmann W. Occupational exposure and effects on the male reproductive system // Cad. Saude Publica. 2006. № 22(3). P. 485-493.
5. Schuurs A.H. Reproductive toxicity of occupational mercury. A review of the literature // J. Dent. 1999. № 27(4). P. 249-256.
6. Wong E.W., Cheng C.Y. Impact of environmental toxicants on male reproductive dysfunction // Trends Pharmacol. Sci. 2011. №5 (32). P. 290-299.
7. Multigenerational lifetime low-dose exposure to heavy metals on selected reproductive parameters in rats / A. Lukacinova et al. // J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng. 2012. № 47(9). P. 1280-1287.
8. Malakar Ch., Ganguly A., Sarkar A., Haldar P. Effects of Mercury on Development of *Oxya fuscovittata* (Marshall) (Orthoptera: Acrididae) // Journal of Orthoptera Research. 2009. № 18(2). P. 159-164.
9. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ / Под ред. Фисенко В.П. М.: «Ремедиум», 2000. 398 с.
10. Вокина В.А., Капустина Е.А., Якимова Н.Л. Трансгенерационные эффекты хлорида ртути // Актуальные проблемы транспортной медицины. 2014. №3(37). С. 132-135.
11. Капустина Е.А. Развитие потомства самцов и самок аутбредных крыс, подвергавшихся воздействию сулемы // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 2013. №1 (89). С. 102-105.

РТУТЬ В ВОЗДУХЕ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

Гавриленко В.В., Адясов Я.В.
РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург
gavr47@mail.ru

Ртуть относится к важнейшим потенциальным загрязнителям воздуха в городах, в связи с чем исследование закономерностей её поведения на урбанизированных территориях является важной задачей при изучении общей проблемы загрязнения этим металлом биосферы. Санкт-Петербург - один из крупнейших мегаполисов Европы, при этом имеющий уникальную историю своего развития. Ещё с начала XVIII века при строительстве города ртуть использовалась для золочения архитектурных деталей с применением «огневой» методики, заключающейся в растворении золота в ртути и дальнейшем нагревании, в результате чего ртуть испарялась, а на изделии оставался ровный слой позолоты. Естественно, при данной технологии в воздух испарялось большое количество ртути, часть которой сразу депонировалась в почвах, а часть накапливалась в приповерхностных слоях воздуха, затем так же перемещаясь в почву. В результате процесса золочения, по литературным данным, большинство работников получили острое или хроническое отравление парами ртути. В XX и начале XXI вв. источниками поступления ртути в окружающей среде стали различные производственные и бытовые отходы, промышленные сливы, свалки ТБО и т.д., что тоже должно было сказаться на загрязнении ртутью почв и почво-грунтов.

За последние десятилетия Российским геоэкологическим центром (РГЦ) были проведены площадные работы по изучению распределения «валового» количества ртути и других металлов в почвах Санкт-Петербурга с помощью атомно-абсорбционного метода. В результате выявлены основные закономерности распределения ртути на территории города, а также локальные аномалии в распределении исследуемого металла. По данным РГЦ, средняя концентрация ртути в верхнем слое городских почво-грунтов (0-10 см) составляет 0,36 мг/кг, что в 12 раз превышает региональный фоновый уровень 0,03 мг/кг. При этом повышенные концентрации ртути локализовались в основном на наиболее загрязнённых участках исторического центра города и на территориях некоторых промышленных зон, что позволило внести ртуть в список наиболее опасных токсикантов, которые могут влиять на здоровье населения [1].

Однако, непосредственно на человека влияет, прежде всего ртуть, находящаяся в воздухе, в связи с чем задачей данной работы и явилось сопоставление общих закономерностей распределения ртути в приземном воздухе двух районов города (Центральном и Приморском), имеющих разное историческое развитие. В исследовании применялась методика измерений концентрации ртути в воздухе с использованием анализатора ртути РА-915+ атомно-абсорбционным способом с Зеemanовской коррекцией неселективного поглощения, позволяющего проводить прямое непрерывное определение ртути в воздухе от 0,3 нг/м³. Естественное (фоновое) содержание ртути в незагрязненной атмосфере составляет 1–3 нг/м³. ПДК ртути в воздухе населенных мест и жилых помещениях в Российской Федерации - 300 нг/м³. В каждой точке опробования были произведены измерения в лунке глубиной 10 см, а также в воздухе на высоте 1 м от поверхности земли, после чего были вычислены средние значения, на основе которых строились карты распределения ртути в исследуемых районах. Фоновые значения на всех участках исследования для почвенного и приземного воздуха колебались от 1 до 10 нг/м³, при этом наиболее представительными и воспроизводимыми оказались данные по замерам ртути в почвенных лунках, в связи с чем они и использовались при составлении карт распределения этого металла в приземном слое воздуха.

В Приморском районе (рис. 1), застройка и промышленное использование которого началось лишь в середине XX века, южная часть изученной территории является районом относительно недавней застройки с нарушенным слоем почво-грунтов. Ртутное загрязнение здесь значительно менее выражено, чем в северной части района, но и здесь присутствуют отдельные участки с повышенными значениями содержания ртути (до 50 нг/м³). Северная часть территории представляет собой парковую зону и резко отличается от застроенной южной части. Анализируя полученную карту, хорошо заметно соответствие границ неза-



Рис. 1. Карта распределения ртути в почвенном воздухе северной части Приморского района (здесь и далее на картах редкими точками показаны места отбора проб).

строенной зоны и территории с повышенными содержаниями ртути в приземном воздухе. Это может быть связано как с захоронением свалочных масс до появления лесопарковой зоны, так и с длительным депонированием в почве ртути, выводящейся из атмосферного воздуха [2]. Отметим при этом, что и в других парковых зонах города наблюдается относительное обогащение ртутью и некоторых других металлов верхних горизонтов почв, по сравнению с нарушенными при строительстве и повторной засыпке почво-грунтов окружающих территорий.

В Центральном районе (рис. 2) картина распределения ртути менее закономерна, чем в Приморском районе: на данном участке зоны повышенных значений не упорядочены,



Рис. 2. Карта распределения ртути в воздухе Центрального района.

а носят более локализованный характер. На этой территории в районе Пушкинской улицы, улицы Марата и Лиговского проспекта (значения в этой области варьируют от 11 нг/м³ до 51 нг/м³, значения достигают своего пика в районе памятника Пушкина на Пушкинской улице). На Манежной площади показатели концентраций ртути составляли 18 нг/м³, в районе Кременчугской и Атаманской улиц наблюдается значительная площадь с показателями от 11 до 18 нг/м³.

В районе РГПУ им. А.И. Герцена повышенные значения колеблются от 13 нг/м³ до 19 нг/м³; на 5 советской улице наблюдается точечная аномалия с концентрацией ртути 147 нг/м³, что является самым высоким показателем по изученным районам.

Однако стоит отметить, что в обоих районах значение концентраций ртути в воздухе не превышает ПДК (300 нг/м³), откуда следует, что на рассматриваемых участках, ртуть, как отдельно взятый металл, не представляет особой опасности для здоровья населения.

Таким образом, в результате проведенной работы выявлены различия районов Санкт-Петербурга по характеру распределения ртути в приземном воздухе в зависимости от их исторического развития. Центральные районы города характеризуются «пятнистым», незакономерным её распределением, связанным, по-видимому, с длительной историей использования ртути, в частности, золочения изделий в имперской столице, а его периферия проявляет зависимость от характера социального и промышленного становления территории в новейшей истории.

Сопоставляя полученные материалы с ранее опубликованными данными о «валовых» концентрациях ртути в почвах города [1], следует отметить, что результаты непосредственных замеров ртути в воздухе могут нести информацию о конкретных, «сиюминутных» её концентрациях, а данные о валовых содержаниях в почвах – о наличии участков устойчивого её накопления в среде жизнедеятельности.

1. Машьянов Н.Р. Ртуть в окружающей среде // Минерал. 1999. № 1. С. 62-64.
2. Гавриленко В.В., Адясов Я.В., Питиримов П.В. Ртуть в припочвенном воздухе Санкт-Петербурга // Вестник СПбГУ. Сер. 7. 2014. Вып. 2. С. 93-97.

ВЛИЯНИЕ РТУТИ НА ПЕРЕВАРИВАНИЕ УГЛЕВОДОВ У РЫБ РАЗНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ГРУПП

Голованова И.Л., Филлипов А.А., Пенькова Г.А., Комов В.Т.
ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН
golovanova5353@mail.ru

Среди тяжелых металлов, оказывающих токсическое действие на живые организмы, ртуть занимает одно из ведущих мест. Масштабы ее антропогенной эмиссии в атмосферу соизмеримы с количествами, участвующими в природном глобальном цикле [1]. Продолжительность жизни ртути в атмосфере невелика (несколько дней), однако в почве и воде время ее жизни составляет сотни тысяч лет. Мигрируя на большие расстояния и попадая в водоемы, ртуть может представлять угрозу экосистемам и здоровью населения.

Высокие концентрации ртути (1–3 мг/кг) неоднократно регистрировались в мышцах рыб из водоемов северо-запада России [2]. Доминирующим фактором в повышении биодоступности ртути при низком ее содержании в абиотических компонентах системы является закисление воды. Попадая с атмосферными осадками в те водоемы, где низкие значения pH создают благоприятные условия для интенсивного протекания процессов метилирования, и пройдя по трофической цепи, ртуть аккумулируется в тканях рыб в концентрациях, значительно превышающих содержание металла в воде и кормовых организмах. Общее содержание ртути в пресноводных рыбах варьирует в зависимости от трофического уровня, скорости роста и условий среды обитания, а также от pH воды и содержания в ней органического углерода [3, 4]. Количество ртути в тканях рыб в зависимости от типа питания и положения в трофической сети позволяет ранжировать их в ряд: планктофаги < типичные бентофаги < бентофаги-факультативные ихтиофаги < типичные ихтиофаги [5], при этом от 90 до 99% ртути в организме рыб находится в более токсичной метилированной форме.

У рыб, экспонированных к сублетальным концентрациям ртути, отмечен целый спектр репродуктивных и физиолого-биохимических нарушений [3, 4]. Ртуть изменяет пищевое поведение рыб, вызывает оксидативный стресс, оказывает мутагенные и тератогенные эффекты. Это приводит к снижению темпа роста рыб, нарушаются процессы созревания гонад, воспроизводства. Ртуть поступает в организм рыб с водой через жабры, но основной путь поступления – трофический. В ряде экспериментов изучено влияние поступающей с пищей ртути на активность гидролаз в кишечнике молоди рыб [6–9]. Однако действие этого металла на пищеварительные ферменты рыб из природных популяций слабо изучено [9, 10], при этом основное внимание было уделено окуню, поскольку он способен накапливать значительные количества металла в организме, особенно в условиях ацидификации водоемов. Влияние накопленной в организме ртути на гидролиз углеводов у других видов рыб (плотва, карп) оценивалось лишь в экспериментальных условиях [7–9], аналогичные исследования на рыбах из естественных популяций отсутствуют.

Цель работы состояла в изучении влияния накопленной в организме ртути на скорость и кинетические характеристики гидролиза углеводов в кишечнике рыб различных экологических групп.

Объектом исследования служили неполовозрелые рыбы, различающиеся по типу питания: типичный ихтиофаг щука *Esox lucius* L., бентофаг-факультативный ихтиофаг окунь *Perca fluviatilis* L., типичный бентофаг плотва *Rutilus rutilus* (L.) и эврифаг головешка-ротан *Perccottus glenii* Dyb. Рыбы отловлены в августе-сентябре 2011–2012 гг в водоемах Окского заповедника, Рязанская обл. После поимки и проведения биоанализа у рыб изымали кишечника и хранили их при температуре -18°C не более 2-х недель. Определение ртути в тканях (мышцы, кишечник) проводили атомно-абсорбционным методом с использованием анализатора ртути РА-915. Активность гликозидаз – мальтазы КФ 3.2.1.20 и амилаз КФ 3.2.1.1, глюкоамилазы КФ 3.2.1.3 и мальтазы) определяли в гомогенатах слизистой оболочки медиального отдела

кишечника, приготовленных на растворе Рингера для холоднокровных животных, при температуре 20°C, pH 7.4 [11]. Результаты, представленные в виде средних значений и их ошибок ($M \pm m$), обработаны методом дисперсионного анализа ANOVA и последующей оценкой различий при помощи LSD-теста, $p \leq 0.05$.

Масса и длина тела, а также содержание ртути в мышцах и стенке кишечника у исследованных видов рыб представлены в табл. 1.

Таблица 1. Размерно-массовые характеристики рыб с меньшим (над чертой) и большим (под чертой) содержанием ртути

Показатель	Вид			
	Щука	Окунь	Плотва	Ротан
Масса, г	<u>115 ± 26</u>	<u>83 ± 7.5</u>	<u>27 ± 3.4</u>	<u>38 ± 2.5</u>
	65 ± 32	62 ± 10	35 ± 7.4	40 ± 3.8
Длина тела, см	<u>23 ± 1.4</u>	<u>15 ± 0.5</u>	<u>11 ± 0.5</u>	<u>11 ± 0.2</u>
	18 ± 2.4	14 ± 0.6	13 ± 0.8	11 ± 0.4
Содержание ртути в мышцах, мг/кг	<u>0.67 ± 0.04</u>	<u>0.34 ± 0.01</u>	<u>0.17 ± 0.02</u>	<u>0.13 ± 0.02</u>
	0.92 ± 0.08*	0.41 ± 0.03*	0.22 ± 0.03	0.12 ± 0.01
Содержание ртути в кишечнике, мг/кг	<u>0.21 ± 0.01</u>	<u>0.05 ± 0.00</u>	<u>0.04 ± 0.01</u>	<u>0.05 ± 0.00</u>
	0.51 ± 0.08*	0.15 ± 0.01*	0.12 ± 0.01*	0.09 ± 0.01*

Различия показателей над и под чертой статистически достоверны при * – $p < 0.05$.

У рыб одного вида с разным содержанием ртути масса и длина тела достоверно не различались. Наибольший уровень накопления ртути отмечен у щуки, несколько более низкий у окуня и плотвы, наименьший у ротана. Содержание ртути в кишечнике рыб положительно коррелировало с содержанием ртути в мышцах и составляло соответственно 8–30 % и 37–75 % от такового в мышцах в группе с меньшим и большим накоплением ртути.

Уровень активности гликозидаз и кинетические характеристики гидролиза мальтозы в кишечнике рыб с разным накоплением ртути представлены в табл. 2.

Таблица 2. Биохимические показатели рыб с меньшим (над чертой) и большим (под чертой) содержанием ртути

Показатель	Вид			
	Щука	Окунь	Плотва	Ротан
Амилолитическая активность, мкмоль/Г·мин	<u>1.56 ± 0.14</u>	<u>1.68 ± 0.02</u>	<u>12.1 ± 0.50</u>	<u>3.96 ± 0.12</u>
	0.98 ± 0.06	2.67 ± 0.05	17.3 ± 1.01	3.17 ± 0.05
	**	***	**	**
Активность мальтазы, мкмоль/Г·мин	<u>3.50 ± 0.05</u>	<u>8.34 ± 0.05</u>	<u>9.54 ± 0.19</u>	<u>5.23 ± 0.26</u>
	1.89 ± 0.03	12.1 ± 0.15	10.2 ± 0.32	9.62 ± 0.32
	***	***		***
<i>K_m</i> гидролиза мальтозы, ммоль	<u>13.1 ± 0.36</u>	<u>9.59 ± 0.16</u>	<u>16.4 ± 1.86</u>	<u>22.0 ± 0.39</u>
	18.6 ± 0.38	8.80 ± 0.07	22.7 ± 2.21	13.3 ± 1.45
	***	**		***
<i>V_{max}</i> гидролиза мальтозы, мкмоль/Г·мин	<u>5.16 ± 0.10</u>	<u>12.2 ± 0.23</u>	<u>16.3 ± 0.22</u>	<u>8.30 ± 0.43</u>
	3.06 ± 0.05	16.9 ± 0.21	18.4 ± 0.54	13.9 ± 0.94
	***	***	*	***

Различия показателей над и под чертой статистически достоверны при * – $p < 0.05$, ** – $p < 0.01$ и *** – $p < 0.001$.

Наибольший уровень амилолитической активности отмечен у типичного бентофага плотвы, наименьший – у типичных и факультативных ихтиофагов щуки и окуня, что хорошо согласуется с содержанием углеводов в естественной пище этих видов рыб. При большем содержании ртути амилолитическая активность у щуки ниже на 38%, у ротана – на 20%, в то

время как у окуня и плотвы выше на 59 и 43% соответственно. Активность мальтазы у щуки ниже на 46%, у окуня и ротана выше на 49 и 84%, у плотвы достоверных изменений не выявлено. Изучение кинетических характеристик гидролиза мальтозы показало, что значения максимальной скорости реакции (V_{max}) изменяются в соответствии с изменением уровня активности. Значения K_m гидролиза мальтозы у щук с большим содержанием ртути достоверно выше, свидетельствуя о снижении фермент-субстратного сродства. У плотвы достоверных изменений не установлено, в то время как у окуня и ротана с ростом содержанием ртути выявлено адаптивное повышение фермент-субстратного сродства (K_m гидролиза мальтозы снижается).

Максимальное содержание ртути в мышцах (0.58–1.07 мг/кг) и кишечнике (0.18–0.83 мг/кг сырой массы) отмечено у типичного хищника щуки, что подтверждает представления об аккумуляции этого металла по трофической цепи. У щук с большим накоплением ртути активность гликозидаз и фермент-субстратное сродство ниже. Аналогичные изменения ферментативной активности и кинетических характеристик гидролиза углеводов, свидетельствующие о снижении скорости ассимиляции углеводов с ростом накопления ртути, были выявлены у окуня (содержание ртути в мышцах 0.57–0.86 мг/кг) из водоемов Вологодской области [6].

У других исследованных видов (окунь, плотва, ротан), занимающих более низкий трофический уровень, содержание ртути в мышцах в 2–4.8 раза, а в кишечнике в 2.3–10 раз меньше, чем у щуки. У особей с большим накоплением ртути активность гликозидаз (исключая амилалитическую активность у ротана) и сродство фермента к субстрату (исключая плотву) были выше. Повышение активности гликозидаз и сродства ферментов к субстрату с ростом накопления ртути в тканях кишечника было продемонстрировано ранее на примере бурозубок (содержание ртути 0.03–0.14 мг/кг) и окуня из природных водоемов [10, 12]. Рост амилалитической активности на фоне снижения сродства ферментов к субстрату был отмечен также в экспериментах на плотве с содержанием ртути 0.03–0.05 мг/кг (Голованова и др., 2008). Возможность увеличения активности пищеварительных ферментов с ростом накопления ртути была продемонстрирована и на примере протеиназ кишечника окуня и карпа, получавших корм с повышенным содержанием ртути [7, 9].

Таким образом, при изучении скорости гидролиза углеводов в кишечнике рыб, различающихся по типу питания и содержанию ртути, выявлены разнонаправленные изменения активности пищеварительных гликозидаз и кинетических характеристик гидролиза мальтозы. Максимальное накопление ртути отмечено у типичного хищника щуки (0.7–0.9 мг/кг сырой массы мышц), при этом у рыб с большим содержанием металла активность гликозидаз и сродство фермента к субстрату ниже. Накопление ртути в мышцах рыб (окунь, ротан, плотва), не превышающее 0.4 мг/кг, может вызывать как увеличение, так и снижение активности пищеварительных гликозидаз, при этом в ряде случаев отмечено повышение сродства ферментов к субстрату (значения K_m гидролиза углеводов снижаются). Приведенные данные позволяют предположить, что ртуть в определенной концентрации может являться положительным модулятором для ключевых ферментов гидролиза углеводов и вызывать адаптивные изменения фермент-субстратного сродства, позволяющее частично компенсировать неблагоприятное влияние ртути на скорость переваривания углеводных компонентов пищи.

1. Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. М.: Наука, 2006. 261 с.
2. Комов В. Т., Степанова И. К., Гремячих В. А. Содержание ртути в мышцах рыб из водоемов Северо-Запада России: причины интенсивного накопления и оценка негативного эффекта на состояние здоровья людей // Актуальные проблемы водной токсикологии. Борок: Рыбинский Дом печати. 2004. С. 99-123.
3. Boeig D.W. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. Chemosphere. 2000. V. 40. P. 1335-1351.
4. Немова Н.Н., Лысенко Л.А., Мещерякова О.В., Комов В.Т. Ртуть в рыбах: биохимическая индикация // Биосфера. 2014. Т. 6. С. 176-186.
5. Svobodová Z., Dušek L., Hejtmánek M. et al. Bioaccumulation of mercury in various fish species from Orlik and Kamyk water reservoirs in the Czech Republic // Ecotoxicol. Environ. Safety. 1999. Vol. 43. № 3. P. 231-240.

6. Голованова И.Л., Комов В.Т. Влияние ртути на гидролиз углеводов в кишечнике речного окуня *Perca fluviatilis* // Вопр. ихтиологии. 2005. Том 45. № 1. С. 695-01.
7. Голованова И.Л., Комов В.Т., Кузьмина В.В. Влияние повышенного содержания ртути в корме на активность карбогидраз и протеиназ у различных гидробионтов // Биология внутр. вод. 2002. № 1. С. 85-89.
8. Голованова И.Л., Комов В.Т., Гремячих В.А. Гидролиз углеводов в кишечнике плотвы *Rutilus rutilus* (L.) при различном накоплении ртути в организме // Биология внутр. вод. 2008. № 3. С. 102-108.
9. Кузьмина В. В., Комов В. Т., Гремячих В. А., Русанова П. В. Активность пищеварительных гидролаз карпа *Cyprinus carpio* при разном содержании ртути в корме // Вопр. ихтиологии. 2013. Том 53. № 3. С. 358-366.
10. Голованова И.Л., Пенькова Г.А., Гремячих В.А., Комов В.Т. Влияние накопленной ртути на активность карбогидраз в кишечнике окуня *Perca fluviatilis* из водоемов Европейской части России с разным уровнем pH воды // Биология внутр. вод. 2012. № 1. С. 94-99.
11. Уголев А. М., Иезуитова Н. Н., Масевич Ц. Г. и др. Исследование пищеварительного аппарата у человека. Обзор современных методов. Л.: Наука. 1969. 216 с.
12. Голованова И.Л., Пенькова Г.А., Степина Е.С. и др. Влияние ртути на гидролиз углеводов в кишечнике бурозубок // Токсикол. Вестник. 2012. № 3. С. 52-56.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РТУТИ С ИОДОМ

^{1,2,3,4,@}Горшков-Кантакузен В.А., ³Цыганков В.Н., ⁵Исхакова Л.Д., ^{1,3}Жуперин С.Е.

¹Американское общество инженеров-механиков (ASME)

²Отдел Прикладной механики, Московский Государственный Университет
тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

³Кафедра Общей химической технологии

⁴Кафедра Прикладной механики и основ конструирования

⁵Аналитический центр Научного центра волоконной оптики Российской Академии Наук

vladimir-gorsh@mail.ru

Одним из самых интересных и загадочных металлов на планете является ртуть. Она единственный металл и один из двух элементов (наряду с бромом), находящийся в жидком агрегатном состоянии при нормальных условиях. Более тысячи лет, вплоть до XVI века, алхимики считали этот металл ключом к нахождению философского камня. Благодаря своей подвижности и способности образовывать сферические частицы, ртуть получила свое русское название от праслав. «*rytqь*» связанного с лит. «*risti*» (катиться) [1]; англ. «mercury» в честь посланника богов в римской мифологии; а лат. «hydrargyrum» и символ Hg от др.-греч. «ὑδωρ» и «ἄργυρος» - т.е. «жидкое серебро» [2].

Ртуть ($8 \cdot 10^{-6}\%$ в земной коре) и ее соединения нашли огромное применение в различных областях жизни человека: начиная открытием кислорода (работы Дж. Пристли и А. Лавуазье) и амальгамированием, заканчивая медициной, техникой, металлургией, химической промышленностью, сельским хозяйством и энергетикой; и не смотря на всю вредность и всевозможные ограничения (Конференция по соглашению о выбросах ртути «Минамата», 2013; Информационный бюллетень ВОЗ № 361), ее полное исключение из производства фактически невозможно. Более того, ее до сих пор используют в точных измерительных приборах, для выделения золота [2] и в процессе Кастнера–Кельнера (Castner-Keller) для получения хлора и гидроксида натрия [3]. Масштабы использования ртути составляют 4000 тонн в год.

Природная ртуть состоит из смеси семи стабильных изотопов. Электронная конфигурация: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$, что обуславливает степень окисления Hg^{2+} и Hg^+ , который чаще принято обозначать Hg_2^{2+} ввиду наличия связи Hg–Hg. Среди доказательств образования данной связи («металл-металл») можно выделить следующие:

1. в кристаллических соединениях ртути (I) обнаружены пары Hg–Hg, расстояния в которых меняются в пределах 0,250-0,270 нм [4, 5], что меньше 0,300 нм для самого металла;
2. соединения ртути (I) диамагнитны, в то время как соединения Hg^+ должны быть парамагнитны ввиду $d^{10}s^1$ -конфигурации;
3. измеренные значения ЭДС в концентрационных ячейках с солями ртути (I) можно объяснить только в предположении двухэлектронного перехода. Это невозможно при участии Hg^+ : $E = 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_2}{a_1}$, где $n = 2$ для Hg_2^{2+} и $n = 1$ для Hg^+ .

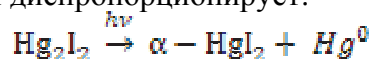
Объяснить образование связи Hg–Hg можно перекрыванием 6s-орбиталей с небольшим участием бр-орбиталей или заполнением d^{10} -оболочки каждого атома [2, 4]. При этом стоит отметить, что разрушение d^{10} -оболочки приводит к образованию малоустойчивых соединений Hg^{4+} . Так, при взаимодействии атомов ртути и смеси $\text{Ne} + \text{F}_2$ при температуре $-269,15^\circ\text{C}$ (4K) образуется HgF_4 [6].

Из всех известных соединений ртути наибольший интерес представляют галогениды [2, 7] и, в частности, продукты взаимодействия ртути с кристаллическим иодом. Особенно, в виду того, что иод используется в технологиях демеркуризации в качестве демеркурирующего агента.

По [7-10] взаимодействие ртути и иодом с добавлением небольшого количества воды протекает по реакции:



При этом, диiodид ртути диспропорционирует:



Таким образом, конечными продуктами взаимодействия металлической ртути с иодом являются альфа- и бета- (красная и желтая) модификации диiodида ртути. Также могут присутствовать не прореагировавшие продукты – ртуть и иод – и промежуточный продукт – диiodид ртути (желтый¹).

Согласно [7] в фазовой диаграмме Hg – I помимо вышеперечисленных существует модификация $\gamma\text{-HgI}_2$, которая существует при температуре выше 95,85 °C (369K) и давлении 1000 МПа. В зависимости от условий нестехиометрии HgI_2 простирается от $\text{HgI}_{1,779}$ до $\text{HgI}_{2,048}$.

В более ранней работе [4] рассмотрено взаимодействие в токе воздуха кристаллического иода со ртутью, взятой в избытке. По данным РФА еще одним продуктом взаимодействия ртути с иодом является оксоiodид ртути HgIO_2 . Отвечающий ему наиболее сильный рефлекс отмечен стрелкой на рентгенограмме – Рис. 1.

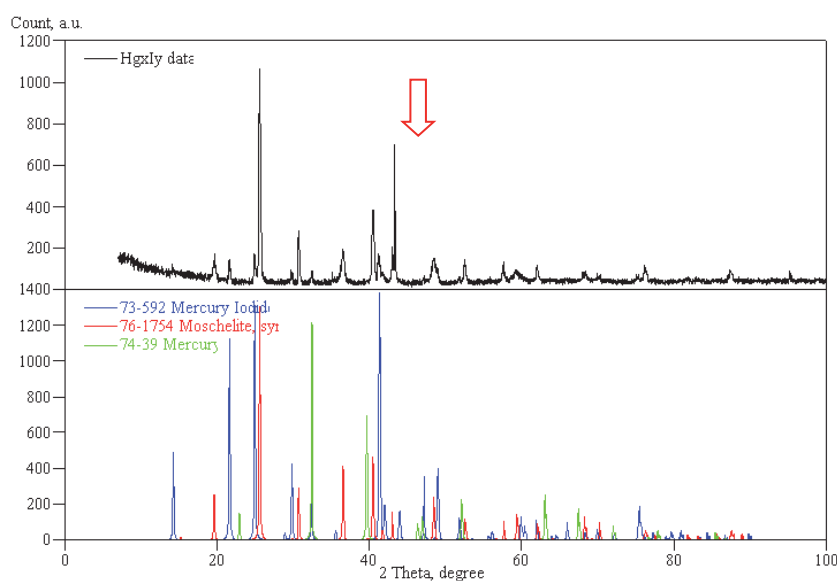


Рис. 1

По данным энергодисперсионного анализа (Рис. 2) содержание кислорода в соединении колеблется от 9,87 до 11,69 ат.% (Spectrum 2, Spectrum 3).

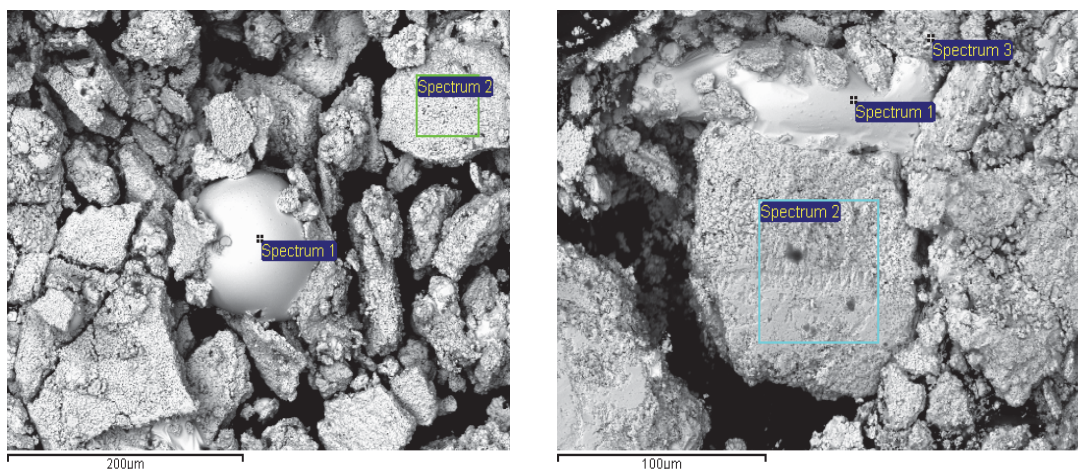
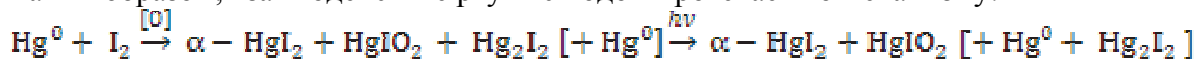


Рис. 2

¹ - на практике, зеленый (ввиду присутствия мелкодисперсной ртути [2]).

Таким образом, взаимодействие ртути с иодом протекает по механизму:



Иод, используемый в качестве демеркуризирующего агента, реагирует с ртутью в момент контакта, изменяя ее физические свойства – плотность и вязкость, – что отчетливо видно из Рис. 2 (Spectrum 1) – Рис. 4.

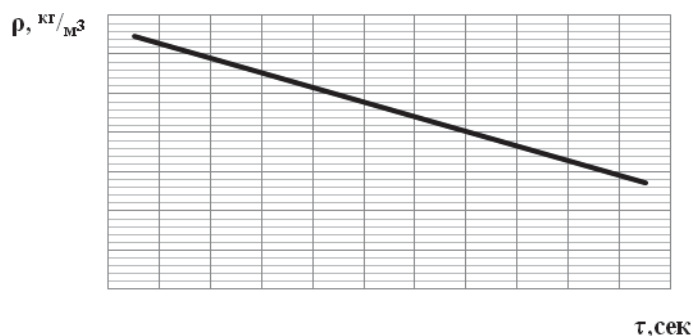


Рис. 3. Зависимость плотности от времени контактирования

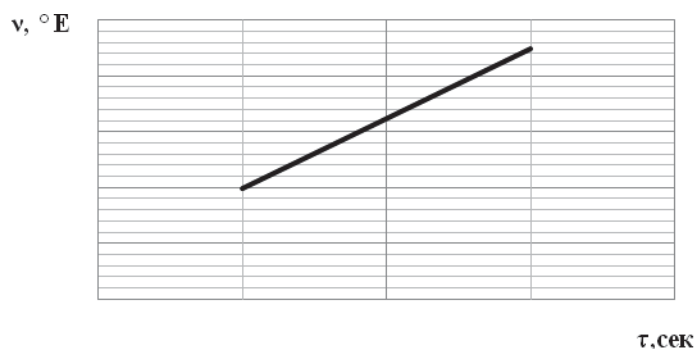


Рис. 4. Зависимость вязкости от времени контактирования

К сожалению, расшифровка структуры оксоиодида ртути по методу Ритвельда требует получения гомогенного однофазного образца, что пока не представляется возможным. Однако, для дальнейшего изучения, на данном этапе, было проведено сравнение свойств продуктов взаимодействия (т.е. $\text{HgI}_2 + \text{HgIO}_2$) и непосредственно HgI_2 .

К настоящему времени, по данным [11], оксогалогениды ртути в природе выявлены в виде минералов только для хлора и брома.

Был проведен дифференциально-термический анализ образцов на воздухе на дериватографе Q-1500 D с одновременной записью четырех кривых (Рис. 5): дифференциальной (DTA), температурной (Т), дифференциально-термогравиметрической (DTG) и интегральной прямой изменения массы (TG) с использованием программно-аппаратного комплекса, разработанного ООО ИП «Тетран», в среде Lab VIEW 8.21 (National Instruments, Остин, Техас, США). Температуру измеряли термопарой платина-платинородий (ПП-1) с погрешностью $\pm 5^\circ\text{C}$ в интервале температур $20-250^\circ\text{C}$ при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, используя в качестве стандарта $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Градуировку термопар проводили по реперным веществам (Pd, Zn, Al, NaCl).

Как отчетливо видно из Рис. 5, образец $\text{HgI}_2 + \text{HgIO}_2$ теряет массу в районе $30-40^\circ\text{C}$ (DTG), что не происходит с образцом HgI_2 .

Было измерено электросопротивление образцов с присадкой MgO^2 (50:50 %, масс.). Измерение проводили на холоднопрессованных образцах (давление прессования 200 МПа) [12] на постоянном и переменном (1000 Гц) токах в интервале температур $30-200^\circ\text{C}$ по ме-

² - применение присадки не влияет на общую картину измерений (за исключением снижения электросопротивления) и обусловлено малым количеством синтезированных образцов.

тодике [13]. Установка смонтирована на базе мостов типов Р577, Е7-8 (цифровой измеритель L, C, R), Щ-34 (цифровой омметр) и Е6-13А (терраомметр). Все измерения образцов осуществляли в строго идентичных условиях.

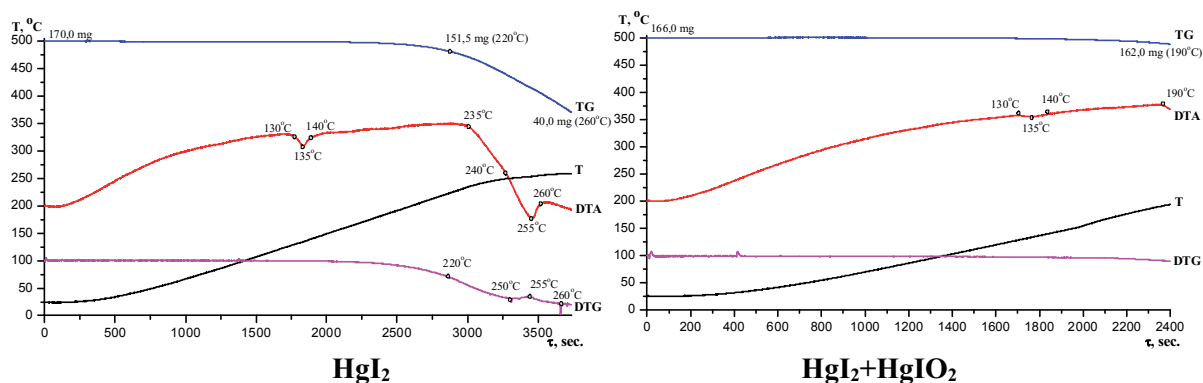


Рис. 5

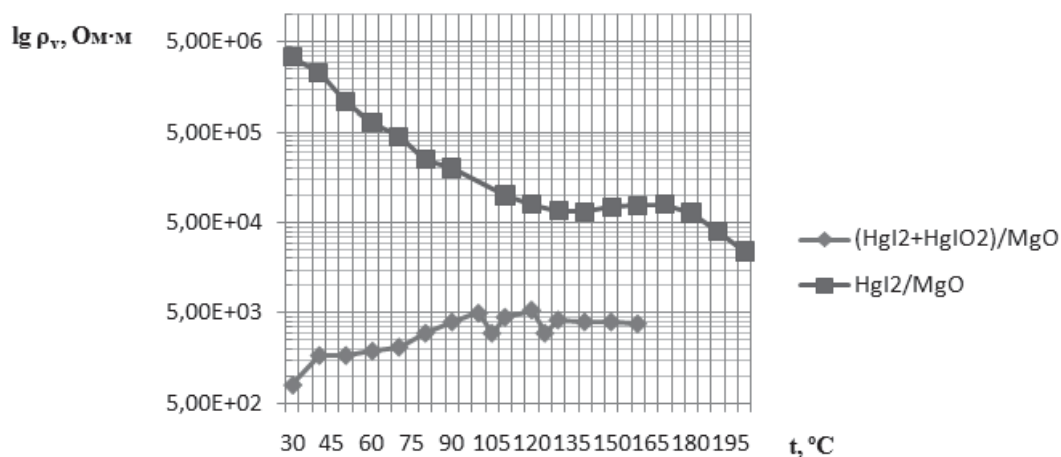


Рис. 6

На Рис. 6 показаны диапазоны изменения зависимостей $\rho_v = f(T)$ между $(\text{HgI}_2 + \text{HgIO}_2)/\text{MgO}$ (50:50 %, масс.) и HgI_2/MgO (50:50 %, масс.).

Резкое повышение электросопротивления в районе 130-150 °С обусловлено фазовым переходом³ $\alpha\text{-HgI}_2 \rightarrow \beta\text{-HgI}_2$, что подтверждается данными [2, 4, 7, 8]. Прочие скачкообразные изменения электросопротивления в случае $(\text{HgI}_2 + \text{HgIO}_2)/\text{MgO}$ (50:50 %, масс.) говорят об электрофизических свойствах оксоиодида. Вполне возможно, что он также склонен к фазовому переходу.

Таким образом, изучение как механизма, так и продуктов реакций требует более усовершенствованного оборудования и дальнейших исследований. Однако, по уже полученным результатам можно смело говорить о значимости иода в процессе демеркуризации и с большой долей уверенности назвать его одним из лучших демеркуризирующих агентов.

1. Фасмер М. Этимологический словарь русского языка. – Т.3 – М.: Прогресс, 1986. – С. 509-510.
2. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: в 2 томах. / пер. с англ. – Т.2 – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 670 с.
3. W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K. H. Büchel Industrial Inorganic Chemistry, VCH, New York, 1989, 149 ff., 218 ff.
4. Горшков-Кантакузен В. А. Исследование образования оксоиодида ртути при взаимодействии металлической ртути с кристаллическим иодом // Фундаментальные проблемы науки: сборник статей Международной научно-практической конференции (23 января 2015 г., г. Уфа) – Уфа: РИО МЦИИ ОМЕГА САЙНС, 2015. С. 10-12.

³ - так же виден на кривой DTA Рис. 5.

5. McAuliffe C. A. (ed.), *The Chemistry of Mercury*, Macmillan, London, 1977, 288 pp.
6. X. Wang, L. Andrews, S. Riedel, M. K. Mercury, Is a Transition Metal: The First Experimental Evidence for HgF_4 // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2007. — Vol. 46. — P. 8371-8375.
7. Gumiński C. The Hg-I (mercury-iodine) system // *J. Phase Equilibria*. 1997. V. 18. No. 2. P. 206-215.
8. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Реакции неорганических веществ: справочник/ Под ред. Р.А. Лидина. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Дрофа, 2007. — 637 с.
9. M. Piechotka and E. Kaldis, HgI_2 Material Research: Some Recent Developments and Open Problems, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, A283, 1989. P. 111-118.
10. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. — М.: Мир, 1972. — Т. 2. — 871 с.
11. Магарил С. А., Первухина Н. В., Борисов С. В., Пальчик Н. А. Кристаллохимия и особенности структурообразования оксо- и халькогалогенидов ртути // *Успехи химии*. 2007. Т. 76 (2). С. 115-146.
12. Цыганков В. Н., Горшков-Кантакузен В. А., Ковалева Л. А. Протяженные сенсоры экологического и технологического контроля на основе полупроводниковых оксидов // *Вестник МИТХТ. Серия: Социально-гуманитарные науки и экология*. № 2. Т. 1. 2014. С. 67-73.
13. Цыганков В. Н. Устройство для физико-химического анализа. А.С. 1221565 СССР. // Б.И. 1986. №12. С. 204.
14. Hagen G., *Über die Bewegung des Wassers in engen cylindrischen Röhren* // *Poggendorff's Annalen*, 1839, Bd, 46. S. 423-442.

ВОЛНОВЫЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ И ТЕНЗАМЕТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МИНЕРАЛОГИИ САМОРОДНОЙ РТУТИ, ИХ РЕГУЛЯЦИЯ РЯДОМ ВНЕШНИХ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ И ВЕРОЯТНЫЙ «ЦИРКАДИАННЫЙ» ПЕРИОДИЗМ

Градов О.В.
ИНЭПХФ РАН, Москва

В одной из предшествующих работ, основанных на принципе модельных аналогий в экспериментальной минералогии [1] (аналогий, выводимых из первых физико-химических принципов), автором настоящей статьи было предложено, оперируя методами нелинейной физики, рассматривать динамику состояний самородной ртути в различных метеоролого-климатических условиях при регуляции внешними факторами как аналог колебательных эффектов в модели «ртутного сердца». Пульсирующая под действием изменения зарядово-сопряженных факторов среды ртутная капля с переменным поверхностным натяжением, управляемым колебательными редокс-процессами, является хорошей модельной диссипативной структурой, для которой характерны нелинейные режимы колебаний, свойственные автоколебательным реакциям типа Белоусова-Жаботинского, такие, например, как субгармонические бифуркации, субкритическая бифуркация Хопфа и формы колебаний, индуцируемых экзогенным воздействием (как в реакции Кунерта – фотохимическом / управляемом световым пучком варианте реакции Белоусова-Жаботинского [2]).

Качественным отличием является то, что, в силу реологических и микрогидродинамических эффектов, зависящих от pH / Eh среды (гидродинамическая селекция мод посредством электрокапиллярного эффекта различна в нейтральных и основных растворах [3]), совершается работа, зависящая от редокс-статуса среды – эквивалентно тому, как это происходит в хемомеханике полимерных систем (за счет тейнохимического эффекта зависимости конформационно-механических свойств полимера от зарядовых факторов: ионизации-деионизации, диапазона pH , ионной силы, полярности растворителя, характера ионообмена, фотомеханической конформационно-изомеризационной конверсии с последующей темновой релаксацией и т.д. [4]). При этом механические осцилляции на поверхности самородной ртутной капли не только зависят от природы окислительного агента, но, в случае локализации или адсорбции его химического носителя на данной поверхности, также приводят к механическим осцилляциям последнего в модах и структурах, сопряженных с осцилляциями ртутной капли, но не копирующих их в целом [5]. Таким образом, имеет место динамический процесс – обратимая адсорбция-десорбция на «ртутном сердце», регулируемая зарядовыми факторами, а следовательно – способная быть исследованной методами, основанными на применении зарядовых эффектов в этом поверхностном адсорбционном слое.

Классическими «зарядовыми», то есть электрохимическими методами, пригодными для анализа подобных эффектов являются полярография, базирующаяся в классической версии на применении ртутного капельного электрода (и, следовательно, применимая для моделирования процессов, имеющих место при локализациях капель самородной ртути), и основанная на аналогичной физико-технической базе тензаметрия, предназначенная для исследования изменений в структуре двойного электрического слоя [6]. Вышеупомянутый электрокапиллярный эффект, обеспечивающий гидродинамическую селекцию мод в капле ртути (в «ртутном сердце» [3]), напрямую связан с полярографией, разработанной Я. Гейровским при исследовании зависимости величины поверхностного натяжения от потенциала [7] (адсорбционные характеристики исследуются в полярографии именно по электрокапиллярным кривым, а кривая зависимости периодизма скапывания ртути от потенциала эквивалентна по форме электрокапиллярной кривой). Зависимость частоты пульсации от поверхностного натяжения, и, следовательно – от сорбции, должна быть характерна для самородных «ртутных сердец», так же как и для полярографических капельных электродов, так как и в первом, и во втором случае источником регуляции частоты является зарядово-управляемое поверх-

ностное натяжение, которое, в свою очередь, существенным образом зависит от сорбции. Подобие периодизма и волн полярографического характера и осцилляций в «ртутных сердцах» (вероятно, способных, согласно нашим математическим и модельным представлениям, существовать как открытые диссипативные реакционные и электромеханические центры в месторождениях самородной ртути) говорит о возможности регуляции автоволновых процессов в системе сорбцией (также как и другими механизмами регуляции поверхностного натяжения). Поскольку при окислении ртути редокс-агентами среды образуются поверхностно-активные продукты, при анодных процессах на ртутной капле в природных условиях должны иметь место адсорбционные предволны, как в полярографии.

Так как сорбционные процессы в минеральной или же «прекурсорной» матрице, очевидно, связаны с геохимическим окружением самородной ртути, изменениям поверхностно-электрокапиллярного плана можно взаимно-однозначно (но не специфично) сопоставить среды, из которых происходит эмиссия адсорбируемых каплей частиц. В этом смысле можно считать «прото-полярографический» / «прото-тензамметрический» процесс в прекурсорной генетической среде самородной ртути (например, штуфной руде) движущей силой геохимического процесса и локальных эффектов в эволюции рудообразования [8] – за тем лишь исключением, что, в силу жидкометаллического характера адсорбента и колебательного характера процесса, обусловленного наличием обратных связей в системе, процесс формирования-реформирования системы «самородная ртуть - адсорбат» обратим, тогда как в обычном для минералогии формировании твердофазных состояний необратим и ведет к появлению нового стационарного геохимического объекта.

В этом смысле можно считать, что в случае самородной ртути (меняющейся под действием физических и химических факторов внешней среды, взаимодействуя с окружением в пригодных для прямого наблюдения условиях и на масштабах времен, удовлетворительных для наблюдателя) предмет исследования представляет собой идеальный объект «динамической минералогии», введенной, согласно трактовке акад. Патона, В.И. Вернадским [9] и являющейся, в сущности, функциональной геохимией (из современных специалистов по этому вопросу наиболее четко выразился Mike Atherton: «Geochemistry is only dynamic mineralogy» [Geochemical Perspectives, Vol. 1, p. 42]). Известно, что ртутный капельный электрод, как и его естественный самородный эквивалент, может адсорбировать на своей поверхности некоторые вещества, входящие в состав раствора, или продукты, возникающие в результате электрохимической реакции с участием этих веществ. Так как адсорбция обусловлена действием поверхностных сил, которые действуют у поверхности на масштабах расстояний, сравнимых с размерами молекул, прекурсорные адсорбаты образуют, как минимум, мономолекулярные слои [10].

Надо сказать, что адсорбция веществ самородной ртутной каплей на границе раздела (в том числе – в прерывистом контактном режиме, свойственном пульсирующему «ртутному сердцу») описывается уравнением Ленгмюра и соответствует изотерме Ленгмюра (а для многих сравнительно простых соединений график адсорбционной предволны на капельном ртутном электроде транслируется в кривую типа изотермы Ленгмюра при регистрации с использованием струйного Hg-электрода), но, так как при выводе изотермы адсорбции Ленгмюр не разделял физическую и химическую адсорбцию, изотерма Ленгмюра адекватна для химической адсорбции едва ли не в большей степени, чем для чисто физической. Таким образом, адекватно описывая изотермой Ленгмюра какой либо процесс на поверхности самородной ртути мы признаем факт хемосорбции (и десорбции, подразумеваемой из обратимости реакции). Известно, что поверхность ртутной капли при полярографии в серо-содержащих средах достаточно быстро покрывается пленкой сульфида ртути, причем при достаточном уровне и времени накопления её толщина способна составлять до 4-5 мономолекулярных слоев, а при отрицательных потенциалах за определенным пределом образуются полисульфиды, в то время как при положительном потенциале выше определенного предела имеет место десорбция сульфида ртути. В обычной полярографии речь идет об адсорбции, индуцируемой капиллярными силами, но в принципе, учитывая формирование пленки

Hg_2SO_4 и обратимую реакцию, по крайней мере – в реальных парагенетических условиях, правильнее говорить о хемосорбции, при которой силы приповерхностной фиксации адсорбата приобретают характер химической связи на локальном масштабе времен, обеспечиваемом обратимостью процесса. Если говорить об образовании пленок Hg_2SO_4 , принимая во внимание общеизвестные данные о том, что в процессе окисления сульфид-аниона до сульфата полисерные кислоты могут являться интермедиатами, при рассмотрении капель самородной ртути в природной среде следует учитывать, что восстановление таких устойчивых анионов, как $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ и $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$ всегда протекает необратимо. Так как в кислых растворах образование полисульфидов не является возможным, а обратимость реакции восстановления зависит от стехиометрии и pH [11], осцилляции данных параметров при сорбции-десорбции могут являться одним из типов регуляции в системе петель обратной связи данного процесса, следовательно, любой из сдвигающих их факторов также будет влиять на динамическую устойчивость, стехиометрию и химизм колебательного хемомеханического процесса в локальных точках.

Кроме того, электродные процессы с участием металлосодержащих анионов (из рудного прекурсора и парагенетических источников) всегда содержат необратимую электрохимическую стадию. Исходя из минерального парагенетического окружения самородной ртути, при моделировании самородных «ртутных сердец» необходимо также учитывать возможность формирования естественных амальгам и интерметаллидов – меркуридов. Так как дифференциальная емкость двойного слоя является характерной тензаметрической / полярографической переменной, следует отметить, что при наличии источника заряжения слоя (каким бы – хемозлектрическим, фотоэлектрическим, радиоэлектрическим и т.д. – он ни был) естественное самородное «ртутное сердце» представляет собой, в сущности, по физическому принципу действия, ртутный переменный конденсатор. Исторически первый ртутный конденсатор представлял собой чечевицеобразный резервуар с ртутью, представлявшей собой один из электродов, и отличного от неё металла, образывавшего второй электрод (для этих целей рекомендовалось использовать железо, т.к. медь при жидометаллическом контакте амальгамируется, а некоторые другие металлы также формируют меркуриды), отделенный от первого пленкой. Способ действия такого переменного конденсатора напоминает принцип действия «ртутных сердец»: вхождение и выход ртути из соприкосновения со вторым электродом (в технике достигалось вращением ручки регулятора; в «ртутных сердцах» осуществляется за счет механизмов автоматизма обратимых сокращений) [см.: «Радиол.», № 23-24 (1925); «Наука и техника», № 11 (1926)]. Таким образом, парагенетические условия и металлогения могут, различаясь в локальных зонах, воздействовать на электрофизические свойства «ртутных сердец» естественного самородного происхождения (следовательно, в «нативных» геохимических условиях – на локальную геоэлектрохимическую динамику / электрокинетiku).

В связи со множественностью допустимых в природных условиях факторов зарядки слоя, следует рассмотреть не только химические регуляторы, роль которых была освещена выше, но и другие физические факторы, приводящие к аналогичному эффекту, к которым относятся, в частности, сезонно- и суточно- варьирующиеся параметры, такие как: эффективность электрохимического фотоэффекта [12], изученного Гейровским-младшим, зависящая от интенсивности и спектрального состава излучения; сезонно варьирующиеся электрохимические характеристики (окислительно-восстановительный потенциал E_h) не амальгирующихся естественных парагенетических (колокализованных) электродов [13]; изотопно-радиополярографических эффектов перезарядки слоя или капли [14, 15], зависящих от статистики счета распада, следовательно (если верить новым мониторинговым данным [16-18]), от вариаций космических лучей; а также – меняющиеся вне связи с природными ритмами факторы, влияющие на волновые моды и автоволновые электро-кинетические режимы сорбирующей ртутной капли – такие как концентрации и ионные напряжения, pH и удельные электропроводности окружающих сред [19-21], кросс-диффузионные процессы, имитирующие / замещающие кинетические режимы с переносом заряда на мезомасштабном

уровне [22], каталитические эффекты от металлов, находящихся в парагенезисе со ртутным прекурсором [23], влияющие на токовые волны и шумовые характеристики, сопряженные с редокс-статусом сред (так, золото-ртутные геохимические типы оруднения и районы золото-ртутной минерализации характеризуются внедрением коллоидного золота в самородную ртуть, что изменяет характер каталитического электровосстановления кислорода на ртутной капле [24]). Кроме того, энергетику системы определяет её геометрия: если в растворе соли ртути находятся капли самородной ртути разной величины, то формируется т.н. «гравитационная цепь», в которой капля большей высоты обладает повышенным запасом свободной энергии по сравнению со второй, вследствие чего она растворяется с образованием ионов ртути, в то время как на другой, с малым запасом энергии, ионы ртути разряжаются, вследствие чего выделяется металлическая ртуть [25]. Эту электрохимию следует учитывать, так как она определяет сравнительную (относительную) устойчивость / неустойчивость ртутной капли в естественных условиях: так, в водных средах ртуть ведет себя до времени как ртутный электрод, но в ходе катодной поляризации ионы ртути осаждаются, после чего начинается «протонный» разряд (H^+), а проводящая поверхность, на которой разряжаются ионы гидроксония, неизбежно, по определению, ведёт себя как поляризованный водородный электрод [26]¹.

Вполне очевидно, что различным временам года и суток, различным геохимическим и метеохимическим локализациям, различным типам окружения «контагионистического» и «неконтагионистического» типов, а также различным фазам с различными физическими характеристиками, можно сопоставить разные процессы в ртутной капле как их детекторе. Это будет приводить к различным выходам (сравнительным интенсивностям эмиссии) ртути в природную среду при различных поверхностных характеристиках, определяемых этими факторами. Это, в принципе, может влиять на биоаккумуляцию ртути на мезоскопических пространственных масштабах. Необходимо создание программно-аппаратных средств для измерения корреляции биологически-аккумулятивной и минеральной ртути и кинетики эмиссии в зависимости от факторов среды, ведущих к возникновению колебаний в целом. Подобная задача является предметом отдельной опытно-конструкторской работы.

1. Градов О.В. Естественные геоэлектрохимические и хемомеханические «ртутные сердца» в геосфере и их синхронизация / регуляция циклическими геохимическими и геофизическими факторами // Настоящий сборник.
2. Kuhnert L. A new optical photochemical memory device in a light-sensitive chemical active medium // *Nature*, Vol. 319, pp. 393-394 (1986).
3. Olson J., Ursenbach C., Birss V.I., Laidlaw W.G. Hydrodynamic mode selection due to the electrocapillary effect: the mercury beating heart in neutral and basic solutions // *J. Phys. Chem.*, Vol. 93, Issue 25, pp. 8258–8263 (1989).
4. Kuhn H.J. Tension transients in fibrillar muscle fibres as affected by stretch-dependent binding of AMP-PNP: a teichochemical effect? // *Biophys. Struct. Mech.*, Vol. 4, Issue 3, pp. 209-222 (1978).
5. Maiworm B., Markus M. Mechanical oscillations of an oxidizing agent over a mercury surface // *Sci. As.*, Vol. 31, pp. 329-333 (2005).
6. Breyer B. Polarography and Tensammetry // *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse*, Vol. 5, pp. 464-493 (1962).
7. Butler J.A.V., Zuman P. Jaroslav Heyrovský. 1890-1967 // *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society*, Vol. 13, pp. 167-191 (1967).
8. Рундквист Д.В. Эволюция рудообразования во времени // *Геологическое строение СССР*. М.: Недра, 1969. 303-331.
9. Paton B.E. Vladimir Vernadsky and Ukraine // *Herald of the Russian Academy of Sciences*, Vol. 83, Issue 2, pp. 173-182 (2013).
10. Varaksa N., Pospíšil L., Magnera T.F., Michl J. Self-Assembly of a Metal-Ion-Bound Monolayer of Trigonal Connectors on Mercury: An Electrochemical Langmuir Trough // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, Vol. 99, No. 8, pp. 5012-5017 (2002).
11. Киселев Б.А., Жданов С.И. Механизм восстановления элементарной серы на капельном ртутном катоде // *Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах*, Т. 9, сс. 395-107 (1971).

¹ Таким образом, при осцилляциях, условно говоря, происходят «переходы между шкалами», так как, согласно Оствальду, условным нулем является потенциал ртутного электрода в условиях, при которых его заряд относительно раствора равен нулю, а по Нернсту за условный нуль берется потенциал водородного электрода (при активности водородных ионов в растворе $a_H = 1$, и парциальном давлении водорода 1 атм).

12. Heyrovský M. The Electrochemical Photoeffect // *Proceedings of the Royal Society of London; Ser. A: Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 301, No. 1467, pp. 411-431 (1967).
13. van Breemen N. Effects of Seasonal Redox Processes Involving Iron on the Chemistry of Periodically Reduced Soils // *NATO ASI Ser.*, Vol. 217, pp. 797-809 (1988).
14. Fourest B., David F., Guillaumont R., Rogelet P., Samhoun K. Radiopolarography of barium and radium // *Journ. of Inorg. & Nucl. Chem.*, Vol. 43, Issue 6, pp. 1331-1336 (1981).
15. Shiokawa Y., Suzuki S. Radiopolarographic Study of Americium and Curium // *Topics in f-Element Chemistry*, Vol. 1, pp. 105-114 (1985).
16. Sturrock P.A., Steinitz G., Fischbach E., Javorsek D., Jenkins J.H. Analysis of Gamma Radiation from a Radon Source: Indications of a Solar Influence // *Astroparticle Physics*, Vol. 36, pp. 18-25 (2012).
17. Krause D.E., Rogers B.A., Fischbach E., Buncher J.B., Ging A., Jenkins J. H., Longuski J.M., Strange N., Sturrock P.A. Searches for solar-influenced radioactive decay anomalies using Spacecraft RTGs // *Astroparticle Physics*, Vol. 36, pp. 51-56 (2012).
18. Jenkins J.H., Herminghuysen K.R., Blue T.R., Fischbach E., Javorsek D., Kauffman A.C., Mundy D.W., Sturrock P.A., Talnagi J.W. Additional experimental evidence for a solar influence on nuclear decay rates // *Astroparticle Physics*, Vol. 37, pp. 81-88 (2012).
19. Ramaiah N.A., Agarwal S.K.D. Comparative studies of alternating and direct current polarography: Effect of concentration // *Proc. Ind. Acad. Sci.: A*, Vol. 44, Issue 1, pp. 26-35 (1956).
20. Mairanovsky S.G. Limiting currents associated with the catalytic discharge of hydrogen ions in presence of amines; Communication 1. Theory of limiting catalytic currents associated with discharge of hydrogen ions // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, Vol. 2, Issue 4, pp. 551-557 (1953).
21. Kolthoff I.M., Yamashita K., Hie T.B. Characteristics of polarographic catalytic waves observed with bovine-serum albumin: effects of type of buffers, pH, ionic strength, calcium, and tetraalkyl salts // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, Vol. 71, Issue 5, pp. 2072-2076 (1974).
22. Kolthoff I.M., Yamashita I.M., Hie T.B., Kanbe A. Characteristics of Polarographic Catalytic Waves Observed with Bovine-Serum Albumin: Kinetic or Diffusion Control // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, Vol. 70, Issue 7, pp. 2020-2024 (1973).
23. Kariuki S., Dewald H.D., Thomas J., Rollins R.W. Current oscillations of indium(III) at a dropping mercury electrode // *Journ. Electroanal. Chem.*, Vol. 486, Issue 2, pp. 175-180 (2000).
24. Caselli M., Scarano G., Traini A. Catalytic electroreduction of oxygen at a dropping mercury electrode in the presence of colloidal gold // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Vol. 44, Issue 1, pp. 91-106 (1973).
25. Antropov L.I. *Theoretical Electrochemistry*. University Press of the Pacific, 572 p., 2001.
26. Uhlig H.H., Revie R.W. *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*. Wiley-Interscience, 2008, 490 p.

ЕСТЕСТВЕННЫЕ ГЕОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ХЕМОМЕХАНИЧЕСКИЕ «РТУТНЫЕ СЕРДЦА» В ГЕОСФЕРЕ И ИХ СИНХРОНИЗАЦИЯ / РЕГУЛЯЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИМИ ГЕОХИМИЧЕСКИМИ И ГЕОФИЗИЧЕСКИМИ ФАКТОРАМИ

Градов О.В.
ИНЭПХФ РАН, Москва

Общеизвестно, что самородная ртуть, часто обнаруживаемая в составе ртутных руд и имеющая существенное воздействие на экосистемы [1], легко детектируется атмохимическим методом по выделяемым парам Hg приземного атмосферного слоя и почвы, а в подводных вулканических системах наблюдается существенная корреляция и колокализация между атмохимическими и гидрохимическими данными по эмиссии ртути [2]. Поскольку металлическая самородная ртуть испаряется при обычной температуре, а интенсивность атмосферной эмиссии зависит от температуры, вполне очевидно, что детектируемая атмохимическим путем концентрация должна не только зависеть от климатической зоны эмиссии, но также колебаться в зависимости от сезонных метеорологических условий. По данным атмосферных наблюдений, в зоне Северного Ледовитого океана регистрируется квазипериодическое изменение содержания ртути, в зависимости от сезона [3]. Аналогичные эффекты с сезонно-метеорологической регуляцией наблюдаются в «твердофазных» геологических и «коллоидных» (то, что в зарубежной литературе определяется как *soft matter*) почвенных и литоральных / лагунных условиях осадконакопления [4-6]. Как правило, этот процесс сопровождается (и частично индуцируется) изменениями геоэлектрохимических / гидроэлектрохимических характеристик среды. Более того, известны эффекты регулируемого редокс-осцилляциями изменения форм нахождения ртути при осадконакоплении [7]. В случаях, когда редокс-статус управляется сезонной метеорологической и др. динамикой, можно говорить о метеофизической и метеохимической регуляции процессов накопления и эмиссии Hg. Однако многие из регистрируемых атмохимическими методами периодических режимов изменения «мгновенного» (в заданном временном окне) содержания ртути (такие как впервые наблюдавшаяся отечественными специалистами динамика периодических вариаций содержания ртути в природном углеводородном газе с величиной периодов менее суток [8]) явно не могут регулироваться сезонными или суточными факторами. Для таких случаев и систем логично рассматривать эффекты редокс-регуляции ритма эмиссии или иного физико-химического процесса, отвечающего состоянию Hg, в отрыве от сезонной динамики, но не учитывать геохимическую / геофизическую природу синхронизации (с участием окислительно-восстановительных процессов) нельзя.

Так как известно, что самородная ртуть является продуктом зоны окисления ртутных месторождений, а её редокс-прекурсором в большинстве случаев является киноварь, свойственная подповерхностным гидротермальным месторождениям зон молодого вулканизма (в частности, самородная ртуть характерна для гейзерных отложений), не требует доказательств зависимость нахождения самородной ртути от редокс-условий среды. Минералы, встречающиеся в парагенезисе с прекурсорными, могут образовывать с ними окислительно-восстановительные пары, взаимопревращения которых представляют собой окислительно-восстановительные полуреакции, а также образовывать гальванические пары. Так как «прекурсоры», в частности киноварь, часто находятся в парагенезисе с сульфидом железа (в форме пирита, марказита), сульфидом цинка (сфалеритом), моносульфидом мышьяка (реальгаром) и т.д., необходимо учитывать ближайшее «парагенетическое окружение» в локальном электрогеохимическом анализе. В таком случае, при правильном сочетании в редокс-парах, гальванических парах могут идти окислительно-восстановительные реакции с периодической / колебательной кинетикой, которая будет обуславливать периодичность накопления или атмосферной эмиссии Hg. Кроме того, следует учитывать проводимость и электрохимические различия «прекурсора» и продукта, способствующие возникновению распределенных и гетерогенных колебательных систем с участием процессов на границах

раздела фаз. Так, вышеуказанной киновари сопутствуют метакиноварь (метациннабарит / *metacinnabar*) и гиперкиноварь (гиперциннабарит / *hypercinnabar*), отличающиеся от неё по электрофизическим свойствам: в частности, метациннабарит, в противовес киновари, проводит электричество. Очевидно, это должно сказываться на поверхностной электрохимии, приводящей к процессам электромиграции ртути. Как следствие этого, возможно предположить и промоделировать колебательные электрохимические процессы в геохимической локализации парагенезиса ртути, в частности – сопровождающиеся изменением морфологии поверхности самородной ртути, формирующейся на поверхности или рядом с такими «электродами», с отклонением от сферической формы капель за счет изменения поверхностного натяжения вследствие изменения заряда поверхности и сопутствующих электрохимических процессов.

В физической химии широко известны явления такого рода. В частности, фактически хрестоматийный характер носит классический опыт «ртутное сердце» [9-11], автором которого в российской литературе последнего времени часто считается К.А. Paalzow, но по другим, в частности, немецким источникам [12], им является F.F. Runge. Данные системы достаточно глубоко исследованы на данный момент. Найдены нетрадиционные кросс-каталитические эффекты, ведущие к колебательным режимам в «ртутном сердце» и связанные с электрокапиллярностью ртути [13]. Экспериментально исследованы механизмы сопряжения электрохимических и хемомеханических или механохимических осцилляций [14], приводящие к зарядово-опосредованной синхронизации первых и вторых. Показано, что электрохимические осцилляции и бистабильность в редокс-процессах с участием ионов ртути сопряжены с самоиндуцирующейся, самоподдерживающейся конвекцией в поверхностном слое ртути [15]. Изучена зависимость формирования сложной поверхностной структуры в электрохимической модификации «ртутного сердца» в условиях гармонического возмущения при разных амплитудно-частотных характеристиках «накачки» [16]. В частности, показано возникновение потенциал-зависимых топологических мод в системе, что можно считать естественным биомиметическим эквивалентом некоторых автоколебательных физиолого-биофизических процессов [17]. Доказана возможность синхронизации нескольких «ртутных сердец» под действием единого внешнего возмущающего фактора – что также интерпретировано в биомиметическом ключе [18]. Таким образом, реализованы предпосылки для нахождения сложных режимов синхронизации и формообразования при формировании минеральных структур, действующих по принципу ртутного сердца – если таковые могут существовать в природной динамике в той форме, в которой это выводится из модели.

С позиций наиболее общих физико-химических представлений, пульсации ртутной капли в содержащем окислитель электролите при контакте с железным электродом обуславливаются тем, что в контакте с электролитом поверхностное натяжение ртути вследствие зарядки уменьшается, а при контакте с железным электродом ионы ртути на поверхности восстанавливаются, вызывая возрастание поверхностного натяжения. Так как поверхность ртути в растворе электролита с окислителем окислена, а положительно заряженные ионы ртути понижают поверхностное натяжение, капля при контакте с железным электродом образует гальваническую пару. С позиций электрохимии, ртуть, железо и жидкофазный (в классическом варианте данной демонстрации, хотя принципиальных ограничений на фазу электролита / кислоты нет) электролит образуют гальваническую цепь, протекание тока в которой приводит к разрядке капли. В данном случае формируемый между поверхностью ртути и электролитом двойной электрический слой срабатывает как конденсатор. Таким образом, электрофизические колебания в этом процессе сопряжены с морфологическими колебаниями (пульсациями) ртутной капли. Так как с увеличением поверхностного натяжения капля компактизируется и отстраняется от железного электрода, она заряжается, но это приводит к её возвратной деформации и, как следствие, замыканию цепи при контакте с железным электродом. Результатом цикличности данного процесса является возникновение стоячих волн на поверхности капли (и среды / раствора в ряде тонких модификаций). Следует указать, что при введении железного электрода инициируется редокс-процесс, в котором железо

окисляется до Fe^{3+} , а образование пленки соответствует сборке Hg_2SO_4 на поверхности (в естественных минерально-парагенетических условиях Hg_2SO_4 образуется при окислении киновари кислородом).

Таким образом, «ртутное сердце» должно обладать прямыми эквивалентами в природной среде, являясь, по существу, «обратимой автоколебательной демеркуризацией – ремеркуризацией», так как первичные процессы «ртутного сердца» соответствуют как некоторым реакциям генезиса минералов, так и ряду простейших методов демеркуризации, в которых используется аналогичный набор принципиальных компонент: электролит – кислота (напр., HCl), окислитель (напр., KMnO_4), водный раствор соли Fe^{3+} (напр., FeCl_3). Естественно, подобная упрощенная схема не является исчерпывающей. Однако, есть ряд аргументов, предупреждающих нас от четкого аннотирования гипотетических процессов в «ртутных сердцах», вероятно образующихся в естественных условиях.

Для доказательства физико-химической простоты и, как следствие этого, естественной реализуемости подобных процессов, не обязательно рассматривать всю полноту явлений, так как, как правило, детальность знаний о кинетике и механизмах процесса в экспериментальной и теоретической физической химии кардинально отличается от детальности представлений наблюдательной и аддитивной минералогии и геохимии, рассматривающей «массовую суперпозицию» механизмов и не единственный минерал, а его «брутто-формулу». Попытки сведения к «первым принципам» низводят геохимическую минералогию до вида естественной физической химии неорганического синтеза, отличающейся от лабораторного прототипа правом присвоения отдельных наименований каждому продукту или интермедиату реакции. Рассмотрение всей совокупности геохимических процессов при минерализации и метасоматозе приводит к появлению новых минеральных видов, в действительности не являющихся таковыми [19], представляя собой соединения переменного состава и метастабильные фазы [20,21]. Таким образом, чтобы избежать распространенных ошибок [22], необходимо рассматривать каждое метастабильное образование как промежуточный результат кинетики его образования при прохождении ряда стадий с переменным составом. Именно это и имеет место при рассмотрении самородной «минеральной» ртути как метастабильного динамического объекта и взаимодействующего рудного образования. Таким образом, впервые рассматривается динамика минерально-рудного объекта с точки зрения не только образования его внешней средой или в условиях внешней среды, но и его динамической синхронизации этой средой.

Выше указывалось, что факторами среды могут являться термические (метеорологического происхождения) воздействия, изменения электрохимических свойств минерально-геохимической среды окружения (тех же пиритовых, сопряженных с ними металлических структур, выступающих в качестве электродов и выщелачиваемые из породы обладающие кислотными свойствами редокс-среды или дисперсии), электрофизические свойства всего комплекса окружающих пород (по электропроводности и передаче сигнала отличаются и близкие химически структуры – типа киновари и метакиновари; см. выше), меняющиеся в соответствии с латеральной и вертикальной зональностью рудных месторождений и т.д. Однако есть ещё один тип факторов, не учитываемых в аддитивной геологии, но неизбежно требующих внимания при описании формообразования минералов или колебательных процессов с волновой или тьюринговской неустойчивостью [23] в структурной минералогии – это воздействие внешних излучений, также периодически меняющихся в случае космических лучей либо остающихся на стационарном уровне в случае естественной радиоактивностью несущих пород. Этот тип факторов, приводящих к формированию метамиктных образований за счет распада под действием радиоактивного излучения, следует учитывать и в случае потенциальных естественных колебательных процессов типа предполагаемого «минерально-рудного ртутного сердца».

Известно, что при γ облучении в «ртутном сердце» при разных механизмах проведения опыта образуются сульфорадикалы, перекись водорода H_2O_2 и кластеры ртути (Hg_4^{3+}), причем, хотя ионизирующее излучение и не влияет на динамику экстинкции, оно весьма суще-

ственно увеличивает период реакции [24]. При использовании четырехвалентного церия, аналогично ряду модификаций колебательных реакций Белоусова-Жаботинского, в условиях гамма-облучения на «ртутном сердце» фиксируются факты индукции колебаний при воздействии излучения, формирования предельных циклов, интерпретируемых в терминах подкритической бифуркации Хопфа, формирование 5,6,8,16-гранных структур под пучком (качественно разных мод и форм колебаний); при этом подтверждается, что колебания связаны с образованием химических соединений ртути [25]. Этот эффект достаточно сильно по многим критериям напоминает обнаруженный российскими специалистами отклик автоколебательной реакции Белоусова-Жаботинского, точнее среды её проведения, на воздействие пучком ускорителя [26-28] и эффект воздействия электромагнитного излучения на данную среду [29]. Учитывая представления о близости формальных физических основ механизмов реакции Белоусова-Жаботинского и «ртутного сердца» [30], логично полагать, что редокс-индуктором в данном случае является излучение и/или продуцируемые им в ходе радиолиза частицы. Это близко к механизмам формирования метамиктных образований в изотоп-содержащих и облучаемых породах. В случае периодичности такого действия частиц или излучений, исходя из наших модельных данных, можно полагать, что пульсации «ртутного сердца» будут отчасти коррелировать с периодичностью облучения, следовательно, частично управляться, индуцироваться или регулироваться им.

- [1] Rytuba J.J. Mercury from mineral deposits and potential environmental impact // *Environ. Geol.*, Vol. 43, Issue 3, pp. 326-338 (2003).
- [2] Astakhov A.S., Ivanov M.V., Li B.Y. Hydrochemical and atmochemical mercury dispersion zones over hydrothermal vents of the submarine Piip Volcano in the Bering Sea // *Oceanology*, Vol. 51, Issue 5, pp. 826-835 (2011).
- [3] Fisher J.A., Jacob D.J., Soerensen A.L., Amos H.M., Steffen A., Sunderland E.M. Riverine source of Arctic Ocean mercury inferred from atmospheric observations // *Nature Geoscience*, Vol. 5, pp. 499–504 (2012).
- [4] Koretsky C.M., Haas J.R., Ndenga N.T., Miller D. Seasonal Variations in Vertical Redox Stratification and Potential Influence on Trace Metal Speciation in Minerotrophic Peat Sediments // *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 173, pp. 373-403 (2006).
- [5] Anjum N.A., Ahmad I., Válega M., Pacheco M., Figueira E., Duarte A.C., Pereira E. Impact of Seasonal Fluctuations on the Sediment-Mercury, its Accumulation and Partitioning in Halimione portulacoides and Juncus maritimus Collected from Ria de Aveiro Coastal Lagoon (Portugal) // *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 222, pp. 1-15 (2011).
- [6] Bisinoti M.C., Júnior E.S., Jardim W.F. Seasonal behavior of mercury species in waters and sediments from the Negro River Basin, Amazon, Brazil // *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 18, Issue 3, pp. 544-553 (2007).
- [7] Bouchet S., Bridou R., Tessier E., Rodriguez-Gonzalez P., Monperrus M., Abril G., Amouroux D. An experimental approach to investigate mercury species transformations under redox oscillations in coastal sediments // *Mar. Envir. Res.*, Vol. 71, Issue 1, pp. 1-9 (2011).
- [8] Рыжов В.В., Машьянов Н.Р., Озерова Н.А. Первая регистрация периодических вариаций содержания ртути в природном углеводородном газе // *Вопросы геофизики*, Вып. 35, сс. 309-316 (1998).
- [9] Avnir D. Chemically induced pulsations of interfaces: The mercury beating heart // *J. Chem. Ed.*, Vol. 66, Issue 3, pp. 211-212 (1989).
- [10] Castillo-Rojas S., Burillo G., Vicente L. Complex oscillatory behavior of the mercury beating heart system // *The Chemical Educator*, Vol. 7, Issue 3, pp. 159-165 (2002).
- [11] Demiri S., Najdoski M., Mirceski V., Petruševski V.M. Mercury beating heart: modifications to the classical demonstration // *J. Chem. Ed.*, 2007, Vol. 84, Issue 8, pp. 1292-1295 (2007).
- [12] Möllencamp H., Flintjer B., Jansen W. 200 Jahre „Pulsierendes Quecksilberherz“ Zur Geschichte und Theorie eines faszinierenden elektrochemischen Versuchs // *CHEMKON*, No. 1, pp. 117-125 (1994).
- [13] Lin S.W., Keizer J., Rock P.A., Stenschke H. On the mechanism of oscillations in the "beating mercury heart" // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, Vol. 71, Issue 11, pp. 4477-4481 (1974).
- [14] Kim C.W., Yeo I.-H., Paik W.K. Mechanism of the mercury beating heart: An experimental study of the electrochemical-mechanical oscillator // *Electrochimica Acta*, Vol. 41, Issue 18, pp. 2829-2836 (1996).
- [15] Gorzkowski M.T., Jurczakowski R., Orlik M. Electrochemical oscillations and bistability in the redox processes of mercury ions, coupled with the self-induced convection of Hg surface // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 615, Issue 2, pp. 135–144 (2008).
- [16] Ramírez-Álvarez E., Ocampo-Espindola J.L., Montoya F., Yousif F., Vázquez F., Rivera M. Extensive study of shape and surface structure formation in the mercury beating heart system // *J. Phys. Chem. A*, Vol. 118, Issue 45, pp. 10673-10678 (2014).
- [17] Verma D.K., Contractor A.Q., Parmananda P. Potential-dependent topological modes in the mercury beating heart system // *J. Phys. Chem. A*, Vol. 117, Issue 2, pp. 267-274 (2013).

- [18] Verma D.K., Singh H., Contractor A.Q., Parmananda P. Synchronization in autonomous mercury beating heart systems // *J. Phys. Chem. A*, Vol. 118, Issue 26, pp. 4647-4651 (2014).
- [19] Borutzky B.Ye. Essays on Fundamental and Genetic Mineralogy: 1. What is the Mineral and Mineral Species? // *New Data on Minerals*, Vol. 40, pp.159-166 (2005).
- [20] Borutzky B.Ye. The Essays on Fundamental and Genetic Mineralogy: 3. Minerals of Variable Composition with Variable Structure and Problems of Species Formation in Mineralogy. Eudialyte-Eucolites // *New Data on Minerals*, Vol. 43, pp. 149-173 (2008).
- [21] Borutzky B.Ye. The essays on fundamental and genetic mineralogy: 5. Mineral species and the metastable mineralization // *New Data on Minerals*, Vol. 45, pp. 153-164 (2010).
- [22] Semenov E.I. Old mistakes in determination of mineral composition // *New Data on Minerals*, Vol. 45, pp. 151-152 (2010).
- [23] Жижин Г.В. Диссипативные структуры в химических, геологических и экологических системах // СПб, Наука, 2005, 149 стр.
- [24] Castillo-Rojas S., Burillo G., Gonzalez-Chavez J.L., Vicente L. Chemical effects produced by the ionizing radiation in the mercury beating heart reaction // *'Tihany' symposium on radiation chemistry*; Hungarian Acad. of Sci., Inst. of Isotope & Surf. Chem., 31 Aug. - 5 Sep. 2002, p. 16.
- [25] Castillo-Rojas S., Gonzalez-Chavez J.L., Vicente L., Burillo G. Study of the Extinction Dynamics of the Mercury Beating Heart Reaction in Acid Solution and in the Presence of γ -Radiation // *J. Phys. Chem. A*, Vol. 105, Issue 34, pp. 8038-8045 (2001).
- [26] Priselkova A.B., Artamonov D.N., Ermakov A.N., Lebedev V.M., Spassky A.V., Trukhanov K.A., Kruglov O.S. Generation of wave process in the Belousov-Zhabotinsky reaction by a 30-MeV collimated electron beam // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, Vol. 73, Issue 4, pp. 494-497 (2009).
- [27] Artamonov D.N., Lebedev V.M., Priselkova A.B., Spassky A.V., Trukhanov K.A. Influence of 30-MeV α -particle beams on wave propagation in the Belousov-Zhabotinsky reaction // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, Vol. 72, Issue 7, pp. 988-991 (2008).
- [28] Artamonov D.N., Priselkova A.B., Spassky A.V., Trukhanov K.A. Influence of Alpha-Beams with Energy of 30 MeV on Wave Propagation in the Belousov-Zhabotinsky Reaction // *Proc. Summer School Nuclear Physics Methods and Accelerators in Biology and Medicine*, Jul. 2007, Prague, Publ. AIP New York 242-243 (2007). { *AIP Conf. Proc.*, Vol. 958, 242 (2007) }
- [29] Usanov D.A., Rytik A.P. Effect of electromagnetic radiation on the Belousov-Zhabotinsky oscillating reaction // *Russ. Journ. of Phys. Chem. A*, Vol. 87, Issue 5, pp. 872-875 (2013).
- [30] Orlik M. *Self-Organization in Electrochemical Systems II: Spatiotemporal Patterns and Control of Chaos*. «Springer», Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2012, 448 p.

СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ В МЫШЦАХ РЕЧНОГО ОКУНЯ ИЗ НЕКОТОРЫХ КРУПНЫХ ОЗЁР РОССИИ

Гремячих В.А., Комов В.Т.

Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН, пос. Борок
vkomov@ibiw.yaroslavl.ru

Содержание ртути в мышцах окуня из некоторых крупных озёр России варьирует в широких пределах и в отдельных случаях приближается к 1 мг/кг сырого веса. Окунь с повышенным содержанием ртути в мышцах населяет озера с высоким коэффициентом удельного водосбора, водосборные бассейны которых заболочены. Вода озёр имеет повышенную цветность, пониженные уровни pH воды и содержания биогенных элементов, планктонные сообщества характеризуются низкой численностью зоопланктона.

В последние десятилетия наметилась тенденция к снижению потоков загрязняющих веществ в водные объекты в мире и в России в том числе [1]. Однако проблема ртутного (Hg) загрязнения остается актуальной для многих водоемов северо-запада европейской части России, в пределах водосборных бассейнов которых отсутствуют локальные источники загрязнения металлом [2]. Особого внимания заслуживают крупные озёра РФ, так как они представляют существенный хозяйственный интерес.

Целью настоящей работы было установление связи между содержанием ртути в мышечной ткани окуня и географическими, морфометрическими и гидрологическими, гидрохимическими и биотическими параметрами крупных (площадь водного зеркала более 30 км²) озёр России.

Для анализа использовали рыб, отловленных в 1991–2014 гг. в 15 крупных озёрах Архангельской, Вологодской, Новгородской, Псковской, Ярославской областей и республик Карелия и Бурятия. Содержание ртути определяли в мышцах речного окуня *Perca fluviatilis* L., широко распространенного вида рыб во внутренних водоемах России, имеющего промысловое значение и представляющего интерес для любительского рыболовства. В работе использовали данные промеров 514 экземпляров рыб.

Отлов рыбы, отбор проб и их хранение, а также анализ содержания в них ртути проводили по ранее описанной методике [2]. Результаты обрабатывали статистически, с использованием метода дисперсионного анализа (ANOVA) и процедуры LSD-теста при уровне значимости $p = 0,05$.

Содержание ртути в мышцах окуня варьировало в широких пределах: 0,01–0,93 мг/кг сырой массы (табл. 1). Максимальные значения показателя (0,43–0,93 мг/кг) отмечены для рыбы из озёр Вологодской (Вожже, Кубенское), Новгородской (Ильмень) и Псковской областей (Полисто). Минимальные (0,01–0,02 мг/кг сырой массы) – в окуне из оз. Чухломское (Костромская обл.) и озёр Неро и Плещеево (Ярославская обл.).

Как правило, наблюдалось повышение содержания ртути в мышцах рыб с увеличением их размеров. Для окуня из озёр Лача, Воже, Кубенское, Белое, Ильмень, Чухломское, Неро, Гусиное и Байкал положительная зависимость накопления ртути от массы тела оказалась статистически значимой ($r = 0,54–0,87$, $p < 0,05$).

Таблица 1. Географические, гидрологические, гидрохимические и биотические характеристики крупных озёр РФ

№ п/п	Водоём	Широта, град.	Долгота, град.	S км ² , S водёма,	S км ² водосбора	Кудельного водосбора	Цветность, град.	pH	N общий, мг/л	P общий, мг/л	B фитопланктона, г/ м ³	N зоопланктона, тыс. экз./м ³	B зоопланктона, г/ м ³	n	Масса, г	Hg, мг/кг сырой массы
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	Суоярви	62	32	58,5	2120	36,2	150	5,8	0,45	0,02	1	–	0,19	14	84,4±8,1 38,9–131,0	0,24±0,03 0,08–0,38
2	Лача	61	39	335	6260	18,7	53	7,7	0,12	0,05	3,3	82	1,2	12	194,0±13,5 98–249	0,15±0,01 0,10–0,25
3	Воже	61	39	420	5870	14,0	115	7,4	0,2	0,03	3,3	124	1,2	24	239,0±26,3 28,0–498,0	0,29±0,03 0,09–0,66
4	Кубенское	60	40	417	14440	34,6	68	7	0,15	0,06	5,1	9,0	0,6	169	186,5±7,4 19,7–665,0	0,44±0,01 0,13–0,93
5	Белое	59	37	1284	14235	11,1	54	7	–	0,06	15	164	1,1	45	373,4±27,6 70,0–820,0	0,16±0,007 0,05–0,29
6	Велье	58	33	35	292	8,3	80	7,7	–	0,06	0,8	–	0,4	11	76,8±28,4 17,7–256,0	0,11±0,01 0,07–0,15
7	Ильмень	58	31	1100	76013	69,1	60	7,4	0,14	0,03	6,5	100	0,9	9	72,9±19,9 49,4–103,1	0,34±0,03 0,16–0,43
8	Псковско-Чудское	58	28	3555	47800	13,4	50	8,1	1	0,03	16	–	2,8	10	24,0±2,1 12,1–36,3	0,12±0,01 0,06–0,25
9	Полисто	57	31	31,6	1200	38,0	200	6,7	0,04	0,01	9,5	32	0,9	8	157,4±24,6 41,6–279,0	0,29±0,03 0,18–0,43
10	Чухломское	58	42	50	318	6,4	30	8,5	0,14	0,02	8	150	2,2	30	125,2±19,6 7,0–495,0	0,07±0,01 0,02–0,16
11	Селигер	57	33	221,6	2275	10,3	20	7,4	1,5	0,1	18,4	57,1	1,3	12	55,2±6,9 18,2–99,7	0,16±0,01 0,07–0,25
12	Плещеево	57	39	51,5	436	8,5	20	8	0,75	0,11	1,1	322	2,7	58	54,8±3,1 15,1–198,1	0,06±0,006 0,014–0,22
13	Неро	57	40	57,8	903	15,6	30	9	1,5	0,11	21,6	135	0,58	15	207,9±37,4 104,9–688,0	0,06±0,01 0,02–0,19

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
14	Байкал	53	106	31772	570000	17,9	20	7,7	0,6	0,06	0,9	20	0,5	10	251,1±24,8 115–349	0,13±0,01 0,1–0,18
15	Гусиное	51	106	164	924	5,6	–	7,7	8,7	0,05	–	–	0,26	30	167,1±28,5 15–643	0,08±0,01 0,01–0,18

Примечание:

Источники гидрологических, гидрохимических и биотических характеристик озер в списке литературы [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27]

Таблица 2. Коэффициенты корреляции содержания ртути в мышцах окуня ($\text{Log}_{10}[\text{Hg}]$) крупных озёр России с географическими, гидрологическими, гидрохимическими и продукционными показателями водоёмов

	Широта	Долгота	pH	К _{удельного водосбора}	Цветность	Log ₁₀ N _{общий} , мг/л	Log ₁₀ P _{общий} , мг/л	Log ₁₀ B _{фитопланктона} , мг/л	Log ₁₀ N _{зоопланктона} , тыс. экз./м ³	Log ₁₀ B _{зоопланктона} , г/м ³
r	0,47	–0,34	–0,65	0,65	0,54	–0,65	–0,43	0,11	–0,60	–0,05
R ²	22,0	11,5	41,9	42,8	29,3	42,9	18,2	1,2	36,5	0,3
p	0,08	0,22	0,01	0,01	0,0045	0,02	0,11	0,71	0,049	0,85

В озёрах Суоярви, Псковско-Чудском, Селигер, Вельё и Плещеево положительной корреляции между показателями массы рыб и содержанием ртути в мышцах не выявлено.

По результатам пошаговой множественной регрессии ($R^2 = 58,0$) основная часть (~70%) вариаций содержания ртути в мышечной ткани окуня из крупных озёр связана с уровнем рН воды. Значительно меньшая (10%) – с величиной $K_{\text{удельного водосбора}}$ (отношение площади водосборного бассейна к площади водного зеркала). Остальные показатели в уравнение не вошли.

Ранее было показано, что среди абиотических характеристик водных экосистем, способствующих накоплению ртути, в первую очередь, выделяют низкий уровень рН воды, повышенное содержание растворенного органического вещества, высокую степень заболоченности водосборного бассейна [3].

Вместе с тем, прослеживается тенденция увеличения содержания ртути в мышцах окуня из озёр, расположенных севернее и западнее, по сравнению с рыбой из озёр, расположенных южнее и восточнее. Озёра, содержание ртути в мышцах окуня из которых повышено, характеризуются высоким коэффициентом удельного водосбора (табл. 2). На площади водосборных бассейнов этих озёр располагаются болотные массивы. Вода озёр имеет повышенную цветность, пониженные уровни рН воды и содержания биогенных элементов. Напротив, содержание ртути в мышцах окуня низкое, если коэффициент удельного водосбора небольшой, вода имеет низкую цветность и высокий уровень рН воды, а содержание биогенных элементов высоко и благоприятно для развития первичных продуцентов.

Корреляционных связей между уровнем накопления ртути в мышцах окуня и биомассами фито- и зоопланктона в озёрах не выявлено. Подтвердилось сделанное ранее на озёрах северо-востока США наблюдение о подавлении накопления ртути как мирными, так и хищными рыбами при увеличении численности (не биомассы) зоопланктона [4]. Аналогичная отрицательная зависимость содержания ртути от численности зоопланктона выявлена и для обследованных российских озёр.

1. Моисеенко Т.И. Водная токсикология. Теоретические и прикладные аспекты. М.: Наука. 2009. 400 с.
2. Степанова И.К., Комов В.Т. Ртуть в абиотических и биотических компонентах озёр Северо-Запада России // Экология. 1996. Т. 27. N 3. С. 198–203.
3. Kidd K., Clayden M., and Jardine T. Bioaccumulation and biomagnifications of mercury through food webs// Environmental chemistry and toxicology of mercury. Eds. Liu G., Y. Cai, N. O'Driscoll. John Wiley & Sons, Inc. 2012. pp. 455–500.
4. Chen C., Folt C. High Plankton Densities Reduce Mercury Biomagnification. Environ. Sci. Technol. 2005. V.39, PP115–121.
5. Озёра Лача и Воже. Л. Наука. 1975 .36 с.
6. Кубенское озеро. Материалы комплексных исследований. Л., 1974. 31 с.
7. Заходнова Т.А. Фитопланктон и содержание хлорофилла «а» в озере Белом (Вологодская обл.) в 1986 г. Сб. тр. ГосНИОРХ. 1988. в.283. С.25–27.
8. Пихтова Т.С. Влияние антропогенных факторов на зоопланктон озера Белое / Проблемы исследования крупных озёр СССР. 1985. Л. С.148-151.
9. Ильмень 6. Дружинина Г.В., Короткевич О.Е., Смирнова Т.С О связи развития зоопланктона с распределением водных масс в оз. Ильмень / БВВ инф. Бюлл. № 57 СПб. Наука. 1983. С.15–19.
10. Авинская Е.В. Продукция фитопланктона озера Ильмень / Гидробиологическая характеристика рыбохозяйственных водоёмов европейской части РСФСР. Сб. тр. ГосНИОРХ.1981. в.162. С.120–133.
11. Чудско-Псковское озеро. Л. Гидрометиздат, 1983.160 с.
12. Ястремский В.В. Первичная продукция планктона Псковско-Чудского озера // Сб. Науч. Трудов ГосНИОРХ 1983. Ленинград. вып.209. С.3–17.
13. Черевичко А.В. Особенности сезонной динамики зоопланктона Псковского озера в открытый период 2003–2004 г.г. // Северо-западная Россия: проблемы экологии и социально-экономического развития. Псков, 2004. С.160–166.
14. Лесненко В.К. Псковские озера. Лениздат,1988. 110 с.
15. Летопись природы за 2006 год. Книга 7. Псков. ФГУ ГПЗ «Полистовский» 2008. (Рукопись.) 111 с.
16. Судницына Д.Н. Фитопланктон озёр различных ландшафтов Псковской области // Растительный покров Псковской области и вопросы его охраны. Л. 1983. С. 16–25.

17. Баранов И.В., Терешин А.Б. Гидрохимический режим Галичского и Чухломского озёр (Костромская обл.) по результатам исследований 1979г. / Биопродукционные факторы абиотической среды в водоёмах разного трофического типа. Сб. тр. ГосНИОРХ. 1981. в. 164. С.38–67.
18. Петров В.С. Кормовая база Галичского и Чухломского озёр и использование её рыбами / Биопродукционные факторы абиотической среды в водоёмах разного трофического типа. Сб. тр. ГосНИОРХ. 1981. в. 164. С.68–74.
19. Озеро Селигер и его рыбные ресурсы. Труды осташковского отделения государственного научно-исследовательского института озёрного и речного рыбного хозяйства 1963. Калининское книжное из-во. Т. 1. 206 с.
20. Фортунатов М.А., Московский Б.Д. Озера Ярославской области // Озера Ярославской области и перспективы их хозяйственного использования. Ярославль, 1970. С. 3–182.
21. Столбунова В.Н. Зоопланктон оз. Плещеево // Ин-т биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН. М. Наука. 2006. 152 с.
22. Состояние экосистемы озера Неро в начале XXI века / Ин-т биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН. М.: Наука. 2008. 406 с.
23. Вотинцев К.К. Основные черты гидрохимии озера Байкал / Водные ресурсы. 1985. № 2. С. 43–55.
24. Бондаренко Н.А. Структура и продукционные характеристики фитопланктона озера Байкал / Диссертация на соискание учёной степени к.б.н. Борок. 1997.
25. Шевелёва Н.Г., Пенькова О.Г. Зоопланктон южной части пролива Малое море (оз. Байкал) / Биология внутр. вод. 2005. №4. С. 42–49.
26. Борисенко И.М., Пронин Н.М., Шайбонов Б.Б. и др. Экология озера Гусиное Улан-Уде. БНЦ СО РАН. 1994. 199 с.
27. Пидгайко М.Л. Зоопланктон водоемов Европейской части СССР. М., Наука, 1984, 206 с.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ФОРМ РТУТИ В ПОТОКЕ РАССЕЙНИЯ ВЫСОКОСУЛЬФИДНОГО ХВОСТОХРАНИЛИЩА

¹Густайтис М.А., ¹Мягкая И.Н., ¹Лазарева Е.В., ²Шуваева О.В.

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Одним из серьезных источников загрязнения ртутью окружающей среды являются складированные отходы обогащательного производства, вокруг которых образуются ореолы рассеяния с повышенными содержаниями токсичных компонентов [1].

Исследуемое хвостохранилище, сформированное более 80 лет назад в поселке Урск (Кемеровская область, Россия), содержит отходы цианирования первичных золотополиметаллических серноколчеданных руд (содержание пирита 50-90 %) и руд зоны окисления Ново-Урского месторождения. Отходы складированы в логу в 2 отвала (h 10-12 м). Для вещества отходов характерны повышенные содержания Hg (120 г/т) [2]. Выше расположен затопленный карьер и породные отвалы. Природный ручей, взаимодействуя с отвалами, превращается в дренажный ручей и впадает в реку Ур (приток реки Иня). Вещество отходов не закреплено и на протяжении всего времени существования хвостохранилища размывалось дождевыми и паводковыми водами. Заболоченная территория лога, расположенная ниже отвалов, вплоть до реки Ур покрыта снесенным материалом отходов, а ее растительность уничтожена в результате воздействия дренажных растворов. На поверхности еще сохранились болотные кочки. На удалении от отвалов при отставании дренажных потоков сформирован техногенный пруд, по берегам которого лежат обломки известняка.

Воды р. Ур выше впадения дренажного ручья слабощелочные (pH 7.5, Eh 515 мВ), пресные (минерализация ≤ 0.18 г/л), гидрокарбонатные с преобладанием Mg^{2+} и Ca^{2+} , не насыщенные большей частью элементами. Воды дренажного ручья сильноокислые (pH 1.9, Eh 655 мВ), соленые (минерализация ≤ 4 г/л), сульфатные (SO_4^{2-} до 3600 мг/л) и содержания многих элементов, например, Fe, Al, Cu, Zn и Pb, на 2-3 порядка выше, чем в р. Ур; также здесь высоки содержания (мкг/л): халькофильных неметаллов – As (630), Se (440), Te (28) и металлов – Hg (11.4), Cd (18) [3]. В результате нейтрализации кислых дренажных растворов при их впадении в реку Ур минерализация вод реки возрастает в 3 раза, вследствие чего пресные воды трансформируются в воды с относительно повышенной минерализацией. Содержание Fe в воде реки увеличивается в 40 раз, Al – в 20 раз, сульфат-иона – в 3 раза. Ниже по течению через 5 км от места слияния двух типов вод состав реки восстанавливается до исходного состояния.

По гранулометрическому составу – в зависимости от преобладания тонких и более крупных фракций, снесенное вещество было разделено на 3 фракции: песчаную, илистую и песчано-илистую. Материал отходов в непосредственной близости от хвостохранилища (до 60 м) представлен преимущественно песком, песчано-илистая и илистая фракции более характерны для средней части (60-130 м) и на удалении (>600 м).

Валовое содержание ртути в р. Ур изменяется в зависимости от сезона. Подобная закономерность отмечается и в техногенном ручье – непосредственно под хвостохранилищем концентрация ртути в апреле месяце составляет 47 мкг/л, в сентябре содержание ртути снижается до 3 мкг/л. Это связано, во-первых, с промерзанием сульфидсодержащего вещества и вымораживанием кислых растворов. Это приводит к образованию еще более концентрированных растворов, содержащих H_2SO_4 [4; 5], создавая благоприятные условия для растворения ртути. Во-вторых, подобное явление связано с понижением влажности отходов и уменьшением площади водосбора в летние месяцы, что снижает вымывание ртути сернокислым раствором. Содержание ртути в реке Ур после впадения дренажного ручья снижается относительно места выше впадения дренажного ручья, что говорит об эффективном депонировании металла в осадок.

Нами было исследовано латеральное распределение Hg в потоке рассеяния Урского хвостохранилища на примере 210 проб из приповерхностного горизонта (слой не более 20 см). Среднее содержание ртути в твердом веществе снесенных отходов потока рассеяния составило 120 г/т, местами достигая уровня 1% (рис. 1). При этом максимальные концентрации (100-223 г/т) установлены в удаленной части потока рассеяния и под отвалами первичных руд, а минимальные – в верхней части потока рассеяния (11-50 г/т). Для торфов характерны более высокие концентрации ртути, чем в отходах (рис. 1). В торфяном веществе непосредственно у отвалов отходов руд зоны окисления содержания достигают 500-7000 г/т, в то время как в нижней части потока рассеяния они варьируют в диапазоне 5.5-50 г/т (рис. 1).

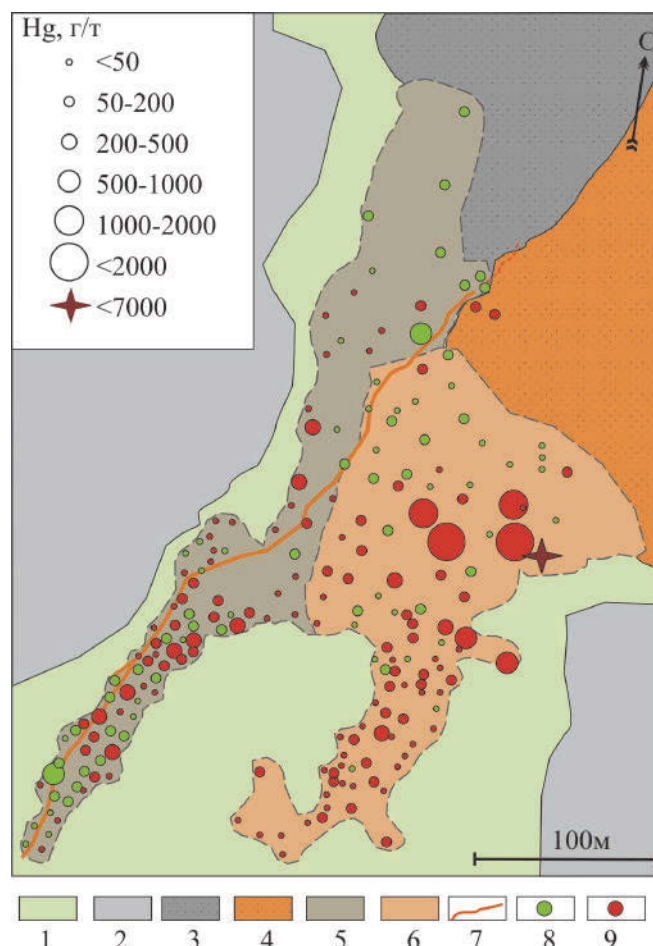


Рис. 1. Распределение ртути в снесенных отходах и торфяном веществе потока рассеяния Урского хвостохранилища: 1 – лесная зона, 2 – жилые кварталы, 3 – отходы первичных руд, 4 – отходы руд зоны окисления, 5 – снесенные отходы первичных руд, 6 – снесенные отходы руд зоны окисления, 7 – дренажный ручей, 8 – содержания ртути в отходах, 9 – содержание ртути в торфах

Поровые растворы в снесенном веществе отходов и захороненном торфе – сильноокислые, железо-алюминий-сульфатного типа с минерализацией от 6 до 18 г/л. Максимальное содержание органического углерода ($C_{орг}$) установлено в поровом растворе, отжатом из материала кочек (435 мг/л), что свидетельствует об активном разложении поверхностного детритового материала кислыми дренажными растворами. В поровых водах захороненного торфа содержание $C_{орг}$ значительно ниже (рис. 2, слой 1-5) [2].

Содержание ртути в поровом растворе вещества отходов непосредственно под хвостохранилищем и в средней части потока рассеяния составляет 100-160 мкг/л, а в песчаном, хорошо проницаемом материале, снижается до 6 мкг/л (шурф №1, рис. 2). В поровом растворе болотных кочек и захороненного торфа содержание ртути ниже (5-39 мкг/л), что, вероятно, обусловлено сорбцией на органическом веществе [7]. Наибольшие концентрации ртути

в поровом растворе характерны для самой удаленной от хвостохранилища зоны (до 1170 мкг/л), что, с одной стороны, объясняется слабой проницаемостью песчано-илистого материала и как следствие концентрированием ртути в растворе [2].

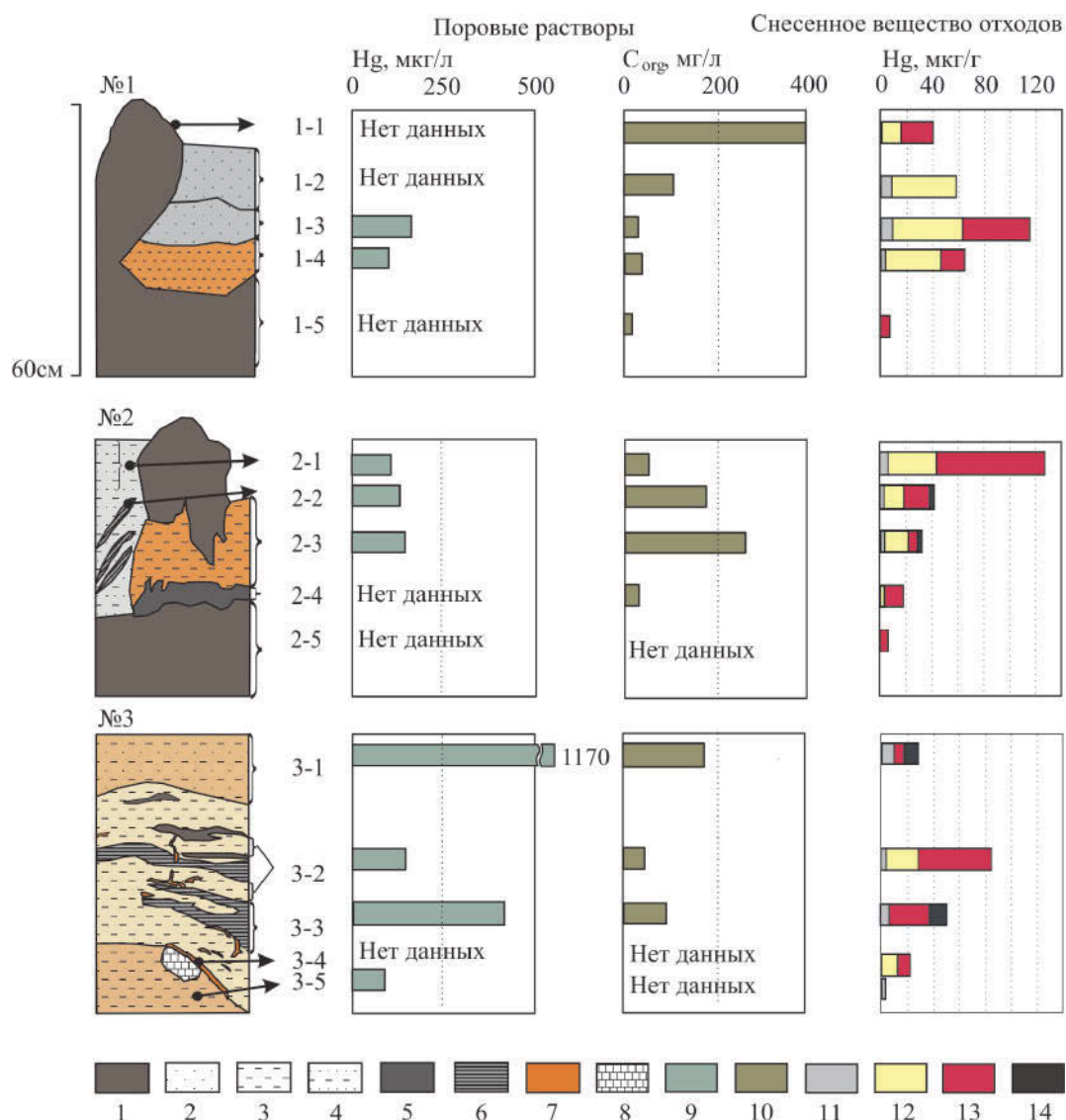


Рис. 2. Распределение химических соединений ртути в потоке рассеяния Урского хвостохранилища, в зависимости от удаления складированных отходов: 1 – органическое вещество заболоченного лога, 2 – песчаное вещество, 3 – илистое вещество, 4 – песчано-илистое вещество, 5 – захороненная почва, 6 – илистое вещество с прослоями органики, 7 – охры (насыщенные окислами Fe (III)), 8 – известняк, 9 – распределение концентраций ртути в поровой воде, 10 – содержание органического углерода в поровой воде, 11 – $Hg_{pyr} + Hg_{bar}$, 12 – HgX_2 , 13 – CH_3HgX , где X – Cl, SO_4 и др., 14 – $HgS + HgSe$

В результате неравномерного сноса вещества из-за разницы в силе паводков и дождей наблюдается переслаивание разнотельного вещества, а также перемешивание отходов и органических остатков.

Формы ртути (HgX_2 , CH_3HgX , где X – Cl, SO_4 и др., $HgS + HgSe$) в снесенном веществе отходов различной крупности, детритовом веществе болотных кочек и захороненного торфа распределены неравномерно (рис. 2). Содержание ртути в виде примесей в исходных минералах ($Hg_{pyr} + Hg_{bar}$) – пирите и барите – в среднем не превышает 10% от общего содержания. Даже в относительно свежем веществе отходов доля ртути, связанной с исходными минералами, составляет не более 15 % (рис.2, проба 1-2). Соединения Hg^{2+} (HgX_2 и HgO) доминируют в веществе отходов и не обнаружены только в захороненном веществе торфа. На поверхности в органическом веществе болотных кочек ртуть также переотлагается в виде

соединений Hg^{2+} . Проведенные исследования показали, что преобладающей формой ртути в условиях взаимодействия вещества сульфидных отходов и вещества заболоченного лога является монометилртуть, максимальные содержания которой выявлены именно в веществе отходов. Наибольшее ее количество в болотных кочках установлено в приповерхностном веществе, контактирующем с отходами (рис. 2, слой 1-1 и 2-1), и в местах переслаивания органики и материала отходов (рис. 2, слой 3-2)

Сульфид и селенид ртути, которые в снесенном веществе отходов распределены крайне неравномерно и обнаружены в достаточно специфических условиях. В первую очередь они установлены в слабо проницаемом веществе на удалении от хвостохранилища, характеризующимся повышенным содержанием ртути в поровом растворе (рис. 2 проба 3-1). Кроме того, HgS и HgSe обнаружены в тех зонах, где вещество отходов перемешано с органическими остатками (слои: 2-2, 3-2). Можно предположить, что сульфид ртути либо не изменяется в данных условиях, либо образуется вторично. Не исключено, что в анаэробных условиях при участии бактерий происходит сульфидирование ртути, в результате которого образуется метацинабарит, как вторичная минеральная фаза [6].

Перераспределение ртути в потоке рассеяния происходит с ее переотложением в виде вторичных минералов – сульфидов и селенидов ртути, которые преимущественно были установлены в торфяном веществе (рис. 3). Размер выделений, как правило, не более 5-10 мкм, а зачастую менее 2 мкм. Селениды ртути, оцененные по соотношению основных элементов – Hg/Se (от 17.5/7.5 до 58/20.2 масс.%, что соответствует формульным единицам 0.08/0.09 и 0.29/0.26, соответственно) отнесены к тиманниту HgSe (рис. 3) [7]. Сведения о тиманните гипергенного происхождения стали появляться только с недавнего времени это обусловлено невысоким содержанием Se в исходных рудах. При этом их формирование может доминировать над сульфидами за счет того, что селениды имеют более широкие поля устойчивости и требуют в кислых окислительных условиях более низкой активности H_2Se по сравнению с сульфидом H_2S [8]. Минерал установлен как в торфяном веществе, пропитанном гидроксидами железа, так и среди окремненных клеток микроорганизмов. Наиболее часто встречаемая форма выделения тиманнита – полые трубочки (рис. 3а) и глобулы (рис. 3б). Размер отдельных обособлений варьирует в диапазоне от десятков нанометров до 3-5 мкм. В торфяном веществе, где наблюдалось большое количество селенсодержащих сульфидов ртути (рис. 3в). Отличительной особенностью распределения ртутьсодержащих новообразованных минералов является преобладание тиманнита в торфах, пропитанных соединениями $\text{Fe}(\text{III})$, а селенсодержащих сульфидов ртути с примесью серебра и йода в торфах с минимальным количеством соединений $\text{Fe}(\text{III})$. Среди сульфидов ртути установлены зёрна, содержание примесей в которых ниже предела обнаружения используемого метода, и зёрна, в которых установлены примеси: Se (до 13.3 масс.%), I (от 1.2 до 3.7 масс.%), Zn (от 2.5 до 3.1 масс.%), Cu (от 0.8 до 2.2 масс.%), Ag (от 0.8 до 2.5 масс.%). Чистые сульфиды ртути – мелкие, изометричные частицы, сидящие в органическом веществе, и среди соединений $\text{Fe}(\text{III})$.

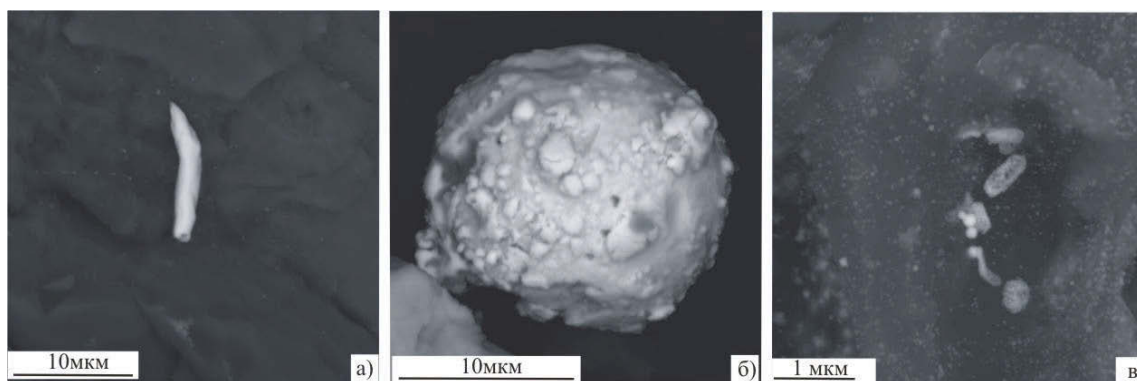


Рис. 3. СЕМ-снимки тиманнита: а – полая трубочка селенида ртути в торфяном веществе; б – тиманнит в виде глобулы; в – минеральные выделения селенсодержащего сульфида ртути с Cu, Ag и I

Сульфиды ртути, обнаруженные в торфяном веществе, могут быть образованы при участии сульфатредуцирующих бактерий, восстанавливающих серу и фиксирующих ртуть в виде сульфидов. Известно существование реакции образования сульфида ртути за счет сульфатредуцирующих бактерий: $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow (\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Hg} + \text{HgS}$. Процесс сульфатредукции протекает в анаэробной среде при pH от 4.5 до 8, при наличии $\text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}$, образующийся из SO_4^{2-} при трансформации сульфатредуцирующими бактериями [6]. Данные условия, как раз достигаются в торфянике, расположенном в потоке рассеяния Урского хвостохранилища. Аналогично сульфидам Hg возможно предположить подобный процесс для формирования селенидов Hg.

Подводя итоги, отметим, что высокосульфидные отходы цианирования золотосодержащих руд Ново-Урского месторождения представляют собой постоянный источник загрязнения окружающей среды ртутью. В потоке рассеяния хвостохранилища при сложившихся условиях, происходит образование наиболее токсичного соединения ртути – монометилртути. Одновременно с процессом метилирования образуется вторично сульфиды и селениды ртути как наиболее устойчивые соединения. Такой процесс препятствует дальнейшему распространению ртути в окружающую среду.

Работа поддержана РФФИ № 15-05-05362, 14-05-00668, 14-05-31280, ИП СО РАН № 94.

1. Al, T.A., Leybourne, M.I., Maprani, A.C., MacQuarrie, K.T., Dalziel, J.A., Fox, D., Yeats, P.A., 2006. Effects of acid-sulfate weathering and cyanide-containing gold tailings on the transport and fate of mercury and other metals in Gossan Creek: Murray Brook mine, New Brunswick, Canada. *Applied Geochemistry* 21 (11), 1969-1985.

2. Gustaytis, M.A., Lazareva, E.V., Bogush, A.A., Shuvaeva, O.V., Shcherbakova, I.N., Polyakova, E.V., Badmaeva, Zh.O., Anoshin, G.N., 2010. Distribution of mercury and its species in the zone of sulphide tailing. *Doklady Earth Sciences* 432 (2), 778-782.

3. Мягкая И.Н. Минералого-геохимические особенности концентрирования золота органическим веществом в системе сульфидные отвалы – торф (на примере Урского хвостохранилища, Кемеровская область, Россия) / Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – «геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых». 25 декабря 2013.

4. Иванов А.В, Базарова В.Б. Химическое выветривание пирита с водой и различными растворами при положительных и отрицательных температурах, В сб.: Миграция химических элементов в криолитозоне / Наука. Новосибирск. 1985. с. 115-124.

5. Takenaka N., Ueda A., Maeda Y. 1992. Acceleration of the rate of nitrite oxidation by freezing in aqueous solution // *Nature*. Vol. 358. Iss. 27. p. 736-738.

6. Craig, P.J., 1980. Metal cycles and biological methylation. The natural environment and the biogeochemical cycles 1(A), Springer: Berlin, Heidelberg. 169-227.

7. Mineralogy database, webmineral. Online under <http://www.webmineral.com>.

8. Belogub, E.V., Novoselov, C.A., Spiro, B., Yakovleva, B., 2003. Mineralogical and sulphur isotopic features of the supergene profile of Zapadno-Ozernoye massive sulphide and goldbearing Gossan deposit, South Urals. *Mineralogical Magazine* 67(2), 339-354.

РТУТЬ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕРА ИМАНДРА, МУРМАНСКАЯ ОБЛАСТЬ

Даувальтер В.А., Кашулин Н.А.

Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН
vladimir@inep.ksc.ru

С целью оценки экологического состояния озера Имандра, крупнейшего озера Мурманской области, в зоне влияния промышленных стоков разработки апатитонефелиновых месторождений в 2012 году на 12 станциях был проведен отбор донных отложений (ДО) (рис. 1). ДО отбирались колонками открытого гравитационного типа, изготовленными из плексигласа (внутренний диаметр 44 мм), с автоматически закрывающейся диафрагмой. Колонки ДО были послойно разделены на слои по 1 см (всего 226 проб), пробы помещены в помытую кислотой полиэтиленовую посуду и отправлены в лабораторию для анализа.

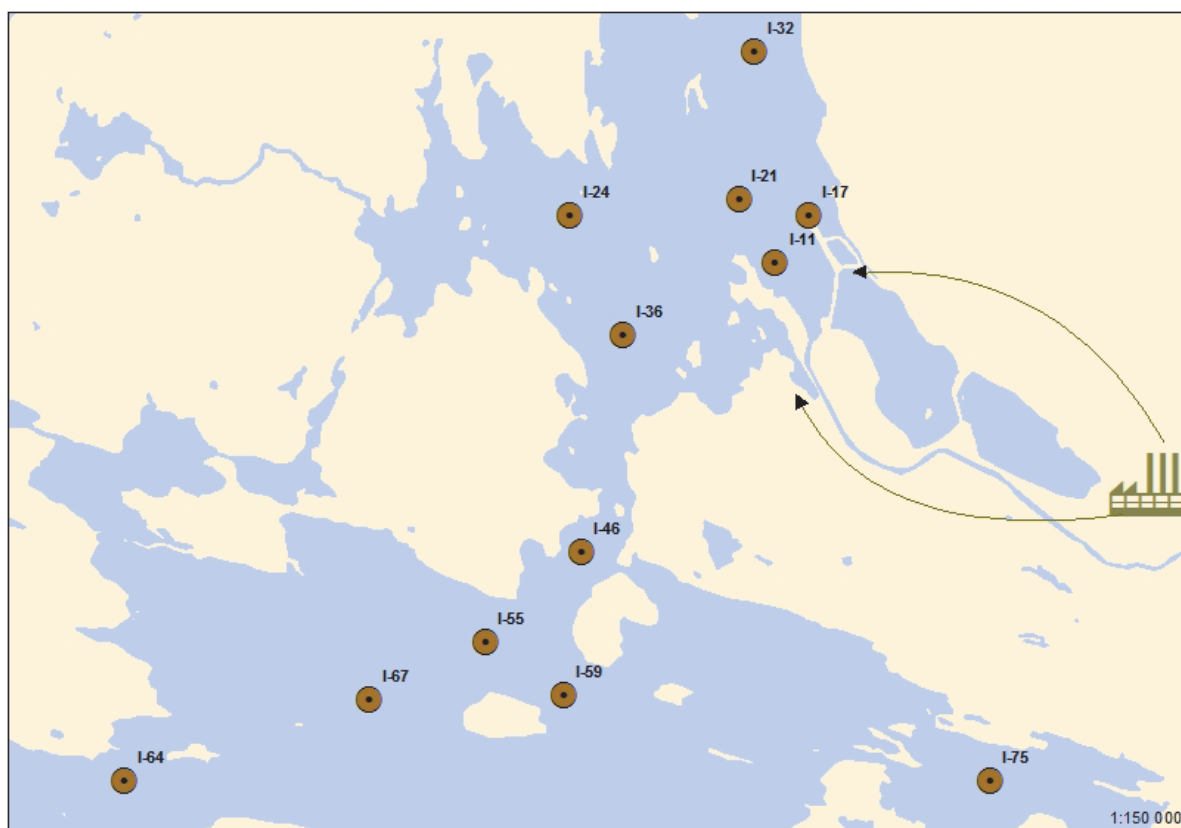


Рис. 1. Схема станций отбора проб ДО на оз. Имандра

В образцах ДО методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии определяли валовые концентрации металлов, в том числе тяжелых (ТМ – Ni, Cu, Zn, Co, Cd, Pb, As, Hg, Cr, Fe, Mn), щелочных и щелочноземельных (Na, K, Ca, Mg, Sr), а также Al и P. Концентрации Hg определяли с использованием проточно-инжекционной ртутной системы Perkin-Elmer FIMS 100.

В результате исследований было установлено anomальное распределение концентраций Hg в ДО, объяснение которому авторы попытались дать в данной публикации. В вертикальном распределении Hg в ДО исследуемых станций Большой Имандры, близко расположенных к акватории поступления стоков разработки апатитонефелиновых месторождений, четко отмечается приповерхностный максимум (рис. 2) от 0.6 до 2.3 мкг/г на разных глубинах от 7 до 14 см колонок ДО (в зависимости от скорости осадконакопления). Эти содержания Hg практически на 2 порядка больше средних фоновых концентраций (0.035 мкг/г [1]) этого чрезвычайно токсичного халькофильного элемента в ДО озер Мурманской области.

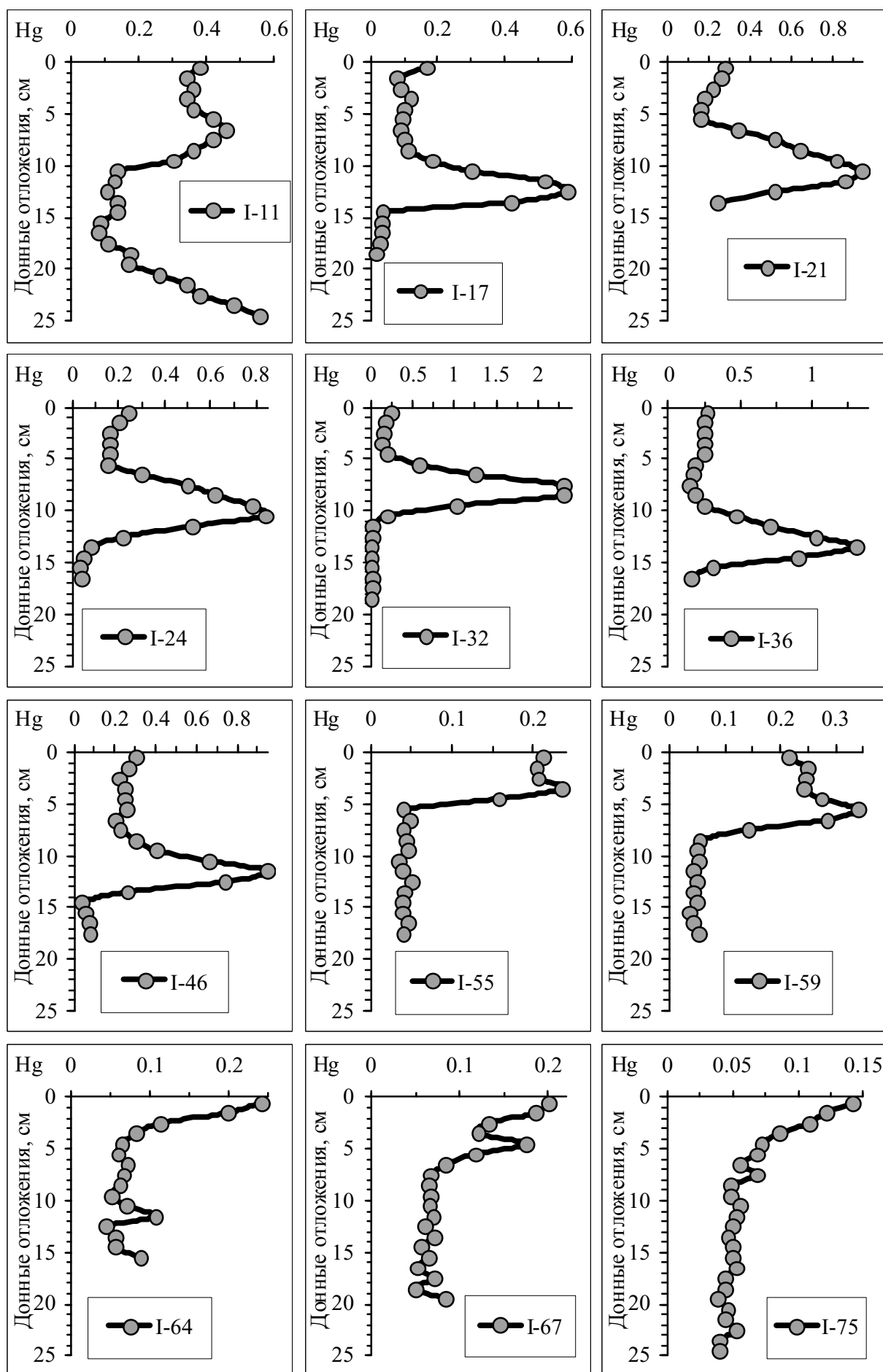


Рис. 2. Распределение Hg (мкг/г сух. веса) в толще ДО исследуемых станций оз. Имандра

Ниже максимальных содержаний на 2-3 см отмечаются содержания Hg, сопоставимые со средними фоновыми концентрациями Hg в ДО озер Мурманской области. Сопоставление с вертикальными профилями других загрязняющих элементов приводит к выводу, что по времени увеличение Hg в оз. Имандра совпадает с началом поступления элементов со стоками ОАО «Апатит» (P, Al, Ca, Na, Sr, K) и комбината «Североникель» (Ni, Cu, Co), но максимальные концентрации Hg фиксируются раньше по времени, чем максимумы основных загрязняющих ТМ – Ni и Cu. Можно предположить, что максимальное поступление Hg происходило в 30-40-е годы XX столетия. При проведении взрывных работ на первых этапах разработки апатитонегелиновых месторождений в капсуль-детонаторах использовалась гремучая ртуть. Во время Великой Отечественной войны на базе комбината «Апатит» работал цех по изготовлению зажигательных фосфорных бомб, в которых в качестве капсуля-воспламенителя использовалась гремучая ртуть.

Подобная закономерность в вертикальном распределении концентраций Hg в ДО отмечена и на станциях Йокостровской Имандры, лежащих близко к Йокостровскому проливу I-46, I-55 и I-59 (рис. 2), но увеличение концентраций Hg на этих станциях начинается немного позже, чем приоритетных загрязняющих ТМ – Ni и Cu. Максимальное содержание Hg отмечается на этих станциях в слоях 11-12, 3-4 и 5-6 см, и составляет 0.95, 0.24 и 0.34 мкг/г, соответственно. Ниже этих максимальных содержаний на 2-3 см отмечаются содержания Hg, сопоставимые со средними фоновыми концентрациями Hg в ДО озер Мурманской области.

На других станциях Йокостровской Имандры I-64, I-67 и I-75 в вертикальном распределении концентраций Hg в ДО зафиксирован «классический» профиль, характерный для приоритетных загрязняющих ТМ (Ni и Cu), – в поверхностном слое отмечаются максимальные содержания (0.14-0.24 мкг/г), а самые глубокие слои ДО содержат Hg в количестве, сопоставимом со средними фоновыми концентрациями. Превышение фоновых концентраций Hg на этих станциях начинается с глубин 4-8 см (рис. 2), и вертикальные профили распределения Ni и Cu на этих станциях подобны распределению Hg.

Концентрации Hg в поверхностном 1-см слое ДО выше в плесе Большая Имандра, чем в Йокостровской Имандре (рис. 3). На исследуемых станциях содержание Hg находится в диапазоне от 0.14 до 0.38 мкг/г. В Большой Имандре происходит уменьшение содержания Hg по направлению распространения потока загрязнения от главного источника загрязнения на этой акватории оз. Имандра – ОАО «Апатит», что говорит в пользу того, что именно сточные воды объединения являются причиной увеличения содержания Hg в ДО озера. Минимальные содержания Hg отмечаются на станциях Йокостровской Имандры, где происходит разбавление загрязненных вод, поступающих из Большой Имандры, с самым малым содержанием на станции I-75, которая лежит за пределами потока распространения загрязняющих веществ. Небольшое содержание Hg зафиксировано также и в поверхностном слое ДО станции I-17, что связано, вероятно, с плохими сорбционными способностями довольно крупнозернистых частиц ДО, накапливающихся вблизи поступления взвешенного вещества от апатитонегелинового производства.

В ДО оз. Большой Вудъявр, получающего стоки разработки апатитонегелиновых месторождений (с рудников и апатитонегелиновой обогатительной фабрики АНОФ-I), максимальные содержания Hg зафиксированы в слое 7-10 см (0.94-1.11 мкг/г), что превышает фоновые значения в озере (0.05 мкг/г) в 20 раз (рис. 4). Резкое увеличение содержания Hg отмечается в слое 12-13 см, как и концентраций основных элементов, поступающих в озеро в составе стоков апатитонегелинового производства Ca и P, но, в отличие от Hg, максимальных концентраций эти элементы достигают в слое 11-12 см, т.е. раньше по времени осадконакопления. Далее по направлению к поверхности происходит постепенное уменьшение содержания Hg, и в поверхностном 1-см оно достигает 0.36 мкг/г. Если сделать допущение, что скорость осадконакопления оставалась равномерной за все время индустриального развития региона на водосборе оз. Б. Вудъявр, можно сделать заключение, что интенсивное загрязнение Hg происходило в 30-40-е годы XX столетия.

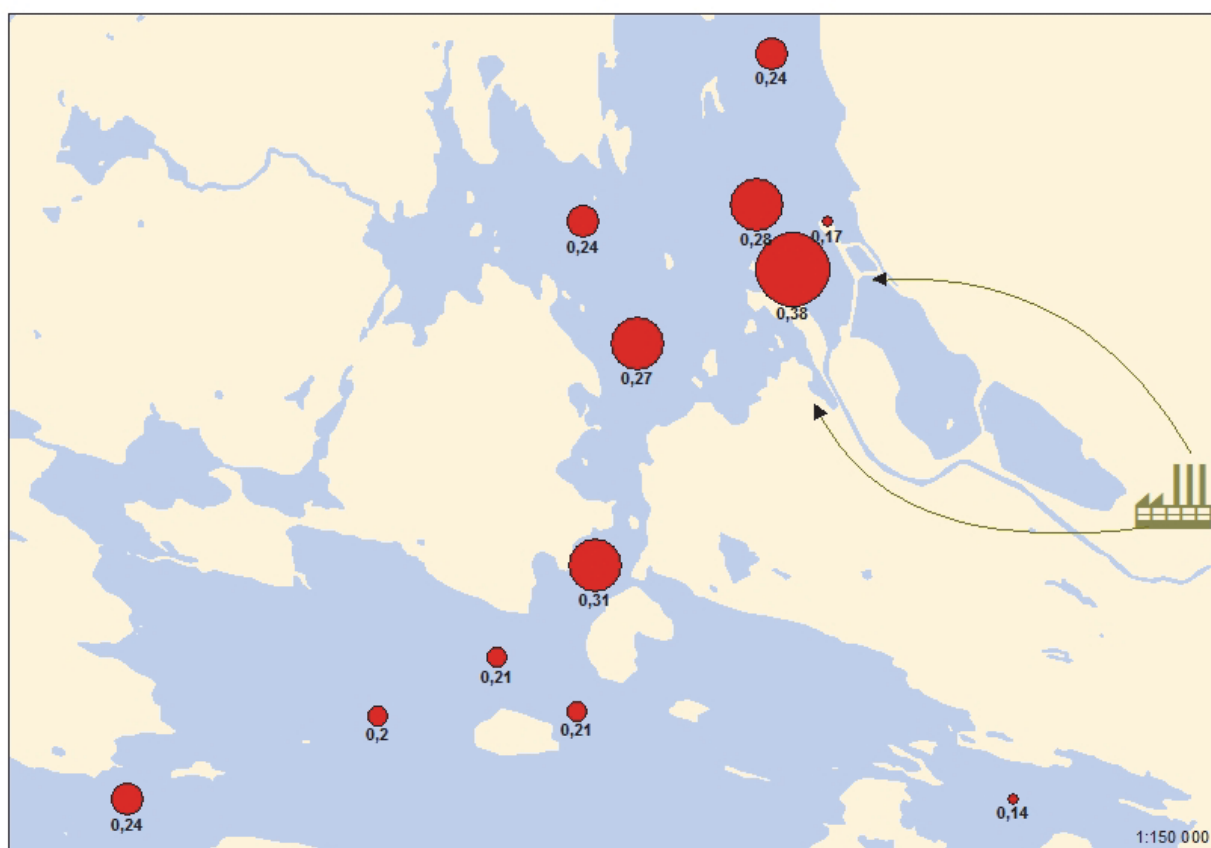


Рис. 3. Территориальное распределение значений Hg (в мкг/г) в поверхностном слое (0-1 см) ДО оз. Имандра

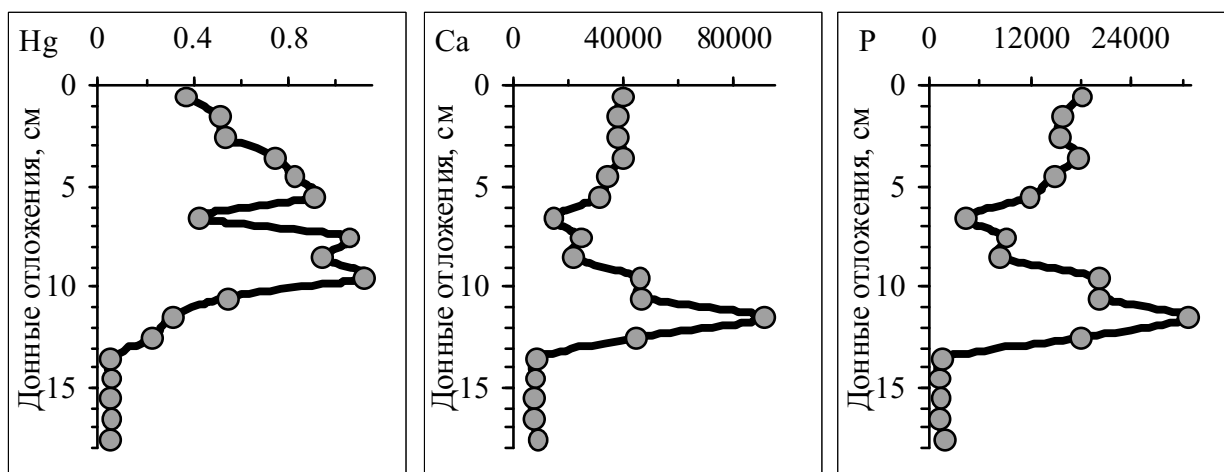


Рис. 4. Распределение Hg (мкг/г сух. веса) в толще ДО оз. Б. Вудъявр

По аналогии с проведенной ранее оценкой накопления ТМ в ДО оз. Имандра [2], был проведен расчет массы Hg, накопленной в ДО озера за последние 80 лет, в том числе и в акватории близкорасположенной к месту поступления сточных вод разработки апатитонефелиновых месторождений. Для этого использовались результаты исследований химического состава колонок ДО оз. Имандра за последние 2 года (в том числе в Бабинской и Йокостровской Имандре [3]). Было установлено, что мощность загрязненных ДО на большей части акватории озера в среднем составляет 10 см, увеличиваясь до 25 см вблизи поступления стоков. Масса загрязненных ДО рассчитывалась соответственно для каждой зоны путем умножения объема на плотность ДО, которая в среднем принята равной 1.15 г/см^3 (1.15 т/м^3 , согласно [2]). Масса Hg на отдельных акваториях и плесах озера рассчитывалась умножением массы загрязненных ДО в этой зоне на средние (за вычетом

фоновых значений) концентрации этого загрязняющего элемента во влажных ДО. Для этого концентрации элемента во влажных ДО рассчитывались путем умножения содержания в сухом состоянии на величины $(1 - H_2O)$, где H_2O – среднее значение влажности по отдельной колонке. Общая масса Hg в целом для озера определялась суммированием результатов по отдельным зонам.

В результате расчетов было установлено, что масса накопленной Hg составляет более 2.2 т. Более половины этого количества Hg (около 1.3 т) накоплено в южной части плеса Большая Имандра, а в северной части плеса – около полутонны. Таким образом, в плесе Большая Имандра в ДО накопилось более $\frac{3}{4}$ от общего количества накопленного высокотоксичного металла. В Йокостровской и Бабинской Имандре накопилось значительно меньшее количество Hg – 0.29 и 0.20 т соответственно. Такое распределение этого высокотоксичного металла, накопленного в ДО отдельных плесов озера, обусловлено расположением основных источников загрязнения – предприятий горно-металлургического комплекса, а основной вклад вносит, как выяснилось, разработка апатитонефелиновых месторождений, а не горно-металлургическая, как это можно было предполагать.

Для сравнения с полученными данными по аккумуляции Hg, за более чем 60-летний период деятельности предприятий горно-металлургического комплекса на территории водосбора в ДО оз. Имандра накоплено 4600, 960, 120, 250, 11 и 200 т Ni, Cu, Co, Zn, Cd и Pb соответственно. 60-70% накопленных Ni, Cu, Co, Cd и Zn приходится на северную часть озера (плес Большая Имандра), на Йокостровскую 15-30%, и только Pb в этих плесах накоплено в одинаковых количествах. В восточной части озера (плесе Бабинская Имандра) доля накопленных ТМ (от общего количества) находится в диапазоне 1-18% (максимальное – для Zn) [2].

Таким образом, можно предположить, что источником поступления Hg в озерно-речную систему оз. Б. Вудъявр – р. Б. Белая – оз. Имандра является разработка апатитонефелиновых месторождений. При проведении взрывных работ в детонаторах использовалась гремучая ртуть. Загрязнение Hg происходило во время Великой Отечественной войны, когда на базе комбината «Апатит» работал цех по изготовлению зажигательных фосфорных бомб, в которых в качестве капсуля-воспламенителя использовалась гремучая ртуть. Есть еще несколько предположений по источникам поступления Hg в озеро, например, для освещения промышленных территорий применяются ртутные лампы низкого и высокого давления типа ДРЛ, которые, как правило, не утилизируются, а выбрасываются на свалки или отвалы рудников. Ртуть содержится в медицинских термометрах (в одном термометре примерно 2 г Hg). До середины XX века Hg широко применялась в манометрах, для проведения химических анализов, например, количественного определения аммиака (реактив Несслера), и других целей. Вплоть до 1970-х годов соединения Hg очень активно использовались в медицине, например: хлорид Hg (I) (каломель) – слабительное; меркузал и промеран – сильные мочегонные; хлорид Hg (II), цианид Hg (II), амидохлорид Hg и желтый оксид Hg (II) – антисептики (в том числе в составе мазей), и т.д.

1. Кашулин Н.А., Даувальтер В.А., Денисов Д.Б., Валькова С.А., Вандыш О.И., Терентьев П.М., Кашулин А.Н. Некоторые аспекты современного состояния пресноводных ресурсов Мурманской области // Вестник МГТУ. 2013. Т. 16, №1. С. 98-107.
2. Даувальтер В.А., Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Сандимиров С.С. Накопление тяжелых металлов в оз. Имандра в условиях его промышленного загрязнения // Водные ресурсы. 2000. Т. 27, № 3. С. 313-321.
3. Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. Долговременные изменения химического состава донных отложений озера Имандра в зоне влияния стоков Кольской атомной электростанции // Труды Кольского НЦ РАН. Прикладная экология Севера. Выпуск 3. 2013. № 3 (16). С. 6-35.

ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР СЕВЕРА ФЕННОСКАНДИИ В ПОСЛЕДНИЕ СТОЛЕТИЯ

Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Денисов Д.Б.

Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН
vladimir@inep.ksc.ru

Приграничная территория между Россией, Норвегией и Финляндией испытывает серьезное антропогенное влияние, в том числе со стороны комбината «Печенганикель». Вся система пограничной реки Пасвик, а также озера и реки данного района, входящие в водосбор этой реки, подвергаются загрязнению посредством атмосферных выпадений. К основным загрязняющим веществам относятся соединения серы и тяжелых металлов (ТМ) – Ni, Cu, Cd, Zn, As, Hg и др., полициклические ароматические углеводороды и стойкие органические загрязнители. Выбросы диоксида серы приводят к закислению поверхностных вод и их загрязнению вследствие интенсификации процессов выщелачивания элементов из горных пород.

Исследование химического состава толщи донных отложений (ДО) позволяет восстанавливать историю условий формирования озер, базируясь на определении фоновых значений содержания различных элементов в ДО и изменений их поступления в течение длительного периода времени. Особую научную значимость они приобретают, когда известна скорость осадконакопления, что позволяет реконструировать хронологию процессов.

Для оценки истории регионального загрязнения водосборных бассейнов приграничной территории начиная с 90-х годов прошлого века использовались палеолимнологические исследования, радиометрическое датирование образцов колонок ДО и определение возраста по хронологии ^{210}Pb , используя модели датирования CRS и CIC [1]. По результатам датирования ДО были определены скорости осадконакопления, поток осаждаемого материала и аккумуляция отдельных элементов в ДО. Хронология по ^{210}Pb с уверенностью может быть использована только до 150 лет, т.к. период полураспада этого изотопа 22 года. Возраст ДО экстраполирован далее по времени, основываясь на скорости аккумуляции в период 1850-1900 гг. и, таким образом был определен качественно. Средние скорости осадконакопления за последние полтора столетия в озерах довольно постоянны и оценивались равными 0.3-1.25 мм/год [2, 3].

С целью изучения изменений интенсивности антропогенной нагрузки, в том числе выбросов комбината «Печенганикель», на водосборы озер были проведены исследования по вертикальному распределению концентраций ТМ в ДО исследуемых озер, находящихся на различном расстоянии от плавильных цехов.

Разработка Печенегских медно-никелевых месторождений началась в 1932 г. совместной канадско-финской компанией (после Октябрьской революции территория нынешнего Печенегского района отошла к Финляндии до возвращения в состав СССР по окончании советско-финской войны в 1940 г.). Комбинат "Печенегникель" функционирует с 1946 г., когда в пос. Никель возобновилась переработка местных сульфидно-никелевых руд. В 1959 г. вернулась добыча руд Ждановского месторождения и их переработка на заводе в г. Заполярный. В состав выбросов комбината входят сернистый газ, Ni, Cu, пыль, а также оксиды N и оксид S (II) от котельных [4]. Начиная с 1971 г., здесь ведется переработка высокосернистой (содержание S достигает 30%) Cu-Ni-руды Норильского горно-металлургического комбината. Максимальные выбросы основных загрязняющих веществ, в том числе ТМ были зафиксированы в 80-е годы XX столетия. В пограничном слое атмосферы (до 1500 м) воздушные потоки переносят выбросы медно-никелевых комбинатов на дальние расстояния с запада на восток, т.е. не в направлении сопредельных западных государств [4], поэтому именно стоки комбината "Печенегникель", а не атмосферные выбросы – главный источник загрязнения Ni, Cu, Co и другими ТМ, выбрасываемыми комбинатом, нижнего течения р. Пасвик. За 80-летнюю историю деятельности комбината в водоемы и в атмосферу сброшены и выброшены миллионы тонн сернистого газа, тысячи тонн Ni, Cu, Co и других сопутствующих ТМ.

В рамках проекта «Коларктик» для изучения экологического состояния озер и изучения изменений интенсивности антропогенной нагрузки на приграничную территорию между Россией, Норвегией и Финляндией в 2012-2013 гг. были отобраны колонки ДО из 16 озер (рис. 1).

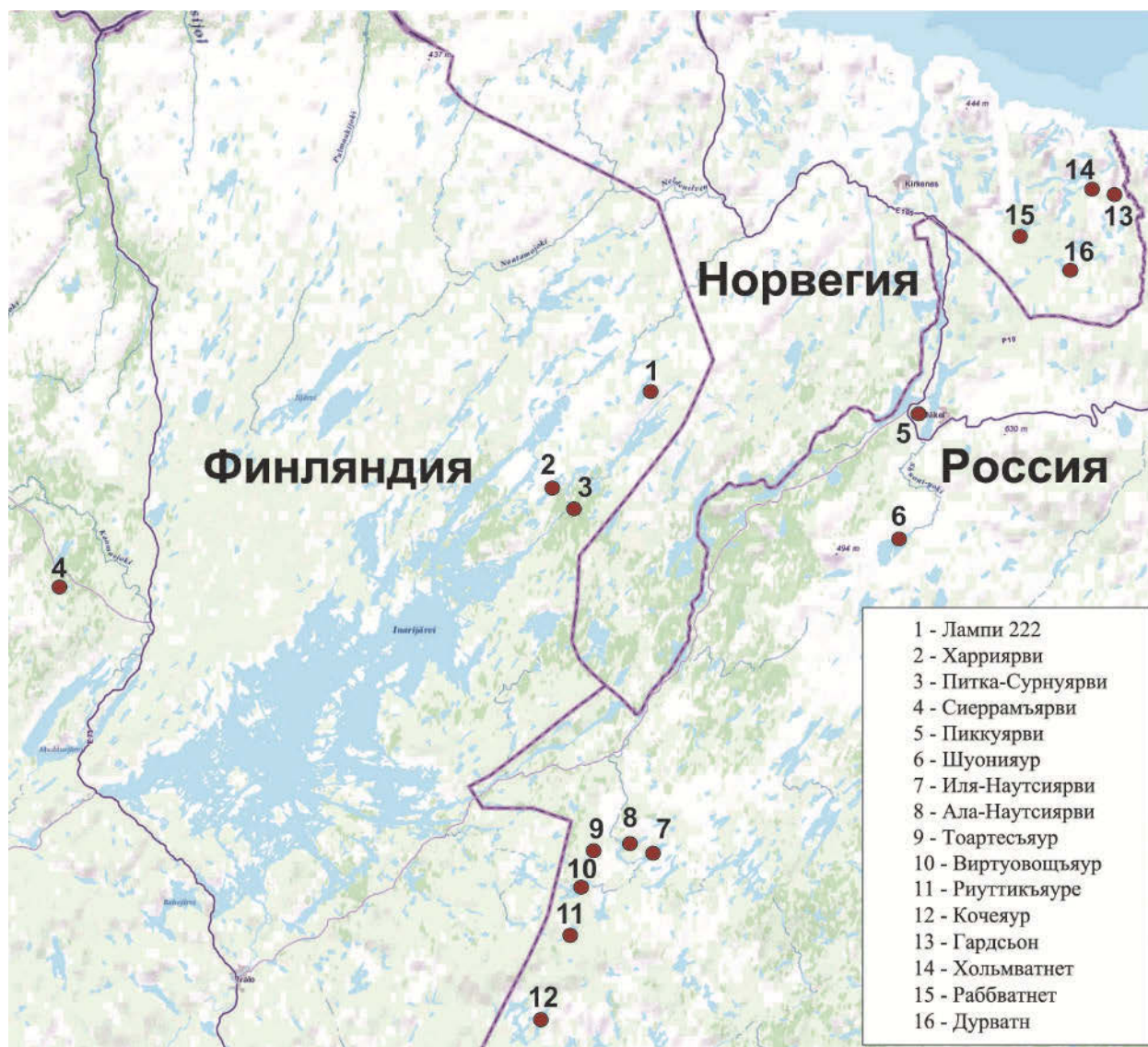


Рис. 1. Схема расположения исследуемых озер пограничной территории между Россией, Норвегией и Финляндией (2012-2013 гг.)

Колонки ДО на исследуемых водоемах взяты в наиболее глубоких местах отборником колонок ДО открытого гравитационного типа (внутренний диаметр 44 мм) с автоматически закрывающейся диафрагмой. Отборник изготовлен из плексигласа по образцу, разработанному Скогхеймом [5], позволяющий транспортировать колонки ненарушенными для дальнейшего использования. Длина колонок ДО составляла от 15 до 45 см, в зависимости от условий их формирования и физико-химических особенностей. Колонки ДО были разделены на слои по 1 см, помещены в полиэтиленовые контейнеры и отправлены в лабораторию для анализа, где они хранились при температуре 4°С до анализа. Первичная обработка проб ДО (высушивание, определение влажности, прокаливание и определение потерь при прокаливании) и определение содержания элементов (Ni, Cu, Co, Zn, Cd, Pb, Hg, Mn, Fe, Ca, Mg, Na, K, Al, Cr, P, Sr) проводились в лабораториях Института проблем промышленной экологии Севера (ИППЭС) Кольского научного центра РАН. Подробно методика определения содержания элементов описана ранее [6, 7].

Для оценки долговременных изменений, происходящих на водосборной площади озерно-речной системы Пасвик, использовались данные хемотратиграфических анализов ДО малых озер. Палеоэкологические исследования и реконструкция истории развития водных экосистем невозможна без корректной оценки скоростей осадконакопления, позволяющей определить возраст исследуемых ДО. Анализ содержания радионуклидов и расчет средних скоростей осадконакопления был выполнен для шести исследуемых озер в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского (ГЕОХИ РАН). Определение активности радионуклидов ^{137}Cs и ^{210}Pb в пробах ДО проводили с использованием метода неинвазивной гамма-спектрометрии на низкофоновом гамма-спектрометре Canberra Industries с полупроводниковым детектором на основе особо чистого германия с активным диаметром 70 мм и толщиной 25 мм. Средние скорости осадконакопления в исследуемых озерах довольно постоянны и находятся в пределах 0.7-1.6 мм/год. Максимальная скорость осадконакопления отмечена в оз. Кочеяур.

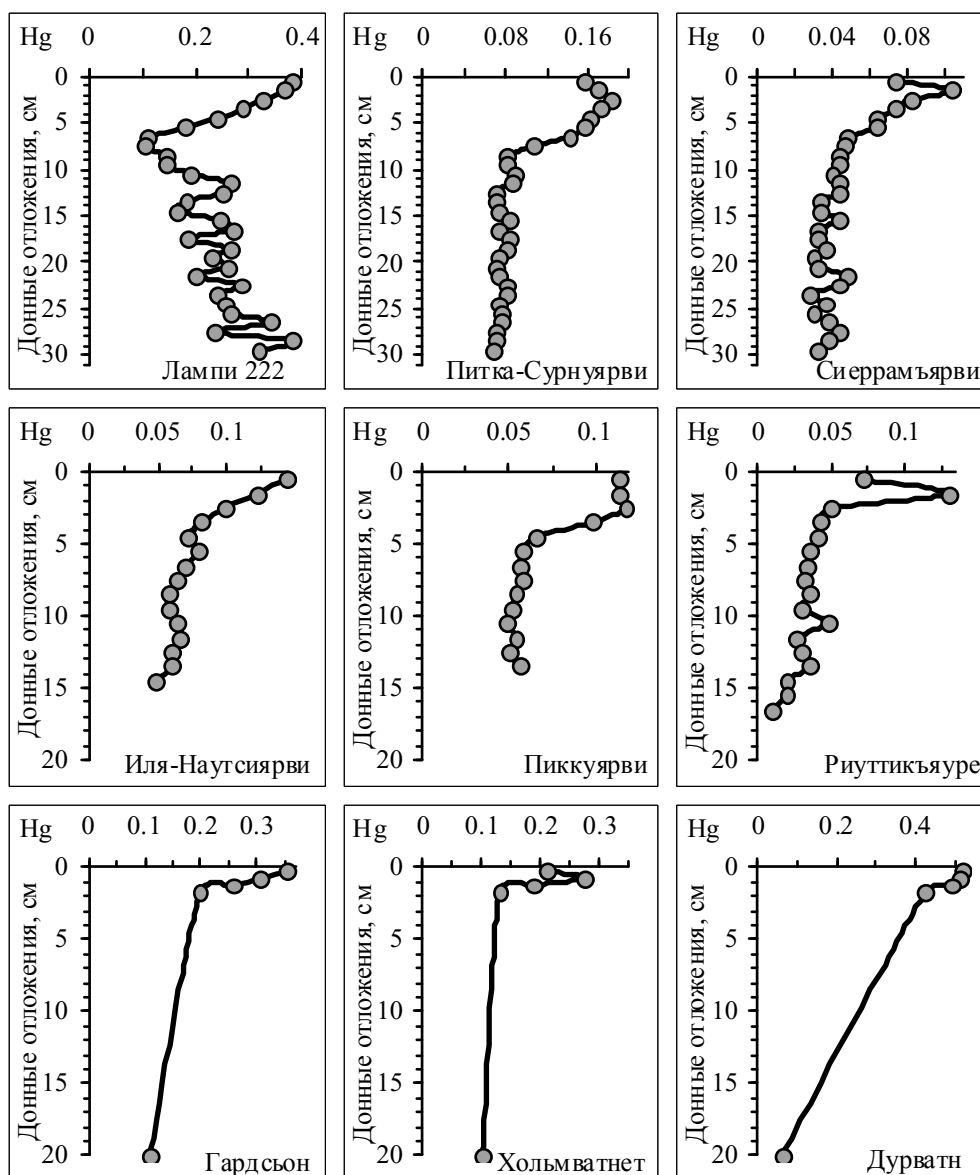


Рис. 2. Вертикальное распределение концентраций Hg (мкг/г сухого веса) в недатированных ДО исследуемых озер

Халькофильный высокотоксичный ТМ Hg в последние десятилетия рассматривается многими экологами как глобальный элемент-загрязнитель [8]. В толще ДО исследуемых озер, за исключением оз. Тоартесъяур, отмечается увеличение содержания Hg по направле-

нию к их поверхности (рис. 2, 3). Максимальные содержания Hg зафиксированы в поверхностном слое колонок ДО большинства озер – всех норвежских озер, российских озер Кочеяур и Иля-Наутсиярви, расположенных дальше к комбинату, а также финляндских озер Харриярви и Лампи 222. В то же время, в самом верхнем слое ДО (от 1 до 3 см) шести озер происходит снижение содержания Hg, что может говорить о последствии снижения глобального выброса этого очень опасного для окружающей среды халькофильного элемента.

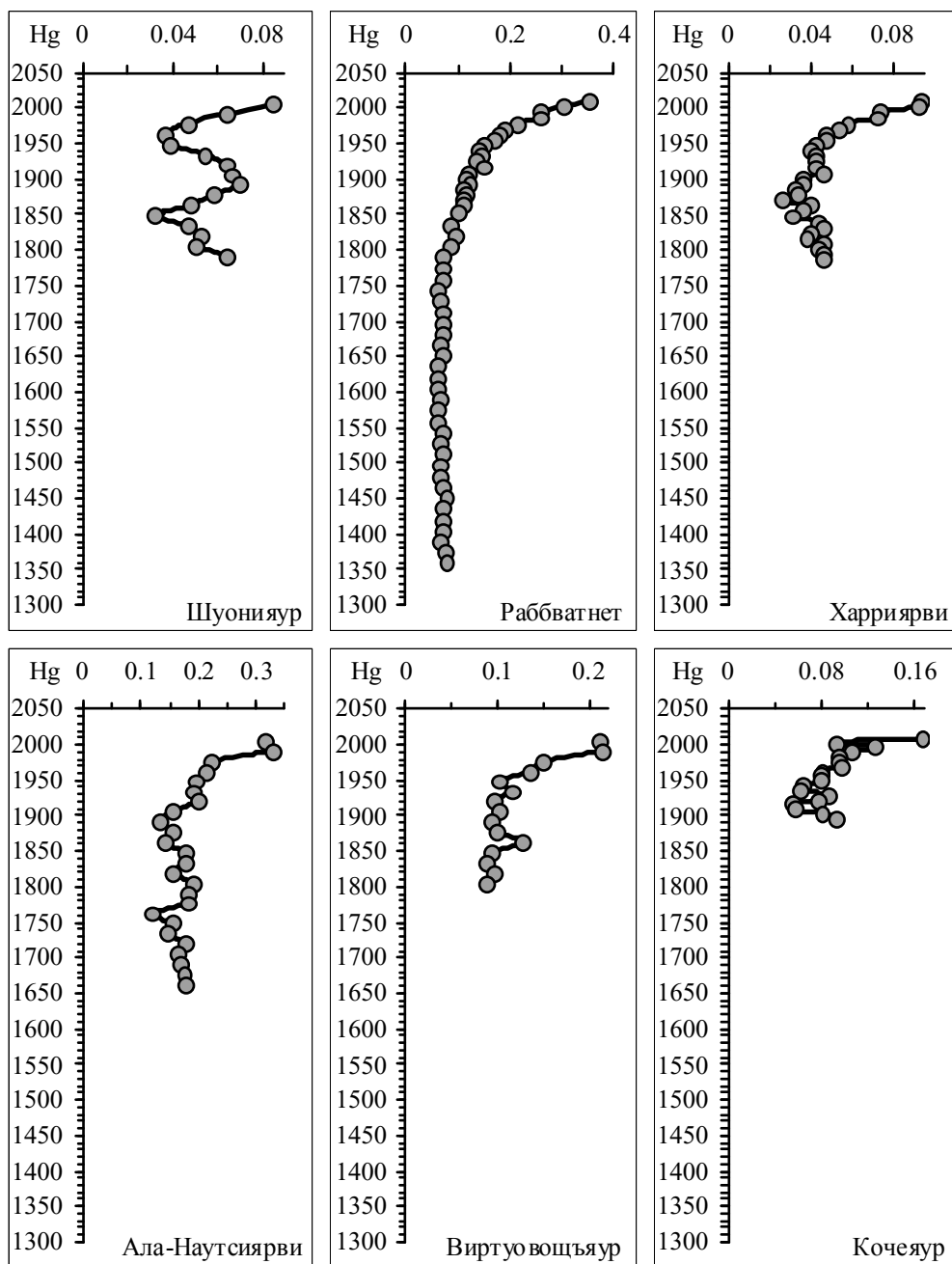


Рис. 3. Вертикальное распределение концентраций Hg (мкг/г сухого веса) в датированных ДО исследуемых озер

Наиболее интересными получились результаты по длинной колонке из норвежского озера Раббватнет, расположенного в 30 км от комбината «Печенганикель» по направлению преобладающего направления ветров. Заметный рост концентраций Hg в датированных ДО оз. Раббватнет зафиксирован, также как и As, в начале 19-го века (рис. 3), что может быть связано с развитием индустриальной революции в Европейских странах. До этого времени зафиксировано довольно постоянное содержание Hg (0.06-0.08 мкг/г), с некоторым увеличением в конце 15-го века. В течение 19-го и 20-го столетий происходит постоянное увеличе-

ние содержания вследствие повышения промышленного производства, в том числе и Hg, применения соединений Hg в различных целях – в медицине, в технике, в сельском хозяйстве при производстве пестицидов. Особенно заметное увеличение содержания Hg в ДО всех датированных озер произошло в середине прошлого века, и связано это с интенсивным развитием промышленности в целом после Второй мировой войны, в том числе все усиливающимся сжиганием топлива, в первую очередь угля, который содержит относительно высокие концентрации Hg [9], в металлургии, в том числе и возобновлением металлургического производства на комбинате «Печенганикель». Снижение содержания Hg в поверхностном слое ДО некоторых исследуемых озер (рис. 2, 3) датируется одним-двумя десятилетиями, что может быть связано как со снижением металлургического производства после развала СССР, так и со снижением глобального выброса Hg в последние десятилетия вследствие понимания высокой опасности этого металла. Возможно, причиной снижения содержания Hg в последние десятилетия является утилизация бытовой техники, в первую очередь ртутных, люминесцентных и других ламп.

1. Appleby P.G., Oldfield F. The calculation of the ^{210}Pb dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to sediments // *Catena*. 1978. V. 5. P. 1-8.
2. Norton S.A., Appleby P.G., Dauvalter V., Traaen T.S. Trace metal pollution in eastern Finnmark, Norway and Kola Peninsula, Northeastern Russia as evidences by studies of lake sediment // *NIVA-Report 41/1996*, Oslo, 1996. – 18 p.
3. Rognerud S., Norton S.A., Dauvalter V. Heavy metal pollution in lake sediments in the border areas between Russia and Norway. Oslo: *NIVA-Report 522/ 93*, 1993. 18 p.
4. Крючков В.В., Макарова Т.Д. Аэротехногенное воздействие на экосистемы Кольского Севера. Апатиты: Изд-во КНЦ, 1989. 96 с.
5. Skogheim O.K. Rapport fra Arungenprosjektet. Oslo: As- NLH, Nr. 2, 1979. 7 p.
6. Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Сандимиров С.С. Тенденции изменений химического состава донных отложений пресноводных Субарктических и Арктических водоемов под влиянием природных и антропогенных факторов // *Труды Кольского НЦ РАН. Прикладная экология Севера*. Выпуск 1. 2012. № 2 (9). С. 54-87.
7. Даувальтер В.А. Геоэкология донных отложений озер. Мурманск: Изд-во Мурманского гос. техн. ун-та, 2012. 242 с.
8. Pacyna J.M., Pacyna E.G. An assessment of global and regional emissions of trace elements to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide // *Environ. Rev.* 2001. V. 4. P. 269-298.
9. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ртуть в углях – серьезная экологическая проблема // Интернет-ресурс <http://biosphere21century.ru/articles/183>.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЧВЕННО-РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА РТУТНОЙ ПРОВИНЦИИ ХАЙДАРКЕН (АЙДАРКЕН)

Дженбаев Б.М., Иматали кызы К.

Биолого-почвенный институт НАН КР, Бишкек, Киргизия
Ошский гуманитарно-педагогический институт, Ош, Киргизия

Кыргызстан занимает ведущее место в мире по производству сурьмы, ртути и ряда редкоземельных элементов. Ртутные минералы широко распространены на месторождениях нашей республики – Хайдаркан, Чаувай, Улуу-Тоо и др. Основными ртутными рудами являются киноварь и блеклые руды смешанного состава.

В материале представлены результаты исследования по содержанию ртути и других микроэлементов в почве и растениях в 2013-2014 гг., в ртутной провинции Хайдаркен. На территории хвостохранилища содержание свинца (200мг/кг) в 6 раз больше ПДК, а концентрация сурьмы (4000 мг/кг), что составляет 888 раз больше ПДК, в остальных точках (120 до 900 мг/кг) от 26 до 200 раз выше ПДК. Максимальную концентрацию в верхнем слое почвенного покрова имеет сурьма, поскольку в данной ртутной провинции сурьма является основным сопутствующим элементом, поэтому геохимики называют данную провинцию ртутно-сурьмяной.

Содержание ртути в почве от 1,5 до 14,5 раз превышало ПДК. Наиболее высокие концентрации ртути установлены в районе горнорудного комбината ($30,68 \pm 6,44$ мг/кг), в хвостохранилище ($21,8 \pm 4,6$ мг/кг) по сравнению с другими участками значения выше, более 10 раз.

Высокие концентрации отдельных тяжелых металлов Pb (200мг/кг), Cu (70мг/кг), Zn (120 мг/кг) установлены в почвенном покрове в районе хвостохранилища. Исследуемый регион по растительности бедный. В основном встречается полынь (*Artemisia* sp). Весной представлено полынно-эфемеровой, а летом и осенью преобладают *Artemisia* sp, *Chondrilla* sp, *Centaurea squarrosa* Willd, *Centaurea iberica* Trev, *Ephedra equisetina* Bunge и другие.

Уровень ртути в растениях в районе ртутного комбината, хвостохранилище и прилегающей территории превышает МДУ и ПДК, содержания в наземных растениях данной провинции превышают от 2 до 7,4 раз (*Artemisia* sp.).

У растений, произрастающих в одинаковых геохимических условиях, выявлены значительные межвидовые различия даже в пределах одного семейства, содержание ртути в полыни (*Artemisia* sp.) в 2 раза больше чем в васильке растопыренном (*Centaurea squarrosa* Willd).

Концентрация ртути в растениях увеличивается в зависимости от загрязненности участка (от источника), на примере *Artemisia* sp. в следующем порядке - в районе металлургического завода ($0,745 \pm 0,193$ мг/кг) > 1 км от металлургического завода ($0,261 \pm 0,068$ мг/кг) > на границе Айдаркен ($0,211 \pm 0,055$ мг/кг) > на перевале Айдаркен ($0,029 \pm 0,007$ мг/кг).

Основным источником загрязнения в данной провинции являются горнорудный комбинат и хвостохранилища, оно происходит при переработке руды и технологическом процессе, а также из хвостов при климатическом изменении и др. На всех исследованных участках ртутной провинции Хайдаркена концентрации ртути в почвенно-растительном покрове больше по сравнению с фоновыми участками и ПДК, а их значения зависят от удаленности источника загрязнения.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ВЗВЕШЕННОМ ВЕЩЕСТВЕ РЕЧНЫХ ВОД И ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦАХ СНЕЖНОГО ПОКРОВА

Дрюпина Е.Ю., Валерьева Е.В., Эйрих С.С., Папина Т.С.
Институт водных и экологических проблем СО РАН, Барнаул
stella@iwep.ru

Высокая токсичность ртути, наличие техногенных источников загрязнения ртутью среды обитания человека, невозможность массового перехода на безртутные технологии, широкий спектр объектов, загрязняемых ртутью, позволяют утверждать, что проблема ртутной безопасности является одной из приоритетных экологических, медицинских и социальных проблем [1]. Поступление, распределение, транспорт и трансформация ртути в экосистемах требуют особого внимания. Важное свойство ртути в природных водных объектах – способность к биоусилению, т.е. превращению исходного загрязнителя в более опасное вещество. Химическое и биохимическое метилирование приводит к образованию ртутьорганических соединений, которые характеризуются высокой биоусвояемостью и токсичностью [2]. Ртуть способна к биоаккумуляции по пищевым цепям водных и наземных экосистем, достигая опасных концентраций (даже с летальными последствиями) для рыбы, животных и человека [3].

Поскольку взвеси и донные отложения являются важнейшими аккумуляторами ртути, то определение ртути в них имеет важное значение при оценке уровня загрязненности водных объектов. Снежный покров, являясь естественным накопителем химических элементов за зимний период, может давать интегральную оценку уровня загрязнения атмосферы в холодное время года. Определение ртути в твердых частицах снежного покрова дает количественную характеристику поступления ртути из атмосферы, в первую очередь, с антропогенными выбросами при сжигании угля и отходов, пылевыми выпадениями и т.д.

Для получения достоверных данных о содержании ртути в объектах окружающей среды необходима адаптация современных методов пробоподготовки и определения ртути к имеющемуся инструментальному оснащению. Целью данной работы было выявить методические особенности пробоподготовки и определения ртути в твердых пробах объектов окружающей среды, таких как донные отложения, взвеси и твердые частицы снежного покрова.

Экспериментальная часть.

Предварительными исследованиями в ХАЦ ИВЭП СО РАН было показано, что микроволновое разложение является адекватной заменой ранее применявшемуся кислотному разложению на водяной бане, улучшая воспроизводимость, сокращая время пробоподготовки, расход реактивов и трудозатраты. Методически необходимо было подобрать оптимальные параметры разложения, навеску пробы, объем реактивов. Подбор и апробация методики проводились на пробах донных отложений Бердского залива и озера Ярового.

Пробоподготовка Определение общего содержания ртути в донных отложениях требует предварительной процедуры деструкции ее связанных органических и неорганических форм и их перевода в аналитически определяемые формы. Разложение проб проводилось с использованием микроволновой системы Mars-5 (модель 907510, США). Система предназначена для разложения объектов с органической и неорганической матрицей при подготовке проб к инструментальному анализу. Эффективность микроволнового разложения обусловлена сочетанием возможности кислотного разложения с СВЧ воздействием при высоких температурах и давлении. В данной работе разложение проб донных отложений было проведено по методике микроволнового разложения, адаптированной в соответствии с applications от Berghof и Analytik Jena [4, 5]. В таблице 1 представлены выбранные параметры микроволнового разложения.

Таблица 1. Оптимальные параметры микроволнового разложения донных отложений

Этап	Мощность, W	Мощность, %	Время, мин.	Давление, psi	Температура, °C	Время удерживания, мин.
1	600	100	5	100	150	0
2	1200	100	5	150	180	5
3	1200	100	5	200	180	15

Реагенты (на 0,5 г пробы), используемые в ходе анализа: HNO_3 – 1,2 мл; HCl – 3,5 мл. Объем пробы – 25 мл.

Инструментальный анализ. Для определения ртути в ДО был использован анализатор ртути Mercur Duo Plus (Analytik Jena, Германия). Преимуществом анализатора Mercur Duo Plus является возможность работы в 2 режимах: атомно-абсорбционном и атомно-флуоресцентном. Mercur Duo Plus объединяет атомную флуоресценцию или абсорбцию с методом «холодного пара», что позволяет использовать достоинства обоих методов. Нашей задачей было сравнить оба метода и выбрать более предпочтительный. Концентрации ртути в донных отложениях позволяли проводить прямое определение содержания ртути (без стадии концентрирования). При концентрировании на золотом коллекторе увеличивается время анализа, объем пробы и реактивов. Однако для проб с высоким содержанием органического вещества концентрирование на сорбенте необходимо с целью устранения матричного влияния. Калибровочные стандарты были приготовлены из стандартного образца состава водных растворов ионов ртути (II) ГСО 8004-93-/-8006-93. Из основного стандартного раствора ртути (100 ppb) методом разбавления были приготовлены рабочие калибровочные растворы. Примеры калибровок, полученных для разных режимов, представлены на рис.1. Для контроля правильности результатов анализа и условий разложения проб в данной работе был использован ГСО СДПС-1 (государственный стандартный образец состава дерновоподзолистой супесчаной почвы).

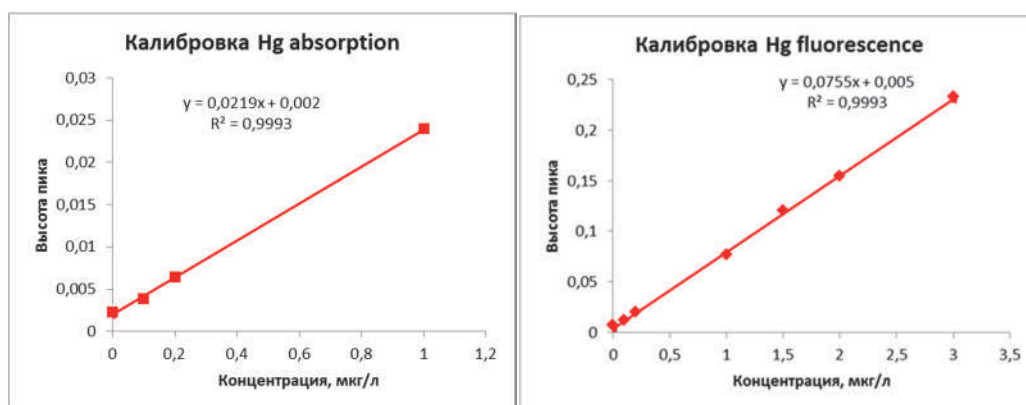


Рис. 1. Калибровка анализатора Mercur Duo Plus в режиме атомно-абсорбционного и атомно-флуоресцентного анализа донных отложений

Результаты и обсуждение

При оценке достоверности аналитических данных нужно учитывать погрешности, возникающие на различных стадиях исследования. Для успешного проведения работ и уверенности в правильности полученных результатов, по возможности, необходимо минимизировать вклад погрешностей, что и было учтено в данной работе. На стадии пробоотбора – тщательная подготовка и очистка посуды, соблюдение рекомендаций по отбору, доставке и хранению проб, исключаящих их загрязнение. Все процедуры пробоподготовки (взвешивание, высушивание, фильтрование) проводились в условиях «чистой комнаты». Пробы ДО хранились до анализа в замороженном состоянии. Поскольку стадия высушивания для ртути может быть критична, как с точки зрения возможных потерь, так и загрязнения проб, то были проанализированы и влажные и сухие пробы донных отложений Бердского залива за несколько лет. По результатам анализа был сделан вывод о предпочтительном анализе влажных навесок, т.к. концентра-

ции ртути во влажных пробах (в пересчете на сухой вес) были на 28 - 40% выше, чем концентрации ртути в тех же предварительно высушенных образцах. Анализ ртути во влажных пробах, на наш взгляд, является более корректным, так как исключает потери ртути и загрязнение проб в процессе сушки.

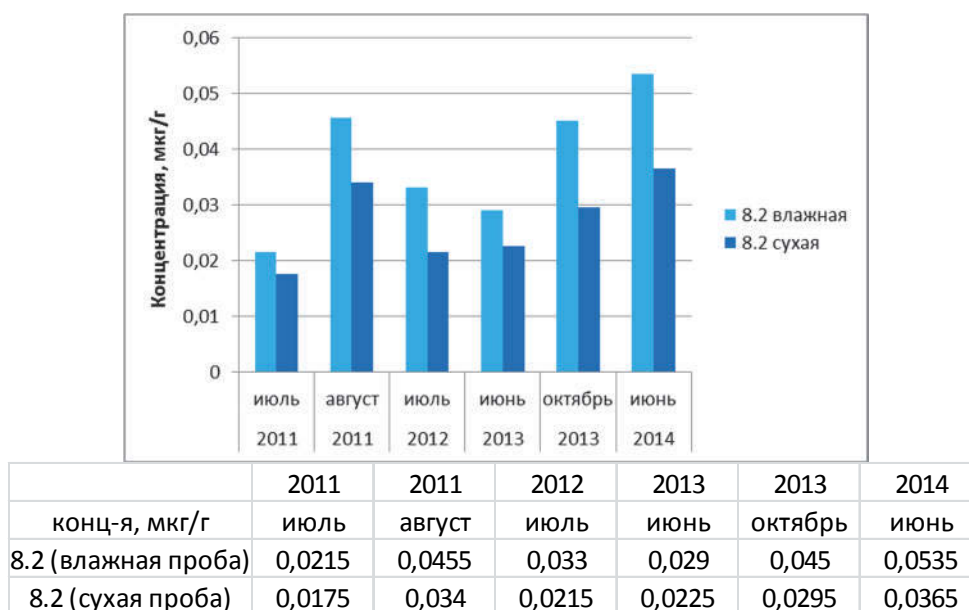


Рис. 2. Определение ртути во влажных и сухих пробах донных отложений Новосибирского водохранилища (точка 8.2)

Критериями выбора оптимальных параметров разложения служат полнота извлечения, отсутствие вносимого загрязнения, небольшой расход реагентов, минимальные временные и трудозатраты. Для учета фона реактивов и всех стадий пробоподготовки использовался «холостой» опыт. Для контроля правильности результатов анализа и условий разложения проб в данной работе был использован ГСО СДПС-1 (государственный стандартный образец состава дерновоподзолистой супесчаной почвы). Аттестуемая характеристика содержания ртути данного образца составляет: $0,013 \pm 0,002$ мкг/г. Определяемая характеристика содержания ртути: $0,0128 \pm 0,0002$ мкг/г (рисунок 3).

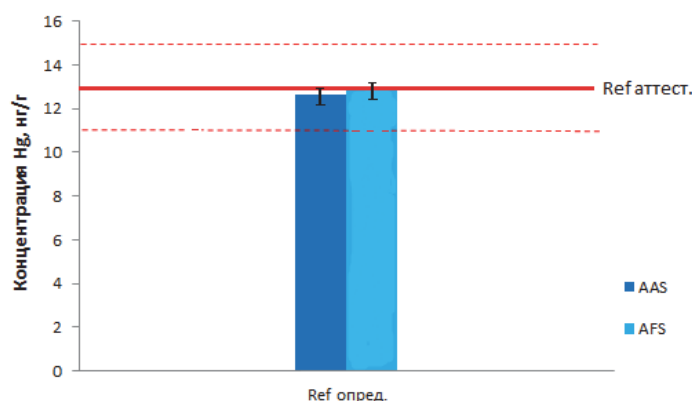


Рис. 3. Содержание ртути в образце состава СДПС-1, определяемое атомно-абсорбционным и атомно-флуоресцентным методами

Таким образом, выбранные условия разложения признаны удовлетворительными и могут быть применимы к объектам окружающей среды с близкой матрицей (ДО, взвешенное вещество, твердые частицы снежного покрова).

Донные отложения – неоднородны, поэтому для определения среднего содержания ртути в пробе и ошибки единичного определения анализировали параллельные пробы. Сравнение результатов анализа, полученных атомно-абсорбционным и атомно-флуоресцентным методами, показало, что определение ртути в донных отложениях в режиме атомно-абсорбционной спектроскопии происходит с завышением результатов и с большими стандартными отклонениями. Именно поэтому при данных условиях предпочтителен метод атомно-флуоресцентного анализа.

Временная динамика содержания ртути в донных отложениях Бердского залива Новосибирского водохранилища для двух точек отбора представлена на рисунке 4.

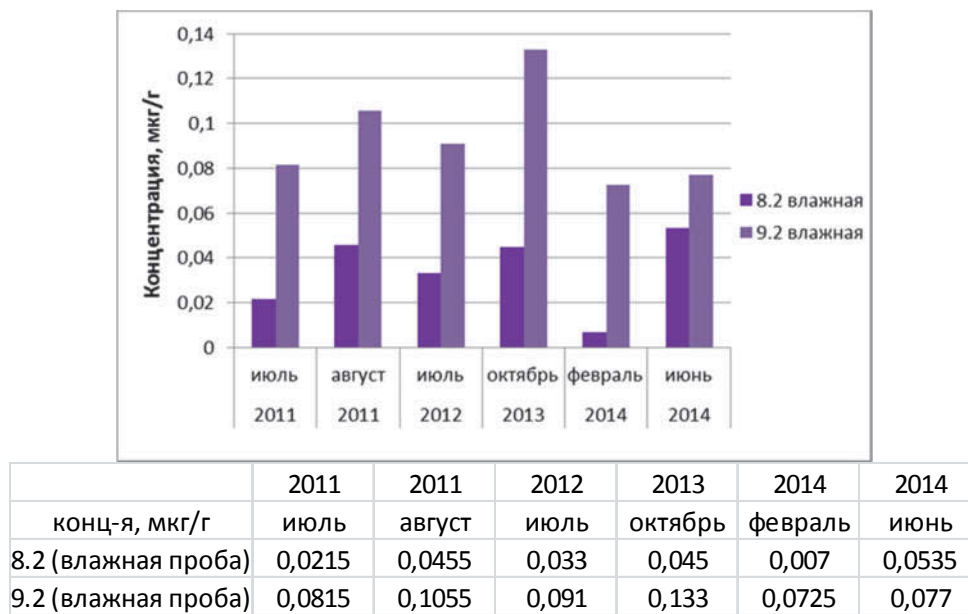


Рис. 4. Временная динамика содержания ртути в донных отложениях Новосибирского водохранилища

Оценка загрязнения донных отложений различными веществами, включая тяжелые металлы, затруднена, так как отсутствуют утвержденные нормативы. Оценивать донные отложения по нормативам, разработанным для почв, не вполне корректно, поскольку почвы и донные отложения отличаются по условиям формирования, накопления и миграции.

Типичные фоновые уровни валовой ртути в донных отложениях рек и пресноводных водоемов и водотоков составляют 0,004 – 0,051 мкг/г [6]. Можно сделать вывод, что в настоящее время содержание ртути в ДО Бердского залива не превышает фоновых значений и в разные гидрологические периоды не достигает пороговой величины TEL=0,17 мкг/г (Threshold Effects Level) [6]. Следует отметить, что максимальная концентрация ртути наблюдается в октябре в точке отбора 9.2, расположенной на выходе из Бердского залива, ниже п. Речкуновка. Вероятнее всего это связано с интенсивным поступлением в донные отложения детрита бентосных организмов, накопивших ртуть в течение летнего вегетационного периода. В работе [7] было показано, что максимальные концентрации ртути на взвешенном веществе по всем створам р. Катунь и Чемальского водохранилища приходились на период осенне-зимней межени (октябрь-ноябрь), что связано с отмиранием и попуском по реке в составе взвешенного вещества детрита бентосных организмов, которые, участвуя в процессе перевода ртути в органические формы, достигают максимума своей численности в сентябре месяце.

В связи с этим, даже при невысоком содержании общей ртути в донных отложениях Бердского залива, существуют предпосылки накопления ртути по трофической цепи

Выводы

1. Выбраны оптимальные условия пробоподготовки для разложения проб донных отложений в микроволновой печи MARS-5. Правильность результатов определения подтверждена анализом ГСО СДПС-1.

2. Установлено, что определение ртути в донных отложениях в атомно-абсорбционном режиме происходит с завышением результатов и при данных условиях микроволнового разложения и параметрах инструментального определения атомно-флуоресцентная спектрометрия является предпочтительным методом определения ртути.

3. Выявление значительного матричного влияния при определении ртути в иловых пробах донных отложений указывает на необходимость использования стадии концентрирования на золотом сорбенте для проб с высоким содержанием органического вещества, независимо от концентрации ртути в пробах. Для проб песка, взвешенного вещества и твердых частиц снежного покрова с меньшим содержанием органической составляющей дополнительное концентрирование не требуется.

4. Уровни содержания ртути в донных отложениях Бердского залива не превышали фоновых значений для пресноводных водоемов, максимальные концентрации (0,045 мкг/г) наблюдались в октябре в точке отбора проб на выходе из Бердского залива. Необходима современная оценка уровня содержания ртути в бентосных организмах и рыбе Новосибирского водохранилища и риска накопления ртути по трофической цепи.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность всем членам экспедиционной команды, участвовавшим в получении натуральных данных.

1. Ecology of technology economy [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ecoteco.ru/id718/> (дата обращения: 12.05.2014).
2. Лапердина Т. Г. Определение ртути в природных водах. Новосибирск: Наука, 2000. с. 13-15.
3. Pracheil B. M., Snow D. D., Pegg M. A. Distribution of Selenium, Mercury, and Methylmercury in Surficial Missouri River Sediments // Bull Environ Contam Toxicol. 2010. Vol. 84. P. 331 – 335.
4. Berghof [Электронный ресурс]. URL: <http://www.berghof.com/produkte/laborgeraete/aufschlusstechnik/mikrowellenaufschluss/speedwave-four/> (дата обращения: 12.05.14).
5. Analytik Jena [Электронный ресурс]. URL: <http://www.analytik-jena.de/ru/analiticheskoe-oborudovanie/produkcija/analizatory-rtuti-mercur.html> (дата обращения: 12.05.14).
6. NOAA SQuiRTs. Screening Quick Reference Tables // Hazmat report 99-1. P. 1–12.
7. Эйрих С. С. Особенности распределения и миграции ртути в водных экосистемах бассейнов рек Катунь и Томи: дис. канд. хим. наук: 05.21.03. Барнаул, 1999.143 с.

ЧАГАН-УЗУНСКОЕ РТУТНОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ (РЕСПУБЛИКА АЛТАЙ) И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО РАЗРАБОТКИ

Дудукин В.В.¹, Белозеров И.М.², Чаганакон А.К.³, Муратов Е.П.¹

¹ПАО «Новосибирский завод химконцентратов», Новосибирск

²НФ ОАО «ГСПИ» – Новосибирский «ВНИПИЭТ»

³ОАО Производственное объединение «Республика Алтай»

Чаган-Узунское ртутное месторождение расположено в юго-восточной части республики Алтай на восточном завершении Северо-Чуйского хребта на границе с Чуйской межгорной впадиной. Высотные отметки: 2500-3000 м. над уровнем моря. Расстояния до федеральной автотрассы М-52 (Чуйский тракт) – 10 км, до ближайшей железнодорожной станции (г. Бийск) – 550 км.

В геологическом отношении месторождение является типичным представителем телетермальных ртутно-рудных образований с относительно простыми структурными особенностями, типичными для подобных рудных объектов Курайской ртутной зоны.

Геологическое строение курайской ртутной зоны и закономерности размещения ртутных месторождений

Курайская ртутная зона расположена в высокогорной ЮВ части Горного Алтая, в 450-500 км от железной дороги, но в сравнительно легкодоступном районе, прилегающим к Чуйскому автомобильному тракту. Она ориентирована согласно с тектоническими структурами в запад-северо-западном направлении вдоль южного склона Курайского хребта и протягивается более чем на 150 км. Курайская ртутная зона пространственно совпадает с зоной одноименного глубинного разлома и характеризуется исключительно сложным геологическим строением и историей развития, обусловленным тем, что в её пределах сопрягаются три крупные разновозрастные структурно-фациальные зоны Горного Алтая-Западно-Саянская, Бийско-Катунская и Ануйско-Чуйская, образуя сложный тектонический узел, являющийся одновременно рудным узлом. Геологические образования, слагающие Курайскую зону разделяются на три структурных этажа. Нижний структурный этаж сложен мраморизованными, битуминозными известняками баратальской свиты сияния, диабазовым порфиритами, их туфами, сланцами и амфиболитами сияния – нижнего кембрия – и эффузивно-осадочными отложениями, предположительно, среднего кембрия. К среднему структурному этажу относятся метаморфизованные флишеидные толщи среднего девона, пестроцветными и осадками верхнего девона и угленосными отложениями пермо-карбона.

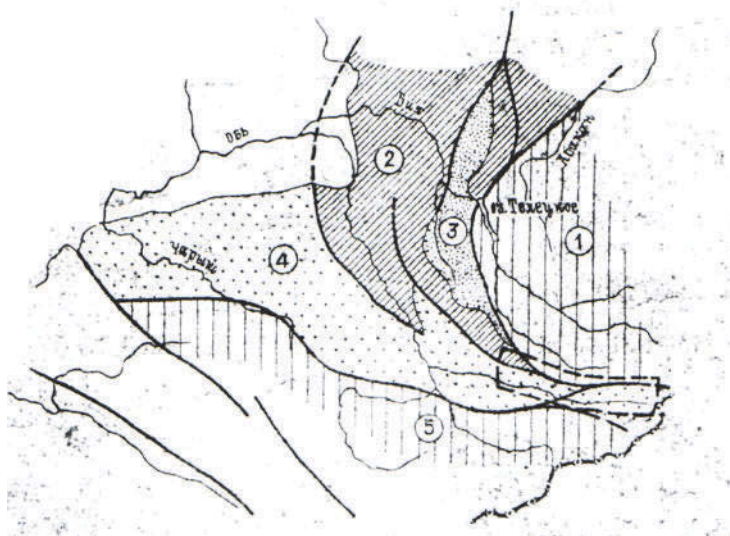


Рис. 1. Чаган-Узунское ртутное месторождение

Впадины Курайской и Чуйской степей выполнены угленосными отложениями третичного возраста и четвертичными образованиями. Имеются многочисленные проявления разновозрастного магнетизма: раннекембрийская спилит-кератофировая формация, кембрийская гипербазитовая интрузия основных и кислых лав и субвулканические интрузии, наконец, – герцинские гранитные интрузии. Ртутное оруденение (рис. 1). проявлено во всех трех структурных этажах, что, с одной стороны подчеркивает значительный размах оруденения по вертикали, а с другой подтверждает молодой возраст ртутного оруденения. Решающее значение в размещении ртутного оруденения в Курайской зоне имеют тектонические факторы. Литологические факторы также оказывают влияние на локализацию оруденения, в связи с чем необходимо охарактеризовать основные тектонические структуры и рудовмещающие породы ртутной зоны. Основные тектонические единицы Курайской зоны разграничены крупными разломами, которые являются важнейшим элементом современной её структуры. Время заложения структур Курайской зоны относится, по-видимому, к началу палеозоя. Возраст разломов оформивших современную структуру зоны следует считать герцинским, поскольку в ней участвуют тектонические блоки дислоцированных верхнедевонских и каменноугольных отложений. Отмечаются новейшие послетретичные глыбовые подвижки, подновления древних разломов, оказавшие большое влияние, в частности, на формирование Курайской и Чуйской впадины в новейшем этапе, после ртутного оруденения. Это обстоятельство указывает на возможность обнаружения закрытых ртутных месторождений. Ведущим киновареносными структурами Курайской зоны являются Акташская и Чаган-Узунская рудные кулисы, представленные согласными взбросами и глыбовыми надвигами. Отмечается сложное строение ряда разломов, наличие ответвлений типа «конского хвоста» и развитие сопряженных субпараллельных структур. В пределах Чаган-Узунской кулисы ртутное оруденение локализуется непосредственно в зоне регионального разлома, в Акташской кулисе оно распределяется как вдоль зоны регионального Кысмыштубекского разлома, проходящего севернее Акташского надвига, так и в лежащем боку самого надвига, причем здесь сосредоточены основные рудные скопления. В пределах Акташской и Чаган-Узунской кулисы сосредоточено подавляющее большинство месторождений и рудопроявлений ртути. За пределами этих кулис расположены Кызыл-Чинское, Кызынорское и Кок-Саирское рудопроявление. Два первых приурочены к разлому, ограничивающему с юга баратальский выступ и локализуются в брекчированных известняках синия. Кок-Саирское рудопроявление располагается на восточном продолжении структуры Курайской ртутной зоны, но в несколько отличных структурно-литологических условиях. Вмещающими оруденение, здесь являются эффузивно-осадочные отложения среднего девона, выполняющие синклинальный прогиб, южное крыло которого осложнено разломом. Ртутное оруденение Курайской зоны является типичным гидротермальным низкотемпературным образованием, не связанным с вскрытыми на поверхности денудации интрузиями и приуроченным к разломам. Все месторождения однотипны и относятся к монометальной киноварной рудной формации. Согласно существующей классификации ртутных месторождений (В.И. Смирнов, 1947) месторождения Курайской зоны делятся на поднадвиговые, гнездовые и простые трещинные жилы. Наиболее крупными и интересными в промышленном отношении являются поднадвиговые месторождения. По структурным особенностям и литологическому составу вмещающих пород известные месторождения могут быть разделены на следующие группы:

1. Месторождения в зоне регионального разлома; рудами являются минерализованные тектониты, известняки, листвениты Чаган-Узунское, Красногорское месторождения.
2. Месторождения в зоне регионального разлома связанные с надвиговыми нарушениями, сопряженными с последним обычно лежащем крыле Акташское, Западное, Чубек-Кульское - руды известняки или песчаники - Таджелинское, Курайское месторождения.
3. Месторождения, связанные с пологопадающими трещинными структурами, опирающимися разлом месторождения в метаморфических сланцах-Курумдинское, Кысмыштубекское, Кубадринское, Рыжий Лог.

4. Месторождения, связанные с трещинными зонами в туфах и песчаниках девона Кок-Саирское месторождение.

Большое значение для локализации и концентрации оруденения имеет литология вмещающих пород-коллекторов оруденения и наличие экранов. Состав тех и других в Курайской зоне разнообразен. Вмещающими ртутное оруденение являются: известняки, песчаники, туфы, эффузивы, кварциты, метаморфические сланцы, серпентиниты, метасоматические листвениты и граниты. Однако, наиболее крупные промышленные ценные, месторождения приурочены к известнякам Акташское, большая часть рудных тел Чаган-Узуна. Роль экранов выполняют серпентиниты, метаморфические сланцы, глина трения, развивающаяся в крупных нарушениях, наконец, плоскости самих нарушений и т.д.

Помимо этих основных факторов, имеющих решающее значение для размещения и концентрации оруденения, имеется ряд дополнительных факторов, влияющих на формирование месторождений непосредственно в пределах региональных рудоносных структур. Это, прежде всего, наличие волнообразных или флексурных изгибов поверхности сместителей региональных разломов, в которых образуются полости, выполненные интенсивно брекчированными породами, трещинные зоны, являющиеся хорошими коллекторами оруденения, вылаживание поверхностей, развитие оперяющих сопряженных трещинных структур, которые чаще развиваются при сдвиговых и надвиго-сдвиговых перемещениях блоков. Значение для локализации оруденения складчатых структур менее ясно, этот вопрос требует дальнейшего изучения.

В пределах Курайской ртутной зоны сосредоточено наибольшее количество известных в Горном Алтае ртутных месторождений и наиболее крупные из них. В настоящее время известно 22 месторождения и рудных участка, одно из которых, Акташское и ряд других, находится в стадии разведки и предварительной оценки. Опыт изучения ртутных месторождений и данные проведенных геологоразведочных работ позволяют оценить перспективы известных месторождений Курайской зоны и, в первую очередь, эксплуатируемого Акташского и подготавливаемого разведкой-Чаган-Узунского.

Месторождения и рудные участки Курайской зоны

Месторождения		Рудные участки
Учтенные в балансе	Неучтенные в балансе	Киноварь в коренном залегании
1. Акташское 2. Чаган-Узунское 3. Западное 4. Красногорское	5.Таджелинское 6. Курайское	7. Кадринский 8. Есконго 9. Чубек-Кульский 10. Красноворотский 11. Кысмыштубекский 12. Курумдинский 13. Зап.Кубадринский 14. Вост.Кубадринский 15. Рыжий Лог 16. СЗЧаган-Узунский 17. Талды-Дюргунский 18. Дженишке-Терекский 19. Кок-Саирский 20. Кызыл-Чинский 21. Чуйский 22. Кызкынорский

Состояние разведанных балансовых запасов руды и ртути на месторождениях Курайской зоны по состоянию на 01.01.1959 характеризуется следующими цифрами:

№ п/п	Наименование месторождений	Запасы руды т.т		
		Запасы ртути т. по категориям		
1.	Акташское Ср. содержание ртути в руде 0,38 %	B <u>174,7</u> 522,68	C ₁ <u>212,1</u> 986,3	C ₂ <u>136</u> 470
2.	Западное Ср. содержание ртути в руде 0,3 %	<u>3</u> 15	<u>52</u> 179	<u>13</u> 15
3.	Чаган-Узунское Ср. содержание ртути в руде 0,17 %	<u>110</u> 230	<u>260,5</u> 488	<u>665</u> 1132
4.	Красногорское Ср. содержание ртути в руде 0,38 %	—	<u>267</u> 203,5	<u>203</u> 164

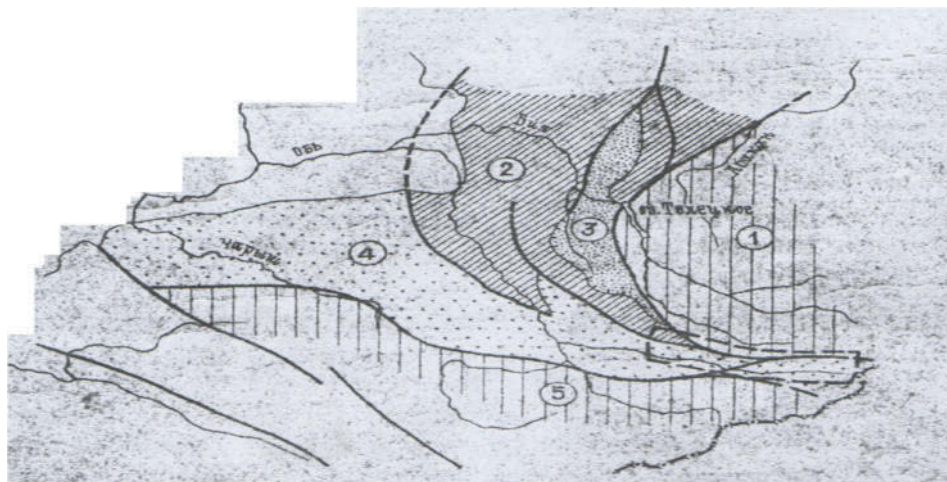


Рис. 2. Положение Курайской ртутной зоны в тектонических структурах Алтая
1. Западно-Саянская зона; 2. Бийско-Катунская зона; 3. Уйменско-Лебедская зона;
4. Ануйско-Чуйская зона; 5. Чарышско-Теректинская зона; Курайская рудная зона

Чаган-узунское ртутное месторождение и его перспективы

Чаган-Узунское месторождение расположено на вершине горной гряды на левобережье р. Чуи, на абсолютной высоте около 3000 м, в 6-7 км по прямой от Чуйского автомобильного тракта. Оно локализуется в зоне крупного регионального разлома и отличается от Акташского линейной формой и относительно простой структурой. Чаган-Узунский разлом имеет субширотной простирание и слабо выраженную дугообразную форму, прослеженная длина его около 20-25 км. Отрезок разлома от Чаган-Узунского до Красногорского месторождения может рассматриваться как единое рудное поле с прерывистым характером оруднения. В восточной части, в районе Красногорского месторождения разлом представляет собой зону интенсивного дробления на контакте кембрийских зеленокаменных пород серпентинитов с пестроцветными девонскими песчаниками и мергелями. Сместитель имеет крутое падение. В западной части, в районе Чаган-Узунского месторождения, разлом ветвиться на три-четыре субпараллельных ветви, выкраивающих блоки кембрийских, ордовикских и девонских пород. Наиболее отчетливо выраженный главный сместитель разлома сопровождается затертыми в зоне разлома

линзовидными телами серпентинитов и имеет падение на север под углом 50-60°. Горными работами установлено выполаживание главного сместителя с глубиной до 40-50°, что подчеркивает подвиговой характер этого нарушения и создает весьма благоприятный характер этого нарушения и создает весьма благоприятные условия для концентрации оруднения. Особенности Чаган-Узунского рудного поля заключается в том, что оруднение локализуется практически в самой зоне регионального разлома, который в этом случае служит не только рудоподводящей, но и рудовмещающей структурой. Чаган-Узунское месторождение приурочено к участку разветвления разлома, где он приобретает характер согласного крутопадающего глыбового надвига, изменяя вместе с тем, простирание с около-широтного на северо-западное. Оруднение локализуется вдоль главного сместителя этого сложного надвига; в висячем крыле которого развиты кембрийские зеленокаменные эффузивы, сланцы и известняки, а также рассланцованные серпентиниты, а в лежащем крыле – песчаники и известняки кембро-ордовика.

Серпентиниты висячего крыла в участках сравнительно пологого падения поверхности, служат структурно-литологическим экраном. В меньшей степени оруднение концентрируется в сопряженных с основным разломом трещинных структурах, трещинах скола и разрыва в породах лежащего крыла надвига, ориентированных под углом к последнему. Имеются и сходные черты с Акташским месторождением: здесь также наблюдается концентрация наиболее богатых рудных тел в участках флексурных перегибов рудоконтролирующего разлома, где имеет место наличие столбового оруднения. На концентрацию оруднения оказывает влияние наличие в зоне разлома тектонических блоков брекчированных окремненных известняков и диабазовых порфиритов висячего крыла надвига. Породы в зоне разлома подверглись гидротермально-метасоматическим изменениям, выразившимся в лиственитизации. К около-рудным изменениям относятся окварцевание и карбонатизация. По текстуре выделяются вкрапленные, прожилковые, прожилково-вкрапленные, пленочные и брекчиевидные руды. Рудные тела имеют линзовидную форму и выдерживаются по простиранию и падению на десятки метров. Распределение киноварной минерализации в рудной зоне более равномерное, но менее насыщенное, чем на Акташском месторождении. Содержание ртути в рудных телах изменяется от 0,1 до 1,68% при среднем по месторождению 0,17%^X. Мощности рудных тел меняются от 0,7 до 4,2 м, составляя в среднем около 2 м.

Подсчитанные и утвержденные в 1945 г. ВКЗ запасы на Чаган-Узунском месторождении сосредоточены в пределах, так называемого, Главного рудного поля, изученного, в основном, с поверхности и при протяженности 1150 м, вскрытого на глубину 60-80 м отдельными штольнями. Учитывая слабую разведанность Чаган-Узунского месторождения как на глубину, так и на флангах, а также значительные его перспективы, в 1958 году на нем были возобновлены разведочные работы, предусматривающие вскрытие месторождение тремя штольневыми горизонтами горизонтами через 60 м на глубину 180 м от поверхности с подбуркой рудной зоны на 120 м от нижнего горизонта. Таким образом, месторождение предусматривается изучить до глубины 300 м от поверхности. Только в этом контуре запасы ртути составят около 5-6 тыс. тонн, основываясь на подсчитанных линейных запасах по Чаган-Узунскому месторождению равных 20 тыс. тоннам.

Анализ структуры месторождения и данные разведочных работ подтверждают наличие столбового оруднения и вероятность распространения промышленного оруднения на значительную глубину. Так, промышленные руды встречены и прослежены штольнями № 11, 13 и 16 на горизонте 2744 м и штольной № 14 на горизонте 2684 м /см.черт. 6/. Общая протяженность рудной зоны существенно увеличена за счет обнаружения промышленного оруднения на северо-западном фланге месторождения на участке длиной 500 м и выявления богатых руд на новом участке 900 м на прямом продолжении рудной зоны к востоку. Таким образом, общая протяженность рудной зоны Чаган-Узунского месторождения составляет сейчас около 4 км, причем на глубину она изучена еще крайне недостаточно и лишь в центральной части месторождения. Приведенные данные говорят о существенном увеличении масштаба Чаган-Узунского месторождения. Перспективные запасы Чаган-Узунского месторождения, учитывая приуроченность его в выдержанной глубинной структуре, размах

оруденения по вертикали и его интенсивность, могут быть оценены до вполне возможной глубины распространения руд - 600 м цифрой 12-14 тыс. тонн ртути. При этом следует иметь в виду, что в пределах рудной зоны месторождения могут быть выделены участки с повышенным /0,3-0,4%/ содержанием ртути, причем запасы таких руд составят не менее 60% от общего количества.

Киноварь HgS (Hg 86,2 %). Название происходит от арабского слова «кинобари» – кровь дракона.

Сингония тригональная. Встречается главным образом в виде зернистых вкрапленников, а также сплошных масс, налетов и примазок.

Цвет – яркий темно-красный. Черта красная. В тонких обломках прозрачна. Блеск алмазный, иногда со слабой свинцово-серой побежалостью. Твердость 2-2,5. Плотность 8.

Происхождение. Киноварь характерна для низкотемпературного гидротермального процесса; она обычно встречается совместно с антимонитом, флюоритом, баритом и халцедоном. Находится в карбонатных породах, иногда в песчаниках и сланцах, образуя неправильную вкрапленность прожилок.

Месторождения. В СССР: Хайдарканское и Чаувайское в Киргизии, Никитовка в Донбассе, Акташское и Чаган-Узун на Алтае, Пламенное на Чукотке и др. За границей: Альмаден (Испания), Монте-Амиата (Италия), а также в Югославии, Китае и США.

Применение. Киноварь является единственной рудой на ртуть и ценной природной краской.

Местонахождение в полной мере исследовано на стадиях поисковых, поисково-оценочных работ и детальной разведки с использованием горных работ, включая подземных, и большого объема опробования. Произведенная по результатам детальных разведочных работ геолого-экономическая оценка позволяет относить месторождение, как объект для промышленного производства ртути мирового масштаба. Следует иметь в виду, что зарубежные предприятия по производству ртути — Альмаден (Испания), Монте-Амиата (Италия), Лайдаркан (Киргизия) не являются серьезными конкурентами из-за высокой цены товарной ртути и низких объемов производства.

Таким образом, достаточно убедительная информация о достоверности запасов и качестве полезного ископаемого, непосредственная близость к международным транспортным маршрутам России, отсутствие в стране других, подготовленных к эксплуатации ртутно-рудных объектов, характеризует Чаган-Узунское ртутное месторождение, как наиболее перспективное.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ РТУТЬЮ ЧЕРНОГО МОРЯ

¹Егоров В.Н., ¹Гулин С.Б., ²Игнатов Е.И., ¹Поповичев В.Н., ¹Малахова Л.В.,
¹Плотицына О.В., ¹Стецюк А.П., ¹Артемюв Ю.Г.

¹ФГБУН Институт морских биологических исследований
им. А.О. Ковалевского РАН, Севастополь

²Филиал МГУ, Севастополь
egorov.ibss@yandex.ru

По оценке экспертов Программы ООН по проблемам окружающей среды (ЮНЕП) среди тяжелых металлов ртуть представляет наибольшую опасность для морских экосистем [1]. Ртуть в морских экосистемах обладает высокой способностью сорбироваться на коллоидных и взвешенных частицах, участвует в процессах миграции и седиментации.

Предпринятый в данной работе анализ биогеохимических и геоэкологических аспектов загрязнения Черного моря ртутью может послужить основой для разработки методов экологического контроля морской среды в отношении этого высокотоксичного тяжелого металла. В работе проанализированы материалы по загрязнению ртутью компонентов экосистемы Черного моря, полученные в отделе радиационной и химической биологии Института биологии южных морей в течение последних трех десятилетий. Датировку донных осадков для определения скорости седиментационной элиминации ртути проводили с использованием радиотрассерных технологий [2].

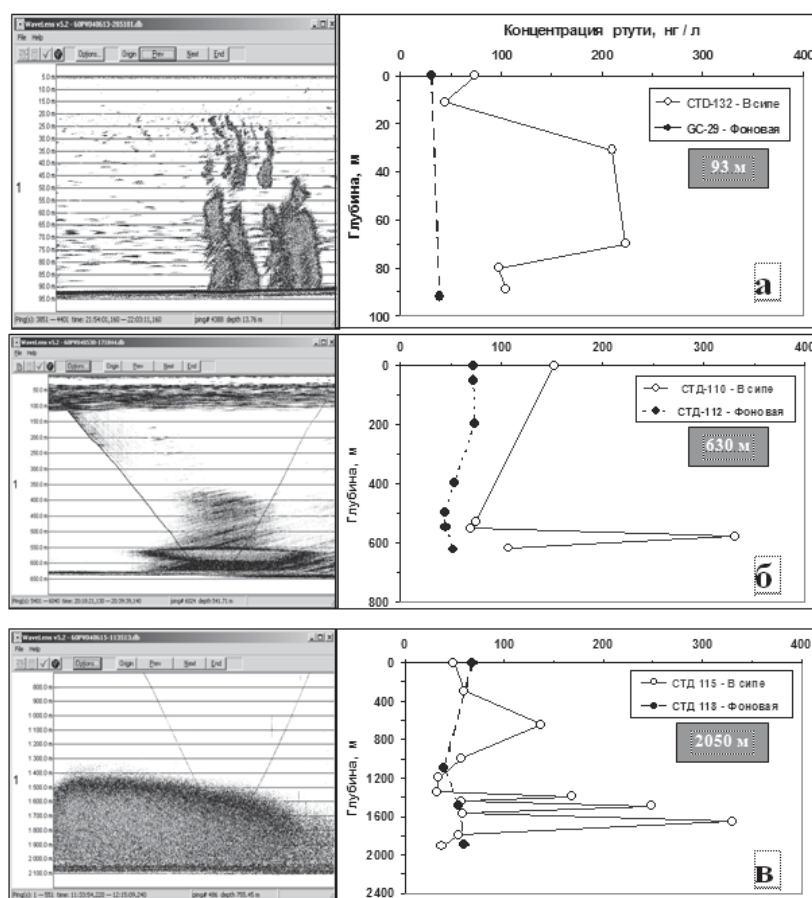


Рис. 1. Эхограммы струйных газовыделений (слева) и вертикальное распределение общей ртути в водной толще Черного моря (справа) в пределах метановых сипов (сплошная линия) и вне их (пунктирная линия) на глубине 93 м (а); на глубине 630 м; (б) и в районе расположения грязевого вулкана Двуреченский на глубине 2050 м (в).

В исследованиях экологической и средообразующей роли струйных метановых газовыделений со дна Черного моря было обнаружено, что поступление ртути в черноморскую среду сопутствует большинству площадок пузырьковой метановой разгрузки дна, независимо от их привязки к грязевым вулканам, геологическим разломам или динамически устойчивым структурам локализации слоев донных отложений [7]. Повышенные концентрации Hg в воде регистрировались над площадками метановой разгрузки дна как в местах локализации грязевых вулканов, так и вне их (рис. 1).

Аналогичная ситуация наблюдалась и в толще донных осадков. На рис. 2 видно, что в районах локализации грязевых вулканов концентрация ртути в толще донных осадков на площадках метановой разгрузки дна была выше, чем в смежных акваториях. Следует отметить, что в настоящее время зарегистрировано свыше 4 тыс. площадок струйных метановых газовыделений со дна различных глубин Черного моря [7, 8]. Интегральный поток ртути в морскую среду еще предстоит оценить, но уже сейчас ясно, что геоэкологический аспект загрязнению ртутью акватории Черного моря следует признать значимым фактором.

По современным представлениям, ртуть в Черное море поступает в основном с аэрозольными выпадениями [3] и со стоком рек. Так, с водами Дуная поступление ртути в Черное море составляло 48,7–58,9 т·год⁻¹ [4]. В целом, со стоком рек этот поток оценивается в 80 т·год⁻¹ [5]. В течение последних десятилетий также было установлено, что ртуть поступает в черноморские воды при проявлениях грязевого вулканизма [6].

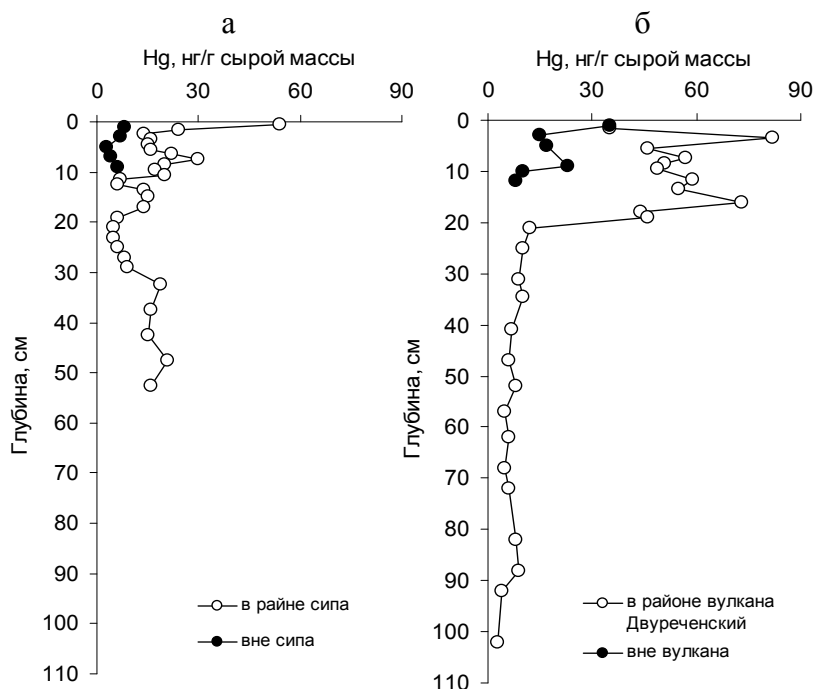


Рис. 2. Профили вертикального распределения ртути в толще донных отложений Черного моря на глубине 183 м в месте локализации сипа (а) и на глубине 2050 м (б) на площадке струйных газовыделений в районе грязевого вулкана «Двуреченский». Смежные акватории по отношению к площадкам метановой разгрузки дна располагались на расстоянии 300 м от сипов.

Хемотропические исследования показали, что ртуть может в значительной степени концентрироваться черноморскими организмами. Коэффициенты накопления ртути моллюсками фильтраторами *Modiolus phaseolus* достигали 800 единиц [9]. Наряду с высокими уровнями концентрирования ртути на организменном уровне, было также отмечено, что в отдельных органах и тканях, концентрация ртути часто превышала предельно допустимую концентрацию (ПДК). Особенно высокие концентрации ртути были зарегистрированы в печени рыб и особенно дельфинов (рис. 3).

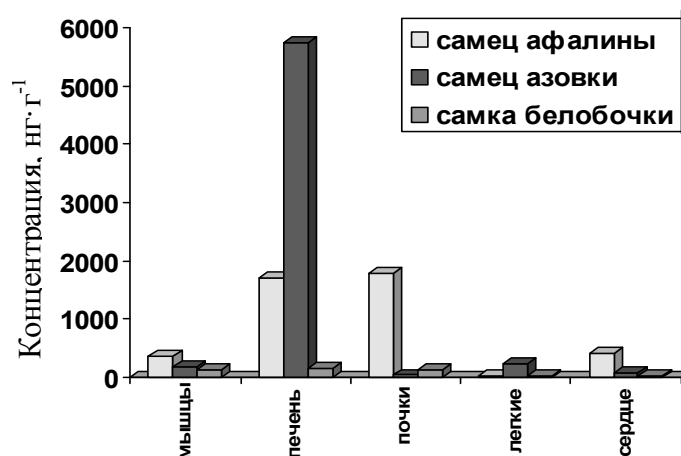


Рис. 3. Распределение концентрации ртути в органах афалины (*Tursiops truncatus*), азовки (*Phocoena phocoena relicta*) и белобочки (*Delphinus delphis ponticus*) в 2004–2005 гг.

Поэтому наиболее опасным является концентрирование ртути в критических органах морских организмов, а также миграция ртути по трофическим цепям от объектов промысла до человека.

Следует отметить, что степень загрязненности компонентов морской экосистемы ртутью определяется соотношением потоков ее поступления в акватории и их самоочищения в результате комплексного воздействия физических и биогеохимических процессов. Параметр ПДК является лишь диагностическим показателем загрязненности компонентов экосистемы ртутью. Очевидно, что для нормирования предельно допустимой антропогенной нагрузки необходимо изучать как потоки поступления загрязняющих веществ в акватории, так и закономерности их элиминации за счет поступления в водные и геологические депо [10].

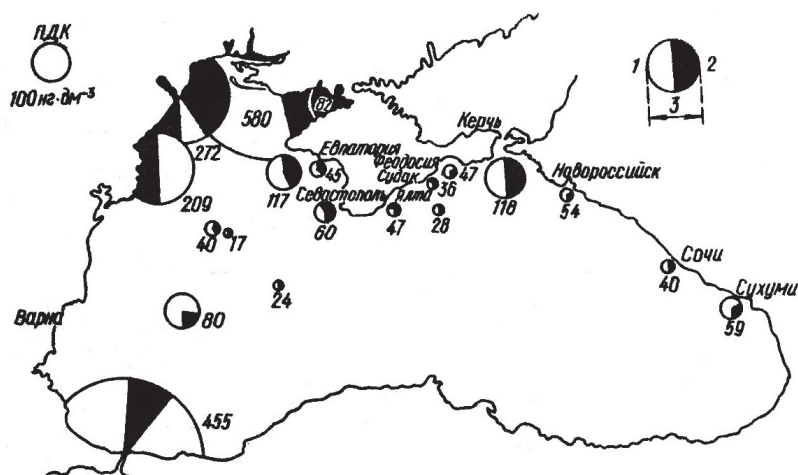


Рис. 4. Распределение растворенной (светлый фон кружков) и взвешенной (темный фон) форм ртути (нг/л) в поверхностных водах Черного моря [11]

Ртуть в поверхностных водах Черного моря распределена весьма неравномерно (рис. 4). В открытых акваториях моря отмечались низкие концентрации, а в районах, примыкающих к черноморским проливам, к приустьевым зонам рек, а также в бухтах и прибрежных зонах с интенсивной хозяйственной деятельностью концентрации ртути в воде была значительно выше и часто превышала ПДК. Эти районы с повышенным содержанием ртути в воде были отнесены к критическим зонам Черного моря [12]. Поэтому именно критические зоны должны подлежать особому экологическому и гигиеническому контролю [10].

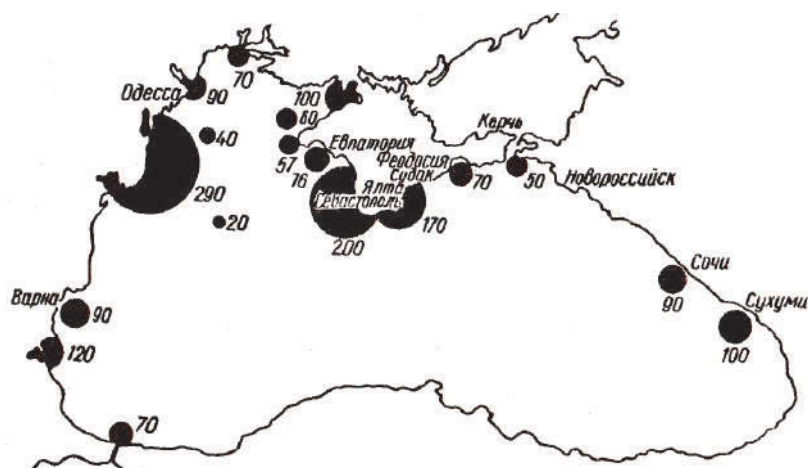


Рис. 5. Распределение общей ртути в поверхностном слое донных отложений Черного моря[11].

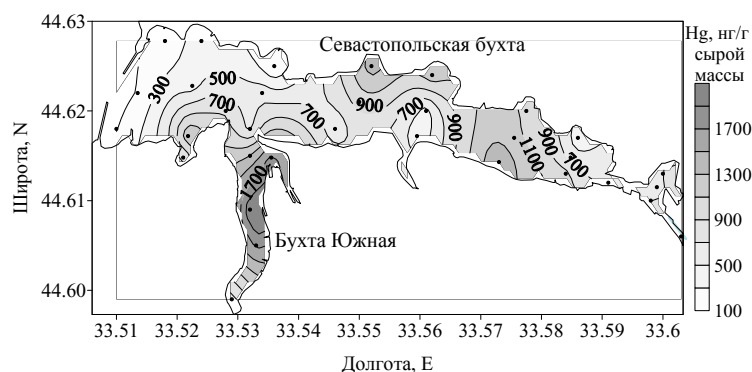


Рис. 6. Распределение общей ртути в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты [13].

В донных отложениях Черного моря повышенная концентрация ртути также наблюдались в критических зонах (рис. 5). Известно, что закономерности поступления загрязняющих веществ в такие геологические депо, как донные осадки, в основном определяются воздействием седиментационных процессов, которые, в свою очередь, являются биогеохимическим фактором самоочищения вод. В наших исследованиях потоки седиментационного депонирования ртути в толщу донных отложений в зонах с повышенным содержанием ртути в воде зависели как от интенсивности седиментации, так и от способности седиментов накапливать и сорбировать ртуть. В свою очередь, эти потоки определяли способность морской среды к самоочищению, так как превышение потоков поступления ртути в результате антропогенного пресса определяло тренд повышения концентрации ртути в воде, а снижение – к уменьшению [10].

Процедуру нормирования предельно допустимых потоков ртутного загрязнения рассмотрим на примере Севастопольской бухты, распределение ртути в донных осадках которой показано на рис. 6. Было установлено, что в бухте поля с повышенной концентрацией ртути составляют критические зоны, которые приурочены к акваториям поступления бытовых стоков и к районам с интенсивной техногенной деятельностью. Многолетние наблюдения показали, что в периоды повышенной техногенной деятельности концентрация растворенной ртути в воде Севастопольской бухты превышала ПДК, а в последние годы в связи с произошедшими политическими процессами, концентрация ртути в воде была более низкой (рис. 7). На этом рисунке видно, что синхронно с изменением концентрации ртути в воде

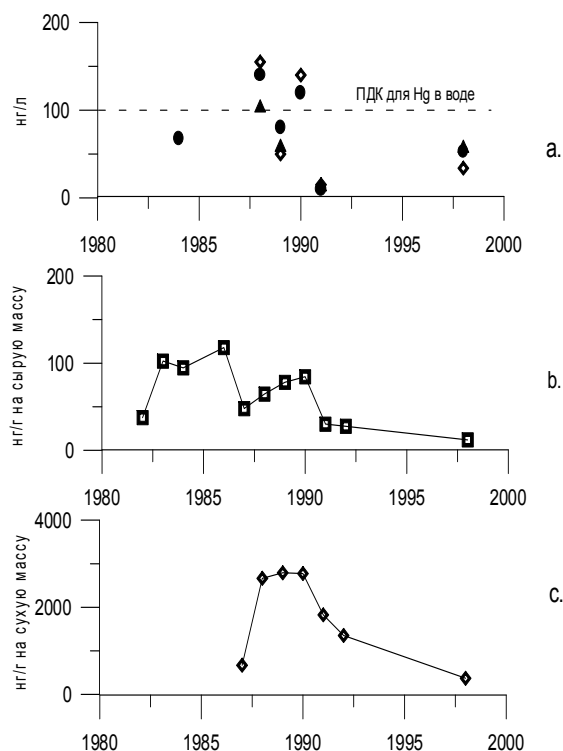


Рис. 7. Изменение концентрации ртути в воде (а), мидиях (б), донных осадках (с) Севастопольских бухт в 1980–2000 гг.

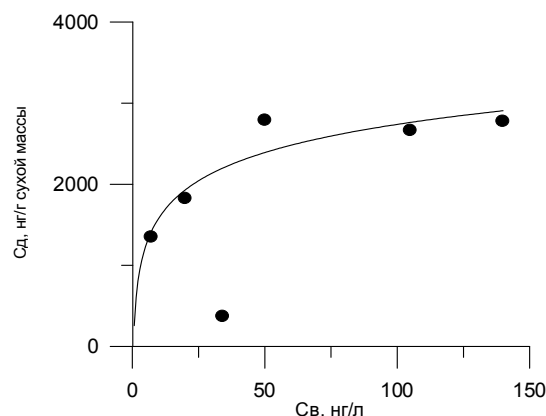


Рис. 8. Зависимость между концентрацией ртути в донных осадках (Сд) и в воде (Св) в Севастопольских бухтах.

в целом менялась и ее концентрация в донных осадках. Однако, при наиболее высоких, превышающих ПДК, концентрациях ртути в воде наблюдалось сорбционное насыщение по ртути донных осадков (рис. 8). Геохронологические исследования, связанные с датировкой донных осадков [2], показали, что в толще донных осадков также наблюдалось их сорбционное насыщение по ртути. Профили вертикального распределения ртути в толще донных отложений западной халистатической зоны Черного моря показали, что загрязнение донных осадков ртутью было практически на два порядка величин ниже, чем в центральной части Севастопольской бухты (рис. 9). Они также показали, что в наиболее глубоких слоях донных осадков, относящихся по возрасту к периоду повышенной техногенной деятельности в акватории

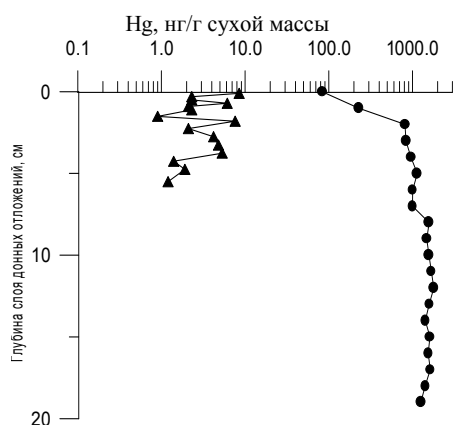


Рис. 9. Распределение Hg в толще осадков:
 $\blacktriangle$ – в центре западной халистатики Черного моря;
 $\bullet$ – в б. Севастопольской.

бухты, содержание ртути в донных отложениях было максимальным, совпадающим по уровню с сорбционным насыщением (рис. 8). В то же время, соответствующие по возрасту периоду снижения техногенной деятельности поверхностные слои донных отложений бухты содержали более низкие уровни ртутного загрязнения. Легко заметить, что геохронологические исследования позволили определить потоки элиминации ртути из водной среды в толщу

донных отложений, которые как раз и соответствовали биогеохимическому самоочищению вод Севастопольской бухты на разных этапах техногенной деятельности, интенсивности протекания продукционных процессов органического загрязнения вод со сточными водами.

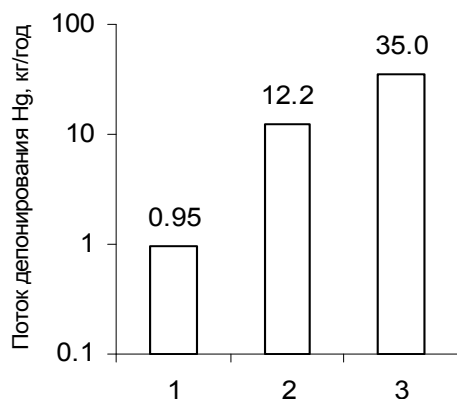


Рис. 10. Поток седиментационного депонирования ртути в донные отложения Севастопольской бухты:
1 – в результате современной интенсивности биопродукционных процессов;
2 – суммарно за счет биогенного и аллохтонного взвешенного вещества;
3 – биогеохимический предел седиментационного самоочищения вод.

Результаты изучения различных механизмов биогеохимического самоочищения вод бухты от ртути приведены на рис. 10. На нем видно, что максимальная способность к биогеохимическому самоочищению бухты от ртути составляет 35,0 кг/год (рис. 10, 3), ее экологическая емкость, обусловленная современной интенсивностью протекания продукционных процессов, равна 0,95 кг/год (рис. 10, 1), а современная ассимиляционная способность за счет седиментационных процессов оценивается в 12,2 кг/год (рис. 10, 2). В отличие от ПДК, характеристики самоочищения вод имеют размерность потоков. Поэтому они могут использоваться для санитарно гигиенического нормирования акваторий.

1. IMCO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN Joint group of experts on the scientific aspects of marine pollution (GESAMP). Reports and studies, № 7. Scientific aspects of pollution arising from the exploration of the seabed. United Nation, 1977. 35 p.

2. Гулин С.Б., Егоров В.Н., Стокозов Н.А. и др. Определение возраста донных отложений и оценка скорости осадконакопления в прибрежных и глубоководных акваториях Черного моря с использованием природных и антропогенных трассеров // Радиоэкологический отклик Черного моря на чернобыльскую аварию / Под ред. Г. Г. Поликарпова и В. Н. Егорова. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008. С. 499–502.

3. Ильин Ю.П., Рябинин А.И., Мальченко Ю.А. и др. Состояние загрязнения атмосферных осадков г. Севастополя в 1997–2006 годах // Тр. Украинского научно-исследовательского гидрометеорологического института. 2006. № 255. С. 165–183.

4. Polikarpov G.G., Egorov V.N., Kulebakina L.G. et al. Contamination Hg dynamics of the Danube River ecosystem components // Intern.Conf. on Water Pollution Control in the basin of the River Danube: Proc.[Novi Sad Yugoslavia]. 1989. P. 67–71.

5. Зайцев Ю.П. Введение в экологию Черного моря. Одесса: Эвен. 2006. 224 с.

6. Шнюков Е.Ф., Гнатенко Г.И., Нестеровский В.А. и др. Грязевой вулканизм Керченско-Таманского региона. К.: Наук. Думка. 1992. 200 с.

7. Егоров В.Н., Поликарпов Г.Г., Гулин С.Б. и др. Современные представления о средообразующей и экологической роли струйных метановых газовыделений со дна Черного моря // Морской экологический журнал. 2003. Том 2, № 3. С. 5–26.

8. Костова С.К., Поповичев В.Н., Егоров В.Н. и др. Распределение ртути в воде и донных отложениях в местах локализации струйных метановых газовыделений со дна Черного моря // Морской экологический журнал. 2006. Том 5, № 2. С. 47–56.

9. Терещенко Н. Н., Поликарпов Г. Г., Костова С. К. Хемозэкологический мониторинг загрязнения ртутью поселений фазеолины в Черном море у юго-западных берегов Крыма // Морской экологический журнал. 2004. Том 3, № 2. С. 84–90.

10. Егоров В.Н., Гулин С.Б., Поповичев В.Н. и др. Биогеохимические механизмы формирования критических зон в Чёрном море в отношении загрязняющих веществ // Морской экологический журнал. 2013. Том 12, № 4. С. 5–26.

11. Светашева С.К., Егоров В.Н., Гулин М.Б. и др. Трансформация физико-химических форм ртути и её распределение в аэробной и анаэробной зонах Черного моря // Молисмология Черного моря. Киев: Наукова думка. 1992. С. 108–122.

12. Зайцев Ю. П., Поликарпов Г. Г. Экологические процессы в критических зонах Черного моря // Морской экологический журнал. 2002. Том 1, № 1. С. 35–55.

13. Костова С.К. Распределение ртути в поверхностном слое донных отложений Севастопольской бухты (Черное море) // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон. 2005. Выпуск 12. С. 273–279.

РЕЗУЛЬТАТЫ МНОГОЛЕТНЕЙ ПРОСПЕКТИВНОЙ ОЦЕНКИ РТУТНОЙ ОПАСНОСТИ ДЛЯ НАСЕЛЕНИЯ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ

Ефимова Н.В., Дьякович М.П., Лисецкая Л.Г., Мыльникова И.В.

ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», Ангарск
medecolab@inbox.ru

Иркутская область является одним из ведущих промышленных центров России, использовавших ртуть в технологическом процессе [1, 2]. Утилизация промышленных отходов электролизных предприятий ОАО «Химпром» городов Усолье-Сибирского и Саянска сводилась к сбросу остатков ртутного электролиза вблизи действующих предприятий, что привело к накоплению металла в р. Ангаре с последующим распространением в бассейне Братского водохранилища. Прекращение использования металлической ртути в технологическом процессе на ОАО «Усольехимпром» произошло в 1998 году.

Циркуляция ртути в природе и поступление ее из антропогенных источников приводит к накоплению токсиканта в продуктах питания. Наиболее высокие уровни содержания ртути отмечены в рыбе и морепродуктах, молоке, мясе [3–5]. Установлено, что в рыбе ртуть находится преимущественно в наиболее опасной метилированной форме [5, 6]. Воздействие ртути на население и работающих приводит к выраженным нарушениям здоровья, даже при малых дозах [3, 7, 8].

Цель исследования – дать оценку динамики состояния здоровья населения, подвергнувшегося длительному воздействию ртути в Иркутской области.

Анализ загрязнения ртутью объектов окружающей среды (атмосферного воздуха, воды поверхностных водоемов), населенных пунктов, расположенных в зоне влияния ООО «Усольехимпром» за последние 15 лет проведен по собственным данным и материалам ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Иркутской области». По результатам анализа выявлены зоны потенциального риска. Для характеристики ртутной нагрузки были отобраны пробы атмосферного воздуха в поселках; питьевой воды, продуктов питания, произведенных в Балаганском и Усольском районах. Кроме того, для оценки риска здоровью использовали данные Института Геохимии им. А.П. Виноградова по содержанию ртути в рыбе Братского водохранилища [1]. В 1998–2000, 2004–05 и 2013–14 годах проводились скрининговые обследования, включающие опрос населения и медицинский осмотр выборочных групп, основанные на "гнездовом" методе. В работе соблюдались этические принципы, предъявляемые Хельсинкской Декларацией Всемирной медицинской ассоциации (World Medical Association Declaration of Helsinki; 1964, 2000).

Респонденты на доврачебном этапе заполняли анкету, включающую анамнез жизни, оценку питания, признаки синдрома вегетативной дисфункции (СВД). Методом анкетирования опрошено 1076 человек в экспонированной группе и 409 – в неэкспонированной. В скрининговом медицинском осмотре принимали участие специалисты: терапевт, невролог, психолог, врач функциональной диагностики. Для оценки состояния щитовидной железы у исследуемого населения использовался метод ультразвукового сканирования. Исследования проводились по общепринятой методике с определением объема щитовидной железы, согласно принятым нормативам и половозрастным критериям. Определяли содержание гормонов в сыворотке крови радиоиммунным методом (T_3 , T_4 , и антител к тиреоглобулину).

Для подтверждения ртутной нагрузки на население в лаборатории физико-химических методов исследования проведен химический анализ биосубстратов (мочи, крови и волос) на содержание ртути методом атомно-абсорбционного анализа холодного пара. Общую ртутную нагрузку оценивали по хронической экспозиции, обусловленной пероральным поступлением ртути с пищей – для сельского населения; пероральным и ингаляционным – для жителей Усолья-Сибирского и работников цехов ртутного электролиза (в последнем случае с учетом загрязнения воздуха рабочей зоны).

По результатам скрининга и осмотра была отобрана группа риска, критериями формирования которой являлись: постоянное проживание на экспонированной территории, употребление в пищу местных продуктов (в том числе, рыбы), признаки СВД, наличие ртути в моче выше допустимого уровня. Группу для апробации реабилитационного комплекса составили подростки 12–15 лет, которые были дважды обследованы скрининговым методом в 1998–1999 и 2003 годах. Критериями формирования группы служили: постоянное проживание на экспонированной территории; стойкие признаки вегетативной дисфункции; выделение ртути с мочой в количествах более 5 мкг/л и/или содержание ртути в волосах более 2 мкг/г; особенности семейного анамнеза (родители входили в группу высокого риска и проходили стационарное обследование; постоянное употребление в пищу рыбы, выловленной в Братском водохранилище; низкий среднедушевой доход).

Реабилитационные мероприятия проводились на базе санатория-профилактория «Родник» ОАО АНХК города Ангарска. В процессе лечебно-оздоровительных мероприятий, включавших в себя медикаментозное (препараты, улучшающие микроциркуляцию и кровоток, а также коррекцию общемозговых нарушений) и немедикаментозное лечение (лечебно-диетическое питание, прием селенсодержащей минеральной воды, ЛФК, массаж, психотерапию, гидро- и бальнеотерапию, термотерапию, инфитотерапию, аэроионотерапию), определяли состояние сердечно-сосудистой системы в состоянии покоя, после дозированной физической нагрузки и в процессе восстановления. Медикаментозное лечение было направлено, в первую очередь, на выведение соединений ртути из организма. Для этих целей использовался унитиол (5% раствор, 5 мл внутримышечно). При наличии сопутствующей патологии применялось дополнительно индивидуальное лечение.

Статистическая обработка результатов проведена согласно общепринятым методикам. Влияние фактора (проведенного лечения) оценивали с применением показателя отношения шансов (OR), его 95% доверительных интервалов (ДИ), достоверность различий подтверждена критерием χ^2 . Изменения экскреции ртути в когорте детей, прошедших лечение, выявлено с помощью Т-критерия Вилкоксона. Изучение факторов, влияющих на формирование меркуриализма, проведено с помощью факторного анализа (метод главных компонент).

В ходе исследований, выполненных в течение трех лет после прекращения использования ртути в технологическом процессе на ОАО «Усольехимпром» было установлено, что источниками ртутной опасности для сельского населения Иркутской области служили очаги вторичного загрязнения в зоне влияния ртутьсодержащих сточных вод: донные отложения Братского водохранилища на участке от спуска сточных вод до Балаганского расширения. Основной маршрут поступления ртути в организм населения, проживающего в зоне влияния сточных вод ООО «Усольехимпром», представлен цепью: вода Братского водохранилища – донные отложения – рыба – человек; вспомогательным маршрутом, действующим для детского населения, является: вода Братского водохранилища – продукты питания (молоко) – ребенок.

Группами высокого риска развития меркуриализма являлись дети, женщины детородного возраста, а также новорожденные. Доза поступления токсиканта в организм составляла соответственно 2,4; 1,9; 0,7 мкг/кг массы тела в сутки. Риск развития меркуриализма связан с циркуляцией ртути в организме, что подтверждалось превышением фонового содержания ртути в моче у 83,3% обследованных, 10% – допустимого уровня, 2% – нейротоксического уровня. Были выявлены специфические нарушения среди населения экспонированной группы: нервной системы (вегетативная дисфункция, неврозоподобные нарушения, неврозы) у 61,4%, эндокринной (повышение уровней гормонов Т₃, антител к тиреоглобулину, понижение уровней гормонов Т₄; гипоплазия железы, диффузный зоб I-II и II степени) у 57,6%, иммунной систем (отклонение от нормы 2–3 и более иммунологических показателей в фагоцитарном и клеточном звене) у 88%, психоэмоциональной сферы у 71% обследованных. Анализируя индивидуальные показатели здоровья у лиц группы риска, выявлены индексные случаи заболевания, которое можно расценивать как меркуриализм.

Для выявления наиболее информативных признаков, характерных при воздействии ртути, полученные исходные переменные были представлены в виде матрицы размером $m \times n$, где m – количество исходных переменных, n – количество лиц, подвергшихся воздействию ртути. В результате вычисления главных компонент выделена компактная система из трех основных факторов, отражающих 86% дисперсии объектов-показателей. Использовался варимаксный метод вращения факторов, как обеспечивающий лучшее разделение факторов за счет уменьшения числа переменных, связанных с каждым фактором. Наиболее значимыми были признаны следующие факторы (табл. 1).

Таблица 1. Группировка клинических и параклинических показателей у пациентов с меркуриализмом

№	Наименование факторов	Наименование наиболее значимых показателей	Факторная нагрузка
1.	Циркуляция ртути в организме	концентрация ртути в моче	0,81
		концентрация ртути в крови	0,75
2.	Эндокринная патология и риск развития атеросклероза	наличие эндокринной патологии	0,86
		коэффициент атерогенности	0,65
3.	Патология центральной нервной системы (ЦНС)	наличие психоорганических изменений	0,52

Значимость первого фактора не вызывает сомнений, так как группа формировалась именно по признаку циркуляции ртути в биосубстратах. В ходе факторного анализа были выявлены также 2 других фактора, на наш взгляд, объясняющие данную совокупность признаков, наблюдаемых у лиц с подозрением на ртутную интоксикацию (об этом говорят факторные нагрузки). Ко второму фактору отнесены ряд клинических и лабораторных показателей здоровья, из которых объединяющими всех лиц в одну группу выбраны: во-первых, наличие патологии щитовидной железы; во-вторых, коэффициент атерогенности. Третьим фактором является фактор патологии ЦНС, которая выявлена у большинства обследованных (психоорганическая патология, неврозы и неврозоподобные состояния).

Своевременное применение комплекса профилактических и реабилитационных мероприятий в условиях специализированных медицинских учреждений позволяет добиться стойкого положительного эффекта. Сравнение результатов тестирования детей при поступлении в санаторий и через 6 месяцев после лечения свидетельствовало эффективности лечения: достоверном улучшении функциональных возможностей сердечно-сосудистой системы, $OR = 4,3$ (ДИ 1,6–13,4; $\chi^2 = 6,4$, $p < 0,01$); снижении риска СВД $OR = 11,9$ (ДИ 3,4–42,1; $\chi^2 = 14,2$, $p < 0,01$); улучшении функции почек $OR = 7,4$ (ДИ 1,6–21,2; $\chi^2 = 7,4$, $p < 0,01$); улучшении концентрации внимания и темпа выполнения задания, показателей памяти: обр-разной, кратковременной и долговременной $OR = 3,5$ (ДИ 1,2–4,2; $\chi^2 = 5,3$, $p < 0,05$). После проведенных реабилитационных мероприятий, по данным медицинских осмотров и обращаемости через 1,5 года после реабилитации, отмечалась положительная динамика. Среди реабилитированных детей индекс здоровья составил 28,3% (против 3,1%; $p < 0,01$).

Материалы исследований использовались при подготовке проекта работ по прекращению загрязнения Братского водохранилища с промышленных площадок и металлонакопителей ООО «Усольехимпром» и ОАО «Саянскхимпласт», утвержденного Государственной Думой РФ (№ 71-37-526/7) и региональных целевых программ, после реализации которых проведены специализированные медико-экологические исследования в 2013–14 годах. Установлено, что в зоне влияния ОАО «Усольехимпром» реализованный риск (оцененный по показателям заболеваемости) для населения г. Усолье-Сибирское находится на низком уровне. Показатели заболеваемости не имеют значимых различий, либо находятся ниже, чем в среднеобластные по классам болезней, которые можно считать критериальными для воздействия ртути. Оценка потенциального риска, связанного с алиментарной ртутной нагруз-

кой, показала, что для населения города Усолье-Сибирское ртуть не представляет опасности для здоровья, для сельских групп населения, проживающего вблизи Братского водохранилища, риск выше критериального уровня (> 1), однако относительно 1998–2005 года он сократился в 2–2,5 раза и может рассматриваться как умеренный.

В биосубстратах жителей Усольского района отмечено снижение концентрации ртути по сравнению с данными 1998–2005 годов. Анализ волос и мочи свидетельствует о том, что в организме большей части детей Иркутской области содержится ртуть в физиологических пределах (табл. 2).

Таблица 2. Содержание ртути в биосредах детей Иркутской области, результаты 2013–2014гг

группы обследования	волосы, мкг/г		моча, мкг/дм ³	
	M±m	количество проб	M±m	количество проб
г. Саянск	0,47±0,07	36	0,94±0,54	34
г. Иркутск	0,59±0,08	23	0,45±0,12	23
г. Усолье Сибирское	0,67±0,09	15	0,97±0,09	42
Заларинский район	0,45±0,05	39	0,46±0,15	28
Усть-Удинский район	0,91±0,19	36	2,54±0,36	38
Усольский район	1,20±0,60	17	0,46±0,32	16
Пациенты с профессиональной ртутной интоксикацией	н/д		0,26 ±0,11	51

Примечания:

н/д – нет данных

Индивидуальный анализ показал, что содержание ртути выше регионального фонового уровня у 3,0±2,8% детей г. Саянска, у 10,0±1,6% детей Заларинского района и города Иркутска и 24±7,1% детей Усть-Удинского районов. Более значительно распространено носительство ртути у детей в Балаганском районе, где концентрация ртути выше фоновой у 50 % обследованных. Кроме того, у 2,5±2,5% детей Усть-Удинского и 17±5,9% – Балаганского районов содержание ртути в волосах выше допустимого по критериям ВОЗ, в отдельных пробах превышение достигало 2-х раз, что отражает длительное поступление металла в организм. В настоящее время ртуть в моче не обнаружена у 30% обследованных детей Балаганского района и не превышает фоновую – у 40%. Выявлено, что распространенность носительства ртути и ее средние уровни в биосубстратах детей городов Иркутской области ниже, чем в таких районах как Балаганский, Усольский. У большинства детей Усолья-Сибирского ртуть в моче не обнаружена, но 7±1,9% детей являются носителями ртути в пределах фонового уровня.

Анализ содержания ртути в моче и крови пациентов с отдаленными последствиями профессиональной ртутной интоксикацией (бывших работников ОАО «Усольехимпром» со средним сроком после прекращения контакта с ртутью – 13,1±2,1г, стажем работы с ртутью – 9,5±1,0 лет) показал статистически значимое снижение концентрации токсиканта по сравнению с данными исследований 1998–2005 годов. Концентрация ртути в моче обследованных в настоящий период – 0,26±0,11 (максимальное значение 3,1 мкг/дм³), в 2000 году у лиц со сроком окончания контакта более 10 лет концентрация ртути составляла 2,59±0,98, в лиц с давностью прекращения контакта 5–9 лет – 4,11±1,37 мкг/дм³. Концентрация ртути в крови по данным 2014 года составила 0,05±0,03 мкг/дм³, что достоверно ниже, чем в 2000 году (2,2±0,09 мкг/дм³).

Психофизиологическое тестирование квотированных групп населения не выявило отклонений, которые можно связать с действием токсиканта. Можно отметить улучшение показателей кратковременной и долговременной памяти у детей, родившихся в 2000–2001 годах, по сравнению с данными обследования детей, родившихся в 1988–1990 годах. При оценке качества жизни, связанного со здоровьем бывших работников цеха ртутного

электролиза ООО «Усольехимпром» отмечены низкие показатели шкал, касающиеся общего состояния здоровья, боли, психического состояния, социальной активности, что свидетельствуют о формировании стойкой потери здоровья и пролонгированном действии психотравмирующего опыта.

Опыт мониторинга ртутной опасности для различных групп населения Иркутской области позволяет рекомендовать на территориях, экспонированных ртутью, следующие мероприятия:

- усиление контроля за содержанием ртути в продуктах питания, производимых на экспонированных территориях: материнском и грудном молоке, рыбе местного улова;
- предоставление безопасного искусственного питания, централизованное обеспечение детским питанием для новорожденных и детей в возрасте до 3-х лет;
- скрининговое обследование жителей прибрежных районов, особенно лиц группы повышенного риска (беременные женщины, дети).
- организация оздоровительных сезонов в санаториях для детей группы повышенного риска;
- диспансерное наблюдение соответственно методическим указаниям Минздрава РФ при определенной органной патологии должно дополняться исследованием концентрации ртути в порциях суточной мочи 1 раз в месяц;
- дети, подвергшиеся экспозиции парами ртути, без наличия симптомов отравления и меркурии, должны находиться под наблюдением в течение 2 лет.

Исследования проводились при финансовой поддержке Администрации Иркутской области 1997–2000, 2014г. гг., гранта РГНФ № 05-06-06111а, ROLL № 1267GR10/ISC-2003, научно-технической программы «Здоровье человека в Сибири». Авторы благодарны коллегам из ВСИМЭИ, принимавшим участие в экспедиционных исследованиях и многолетнем динамическом наблюдении за работниками цехов ртутного электролиза.

1. Koval P.V., Kalmichkov G.V., Gelety V.F. et all. Correlation of natural and technogenic mercury sources in the Baikal poligon, Russia // J. of geochem. explor. 1999. № 66. P. 277–289.
2. Рукавишников В.С., Ефимова Н.В., Коваль П.В. и др. Медико-биологические проблемы ртутного загрязнения территории Иркутской области // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 1998. № 2 (8). С.17–18.
3. Takizawa Y. Minamata disease in retrospect // World Resource Rev. 2000. Vol. 12. № 1. P. 211–223.
4. Selin N.E. Science and strategies to reduce mercury risks: A critical review// Journal of Environmental Monitoring, 2011. Vol. 13. P. 2389–2399.
5. Mirlean N., Larned S.T., Nikora V., Tavares K. V. Mercury in lakes and lake fishes on a conservation-industry gradient in Brazil // Chemosphere. 2005. Vol. 60 (2). P. 226–236.
6. Perrot V., Eпов V.N., Pastukhov M.V. et all. Tracing sources and bioaccumulation of mercury in fish of Lake Baikal – Angara river using Hg isotopic composition // Environmental Science & Technology, American Chemical Society, 2010, 21. P. 8030–8037.
7. Дьякович М.П., Ефимова Н.В. Некоторые психологические особенности лиц, подвергающихся воздействию малых уровней метилированной ртути // Гигиена и санитария. 2007. № 2. С.66–68.
8. Karagas M.R., Choi A.L., Oken E. et all. Evidence on the human health effects of low-level methylmercury exposure // Environ Health Perspect. 2012. 120(6). P. 799–806.

УРОВЕНЬ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В ПОЧВАХ, ИСПЫТЫВАЮЩИХ АНТРОПОГЕННУЮ НАГРУЗКУ

Зайцев В.Ф., Гундорова А.Н., Жителева А.Н.

ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань

Астраханская область является территорией с интенсивной добычей углеводородного сырья.

В настоящее время эксплуатация крупнейших нефтегазовых комплексов приводит к различным негативным воздействиям на окружающую среду. Астраханский газовый комплекс (АГК), созданный на базе Астраханского газоконденсатного месторождения (АГКМ) располагается северо-восточнее Астрахани, в районе Волго-Уральских песков. Площадь территории в границах санитарно-защитной зоны составляет 68176 га [1].

Сложившаяся промышленно-хозяйственная структура и особенности размещения населенных пунктов создают повышенный уровень антропогенной нагрузки на природные объекты региона.

Проблема устойчивости экологических систем к воздействиям газо-химической промышленности требует к себе пристального внимания, т.к. в углеводородных газах и нефтяных продуктах содержатся значимые концентрации ртути [5].

Ртуть является одним из приоритетных токсических элементов в биосфере, и относится к первому классу опасности [2].

Становится очевидным, что изучение геохимического поведения токсичных элементов, в частности ртути, в компонентах биосферы является одной из актуальных задач современной экологии.

Из большого количества программ, которые направлены на улучшение экологической ситуации в России, одно из главных мест занимает мониторинг окружающей среды, который призван, в частности, следить за изменениями концентрации тяжелых металлов в экосистемах.

Целью данного исследования явилось изучение наземных экосистем в зоне влияния АГПЗ, в частности исследование почвенного покрова для определения в нем валовых форм ртути. Мониторинговые исследования проводились методом пробных площадей (размером 100 м²). Площадки располагались в районе населенных пунктов Досанг и Лапас, а также вблизи озер Карасор и Айдик.

Исследования проводились в течение 2006–2014 гг.

Ртуть является подвижным элементом, это и обуславливает ее неоднородность распределения в почвах [6]. Однако, по мнению некоторых авторов [4], она относительно малоподвижна при выветривании, так как образует слабоподвижные органические комплексы и другие соединения. Но в то же время, некоторые соединения ртути летучи и растворимы, это и объясняется ее наличием в самых различных лито и биосубстратах. Ионы Hg^{2+} и Hg^{1+} могут присутствовать в минералах как часть их кристаллической решетки: они могут быть адсорбированы на поверхности глинистых частиц, а также могут быть связаны с органическими компонентами почвы.

Доказано, что при низких значениях pH большая часть ртути сорбируется органическим веществом, а по мере увеличения pH возрастает количество ртути, связанной с почвенными минералами. [6]

Средняя валовая концентрация ртути в почвах исследуемого района за годы исследования представлена на рисунке 1.

Реакция почвенной среды, исследуемой на территории АГК щелочная. Концентрация ионов водорода находится в пределах от 8,2 до 9,5 единиц. Так как в нашем случае мы определяли валовые формы ртути, можно предположить, что большая ее часть, будет связана с почвенными минералами, и не будет оказывать на растения негативного влияния.

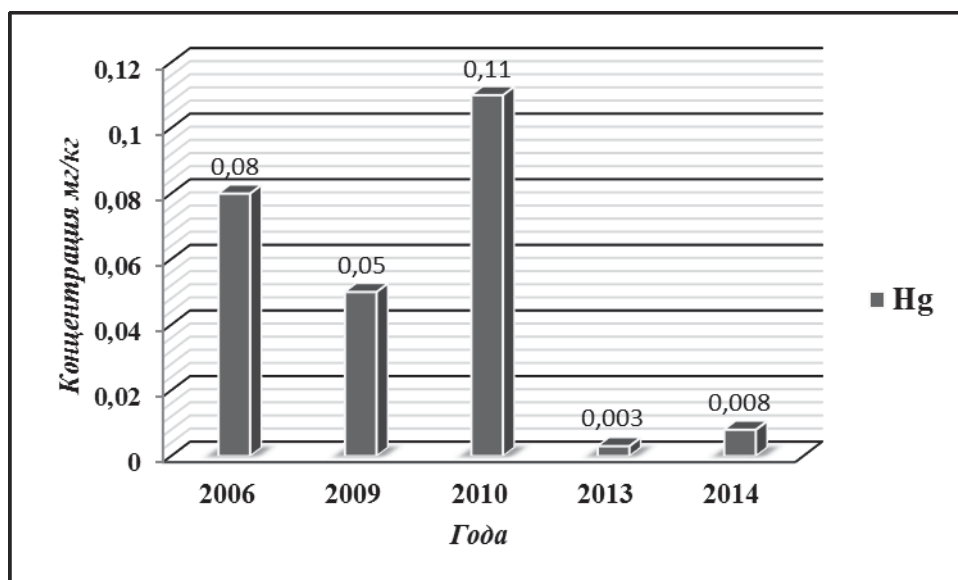


Рис. 1. Среднее количество валовых форм ртути в почвах в зоне влияния АГПЗ.

Так как поступающая в почву ртуть связывается в виде катионных или анионных комплексов, а главным образом, в форме слабоподвижных органических соединений, то именно в таком виде она и будет легко поглощаться корневой системой и переносится в растения [3].

На подтверждение всего выше сказанного указывает и тот факт, что почвы исследуемой территории по большей своей части песчаные и супесчаные и как следствие слабо обогащены органическим веществом. Тогда как почвы, обогащенные органикой, характеризуются максимальными уровнями содержания ртути [9].

Богданов (2005), установил величину фонового содержания ртути в почвах Астраханской области в пределах 0,018 мг/кг. При сравнении наших данных с этими значениями, видно, что только показатели 2013 и 2014 гг. характеризуются, по содержанию ртути, как значения ниже фоновых. Тогда как предыдущие исследованные годы характеризуются, по содержанию ртути в почвах, как превышающие фоновые в 6 раз (рис. 1). Однако они не выходят за рамки ПДК.

Так как концентрация этого металла, за годы исследования, изменялась от аналитического нуля до 0,4 мг/кг, что ниже уровня ПДК практически в 5 раз (ПДК – 2,1 мг/кг) [7], то можно предположить, что негативного влияния на окружающую среду элемент не оказывал.

Таким образом, почвы исследуемой территории, не испытывают сильной техногенной нагрузки и геохимической аномалий, и аналогичны уровню концентрации ртути в поверхностном слое почв мира (среднее (пределы) – 0,06 (0,01–0,5) мг/кг) [8].

Техногенная нагрузка и геохимическая аномалия на исследуемой территории может носить локальный характер. А ведущим фактором внутрипрофильного распределения ртути будет являться процесс фиксации элемента органическим веществом почвы.

Опасность загрязнения почвы как фактора риска для здоровья населения определяется ее функциональным использованием. В городах эта проблема связана с загрязнением почв тяжелыми металлами. Почва обладает высокой сорбционной и аккумулирующей способностью, может как накапливать, так и нарушать геохимическую информацию, заложенную природой.

Поэтому особое значение приобретают изучение природных уровней содержания ртути в различных объектах окружающей среды и оценка интенсивности техногенного загрязнения.

Без оценки загрязнения почвы, растительности и воды тяжелыми металлами невозможно получить общую картину техногенной нагрузки на окружающую среду. При этом необходимо учитывать их поведение в экосистеме. Следовательно, влияние АГК на окружающую среду можно оценить только по материалам комплексного мониторинга компонентов природной среды и отходов производства.

1. Андрианов В.А., Лапаева И.В. Растительный и животный мир Волго-Уральских песков в условиях динамики техногенных ландшафтов // Экологические системы и приборы. М. 2004. № 5. С. 32–35.
2. Богданов Н.А. Экологическое зонирование: научно-методические приемы (Астраханская область). М.: Едиториал УРСС, 2005. 176 с.
3. Давыдова С.Л., Никонорова Е.В. // Экология и промышленность России, 1997. с 28.
4. Зырин Н.Г. Обуховская Т.Д. Ртуть в почвах и растениях // Агрохимия, 1980. № 7. С. 126–140.
5. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Справочник. Книга 5. Редкие d-элементы / В.В. Иванов. М.: Экология, 1997. 576 с.
6. Мельников Е.С., Вейсман Л.И., Москаленко Н.Г. и др. Ландшафты криолитозоны Западно-Сибирской газоносной провинции. Новосибирск: Наука, 1983. 164 с.
7. Роева Н.Н. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различных природных средах / Н.Н. Роева, Ф.Я. Ровинский, Э.Я. Кононов // Журнал аналитической химии. 1996. Т.51. № 4. С. 384–397.
8. Сокирко Г.И., Осипов Б.Е. Способы понижения предела обнаружения ртути в почвенных образцах на анализаторе РА-915⁺. Разведка и освоение нефтяных и газоконденсатных месторождений. Науч. труды АстраханьНИПИгаз. Выпуск 6, 2004. С. 254–255.
9. Bowen H.J.M. Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press. Inc., London, 1979. 333 p.
10. Westling O. Mercury in runoff from drained and undrained peatlands in Sweden // Water, Air, and Soil Pollut., 1991, 56, Special vol. P. 419–426.

РТУТЬ В СИСТЕМЕ АТМОСФЕРНЫЕ ОСАДКИ – ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ

Злобина В.Л.

Институт водных проблем РАН, Москва

Zlobina45@mail.ru

Многообразие хозяйственной деятельности способствует широкому распространению микроэлементов в окружающей среде [1,2,3]. Несмотря на несопоставимо малые концентрации микроэлементов по сравнению с распределением макроэлементов в природной среде, опасность появления первых в окружающей среде слишком велика.

Значительный риск распространения (Hg^{2+}) обусловлен активным участием этого токсиканта в процессах метаболизма и его распространению по пищевой цепи с высокой аккумуляцией в живых организмах [4,5]. При этом соединения ртути не подвергаются биохимической деструкции.

По существующим классификациям ртуть (Hg^{2+}) и ее соединения по степени их токсичности на экосистемы относятся к первому классу опасности [1, 4, 5]. Распространение Hg^{2+} в природных и техногенных системах широко изучается в различных регионах мира [1, 2, 3, 5]. Многолетние исследования в нашей стране и за рубежом установили два основных источника поступления Hg^{2+} в природные воды: природные и антропогенные.

Количественные оценки показали, что привнос Hg^{2+} за счет природных факторов (вулканическая деятельность, выветривание пород и др.) составляет до 170×10^3 т/год [2]. За счет антропогенного воздействия в окружающую среду поступает до 15×10^3 т/год. Вероятно, многолетнее непрекращающееся антропогенное воздействие существенно изменило объемы поступления Hg^{2+} в природные экосистемы.

Особенности загрязнения ртутью более детально изучены в атмосферных выпадениях и поверхностных водах (озерные, речные). Значительная информация имеется по содержанию Hg^{2+} в стоках промышленных и коммунальных стоках.

Весьма ограниченное количество исследований выполнено для подземной гидросферы и особенно в системе атмосферные осадки – подземные воды.

Актуальность рассматриваемой проблемы обусловлена тем, что в условиях интенсивного водоотбора усиливаются гидравлические взаимосвязи эксплуатируемых водоносных горизонтов с поверхностными водоемами и водотоками.

При загрязнении атмосферных выпадений областями риска для подземных вод становятся безнапорные водоносные горизонты, для которых атмосферные осадки являются основным источником их восполнения. При этом особенно уязвимыми являются области питания подземных вод. Таким образом, к основным источникам поступления Hg^{2+} в подземную гидросферу являются: атмосферные осадки, загрязненные поверхностные водоемы и водотоки, включая донные отложения.

Атмосферные выпадения.

Для Европейской части России характерно существенное загрязнение атмосферных осадков [2]. Концентрации Hg^{2+} по площади в снеговых водах изменяются в широком диапазоне (от 0,07 до 0,48 мг/л), что определяет годовой объем поступления этого элемента в природную среду до 0,5 мг/м³.

Многолетние исследования ИМГРЭ установили, что значительный привнос Hg^{2+} обусловлен аэрозольными выпадениями. При этом с уменьшением аэрозольных частиц от 12 до 0,4 мкм, содержание этого элемента возрастает до 80%.

Многолетние и широкомасштабные наблюдения выявили значительную роль промышленных зон в поступлении Hg^{2+} в окружающую среду [1, 2]. В промышленных зонах по данным снегомерной съемки концентрации этого токсиканта возрастают в 20–30 раз по сравнению с селитебными зонами, что способствует увеличению антропогенной нагрузки только по Hg^{2+} до 100–150 г/км².

Поверхностные воды и донные отложения.

В условиях техногенеза отмечается повсеместное загрязнение поверхностных водоемов и водотоков [1, 3, 4]. В результате загрязнения поверхностных вод малых, средних и больших рек Hg^{2+} находится в растворенном и взвешенном состоянии, а также аккумулируется в донных отложениях речной системы. По данным ИМГРЭ для одной из малых рек содержание ртути составляет от 0,6 до 1,7 мкг/л, а во взвесьях – до 2,4 мкг/л.

Определение коэффициентов концентрации (K_c) по Hg^{2+} , отражающих соотношение наблюдаемых концентраций к фоновым установило значительные вариации этого параметра в зависимости от гидрологического режима реки и степени ее загрязнения. Значение этого коэффициента указывает на превышение концентраций Hg^2 над фоновыми значениями. Для некоторых коммунально-селитебных стоков значение K_c изменялось 28–67. При этом высокие значения параметра K_c могут наблюдаться по всему руслу реки, что свидетельствует о высоком содержании Hg^{2+} в поверхностных водах.

В донных отложениях малых рек лесопарка «Лосиный Остров» коэффициенты концентрации изменялись от 1,8 до 7,3, хотя явных источников локального загрязнения на территории водосбора не имелось.

Наряду с промышленными и коммунальными стоками, существенное загрязнение Hg^2 вносит использование ртутьсодержащих удобрений и пестицидов [3]. Их применение является дополнительным источником загрязнения поверхностных вод, включая подземную гидросферу.

Значительным источником загрязнения грунтовых и поверхностных вод являются животноводческие комплексы. В стоках свиноферм содержание Hg^{2+} достигает до 2–3 мкг/л, что способствует загрязнению поверхностных вод. Содержание Hg^{2+} незначительно уменьшается в поверхностных водах около свинокомплексов, что свидетельствует об активной миграции этого элемента в рыхлых отложениях четвертичного возраста.

Многими исследователями установлено влияние различных видов промышленного производства на загрязнение окружающей среды Hg^{2+} . В водных системах оз. Байкал содержание Hg^{2+} составляет 0,1–0,2 мкг/л за счет поступления сточных вод от бумажно-целлюлозного комбината. Наряду с содержанием Hg^{2+} , в поверхностных водах выявлены HgCl_2 и HgCl_4 .

В поверхностных водах Кольского региона также установлено появление Hg^{2+} и ее соединений. Содержание этого элемента изменяется от 0,03 до 0,11 мкг/л при пороге токсичности Hg^{2+} , равном 0,01 мкг/л.

Исследования на водохранилищах установили, что загрязнение Hg^{2+} может сохраняться в течение длительного времени. Загрязнение поверхностных вод ртутью способствует аккумуляции этого элемента в донных отложениях. [4]. Для Углического и Ивановского водохранилищ концентрации Hg^{2+} в 90-х годах прошлого века составляли 0,2–0,7 мг/кг [4].

Почвенный покров.

Аккумуляция Hg^{2+} в почвенном покрове водосбора происходит весьма неравномерно. При этом только влияние только трансграничного и региональных атмосферных потоков способствует распространению этого элемента по всему водосбору. Данные районирования для Национального парка «Лосиный Остров» установили несколько типов зон по содержанию Hg^2 в почвенном покрове (от 0,01 до 0,1 мг/кг). Таким образом, в процессе инфильтрации атмосферных осадков грунтовые воды будут обогащаться этим токсикантом.

Факторы трансформации Hg^2 в водной среде.

По существующей классификации компонентов Hg^{2+} к гетерофазным элементам, так как в процессе трансформации за счет комплекса различных физико-химических процессов образует легкорастворимые соединения. По некоторым оценкам в водной среде преобладают ионы ртути и содержание метил-ртути (HgCH_3) не превышает 8–17%. Кроме метил-ртути в поверхностных водах, выявлена деметил-ртуть [$\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$], относящаяся также

к весьма токсичному соединению и образующаяся за счет процессов комплексообразования с органическими кислотами [5].

Обобщение результатов лабораторных и полевых исследований показало, что миграция Hg^{2+} в системе вода-порода обусловлена комплексом факторов (окислительно-восстановительные условия, химический состав водной фазы, содержание органических кислот, водовмещающая среда и др.).

Влияние окислительных условий способствует значительной аккумуляции Hg^{2+} в водной среде. При восстановительных условиях отмечается снижение ее концентраций за счет различных физико-химических взаимодействий.

Хорошие коррелятивные взаимосвязи установлены при изменении pH и содержанием $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$. При этом наиболее активно процессы комплексообразования Hg^{2+} с органическими кислотами происходят в широком диапазоне pH – от сильнокислой до нейтральной.

Данные полевых наблюдений установили значительную миграционную способность Hg^{2+} в зависимости от концентраций Ca^{2+} и Cl^- . Наибольшая миграционная способность Hg^{2+} наблюдалась при содержании Ca^{2+} от 135 до 150 мг/л [3].

Степень трансформации Hg^{2+} в различных типах водовмещающей среды исследована недостаточно. Роль водовмещающей среды имеет значение на процессы сорбции этого элемента.

Процессы трансформации Hg^{2+} в подземной гидросфере также определяются геолого-гидрогеологическими условиями изучаемой территории. Особое значение при этом имеет глубина залегания подземных вод.

Методы определения.

При определении концентраций Hg^{2+} в пробах воды применяются различные химико-аналитические методы (атомно-эмиссионная спектрометрия, нейтронно-активационный и атомно-адсорбционный анализ). Каждый из перечисленных методов имеет разные пределы чувствительности при определении концентраций Hg^{2+} .

При изучении содержания Hg^{2+} в составе подземных вод применялся ICAP Thermo Jarrel Ash.

Преимущество метода состояло в небольшом объеме пробы. Порог обнаружения составлял 0,01мкг/л. Определения выполнялись Карандышевым В.К.

Отбор проб воды выполнялся из наблюдательных скважин режимной гидрогеологической сети в центральной части Московского артезианского бассейна. Диапазон изменения концентраций Hg^{2+} в четвертичной толще рыхлых песчано-глинистых отложений составлял от 0,01 до 0,04мкг/л. С глубиной опробования прослеживалось некоторое уменьшение концентраций Hg^{2+} . В области питания окско-днепровского водоносного горизонта концентрации Hg^{2+} возрастали в 3,5 раза, по сравнению с содержанием этого элемента в области транзита и разгрузки.

В эксплуатируемых водоносных горизонтах среднекаменноугольного возраста концентрации Hg^{2+} оказались ниже порога аналитического обнаружения.

Выводы.

Выполненные исследования выявили возможность загрязнения подземных вод на водозаборах берегового типа. Поэтому при проведении мониторинга на водозаборах инфильтрационного типа следует включить определение концентраций Hg^{2+} , как специального показателя.

1. Петрухин, Бурцева Л.В. и др. Фоновое содержание микроэлементов в природных средах (по мировым данным) // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Л.: Гидрометеиздат. 1989. вып. 5. С. 4–30.
2. Swain E.B., Engstrom D.R. et.al. Increasing rates of atmospheric mercury deposition in midcontinental North America // Science. 1992. vol. 257. P. 784–787.
3. Ли Цзююань Оценка загрязнения подземных вод в пределах орошаемого района провинции Шэнси (С-3 КНР). // Изв вузов. Геология и разведка. 2012. № 4. С. 13–17.
4. Шестаков В.М., Невечеря И.К. Методы оценки ресурсов подземных вод на участках береговых водозаборов. М. 2009. 192 с.
5. Gochfeld M. Case of mercury exposure, bioavailability and absorption // Ecotoxicol and Environ. Safety. 2003. vol. 56. P. 174–179.

РТУТЬ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЛАБОПРОТОЧНЫХ ВОДОЕМОВ ЮГА ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

Иванов А.Ю., Губина К.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск
Ivanov-13@mail.ru

Ртуть, являясь опасным загрязнителем окружающей среды, особенно вредна при поступлении в воду, поскольку в результате деятельности населяющих дно микроорганизмов происходит образование растворимых в воде токсичных органических соединений. Они в свою очередь сорбируются на взвешенных частицах и накапливаются в донных отложениях. Типичные содержания ртути в донных осадках на 3–4 порядка выше, чем в воде [6]. Таким образом, донные отложения (ДО) являются информативной частью водных систем с позиции оценки степени их устойчивого загрязнения. Исследования вертикального распределения данного элемента в толще донных отложений позволяют определить периоды наиболее интенсивного поступления ртути в окружающую среду, которые могут быть связаны как с природными условиями, так и с повышением уровня антропогенной нагрузки на изучаемой территории.

Для проведения исследований были выбраны три слабопроточных водоема разнотипных по характеру поступления и накопления ртути. Они расположены на юге Томского района и характеризуются разной удаленностью относительно источников антропогенного воздействия города Томска, представленных предприятием ЯТЦ (ядерный топливный цикл), нефтехимической, радиотехнической и другими видами промышленности [4].

Черное озеро располагается к северо-востоку от города Томска на реке Песочка и характеризуется высоким уровнем антропогенного поступления в силу своего нахождения непосредственно в зоне влияния Томск – Северской промышленной агломерации.

Озеро в с. Тимирязевское расположено в пойме р. Томи, примерно в 3 км от города Томска, по своему происхождению является старичным.

Озеро Ларино (Ум) находится на юго-западе от города, на расстоянии 40 км, в связи с чем в проведенных исследованиях рассматривается как фоновый объект, так как испытывает минимальное воздействие от промышленных предприятий.

В каждом водоеме проводили зондирование и опробование донных отложений при помощи сапропелевого бура БС–1 с пробоборочным челноком длиной 1 метр. Опробование проводилось на глубину 36 см с интервалом от 1 до 10 см.

В качестве аналитического метода использовался атомно-абсорбционный метод с использованием программного обеспечения РА915Р. Определение содержания ртути в донных отложениях проводили на ртутном газоанализаторе РА 915+ с приставкой Пиро – 915+. Метод основан на восстановлении до атомарного состояния содержащейся в пробе связанной ртути методом пиролиза и последующем переносе воздухом из атомизатора в аналитическую кювету. В качестве стандарта использовали дерново-подзолистую супесчаную почву СДПС-3, сертификат утверждения типа № 3095 [2].

Содержание ртути в изучаемых водоемах составляет от 0,04, 0,066 и 0,2 г/т, что свидетельствует о неравномерном характере ее распределение. В оз. Ларино оно существенно превышает среднее содержание ртути в осадочных породах (0,068 г/т) практически в 3 раза [3]. Томский район в целом характеризуется повышенным и крайне неравномерным содержанием ртути, что согласуется с ее повышенным региональным фоном, выражающемся в наличии на территории многочисленных ртутных и сурьмяно-ртутных проявлений [1].

Характер вертикального распределения ртути в колонке донных отложений рассматриваемых слабопроточных водоемов отражен на диаграммах (рис.1.), построенных на основе данных результатов анализа, учитывающих глубину залегания отложений и соответствующую ей концентрацию ртути.

Анализ вертикального распределения ртути в колонке донных отложений Томской области, позволил выделить три типа ее распределения [4]:

1 – тип нормального распределения без явно выраженных локальных аномалий. Изменчивость содержания ртути здесь обусловлена постепенным (эволюционным) изменением состава донных отложений и обусловлена преимущественно природными факторами (озеро Ларино (Ум));

2 – тип слабо дифференцированного распределения с проявлением слабовыраженных аномалий в различных частях донных отложений. Может быть обусловлен как природными, так и антропогенными факторами (озеро в с. Тимирязевское);

3 – тип резко дифференцированного распределения с контрастными аномалиями, в верхней части разреза, сформировавшимися под воздействием интенсивного изменения окружающей среды, главным образом под влиянием техногенной нагрузки (озеро Черное).

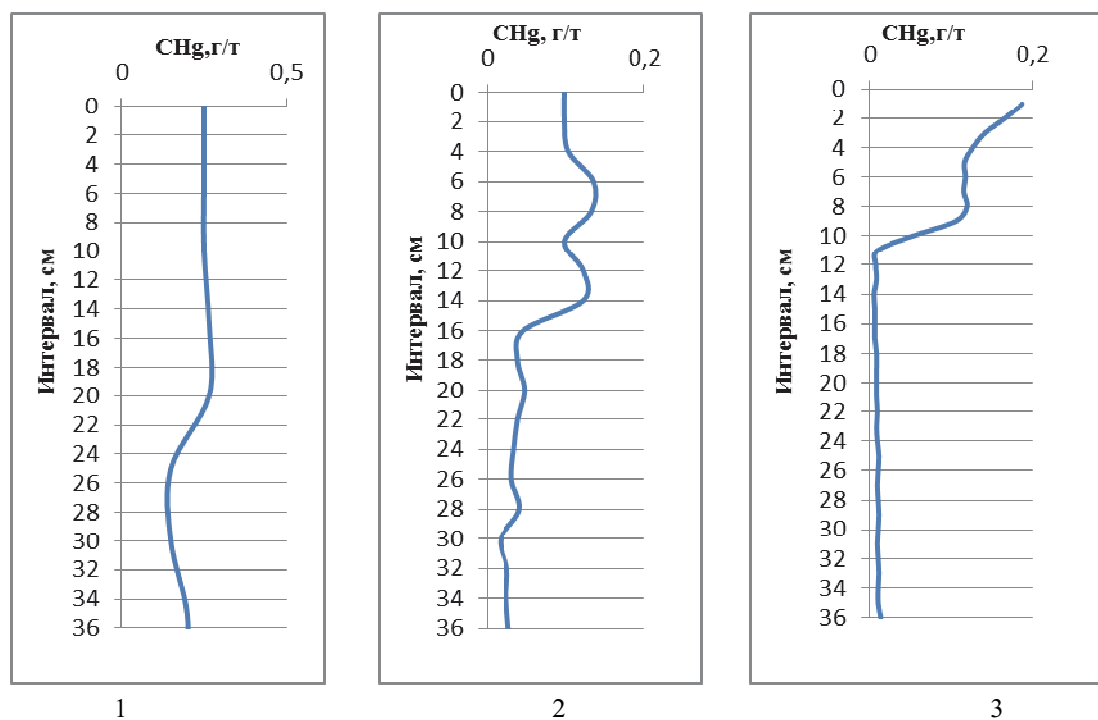


Рис. 1. Основные типы распределения ртути в донных отложениях: 1 – тип равномерного распределения со слабо проявленными аномалиями (оз. Ларино (Ум)); 2 – тип слабо дифференцированного распределения с проявлением слабовыраженных аномалий в верхней части (оз. в с. Тимирязевское); 3 – тип резко дифференцированного распределения с контрастными аномалиями (оз. Черное).

Распределение ртути в озере Ларино (Ум) соответствует региональному фону и является равномерным на протяжении всего разреза, в вертикальном профиле не наблюдаются явно выраженные локальные аномалии. Изменение состава донных отложений во времени обусловлено природными факторами.

В отличие от озера Ларино (Ум), озеро, расположенное в селе Тимирязевское, характеризуется наличием слабовыраженных аномалий в верхней части колонки донных отложений. Причина проявления данных аномалий может заключаться как в природных, так и в антропогенных факторах, и быть связана с периодическим и неравномерным привнесением загрязняющих веществ в водоем, например, в результате половодья.

Чёрное озеро имеет контрастные аномалии распределения ртути в верхней части разреза, формирование которых можно объяснить его расположением в зоне влияния Томск – Северской промышленной агломерации, и, соответственно, высоким уровнем техногенной нагрузки. Накопление ртути в верхней части колонки донных отложений озера начинается с глубины 10–11 сантиметров.

Методом датирования с использованием изотопа ^{210}Pb , был сопоставлен возраст донных отложений с событиями техногенного характера, происходившими в районе расположения озера (рис. 1.) [5].

Данная отметка 10-11 см. соответствует 1955 году, поэтому резкая смена геохимической обстановки может быть связана с началом строительства СХК (Сибирский химический комбинат) в 1951 г., с запуском Северской ТЭЦ на угольном топливе в 1953–1961 гг. и первого атомного реактора И-1 в 1955г. СХК [8].

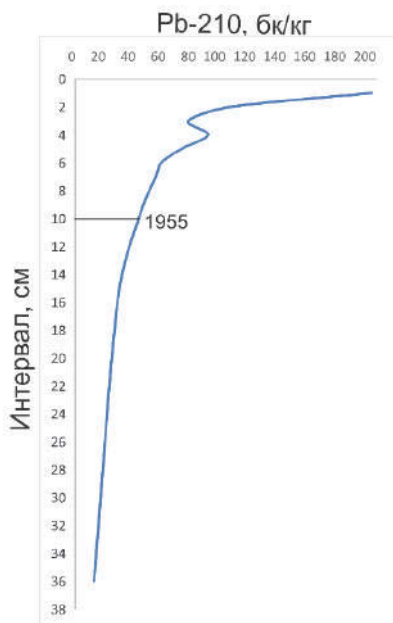


Рис. 2. Вертикальное распределение концентрации ^{210}Pb в разрезе донных отложений озера Черное.

Аналогичный характер распределения ртути описан в США в осадках оз. Мичиган, расположенного в густонаселенном индустриальном районе, где содержание ртути в колонке донных отложений увеличивается снизу вверх, отражая увеличивающийся со временем уровень техногенного загрязнения: от 0,03–0,06 г/т в нижних горизонтах до 0,38 г/т в поверхностном слое [7].

Таким образом, проведенные исследования показывают зависимость распределения ртути в донных отложениях Томского района как от природных факторов, так и от техногенных. Природные факторы определяют региональный фон ртути в донных отложениях, в то время как техногенные факторы свидетельствуют об интенсивности воздействия антропогенных источников на изучаемые объекты. Резкие смены геохимической обстановки позволяют выявить временной период начала изменения окружающей среды, отследить динамику промышленного развития района, оценить интенсивность антропогенного поступления, выявить предполагаемые источники поступления ртути в донные отложения слабопроточных водоемов Томского района.

1. Ахмадшин Н.Ю., Дубинскайте О.А., Капишникова О.П., Скогорева А.С., Рубцов А.Ф., Уткин Ю.В., Черникова Т.И., Черняева Е.И., Черняев Е.В., Шамахов А.Ф., Домаренко В.А., Янкович Е.П. // Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1: 200000. Издание второе. Серия кузбасская. Лист О-45-XXXII (тайга). Томск, 2007.
2. Волостнов А.В., Арбузов С.И., Осипова Н.А., Ильенок С.С., Купреева Н.В. Ртуть в углях Сибири // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты: Материалы Международного симпозиума - Москва, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 7-9 сент. 2010. М.: ГЕОХИ РАН, 2010. с. 99–104.
3. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия. 2003. № 7. С. 785–792.
4. Иванов А.Ю. Уран и торий в донных отложениях непроточных водоемов юга томской области // Известия Томского политехнического университета, 2011 - т. 318, № 1. с. 159–165.
5. Титаева, Н.А. Ядерная геохимия: учебник / Н.А. Титаева. – 2-е изд., испр. и доп. М.: Изд-во МГУ, 2000. 336 с.
6. Химическая энциклопедия: / Под ред. Н.С. Зефирова. Москва: Советская энциклопедия, 1995. Т. 4. С. 278–639 с.
7. Kennedy E.J., Ruch R.R., Gluskoter H.J., Shimp N.F. Environmental studies of mercury and other elements in coal and lake sediments as determined by neutron activation analysis // Nucl. Methods Environ. Res. Amer. Nucl. Soc. Top. Meet, Columbia, 1971. P. 205–215.
8. Сибирский химический комбинат: [Электронный ресурс]. Т., 1998-2014. URL: <http://atomsib.ru/ru/история-схк> (Дата обращения: 23.03.2015).

ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ РТУТИ В ДОННЫХ ОСАДКАХ АРКТИЧЕСКИХ И ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ МОРЕЙ

Иванов М.В.

Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Владивосток

kirov-max@mail.ru

ivanov_m@poi.dvo.ru

Наиболее информативной частью водных систем с позицией оценки степени их устойчивого загрязнения являются донные осадки, несомненно, связанные со всеми другими компонентами и способные аккумулировать вклады различных источников. Типичные содержания ртути в донных осадках на 3–4 порядка выше, чем в воде. Это снимает многие аналитические трудности и делает, как правило, оценку картины загрязнения бассейна по донным осадкам существенно более надежной, чем по воде.

Для сравнений исследований были выбраны три морских полигона разнотипных по характеру поступления и накопления ртути [1]. Один в Арктической части России и США (Чукотское море и прилегающая часть Северного Ледовитого океана), два в Дальневосточной части России (Охотское море, котловина Дерюгина, Японское море, Амурский залив). Чукотское и Охотское моря являются в определенной мере эталонными объектами для изучения процессов поступления и накопления ртути в донных осадках практически без влияния техногенной составляющей. Так, в водосборных бассейнах рек, впадающих в Чукотское море, нет средних и крупных промышленных предприятий. Котловина Дерюгина специфична также современными газо-гидротермальными проявлениями, из которых ртуть и другие химические элементы поступают в морскую воду и осадки. Амурский залив выступает объектом, который находится в зоне атмосферного разноса антропогенной ртути из стран юго-восточной Азии. Но более всего он примечателен поступлением в течение многих десятилетий неочищенных сточных вод “Большого Владивостока” (рис. 1).

В работе использованы пробы донных осадков, отобранные в экспедициях на НИС «Малахит», НИС «Импульс» в 2004–2014 г. г., НИС «Профессор Хромов» в 2002, 2004, 2009 г.г., ГИСУ «Север» в 2006 г., МБ «Шуя» в 2006 г., НИС «Академик М.А. Лаврентьев» в 1996, 2002, 2008–2014 г.г., а также из коллекции лаборатории морского рудообразования ТОИ ДВО РАН. Пробы отбирались дночерпателями, бокс-корером, гравитационными и гидростатическими трубками. На содержание Hg проанализировано около 5200 проб донных осадков. Использовался анализатор ртути РА-915+ с приставками РП-91С, ПИРО-915. Нижний предел обнаружения – 0,5 нг/г. Стандартными образцами на ртуть служили ГСО 7183-95, СПДС-1,2,3. Внешний контроль ежегодно выполнялся в лаборатории фирмы-производителя (ООО Люмэкс, г. Санкт-Петербург).

Гранулометрический анализ части проб ($n = 98$) выполнялся с помощью сканирующего лазерного анализатора размерности частиц Analizette («Fritch», Германия). Типизация осадков основывалась на принципе трехкомпонентной классификации по соотношению осадкообразующих фракций псаммита Ps (1–01 мм), алеврита А (0,1–0,01 мм) и пелита Р1 ($< 0,01$ мм).

Статистические параметры распределения были рассчитаны с помощью программы GeoStat (версия 7.06).

Типичный уровень содержания химического элемента, в данном случае Hg считается среднефоновым содержанием – Сф. Его еще называют фоновым содержанием т.е. Сф = Сме. При его оценке аномальные и ураганные содержания не принимались во внимание.

Статистические параметры распределения содержаний ртути и химических элементов поверхностных донных осадках рассматриваемых районов приведены в табл. 1, 2. Сопоставление с кларком для осадочных пород показывает, что в целом средние значения для всех элементов близки, за исключением Pb, Se и Sn для которых зафиксированы более низкие значения и для Mn, характеризующегося более высокими значениями (табл. 2.).

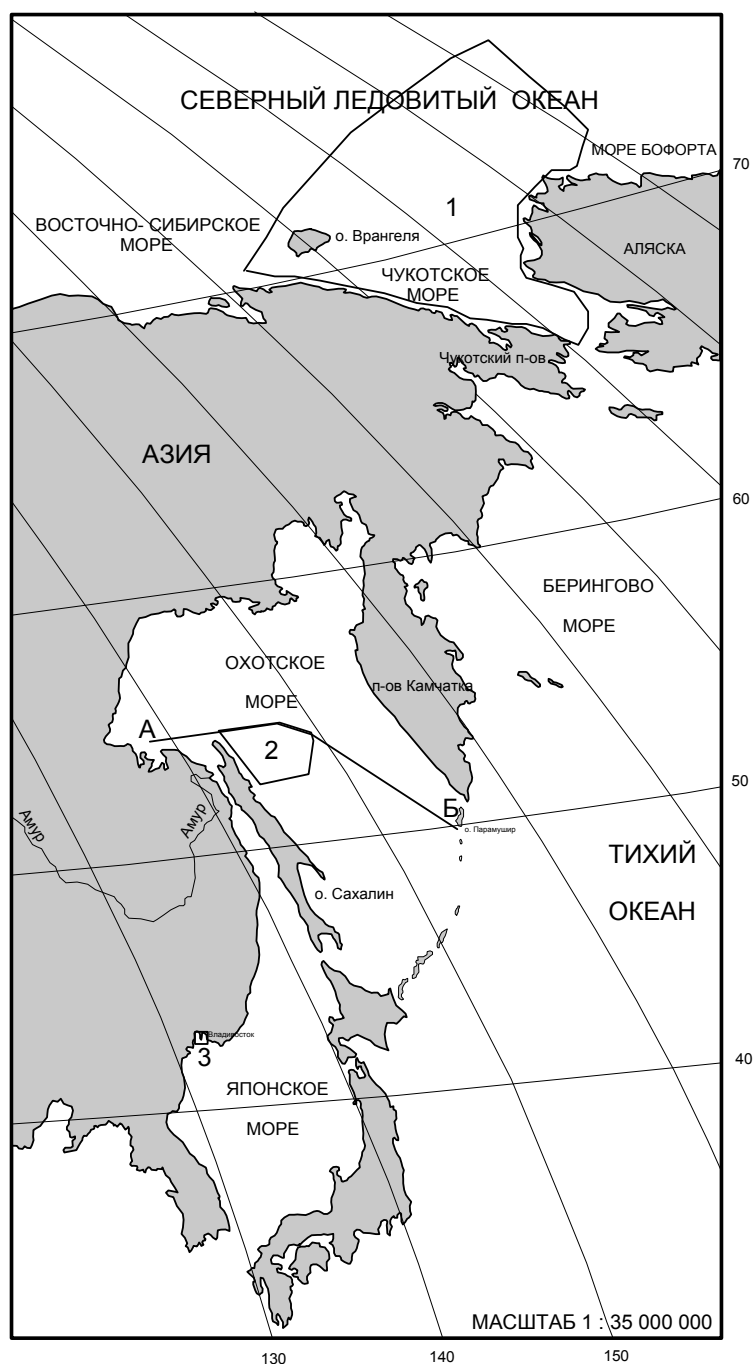


Рис. 1. Районы работ.

- 1 – Чукотское море и прилегающая часть Северного Ледовитого океана,
 2 – котловина Дерюгина Охотского моря,
 3 – Амурский залив Японского моря,
 Профиль А-Б (Шантарские острова – о. Парамушир).

Таблица 1. Статистические параметры распределения концентраций ртути в поверхностных донных осадках арктических и дальневосточных морей

Объект	N	S_{Hg}	Фон	Размах	Аномально высокие содержания	Ед.изм.
Арктический полигон	263	36	26	7–92	146	нг/г
Охотский полигон	51	61	29	6–197	371	нг/г
Японский полигон	119	50	13	12–198	550	нг/г

Примечание:

N – количество проб, S – среднее значения. При расчете аномальные и ураганные значения не принимались во внимание.

Таблица 2. Среднее содержание химических элементов и Сор_г в донных осадках арктических и дальневосточных морей

Элемент	S Чукотское море N = 57	S Охотское море N = 94	S Японское море N = 28	Ед. изм.
Hg (45)	36	61	50	нг/г
Al (10,45)	6,3	6,9	7,9	%
Ca (2,53)	1,6	–	1,32	%
Fe (3,33)	4	3,73	3,62	%
Mg (1,34)	1,4	–	0,83	%
Si (23,8)	29,3	27,8	27,8	%
As (6,6)	3,02	–	0,9	10 ⁻⁴ %
Ba (0,08)	0,07	0,07	–	%
Co (0,002)	0,003	0,002	0,0008	%
Cu (0,0057)	0,026	0,004	0,002	%
Mn (0,067)	0,19	0,29	0,024	%
Ni (0,0095)	0,004	0,006	0,003	%
Se (60)	0,238	–	0,231	10 ⁻⁴ %
Sn (0,001)	2,57	–	0,72	%
Pb (0,002)	0,0009	0,002	0,002	%
Ti (0,45)	0,39	0,37	0,35	%
Zn (0,008)	0,01	0,01	0,01	%
Sор _г	1,12	2,41	2,14	%

Примечание:

В скобках показан кларк для осадочных пород по Виноградову А.П. (1962).

В окраинных морях северо-восточной Азии, рассмотренных в данной работе, присутствуют антропогенные и природные источники ртути, оказывающие влияние на содержания ртути в донных осадках.

Содержания ртути в донных осадках Чукотского моря и прилегающей части Северного Ледовитого океана варьирует от 12 до 102 нг/г. Максимальные содержания для этого района приурочены к глубоководным районам Северного Ледовитого океана. Минимальные – характерны для Берингово пролива.

Концентрации Hg в донных осадках котловины Дерюгина Охотского моря находятся в интервале 15–600 нг/г. Минимальные содержания характерны для восточного шельфа о. Сахалин. Максимальные характерны для района “Баритовых гор” и факела “Обжирова”. Распределение ртути по колонкам донных осадков неравномерно для этих районов. В районе склона о. Сахалин содержания ртути не превышают фоновые (около 50 нг/г).

Содержания ртути в поверхностных донных осадках по профилю А-Б (Шантарские острова – о. Парамушир), находятся в интервале 8–100 нг/г, при среднем содержании 29 нг/г (n = 60). Это намного меньше, чем в районе котловины Дерюгина, что еще раз доказывает влияние известных эндогенных источников на содержание Hg.

Максимальные содержания ртути в донных осадках Амурского залива определяются антропогенным характером поступления от г. Владивостока. Распределение содержания ртути в донных осадках неравномерно и изменяется в диапазоне 15 до 550 нг/г. Повышенные содержания характерны для акватории, прилегающей к г. Владивостоку. Относительно низкие содержания получены для южной части Амурского залива. Установлен приповерхностный максимум в колонках донных осадков, прилегающих к г. Владивосток.

Hg в донных осадках исследуемых морей присутствует в сульфидной форме. Только в колонке донных осадках станции Ge99-29 (котловина Дерюгина) ртуть может находиться не только в сульфидной, но физически сорбированной и хемосорбированной форме.

Ртуть в донных осадках коррелирует с другими химическими элементами. В Амурском заливе хорошие корреляционные связи ее с такими тяжелыми металлами как Co, Cu, Pb.

В Чукотском море и прилегающей части Северного Ледовитого океана ртуть коррелирует Co, Cu, Ni, V, Mn. В котловине Дерюгина Hg коррелирует с Mn, Zn, Ni, Cu, Ba.

Значительный вклад в загрязнение ртутью донных осадков Амурского залива вносят неочищенные сточные воды г. Владивостока.

Влияние вещественного состава донных осадков на содержания ртути выражается в приуроченности минимальных содержаний к песчаным осадкам. По мере увеличения содержаний в донных осадках глинистого материала концентрации ртути возрастают. Илы по сравнению с песчаными осадками содержат в 2-6 раза больше ртути.

Автор благодарит своего научного руководителя д.г.-м.н. Астахова А.С. за помощь в выполнении аналитических работ и подготовке тезисов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ДВО РАН (15-II-1-002) и Российского географического общества (РГО).

1. Иванов М.В. Ртуть в донных осадках окраинных морей северо-восточной Азии // Тихоокеанская геология, 2014, № 4, с. 63–74.

РТУТНАЯ ПРОБЛЕМА ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ СТРОИТЕЛЬСТВА КАТУНСКОЙ ГЭС

Ивашов П.В.

Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Владивосток
iver@iver.as.khb.ru

При проектировании строительства Катунской ГЭС на Алтае возникла ртутная проблема, которую решил академик РАН И.П. Дружинин

Академик И.П. Дружинин известен не только как выдающийся учёный в области географии, водных проблем и энергетики [1–3], но и как основатель нового научного направления в геоэкологии, а именно: организация и проведение независимых экологических экспертиз проектов хозяйственной деятельности. Экологические экспертизы таких объектов проводились и раньше, но это были или заказные экспертизы, или экспертизы заинтересованных организаций. Словом, полная объективность в экологических экспертизах почти отсутствовала. Кроме того, зачастую даже известные учёные и знающие специалисты не могли проводить такие экспертизы по простой формальной причине – они принимали участие в выполнении хоздоговорных работ по тематике экспертируемых проектов, поэтому заранее считалось, что они не могут быть объективными в решении такой проблемы.

И.П. Дружинин высказал и обосновал собственную идею проведения независимых экологических экспертиз проектов хозяйственной деятельности, которую он блестяще осуществил в 1991 году на примере проекта строительства Катунской ГЭС. Этот проект еще в 80-ых годах XX века был разработан Проектно-изыскательским и научно-исследовательским объединением «Гидропроект» им. С.Я. Жука (г. Москва). Необходимость целесообразности реализации проекта строительства Катунской ГЭС мотивировалась дефицитом электроэнергии в Алтайском крае, в частности в Горно-Алтайской автономной области (сейчас Республика Алтай), напряженным положением в объединенной энергосистеме Сибири и в электроэнергетике Советского Союза в целом. Предполагалось, что выработанная электроэнергия будет использоваться для нужд Алтайского края, и это должно оказать существенное положительное влияние на развитие производительных сил региона и жизненный уровень местного населения, особенно Горно-Алтайской области.

Однако в связи с начавшейся в стране с 1985 года так называемой перестройкой, гласностью и демократизацией, а также движением «зелёных», проект Катунской ГЭС стал объектом многочисленных острых дискуссий с точки зрения экологических последствий его реализации. Особенно жесткая полемика шла в двух направлениях: 1) загрязнением ртутью и другими тяжелыми металлами ландшафтов, экосистем и в целом окружающей среды в зоне проектируемого гидроузла, 2) изменение природной ситуации в бассейне р. Катунь и Верхней Оби в случае строительства этой ГЭС.

Эколого-экономическая экспертиза проекта, выполненная учеными Сибирского отделения Академии наук СССР (СО АН СССР) в 1987 году, подтвердила экономическую эффективность Катунской ГЭС и целесообразность её строительства с энергетической точки зрения. Однако отмечалось, что строительство ГЭС допустимо только при условии её эксплуатации в режиме комплексного, т.е. не только энергетического, но и водохозяйственного регулирования стока реки водохранилищем, направленного на минимальный ущерб пойменным землям Верхней Оби – одной из главных речных артерий Западной Сибири. Другим «слабым звеном» в проекте, по мнению экспертов, оказалась проблема ртути, т.е. накопление этого тяжелого металла первого класса токсичности в воде и донных осадках водохранилища. Также было обращено внимание на ожидаемое изменение местного климата при создании крупного искусственного водохранилища с учётом влияния незамерзающих участков р. Катунь ниже плотины. Дискуссии продолжались как в средствах массовой информации, так и в научных журналах. Замечания экспертов и рецензентов учитывались, вносились в проект, т.е. каждый раз после очередной дискуссии проект строительства Катунской ГЭС дорабатывался и совершенствовался.

В апреле 1990 года в г. Новосибирске под эгидой СО АН СССР провела работу фактически Всесоюзная общественно-научная конференция по теме: «Катунский проект: проблемы экспертизы». К открытию конференции был опубликован том материалов объёмом 212 страниц – докладов ученых, специалистов, экспертов и других заинтересованных лиц из многочисленных академических и проектных НИИ, вузов, а также «зелёных», относившихся крайне негативно к этой проблеме.

Однако и эта представительная конференция не решила проблему проекта строительства Катунской ГЭС. Остался открытым вопрос по загрязнению воды водохранилища ртутью и изменению ландшафтов и экосистем под влиянием будущего гидроузла. Поэтому Руководство Совета народных депутатов области (г. Горно-Алтайск) обратилось в 1991 году к И.П. Дружинину с вопросом о возможности организации и проведения независимой экологической экспертизы проекта Катунской ГЭС. Игорь Петрович был тогда директором Института водных и экологических проблем (ИВЭП) ДВО РАН (г. Хабаровск) еще в ранге члена-корреспондента АН СССР (он академик РАН с 1994 года), но уже широко известным крупнейшим специалистом в области водных ресурсов и гидроэнергетики. Он собрал «команду» экспертов, фактически «сборную Советского Союза», т.е. Комиссию для проведения независимой экологической экспертизы проекта строительства Катунской ГЭС, руководствуясь тремя принципами: 1) чтобы эксперты были крупными учёными и специалистами в своих областях знаний, 2) чтобы они имели статус независимых экспертов, т.е. не входили в какие-либо многочисленные тогда общества «экологического движения», в том числе и «зелёных», 3) чтобы не принимали в прошлом участия в хоздоговорных работах по тематике проекта.

Экспертная комиссия для проведения независимой экологической экспертизы проекта состояла из 24 человек. Из этого количества экспертов было организовано шесть специализированных групп: 1) группа координации и руководства – И.П. Дружинин, руководитель группы и одновременно председатель Экспертной комиссии; А.Н. Алчубаев, заместитель председателя Экспертной комиссии, заместитель председателя Исполкома Совета народных депутатов Горно-Алтайской автономной области, кандидат экономических наук; Ю.В. Секачев, учёный секретарь Экспертной комиссии, главный экономист планово-экономического управления (ПЭУ) Горно-Алтайской области; 2) группа по оценке сейсмичности района и влияния водохранилища на сейсмичный режим во главе с Г.А. Соболевым, доктором физико-математических наук, профессором, заместителем директора Института физики Земли АН СССР; 3) группа по оценке влияния водохранилища на пойму Нижней Катуни и Верхней Оби во главе с И.П. Айдаровым, доктором технических наук, профессором, проректором Московского гидромелиоративного института и его заместителем Ю.Н. Никольским, доктором технических наук, профессором, заведующим кафедрой сельскохозяйственной мелиорации этого же института; 4) группа по оценке поведения ртути и других тяжелых металлов в водохранилище во главе с автором этих строк, доктором геолого-минералогических наук; 5) группа по экономическим и энергетическим оценкам во главе с В.А. Разыковым, доктором экономических наук, профессором, заведующим отделом Института экономики АН Таджикской ССР (г. Душанбе); 6) группа по этно-социологическим, демографическим и правовым проблемам во главе с В.А. Тураевым, кандидатом исторических наук, старшим научным сотрудником Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО АН СССР (г. Владивосток).

12 апреля 1991 года Президиум Совета народных депутатов Горно-Алтайской области утвердил состав Экспертной комиссии, и она приступила к работе.

Когда Игорь Петрович Дружинин предложил мне возглавить в составе Комиссии по независимой экологической экспертизе проекта строительства Катунской ГЭС группу по оценке поведения ртути и других тяжелых металлов в воде будущего водохранилища, я не стал отказываться, поскольку имею большой опыт изучения процессов миграции ртути и других тяжелых металлов, начиная с 1958 года [4]. Между тем даже учёные из СО АН СССР (гг. Новосибирск, Иркутск, Томск и др.) не смогли однозначно решить «ртутную проблему» проекта Катунской ГЭС. И эта неоднозначность порождала «зелеными» слухи, что

водохранилище будущей ГЭС будет не только загрязнено, но и заражено ртутью.

Ознакомившись с геологией района по материалам проекта, я убедился, что р. Катунь дренирует киноварные жилы (минерала ртути) только в верхнем течении, т.е. за пределами будущего гидроузла, и киноварь – минерал ртути – красного цвета («красная ртуть») – это единственная в данном случае форма нахождения этого тяжелого металла при полном отсутствии других форм, в частности самородной ртути. Фактически речь должна идти не о ртути, а о ртутьсодержащем минерале, практически нерастворимом в воде. Поэтому не случайно вода р. Катунь и в районе предполагаемого водохранилища, и ниже его по течению по содержанию ртути экологически чистая. Для этого минерала характерна исключительно высокая хрупкость, т.е. минерал легко крошится на мельчайшие частицы до микронного размера, которые переносятся в водном потоке в виде киноварной взвеси. Частично киноварные частицы в составе взвеси будут переходить в донные осадки водохранилища и полностью исключаться из дальнейшего цикла миграции, поскольку скорость обновления воды в водохранилище почти каньонного типа будет намного больше, чем скорость трансформации (растворения) частиц киноварной взвеси. Поэтому вода в будущем водохранилище будет экологически чистая в отношении ртути, т.е. аналогична исходной воде р. Катунь. Количество ртути в виде киноварной взвеси в воде будущего водоёма будет на уровне норм ПДК как и в современной воде р. Катунь.

Между тем все предыдущие эксперты по поводу поведения ртути в воде будущего водохранилища «строили» свои прогнозы, исходя из представления миграции самородной ртути – жидкого металла, который токсичен для гидробионтов и человека.

В мае 1991 года в полном составе во главе с И.П. Дружининым Экспертная комиссия собралась в г. Горно-Алтайске. Предварительно с помощью вертолёт по маршруту г. Барнаул – г. Горно-Алтайск – Верховья р. Катунь, т.е. на территории бассейнов рек Оби и Катунь, члены Экспертной комиссии ознакомились с районом будущего гидроузла и его возможным влиянием на природную среду. Вертолёт делал несколько посадок для осмотра названных рек и непосредственно на месте предполагаемого строительства. В течение нескольких дней Экспертная комиссия заседала под председательством И.И. Дружинина. Руководители вышеназванных групп доложили общественности Горно-Алтайской области, в том числе и «зеленым», т.е. при полной гласности, предварительные экспертные заключения по существу дискуссионных в проекте вопросов. Я делал доклад по проблеме ртути при полном «аншлаге» в зале заседаний, поскольку эта проблема была главным препятствием строительства Катунской ГЭС. Мои доводы оказались убедительными и вопрос о ртути был снят и больше не возникал. Были сняты вопросы и по другим спорным аспектам. Так, к примеру, было доказано, что влияние Катунской ГЭС на пойму не приведёт к заметному ухудшению гидро-термического и солевого режима почв и их плодородия, а затопление пойм рек Оби и Катунь будет минимальным, так как водохранилище будет долинного типа, т.е. близко к каньонному, исходя из особенностей горного рельефа в районе будущего гидроузла.

Обменявшись мнениями, Экспертная комиссия решила, что в течение лета 1991 года будут доработаны экспертные заключения по возникшим вопросам. В ноябре 1991 года Экспертная комиссия во главе с И.П. Дружининым вновь собралась в Горно-Алтайске и также в духе гласности и в присутствии «зеленых» было выработано, согласовано и составлено Заключение независимой экспертизы проекта Катунской ГЭС. В окончательном тексте Заключения отмечалось, что проведенный независимой Экспертной комиссией анализ представленных для рассмотрения материалов проекта Катунской ГЭС позволяет считать проект соответствующим современным требованиям. Противопоказаний для реализации этого проекта по условиям миграции тяжелых металлов в водохранилище, влияния последнего на поймы Нижней Катунь и Верхней Оби, сейсмичности района строительства, энерго-экономическим характеристикам, социально-правовым вопросам и другим причинам не установлено.

Таким образом, независимая экологическая экспертиза дала положительное заключение по проекту строительства Катунской ГЭС, сняла практически все дискуссионные вопро-

сы. Однако после разрушения в декабре 1991 года Советского Союза, в том числе и Министерства энергетики и электрофикации СССР, строить Катунскую ГЭС стало некому, не на что и нечем, т.е. не было ни рабочей силы, ни денежных средств, ни материалов, ни оборудования, ни строительной техники. Нет Катунской ГЭС и сейчас, т.е. 24 года спустя, и вряд ли она будет построена в ближайшее время, несмотря на положительное заключение ее проекта независимой экологической экспертизой, проведенной под руководством академика РАН И.П. Дружинина.

1. Ивашов П.В. Памяти И.П. Дружинина (к 80-летию со дня рождения) // Изв. Русск. географ. общ-ва. 2009. Т. 141. Вып. 4. С. 89–90.

2. Ивашов П.В. Учёный, прогнозист, организатор науки (об академике И.П. Дружинине) // Вестник ДВО РАН. 2009. № 1. С. 118–124.

3. Ивашов П.В. Академик И.П. Дружинин - выдающийся учёный и организатор науки // Научные основы экологического мониторинга водохранилищ: материалы Всерос. науч.- практ. конф., Хабаровск, 26–29 октября 2010 г. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2010. С. 5–9. (Дружининские чтения; Вып. 4).

4. Ивашов П.В. К методике поисков ртутных месторождений в горно-таёжных условиях // Разведка и охрана недр. 1961. № 6. С. 38–39

ОСОБЕННОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМАРНОЙ РТУТИ В ПРИВОДНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ НАД ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫМИ МОРЯМИ РОССИИ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЙ ЗА 2010-2013 ГГ.)

Калинчук В.В.

Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, Владивосток
viktor_v@poi.dvo.ru

На сегодняшний день изучение особенностей распределения ртути в окружающей среде, процессов, происходящих с ней и механизмов, в которые она включена, обусловлено двумя факторами. Первый – «экологический», вызван необходимостью контроля концентрации ртути в компонентах окружающей среды, в связи с высокой токсичностью почти всех ее форм и соединений, особенно органических, и усугубляющей это свойство способностью ртути к биоаккумуляции и биомагнификации. Второй – «геологический» фактор, связан с поступлением ртути из недр Земли, и особыми физико-химическими свойствами этого элемента, благодаря которым в районе обогащенных ртутью геологических объектов и структур образуются более или менее контрастные био- и геохимические ореолы ее рассеяния, что может быть использовано при решении прогнозно-поисковых и геологических задач [1, 2, 3]. Сюда же можно отнести возможность использования факта присутствия той или иной формы ртути и/или ее повышенного содержания в горных породах, минералах и полезных ископаемых для определения их генезиса, а также изучение распределения ртути в депонирующих компонентах природной среды с целью реконструкции ее состояния в прошлом [4].

Необходимость изучения ртути в атмосфере обусловлена специфическими свойствами данной среды. Во-первых, атмосфера является важной частью биосферы, от ее состояния прямо либо опосредованно зависят все организмы. Во-вторых, только в этой среде могут происходить самые быстрые миграции вещества на дальние расстояния. В-третьих, именно в атмосфере, в приземном слое могут образовываться контрастные атмохимические ореолы рассеяния ртути над источниками ее поступления (как природными, так и антропогенными), в результате чего они успешно идентифицируются и оконтуриваются.

К настоящему моменту на суши проведено относительно большое количество ртутнометрических исследований атмосферного воздуха. Однако на морских акваториях число подобных исследований весьма ограничено, хотя стоит отметить, что оно растет с каждым годом и соответственно все более увеличивается объем знаний об источниках поступления ртути в атмосферу над морями и процессах, которые происходят с этим элементом в системе море-атмосфера. Тем не менее, на сегодняшний день, все же остаются недостаточно изучены особенности пространственно-временного распределения ртути в атмосфере над дальневосточными морями России. Существует лишь небольшое число публикаций, в которых частично рассматривается данный регион. А между тем эти моря обладают важным рыболовным значением, именно здесь ведется один из самых результативных промыслов в мире.

Таким образом, принимая во внимание все вышеизложенное, в теплые периоды года с 2010 по 2013 год включительно на НИС «Академик М.А. Лаврентьев», «Академик Опарин», «Луговое» в Японском, Охотском, Беринговом морях и северо-западной части Тихого океана в районе Курило-Камчатского желоба были проведены ртутнометрические исследования (рис. 1) с целью выявления особенностей пространственно-временного распределения содержания атомарной ртути (Hg^0) в приводном слое атмосферы над дальневосточными морями России и установления причин, обуславливающих эти особенности.

Содержание Hg^0 в воздухе измерялось с помощью современного, отечественного анализатора ртути РА 915+ (ООО «Люмэкс», г. Санкт-Петербург), с нижним пределом обнаружения $0,3 \text{ нг/м}^3$ [5]. Одновременно с измерением содержания ртути определялись различные метеопараметры.

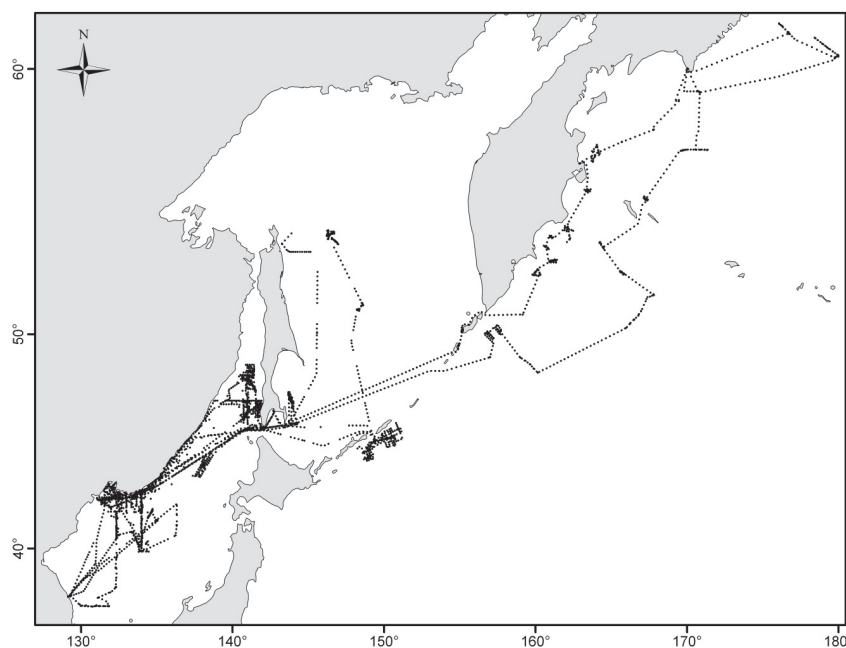


Рис. 1. Точки измерения содержания Hg^0 в приводном слое атмосферы в Дальневосточных морях России (осредненные за 1 час), по результатам исследований с 2010 по 2013 год.

Измерения содержания ртути в воздухе всегда проводились одним способом. Анализируемый воздух со скоростью 15 л/мин закачивался в анализатор встроенным в него компрессором с носовой части судна по шлангу длиной 20 м. Расстояние между воздухозаборным концом шланга и поверхностью воды было около 1,5 м. Во избежание искажения результатов исследования в сторону увеличения значений концентрации ртути в атмосферном воздухе, из-за влияния выхлопных газов судна на него, при обработке данных были исключены те значения, которые были получены при попутном ветре большей скорости судна, а также на стоянках при ветре в корму судна.

В результате проведенных замеров концентрации Hg^0 в воздухе и последующего анализа полученных данных, было выявлено весьма неоднородное пространственное и временное распределение концентрации Hg^0 в приводном слое атмосферы над дальневосточными морями России. Содержание Hg^0 в воздухе изменялось от 0,3 до 5,1 нг/м³ и в среднем составило $1,5 \pm 0,5$ нг/м³. Для сравнения, среднее содержание Hg^0 в приземном слое атмосферы северного полушария составляет 1,5–1,7 нг/м³ [6]. Из графика (рис. 2) и таблицы 1 видно, что содержание Hg^0 постепенно с юга на север и с запада на восток.

Таблица 1. Сопоставление установленных в ходе исследований средних содержаний Hg^0 (нг/м³) в приводном слое атмосферы над дальневосточными морями России

Район	Кол-во измерений	Мин.–макс.	Ср±σ
Японское море и Татарский пролив	21600	0,3–5,1	$1,7 \pm 0,5$
Охотское море и пролив Лаперуза	7204	0,3–2,8	$1,5 \pm 0,4$
Берингово море	4773	0,3–2,0	$1,1 \pm 0,3$
СЗ часть Тихого океана (район Курило-Камчатского желоба)	7548	0,3–2,9	$1,4 \pm 0,4$
Всего	41125	0,3–5,1	$1,5 \pm 0,5$

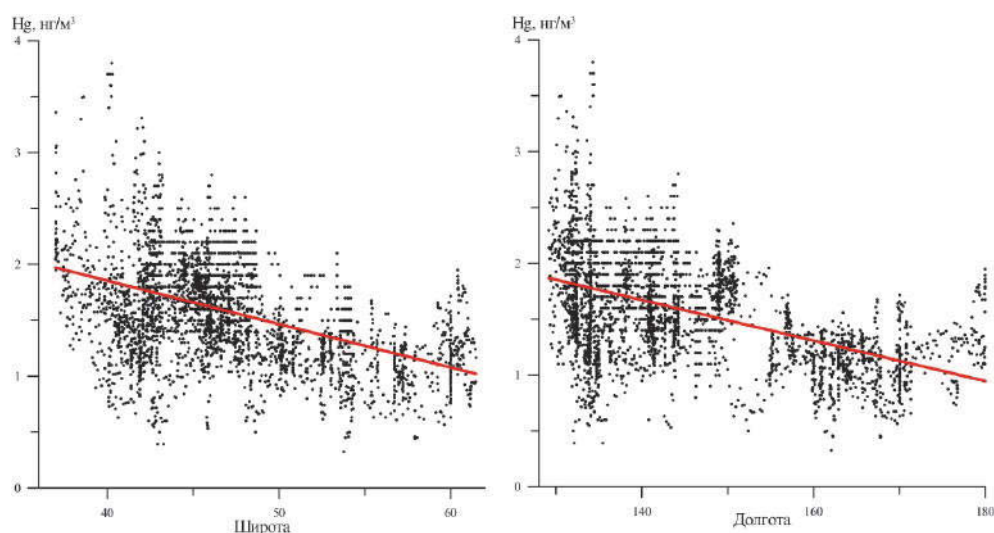


Рис. 2. Изменение содержания Hg^0 в приводном слое атмосферы дальневосточных морей России с широтой и долготой (красная линия – линия тренда).

Установлено, что содержание Hg^0 в приводном слое атмосферы над дальневосточными морями России контролируется двумя основными факторами: 1) глобальным переносом воздушных масс; 2) поступлением ртути от активных геологических источников, расположенных на суше и на дне моря. Эмпирического подтверждения существования суточной вариации содержания Hg^0 в приводном слое атмосферы найдено не было. Возможно, эти изменения происходят в диапазоне, лежащем ниже предела обнаружения анализатора ртути, использованного в исследованиях, или же они нивелируются влиянием основных факторов, либо в результате взаимной компенсации между одновременно протекающими и противоположно направленными суточными циклическими процессами.

Выявленная географическая зональность, заключающаяся в уменьшении содержания Hg^0 с юга на север и с запада на восток обусловлена высокой эмиссией ртути из стран юго-восточной Азии, по большей части из Китая, и в частности переносом ртути воздушными массами из высоко индустриализированного Желтоморского региона [7, 8]. В среднем с приходом воздушных масс из этого региона концентрация Hg^0 в приводном слое атмосферы над Японским морем увеличивается на 40%, а над Охотским на 30%, относительно среднего содержания для дальневосточных морей России ($1,5 \text{ нг/м}^3$).

Перенос воздушных масс от активных вулканов, выбрасывающих различные вещества, в том числе и ртуть, также приводит к увеличению содержания последней в приводном слое атмосферы над дальневосточными морями России. Так, например, в результате перемещения обогащенных атомарной ртутью воздушных масс от извергавшегося камчатского вулкана Плоский Толбачик, было зафиксировано увеличение ее содержания в приводном слое атмосферы над Охотским морем и северо-западной частью Тихого океана, в среднем до $1,7 \text{ нг/м}^3$. Это значение соответствует верхней границе фона для Северного полушария и на 13% превышает среднее значение для дальневосточных морей России. Между тем, относительно среднего значения ($1,1 \text{ нг/м}^3$) характерного для периодов, когда воздушные массы приходили из районов без активных и мощных источников поступления ртути в атмосферу, содержание Hg^0 в приводном слое атмосферы с приходом воздушных масс от извергающегося вулкана увеличилось в среднем на 54%.

В дальневосточных морях России, являющихся активными континентальными окраинами, характерной особенностью которых является интенсивная сейсмичность и магматические (вулканические) процессы, возможно поступление ртути в атмосферу через водную толщу от подводных активных эндогенных геологических объектов. К примеру, в приводном слое атмосферы в районе сопряжения Центральной глубоководной котловины Японского моря с впадиной Татарского пролива над рифтогенными структурами были обнаружены контрастные ореолы рассеяния атомарной ртути [9]. В среднем концентрации Hg^0 образующие

ореолы были на 35% выше относительно среднего содержания Hg^0 в воздухе, окружавшем ореолы и на 53% выше относительно среднего содержания Hg^0 в приводном слое атмосферы над Дальневосточными морями России.

Также в результате проведенных исследований была подтверждена гипотеза о том, что летом воздушный бассейн центральной части Арктики является экспортером ртути. В Беринговом море было зафиксировано несколько эпизодов увеличения содержания Hg^0 в приводном слое атмосферы обусловленных приходом арктического воздуха из центральной части Северного Ледовитого океана. Средняя концентрация Hg^0 ($1,5 \pm 0,2$ нг/м³) в эти периоды не превышала фоновый диапазон для Северного полушария и была немного выше среднего для Дальневосточных морей. Однако относительно среднего значения ($1,0$ нг/м³) установленного для периодов, когда воздушные массы приходили в этот регион из других районов, концентрация ртути была выше в среднем на 50%. По-видимому, в летний период года в покрытой льдами части Северного Ледовитого океана происходят некие процессы, прямо и/или опосредованно контролируемые энергией Солнца, в результате действия которых ртуть в атомарной форме поступает в прилегающую атмосферу, создавая в ней повышенные относительно фона концентрации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №14-05-00723).

1. Машьянов Н.Р. Газортутная съемка в приземном слое атмосферы при поисках рудных месторождений // Автореф. дис. к.г.-м.н., Ленинград: ЛГУ, 1985. 25 с.
2. Озерова Н.А. Ртутная дегазация земли: геолого-экологические следствия // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. Мат-лы Междунар. симп. М.: ГЕОХИ РАН. 2010. С. 24–31.
3. Фурсов В.З. Ртутометрические методы при геологическом картировании и экологических исследованиях: Методическое руководство. М.: ГЕОКАРТ: ГЕОС, 2006. 315 с.
4. Гелетий В. Ф., Калмычков Г. В., Пархоменко И.Ю. Ртуть в осадочной толще озера Байкал // Геохимия. 2007. № 2. С. 199–207.
5. Sholupov S., Pogarev S., Ryzhov V., Mashyanov N., Stroganov A. Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples // Fuel Processing Technology. 2004. V. 85. P. 473–485.
6. Lindberg S., Bullock R., Ebinghaus R., Engstrom D., Feng X., Fitzgerald W., Pirrone N., Prestbo E., Seigneur C. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. Ambio. 2007. № 36(1). P. 19–32.
7. Аксентов К.И., Калинин В.В. Особенности распределения атомарной ртути в приводном слое атмосферного воздуха Японского моря осенью 2010 г. // Метеорология и гидрология. 2012. № 10. С. 44–51.
8. Калинин В.В., Астахов А.С., Мишуков В. Ф., Аксентов К.И. Изменение концентрации атомарной ртути в приводном слое атмосферы над акваторией Уссурийского залива Японского моря во время прохождения тайфуна Болавен в 2012 г. // Метеорология и гидрология. 2013. № 5. С. 26–35.
9. Калинин В.В., Астахов А.С. Атмохимические ореолы рассеяния ртути над активными геологическими структурами северной части Японского моря // Геология и геофизика. 2014. № 12. С. 1728–1737.

ТРАНСГЕНЕРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ХЛОРИДА РТУТИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА САМОК БЕЛЫХ КРЫС

Капустина Е.А.

ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», Ангарск
kapustinkaE@yandex.ru

Согласно определению ВОЗ, ртуть относится к тяжелым металлам, которые представляют большую опасность для живых организмов. Основное количество элементарной ртути содержится в земной коре и водах Мирового океана. Окисляясь на воздухе, элементарная ртуть образует неорганические соединения, которые попадают в водоемы и почву с дождем, снегом, промышленным и бытовым мусором. Модифицируясь под воздействием бактерий, фитопланктона и грибов, неорганическая ртуть переходит в органические формы, которые накапливаются при прохождении по пищевым цепям и попадают в организм человека с рыбой, морепродуктами и другими продуктами питания. Из неорганических соединений ртути наиболее распространена сулема (хлорид ртути) [1].

Ртуть обладает кумулятивными свойствами. Наиболее выражено накопление вещества в почках, головном мозге, печени [2]. Также известно, что ртуть способна вызывать мутации у эукариота. В экспериментах на культурах клеток млекопитающих выявлены хромосомные aberrации и сестринские хроматидные обмены, одноцепочечные разрывы ДНК в фибробластах крыс и мышей [3]. В эксперименте установлено, что хлорид ртути обладает и гонадотропными эффектами, вызывая изменения в течении эстрального цикла у самок хомяка, такие как прекращение развития фолликулов, колебания уровня половых гормонов [4].

Таким образом, показано, что ртуть обладает кумулятивным, мутагенным и действием на организм млекопитающих. Данный факт указывает на возможность появления эффектов воздействия ртути на потомков, чьи родители контактировали с данным токсикантом.

Цель работы: изучение воздействия сулемы на развитие потомства первого и второго поколений, полученного от самок аутбредных крыс, подвергавшихся воздействию данным веществом.

Материалы и методы

В течение шести недель 10 опытным самкам белых крыс подкожно вводили раствор сулемы (0,05 мг ртути на 100 г веса животного). Контрольным особям подкожно вводили физиологический раствор. После окончания инъекций белые крысы опытной и контрольной групп были спарены с интактными самцами для получения потомства первого поколения (F1). После достижения F1 половозрелого возраста данные особи спаривались с интактными для получения второго поколения животных (F2). Крысята, полученные от самок белых крыс контрольной группы, служили группой сравнения для особей, полученных от самок, подвергавшихся воздействию сулемы.

Животных обследовали в половозрелом возрасте (3 месяца), измеряли массу тела, как интегральный показатель состояния организма, а также изучали поведение в тестах «открытое поле» и «чужак-резидент». Исследования проводились в соответствии с «Правилами лабораторной практики» (приказ МЗСР РФ № 708М от 23.08.2010 г.).

Полученные материалы экспериментов обрабатывали с использованием методов параметрической (критерий Стьюдента) и непараметрической (критерий Манна-Уитни) статистики с применением ППП «STATISTICA 6.1» (StatSoft). Нулевые гипотезы об отсутствии различий между группами отвергали при достигнутом уровне значимости соответствующего статистического критерия $p < 0,05$. Для принятия решения о виде распределения признаков использовали критерий Шапиро-Уилка.

Результаты

Обследование потомства F1, полученного от самок, перенесших интоксикацию хлоридом ртути до наступления беременности, выявило влияние токсиканта на потомство.

Взвешивание экспериментальных животных обнаружило значимое возрастание массы тела у особей опытной группы по сравнению с контролем: у самцов – 165,0(153–185) г и 155,0(140–170) г соответственно; у самок – 165,0(150–170) г и 145,0(140–155) г соответственно.

Изучение поведения в открытом поле выявило ряд отличий в активности животных. Так, меньшее суммарное количество поведенческих актов – 69,0(63,0–77,5) в опытной и 83,0(67,0–91,0) в контрольной группе – и большее количество и «сидит» – 2,0(1,0–3,0) и 0(0–1,0) соответственно – свидетельствовали о снижении двигательной активности мужских особей опытной группы. Также у них наблюдалось меньшее количество обнюхиваний – 23,0(20,5–25,0) и 29,0(25,0–35,0) соответственно, что демонстрировало снижение ориентировочно-исследовательской активности данных животных.

В поведении белых крыс-самок опытной группы F1, наоборот, выявлено усиление ориентировочно-исследовательской активности, что отражено в большом количестве вертикальных стоек по сравнению с контролем – 1,2(0,4–1,7) и 0(0–1,3) соответственно. Показатели двигательной активности не отличались у женских особей опытной и контрольной групп.

Зоосоциальное поведение, оцениваемое тестом «чужак-резидент», не имело статистически значимых отличий у животных F1.

Результаты обследования белых крыс F2 обнаружили значимое уменьшение массы тела у самок опытной группы – 145,0(115,0–150,0) г – по сравнению с контролем – 155,0(145,0–170,0) г. Данный показатель среди мужских особей не имел статистически значимых отличий – 160,0(135,0–185,0) г и 155,0(145,0–170,0) г соответственно.

Активность самцов опытной группы в открытом поле характеризовалась повышенным уровнем тревожности, что подтверждалось большим количеством движений на месте при сравнении с контролем – 2,0(0–3,0) и 0,9(0–1,0) соответственно. Вместе с тем меньшая длительность обнюхиваний – 3,6(2,9–4,6) сек и 4,7(3,3–6,2) сек соответственно – свидетельствовала о снижении ориентировочно-исследовательского поведения у данных особей по сравнению с контролем.

В поведении белых крыс-самок опытной группы отмечено возрастание длительности локомоций – 3,0(2,5–3,4) сек и 2,5(2,2–2,9) сек соответственно, что свидетельствовало об усилении двигательной активности. Также наблюдалось и возрастание уровня исследовательского поведения, что подтверждалось большим количеством норок у опытной группы – 2,2(1,9–2,8) и 1,7(1,5–2,4) соответственно.

Зоосоциальное поведение самцов опытной группы F2 отличалось повышенной агрессивностью по сравнению с контролем, что подтверждалось большим количеством стоек – 1,0(0–3,0) и 0(0–1,0) – и атак на чужака – 1,0(0–2,0) и 0 соответственно. Активность самок в данном тесте не имела статистически значимых отличий.

Обсуждение

По результатам представленного исследования можно заключить, что хлорид ртути оказывает воздействие на развитие потомства первого и второго поколений самок аутбредных крыс, подвергавшихся воздействию токсиканта до наступления беременности. Выше было сказано, что сулема обладает кумулятивными свойствами и, таким образом, при беременности выход сулемы из депо может способствовать непосредственному влиянию токсиканта на развивающийся плод. Rudge C.V. с соавторами установили, что концентрация ртути в пуповинной крови была в два раза выше, чем в материнской [5], что подтверждает возможность выхода ртути из депо и непосредственное воздействие токсиканта на развивающийся организм, последствия чего были выявлены у потомства F1 в данном эксперименте.

В представленных результатах также показано и нарушение развития у потомства F2, что невозможно объяснить непосредственным воздействием на эмбрионы депонированной ртути. Возможно, мутагенный эффект токсиканта проявился изменением генетического материала в половых клетках родителей, что повлияло на развитие организма потомков F2. Поставленная проблема о воздействии ртути на потомство аутбредных крыс, подвергавших-

ся воздействию токсиканта до наступления беременности, требует дальнейшего изучения для уточнения механизмов данного явления.

Выводы:

1. Сулема оказывает воздействие на развитие потомства F1 и F2 поколений, полученных от самок аутбредных крыс, подвергавшихся воздействию токсиканта до наступления беременности.

2. У половозрелых особей отмечено изменения массы тела и нарушения двигательной, ориентировочно-исследовательской и зоосоциальной активности.

1. Арефьева А.С. Современные представления о влиянии ртути на клеточном и системном уровне / А.С. Арефьева, В.В. Барыгина, О.В. Зацепина // Экология человека. 2010. –№ 8. С. 35–41.

2. Ефимова Н.В. Проблемы, связанные с загрязнением ртутью объектов окружающей среды / Н.В. Ефимова // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 2005. №1 (39). С. 127–133.

3. Bonacker D. Genotoxicity of inorganic mercury salts based on disturbed microtubule function / D. Bonacker // Archives of toxicology. 2004. Vol. 68, № 10. P. 575–583.

4. Lamperti A.A. Localization, accumulation and toxic effects of mercuric chloride on the reproductive axis of the female hamster / A.A. Lamperti, R.H. Printz // Biology of reproduction. 1974. № 11. P. 180–186.

5. Rudge C.V. The placenta as a barrier for toxic and essential elements in paired maternal and cord blood samples of South African delivering women / C.V. Rudge // Journal of environmental monitoring. 2009. Vol. 11, № 7. P. 1322–1330.

ПРЕДПОСЫЛКИ МЕТИЛИРОВАНИЯ РТУТИ ВО ЛЬДАХ РЕКИ АМУР

¹Кипер Р.А., ¹Кондратьева Л.М., ²Голубева Е.М.

¹*Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск*
burewestnik@mail.ru

²*Институт тектоники и геофизики ДВО РАН, Хабаровск*
evg8302@ya.ru

Ранее проблема ртутного загрязнения р. Амур обсуждалась в связи с работой Амурского ЦКК и скоплением ртути содержащих отходов. В 90-е годы сотрудниками ИВЭП ДВО РАН были проведены подробные исследования геохимического фона и загрязнения территории бассейна р. Амур тяжелыми металлами. К источникам ртутного загрязнения были отнесены: промышленные центры (города Хабаровск, Амурск, Комсомольск-на-Амуре) и р. Сунгари. Были представлены усредненные данные по содержанию ртути в донных отложениях для Среднего и Нижнего Амура – 0,20 (0,10–0,46 мг/кг). В рыбе, выловленной в тот период, также фиксировали повышенное содержание ртути (без указания концентраций). Значительное накопление тяжелых металлов и ртути было зарегистрировано в поверхностном слое донных отложений устьевой зоны р. Амур, где происходит активная седиментация взвешенных веществ [0]. Вновь с ртутным загрязнением р. Амур столкнулись в 2010–2014 годы, когда государственные службы, осуществляющие мониторинг состояния р. Амур обнаружили в довольно высокие концентрации ртути (в пределах 10–20 ПДК).

Несмотря на многолетние исследования, остаются нерешенными множество вопросов связанных с метилированием ртути [0]: неизвестен способ транспортирования ртути в клетки (предполагается активный или облегченный транспорт); не установлено, каким именно химическим механизмом передается метильная группа на ртуть; какой вклад вносит синтрофия в процесс метилирования ртути; неполно исследовано влияние веществ, содержащихся в окружающей среде, неизвестен механизм окислительного разложения метилртути микроорганизмами. Микробиологическая трансформация играет ключевую роль в геохимических циклах большинства элементов, изменяя их степень окисления и распределение между органическими и неорганическими формами. Как следствие, изменяются физические и химические свойства элементов, что влияет на их подвижность и распределение в различных природных средах.

Скорость микробного метилирования ртути зависит от ряда экологических факторов, которые могут влиять на биодоступность ртути и структуру микробного сообщества: температура, pH, окислительно-восстановительный потенциал, доступность питательных веществ и акцепторов электронов, а также присутствие лигандов и адсорбирующих поверхностей. Тем не менее, эти параметры не могут рассматриваться независимо друг от друга, так как они часто взаимодействуют, в результате чего образуется сложная система синергических и антагонистических эффектов.

Проведенные ранее исследования свидетельствуют о ртутном загрязнении разных компонентов экосистемы р. Амур, в том числе воды, донных отложений и льда [0, 0]. Исследования льдов рек Амур и Сунгари после техногенной аварии в Китае в ноябре 2005 г. показали, что численность микроорганизмов существенно увеличивалась в присутствии разнообразных органических веществ, которые аккумулировались в толще льда [0, 0].

Многие сведения говорят о возросшей миграционной способности ртути, которая обусловлена микробиологической активностью в присутствии органических веществ. Метилированию ртути в зимний период могут способствовать лимит кислорода, сброс недостаточно очищенных сточных вод, питание подземными железосодержащими водами, активизация процессов сульфатредукции в донных отложениях. Новое звучание приобретает ртутная проблема в масштабах всего бассейна вследствие трансграничного загрязнения р. Амур и при весеннем выносе льдов в прибрежные акватории Японского моря.

В статье представлены результаты послойного исследования льда по химическим и микробиологическим показателям в зимний период 2011–2012 гг. в основном русле р. Амур и Пемзенской протоке в районе города Хабаровска.

Объекты и методы исследования

Керны льда были отобраны в марте 2012 гг. во время зимней экспедиции сотрудников Института водных и экологических проблем под руководством А.Н. Махинова. Керны льда отбирали по поперечному профилю (от левого к правому берегу) в основном русле р. Амур и Пемзенской протоке. Для анализа были использованы расплавы проб льда из разных слоев. Определение численности культивируемых гетеротрофных бактерий (КГБ) проводили путем посева 0,1 мл расплава льда на агаризованные селективные среды методом предельных разведений с последующим пересчетом на 1 мл талой воды и выражали в колониеобразующих единицах (КОЕ/мл). Содержание этилацетата определяли методом газовой хроматографии (газовый хроматограф Shimadzu GC-2010) согласно ISO 11423-1. Определение ртути проводили на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS Elan DRC II PerkinElmer (США).

Результаты и обсуждение

Микробиологическая трансформация является важным фактором, определяющим форму существования ртути. Растворимые органические вещества обычно стимулируют микробную активность, и тем самым могут способствовать синтезу метилртути. Так микробиологические исследования проб льда, показали, что высокая численность культивируемых гетеротрофных бактерий отмечена в основном русле р. Амур у левого и правого берега (рис. 1). Максимальная численность установлена у левого берега в 30–40 см слое льда. В расплаве этого слоя льда присутствовал детрит. Численность КГБ у правого берега была ниже и постепенно увеличивалась по направлению к нижним слоям льда. Согласно микробиологическим данным качество воды в Пемзенской протоке в период формирования ледового покрова было существенно выше, это нашло отражение в более низкой численности бактерий в разных слоях льда, по сравнению с основным руслом р. Амур. Характерный профиль распределения численности микроорганизмов по слоям льда может быть связан со спецификой поступления органических веществ с водными массами в период формирования конкретного слоя льда.

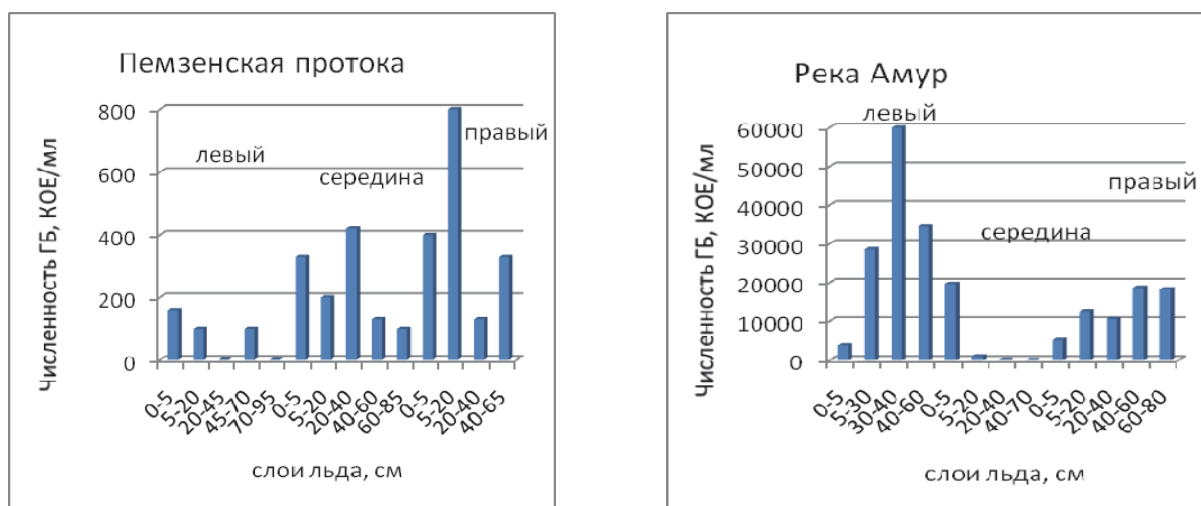


Рис. 1. Послойное изменение численности КГБ в разных слоях льда р. Амур и Пемзенской протоки (март, 2012 г.) по направлению: левый берег, середина, правый берег.

Так высокая численность КГБ в 30–40 см слое льда может быть связана с техническими выпусками через платины из Бурейского и Зейского водохранилищ, расположенных на левобережной территории бассейна р. Амур. Ранее неоднократно отмечалось, что вдоль левого берега в осенний период перемещались водные массы с высоким содержанием орга-

нических веществ (ОВ), особенно во время паводков в бассейнах рек Зeya и Бурея [0]. Численность гетеротрофных бактерий в разных слоях льда отражает содержание азотсодержащих и ароматических органических соединений, поступивших в водотоки в период формирования ледового покрова.

Согласно исследованиям, проведенным на Амуре в 2011–2012 гг., качественный и количественный состав летучих компонентов в подледной воде и в нижних слоях льда существенно отличались. Доминирующим компонентом по поперечному реке и в протоке был этилацетат. Причем, в нижних слоях льда установлены более высокие концентрации этилацетата, чем в подледной воде (табл. 1). Можно предположить, что этот широко распространенный во льдах компонент является продуктом микробиологического разложения высокомолекулярных органических веществ различного генезиса.

Таблица 1. Содержание летучих органических веществ (мг/л) в нижнем слое льда и подледной воде р. Амур в районе г. Хабаровска (март 2012 г.)

Компоненты	Левый берег		Середина		Правый берег	
	Вода	Лед	Вода	Лед	Вода	Лед
Гексан	4,6	нпо	16,8	3,0	6,4	3,2
Этилацетат	1,9	3,3	4,2	18,2	2,8	9,9
Стирол	7,4	3,6	6,1	3,7	5,3	1,7

Нпо – ниже пределов обнаружения.

При послойном исследовании ледового покрова высокие концентрации этилацетата были определены в основном русле р. Амур на середине и у правого берега (рис. 2). Максимальная концентрация (18,2 мг/л) была зарегистрирована на середине в нижнем 40–70 см слое льда. Высокие концентрации этилацетата (8,0–11,1 мг/л) также были установлены на середине Пемзенской протоки по всей толще льда. У берегов в слоях льда, формирующихся в начале ледостава его концентрации, были ниже в 2–3 раза. Кроме того, у правого берега был обнаружен слой льда (20–30 см), в котором присутствовали ацетальдегид (4,1 мг/л), бензол (0,5 мг/л) и стирол (2,0 мг/л). У левого берега в слое льда 30–45 см кроме этилацетата были идентифицированы акрилонитрил, встречающийся в сточных водах текстильной промышленности, а также гексан и стирол. Можно предположить, что в период ледостава из основного русла р. Амур в Пемзенскую протоку поступали компоненты сточных вод химических предприятий.

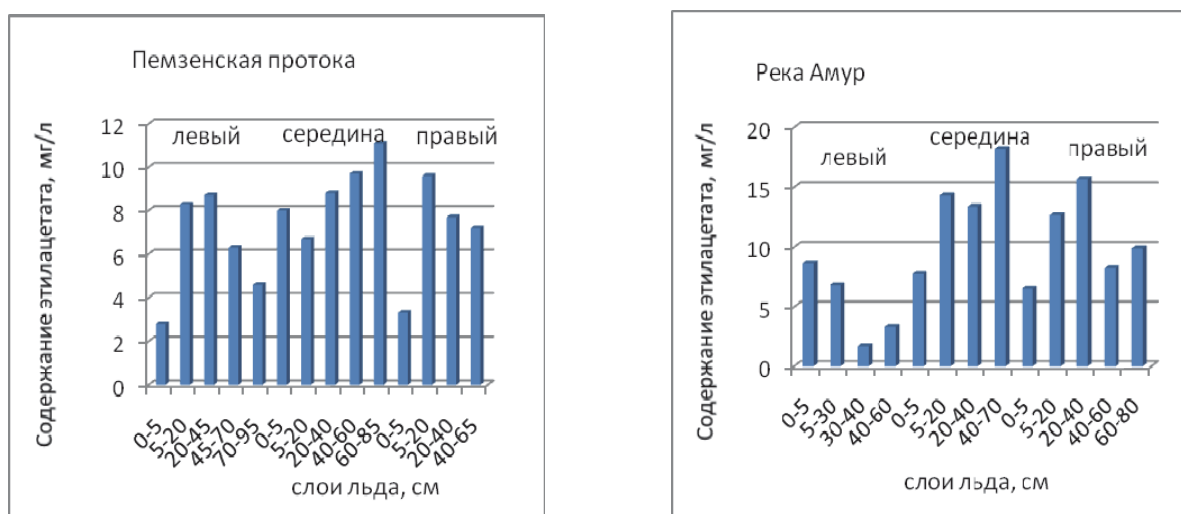


Рис. 2. Послойное изменение содержания этилацетата в разных слоях льда р. Амур и Пемзенской протоки (март, 2012 г.) по направлению: левый берег, середина, правый берег.

Согласно литературным данным, этилацетат может образовываться в результате микробиологической трансформации природных органических веществ при участии дрожжей

[0] или сахаромикетов [0]. Однако выявленный нами в речном льду этилацетат может быть, как антропогенного происхождения (входил в состав сточных вод), так и микробиологического происхождения. Отмечено, что при высокой численности микроорганизмов в образцах льда, концентрация этилацетата была заметно ниже. Это может быть связано с микробиологическим потреблением этилацетата в условиях отсутствия поступления других органических веществ в толщу льда.

Исследования льда в 2012 году показали, что наибольшая концентрация ртути ($0,13 \text{ мкг/дм}^3$) содержится в верхних слоях льда у правого берега реки Амур и у левого берега Пемзенской протоки ($0,14 \text{ мкг/дм}^3$). На середине исследуемых водотоков концентрация ртути во всех слоях льда была минимальной (ниже предела обнаружения и $0,01\text{--}0,02 \text{ мкг/дм}^3$ соответственно). При анализе разных слоев льда наблюдается постепенное снижение концентрации ртути от верхнего слоя к нижнему. Что может быть объяснено поверхностным стоком соединений ртути с берегов водотоков, который уменьшается в процессе ледостава.

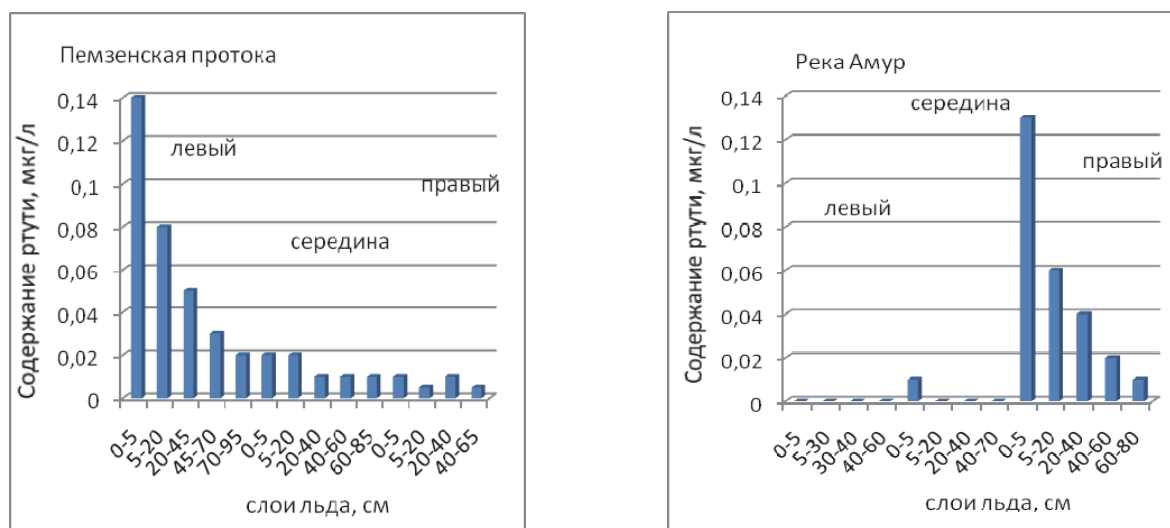


Рис. 3. Послойное изменение содержания ртути в разных слоях льда р. Амур и Пемзенской протоки (март, 2012 г.) по направлению: левый берег, середина, правый берег.

Источниками ртути также может быть трансграничное поступление ртути с территории КНР с водами р. Сунгари, в которой, согласно данным китайских исследователей, содержание ртути составляло $0,009\text{--}0,069 \text{ мкг/дм}^3$ [0]. Согласно последним исследованиям, основными метиляторами ртути могут выступать железоредуцирующие и сульфатредуцирующие бактерии, которые способны окислять различные источники углерода [0, 0, 0]. Интенсивность метилирования зависит от содержания органических веществ, в том числе гумусовых кислот, неорганических анионов (хлоридов, сульфатов), содержания кислорода, температуры и кислотности воды [0, 0, 0]. Ранее было показано, что в устьевых зонах крупных притоков р. Амур (Зея и Бурей), с которыми поступают гумифицированные воды, активно развиваются сульфатредуцирующие бактерии [0].

Выводы

В процессе исследования, было установлено, что в р. Амур в зимний период во льдах аккумулируются органические вещества и ртуть, которые при формировании анаэробных условий в толще льда могут вовлекаться в микробиологические процессы метилирования. При замерзании льда образуются микролинзы с повышенной концентрацией солей и органических веществ, которые имеют более низкую температуру замерзания. В этих микролинзах развиваются микробные сообщества, которые используя органические и неорганические вещества, способны участвовать в метилировании ртути. Учитывая региональную специфику сезонного изменения содержания гуминовых веществ в амурской воде, низкие концентрации доступных органических веществ во льдах, возможно разрушение ртуть-гуматных комплексов и вовлечение ртути в биогеохимические циклы. При весеннем ледоходе и таянии льда

метилированная ртуть, обладающая повышенной биодоступностью, может включаться в трофические сети р. Амур, а также выноситься в прибрежные акватории Японского моря.

1. Кот Ф.С. Тяжелые металлы в донных отложениях Среднего и Нижнего Амура // Биогеохимические и экологические оценки техногенных экосистем бассейна реки Амур. Владивосток: Дальнаука. 1994. С. 123–135.
2. Liu G., Cai Y., O'Driscoll N. Environmental chemistry and toxicology of mercury. Hoboken: John Wiley and Sons, Inc. 2012. 596 p.
3. Кондратьева Л.М., Андреева Д.В., Голубева Е.М. Влияние крупных притоков на биогеохимические процессы в реке Амур // География и природные ресурсы. 2013. № 2. С. 36–46.
4. Kondratyeva L.M., Pan E.V., Zhukov A.G. Pollution of the Amur River during an Ice cover: Primary Factors of Ecological Risk // Proceedings of the 2nd Intern. Meeting of Amur-Okhotsk Consortium // Published by Amur-Okhotsk Consortium. Sapporo. 2012. P. 35–41.
5. Кондратьева Л.М., Бардюк В.В., Жуков А.Г. Аккумуляция и трансформация токсичных веществ во льдах рек Амур и Сунгари после техногенной аварии в Китае в 2005 г // Лед и снег. 2011. № 4. С. 118–124.
6. Кондратьева Л.М., Фишер Н.К. Микробиологические исследования льдов рек Амур и Сунгари // Криосфера земли. 2012. Т. XVI. № 1. С. 82–93.
7. Il'chenko A.P., Shcherbakova V.A. Effect of Vitamin Concentration on the Synthesis of Lactate, Ethanol, Pyruvate, and Ethyl Acetate in Cells of the Yeast *Dipodascus magnusii* // Microbiology. 2008. V. 77. No. 4. P. 430–435.
8. Plata C., Mauricio J.C., Millan C., Ortega J.M. Influence of glucose and oxygen on the production of ethyl acetate and isoamyl acetate by a *Saccharomyces cerevisiae* strain during alcoholic fermentation / World Journal of Microbiology and Biotechnology. 2005. V. 21. P. 115–121.
9. Zhang Z. S., Sun X. J., Wang Q. C., Zheng D. M., Zheng N., Lv X. G. Recovery from Mercury Contamination in the Second Songhua River, China // Water, Air and Soil Pollution. 2010. V. 211. P. 219–229.
10. Wasik J. K. C. et al. Methylmercury Declines in a Boreal Peatland When Experimental Sulfate Deposition Decreases / Environ. Sci. Technol. 2012. V. 46. P. 6663–6671.
11. Kerin E.J., Gilmour C.C., Roden E., Suzuki M.T., Coates J.D., Mason R.P. Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria // Appl Environ Microbiol. 2006. V. 72. P. 7919–7921.
12. Моисеенко Т.И. Ртуть в гидросфере // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. Материалы Международного симпозиума (Москва, 7-9 сентября 2010 г.). М.: ГЕО-ХИ РАН. 2010. С. 19–24
13. Ермаков В.В. Биогенная миграция и детоксикация ртути // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. Материалы Международного симпозиума (Москва, 7-9 сентября 2010 г.). М.: ГЕО-ХИ РАН, 2010. С. 5–14
14. Gilmour C.C., Henry E.A., Mitchell R. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments / Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26. P. 2281–2287.
15. Кондратьева Л.М., Шунькова Н.Н., Андреева Д.В. Влияние ионов тяжелых металлов на структуру бактериобентоса из различных местообитаний в реке Амур // Чтения памяти Владимира Яковлевича Леванидова. 2011. Вып. 5. С. 239–246.

РТУТЬ В СРЕДЕ И ПРОМЫСЛОВЫХ ОРГАНИЗМАХ ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ МОРЕЙ

^{1,2}Ковековдова Л.Т., ¹Кику Д.П.

¹Тихоокеанский научно-исследовательский рыбохозяйственный центр

²Дальневосточный федеральный университет

Загрязнение морей ртутью обычно связывают с антропогенной деятельностью. Тем не менее, в морских районах мсталлогсических и нефтегазоносных провинций нередко встречаются повышенные концентрации ртути природного происхождения. Их возникновение обусловлено активным участием ртути во всех стадиях глубинных геологических процессов. Известно, что ртуть один из самых токсичных металлов. Ртуть и её соединения по степени токсичности относятся к I классу опасности, представляя собой, вещества, способные длительное время оказывать негативное влияние на состояние компонентов среды и биоты.

В лаборатории прикладной экологии и токсикологии ФГБНУ «ТИНРО-Центр» в течение последних четырёх лет проводится мониторинг содержания металлов, в том числе и ртути в морской воде и промысловых организмах дальневосточных морей.

Цели работы:

1. Оценка уровней содержания общей ртути в поверхностных водах дальневосточных морей в районах промысла.
2. Оценка безопасности промысловых гидробионтов из акваторий Дальневосточного бассейна по содержанию ртути.

Карты-схемы мест отбора проб воды представлены на рис. 1–4.

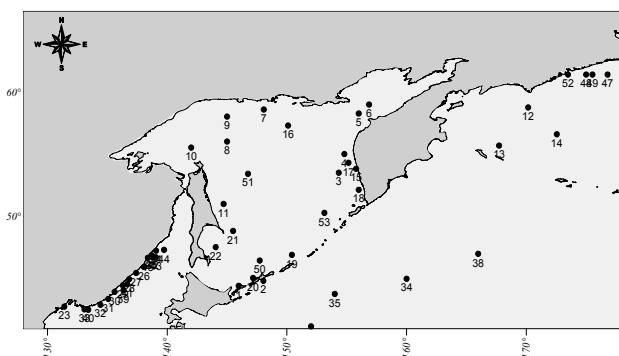


Рис. 1. Карта-схема отбора проб морской воды, 2011 г.

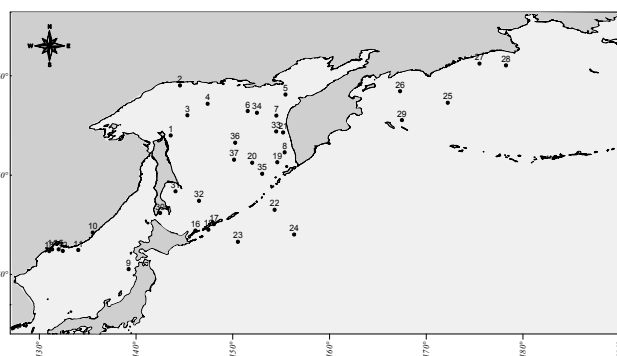


Рис. 2. Карта-схема отбора проб морской воды, 2012 г.

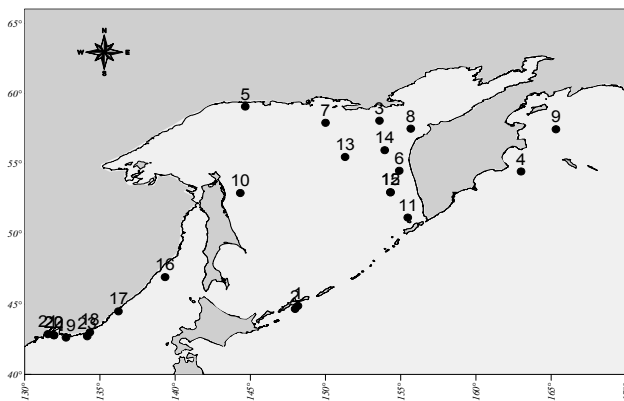


Рис. 3. Карта-схема отбора проб морской воды, 2013 г.

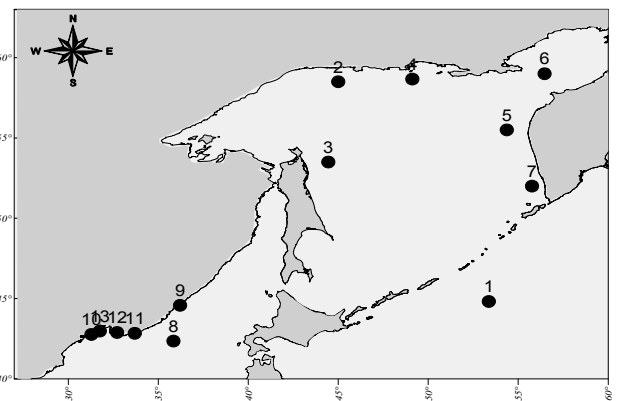


Рис. 4. Карта-схема отбора проб морской воды, 2014 г.

Концентрации ртути в исследуемых образцах гидробионтов определяли беспламенным атомно-абсорбционным методом на прямом анализаторе ртути DMA – 80, в пробах воды на микроанализаторе фирмы «Hiranuma» Hg–1.

В качестве стандартных образцов использовали государственные стандартные образцы растворов металлов – ГСОМ.

Таблица 1. Диапазоны концентраций ртути в морской воде, мкг/л

Район	Год	Hg
Охотское море	2011	0,03–0,70
	2012	0,02–9,00
	2013	0,045–0,250
	2014	0,030–0,320
Японское море	2011	0,03–0,25
	2012	0,04–0,07
	2013	0,02–0,20
	2014	0,020–0,078
Северо-Западная часть Тихого Океана	2011	0,03–0,04
	2012	0,03–0,04
	2013	0,035–0,050
	2014	0,030–0,035
Берингово море	2011	Измерения не проводились
	2012	0,03–4,50
	2013	0,03–0,05
	2014	Измерения не проводились

Мониторинговые исследования предполагают сравнение многолетних результатов содержания токсичных элементов в компонентах среды и гидробионтах.

Повышенные концентрации, относительно ПДК ртути в морской воде были отмечены на единичных станциях.

В поверхностных водах Охотского моря в 2011–2014 гг. на единичных станциях отмечали повышенные содержания ртути относительно ПДК. Выявлено превышение ПДК ртути в морской воде Берингова моря на трёх станциях в 2012 г. и на одной станции в морской воде открытой части залива Петра Великого в 2013 г.

В распределении различных форм ртути в океанской экосистеме имеются некоторые закономерности. Например, концентрации растворенной ртути в прибрежных зонах океана значительно выше, чем в открытых частях. Также высоки они и в глубоководных зонах с недостатком кислорода, где процессы аккумуляции ртути идут более интенсивно за счет растворения частиц взвеси. Метилированные формы ртути были обнаружены в глубинных слоях открытых частей океана, в продуктивных зонах – там наблюдались самые высокие концентрации монометилртути и диметилртути. В общем метилированные формы ртути составляют 10% от общего объема ртути в природной среде. Элементарная ртуть обнаружена в активном слое и в более глубоких слоях океана [1, 2].

Выявленное превышение предельно допустимых концентраций ртути в поверхностных водах Охотского моря, происходит в связи с поступлением элемента из атмосферы, в которую ртуть вносится в результате техногенного воздействия.

Ртуть в гидробионтах

Мониторинговые исследования содержания ртути проводились в органах рыб, доставленных в разное время из отдельных районов ДВ морей, на основании полученных данных, возможно, было провести только их оценку на соответствие существующих нормативов содержания ртути (табл. 2).

Содержание токсичных элементов в тканях обследованных рыб не превышало предельно допустимых уровней концентрации ртути равной 0,5 мг/кг [3].

Таблица 2. Средние концентрации ртути в мышцах промысловых рыб, мг/кг сыр. массы

Вид	Район	2011	2012	2013	2014
		Концентрация			
Минтай (<i>Theragra chalcogramma</i>)	Японское море	0,037±0,010	0,040±0,012	0,040±0,010	0,029±0,08
Камбала жёлтопёрая (<i>Limanda aspera</i>)	Японское море	0,040±0,015	0,029±0,006	0,030±0,010	0,034±0,07
Терпуг (<i>Hexagrammos octogrammus</i>)	Японское море	0,040±0,014	0,042±0,010	0,040±0,012	0,019±0,05
Камбала колючая (<i>Pleuronectes (Limanda) asper</i> Pallas)	Японское море	0,023±0,009	0,032±0,013	0,034±0,012	0,030±0,010
Камбала малоротая (<i>Microstomus stelleri</i>)	Японское море	0,040±0,016	0,029±0,008	0,027±0,09	0,030±0,010
Горбуша (<i>Oncorhynchus gorbuscha</i>)	ПЗЮКТО	0,039±0,010	0,040±0,010	0,036±0,09	0,042±0,014
Горбуша (<i>Oncorhynchus gorbuscha</i>)	ПЗЮКТО	0,018±0,007	0,040±0,010	0,040±0,012	0,029±0,012
Сельдь тихоокеанская (<i>Clupea pallasii</i>)	Охотское море	0,025±0,008	0,045±0,012	0,040±0,012	0,038±0,012

Морские ракообразные являются одним из важных объектов промысла в дальневосточном рыбопромысловом бассейне. Ареал обитания ракообразных в дальневосточных морях довольно широк. В подзоне Приморья добывается до 15 тыс. т. крабов. Мониторингу содержания токсичных элементов в ракообразных в мире придается особое значение, особенно в таких странах, как Италия, Франция, Испания, Греция и Португалия. [4]. В таблице представлены диапазоны концентраций ртути в ракообразных из Японского моря, выловленных в 2013–2014 гг.

Таблица 3. Диапазоны концентрации ртути в мягких тканях ракообразных из Японского моря, мкг/г сыр. массы

Вид	Орган	Hg
Креветка северная (<i>Pandalus borealis</i>)	Брюхо	0,023–0,039
Креветка гребенчатая (<i>Panndalus hipsinotus</i>)	Брюхо	0,025–0,032
Шримс медвежонок (<i>Sclerocrangon salebroso</i>)	Брюхо	0,024–0,033
Краб стригун (<i>Chionoecetes opilio</i>)	Фаланга	0,020–0,029
	Клешня	0,04–0,30
Краб камчатский (<i>Paralithodes camtschatica</i>)	Фаланга	0,020–0,025
	Клешня	0,030–0,060

Выявлено повышенное содержание ртути в мягких тканях краба (*Paralithodes camtschatica*).

В 2012 году было отмечено превышение ПДУ концентрации ртути в камчатском крабе из залива Петра Великого, а в 2011 единичные случаи превышения ПДУ этого элемента в крабе-стригуне [5]. В СанПиН 2.3.2.1078-01 [3] указаны ПДУ общего содержания ртути в тканях рыб, моллюсков и водорослей, однако логичнее было бы определять количество органических и минеральных форм этого элемента. Метилированная форма ртути из-за большей растворимости в липидах легче проходит через биологические мембраны, чем неорганическая ртуть. Этот факт, а также высокая чувствительность центральной нервной систе-

мы к метилртути во многом объясняют большую чувствительность человека и животных к токсическому действию метилртути по сравнению с хлоридом ртути. Поэтому необходимо совершенствование существующих подходов к нормированию этого токсичного элемента в продуктах питания.

1. Fitzgerald W. F and Mason R. P. The global mercury cycle: oceanic and antropogenic aspects //In Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances, 1996. P. 85–108. Ed. By W. Baeyerns, K. Ebinghaus and O. Vasiliev. Kluver Academic Publishers, Dordrecht.

2. Mason R. P., Fitzgerald W.F., and Morel F. M. Biogeochemical cucling of elemental mercury: antropogenic influences // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994. 58. 3191–3198.

3 СанПиН 2.3.2.1078-01 Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. М.: Госкомсанэпиднадзор России, 2002. 156 с.

4. Laurent Noel, Claude Chafey, Christian Testu, Jer rerry Pinte, Pierre Velge, Thierry Guerrin. Contamination levels of lead, cadmium and mercury in imported and domestic lobsters and large crab species consumed in France: Differences between white and brown meat // *Journal of Food Composition and Analysis* 24 (2011) 368–375.

5. Ковековдова Л.Т., Кику Д.П., Касьяненко И.С. Оценка содержания токсичных элементов в промысловых видах крабов Японского моря. Мат. III Межд. Научн-техн конференции «Актуальные проблемы освоения биологических ресурсов мирового океана», Владивосток, Дальрыбвтуз, 2014. С. 126–129.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ПО ПИКАМ СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ РТУТИ ИЗ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ

Колпакова Н.А., Дьяченко Е.Н., Оськина Ю.А.
Томский политехнический университет, Томск
nak@tpu.ru

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) относится к высокочувствительным инструментальным методам анализа. Он давно используется для определения следов ртути и ртутных соединений в природных водах, почвах [1, 2]. Известны интерметаллические соединения (ИМС) ртути с рядом металлов платиновой группы, которые существуют при высоких температурах [3]. В работах [4,5] показано, что ИМС ртути с платиной и ртути с родием могут быть получены электролизом из водных растворов на поверхности графитовых электродов (ГЭ).

Целью данной работы было показать возможность использования пиков селективного электроокисления ртути из различных интерметаллических соединений, полученных на поверхности графитового электрода на стадии предварительного электролиза, для аналитического определения платины и родия методом инверсионной вольтамперометрии в различных объектах.

Экспериментальная часть.

Все измерения проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА-4 производства НПП «Томъаналит» (г. Томск) в комплекте с ИВМ. Для измерения тока использовали трех-электродную ячейку, в которой рабочий электрод представлял собой импрегнированный полиэтиленом ГЭ, электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательный электрод- платиновый. Перемешивание растворов осуществлялось путем вибрирования индикаторного электрода. Частота колебаний электрода составляла 40 Гц, амплитуда вибрирования рабочей поверхности электрода (кончика электрода) – ± 3 мм. Электрохимическая очистка поверхности ГЭ проводилась в течении минуты при потенциале +1,2 В. Обновление рабочей поверхности электрода осуществлялось срезанием тонкого слоя графита (0,3–0,5 мм).

Электроосаждение компонентов бинарных сплавов Hg—Pt и Hg—Rh производилось из растворов с различными соотношениями концентраций ионов комплексного хлорида платины (IV), родия (III) и ионов ртути (II) в режиме “*in situ*” при потенциале предельного тока ртути ($E_0 = -0,8$ В). В качестве фонового электролита использовались растворы 1 М HCl. Стандартный раствор ртути(II) готовили из соли $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, растворы хлоридных комплексов платины(IV) и родия(III) готовили из стандартных образцов растворением в 1М HCl. Анодное растворение бинарного осадка проводилось при линейно меняющемся потенциале от $-0,4$ до $+0,8$ В с одновременной регистрацией вольтамперной кривой.

Обсуждение результатов

Для обратимого процесса электроокисления ртути в хлоридных средах потенциал-определяющая реакция имеет вид: $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_{2\text{мс}}$, а равновесный потенциал равен $0,28$ В н.в.э. = $0,0612$ В х.с.э. [6]. На рис. 1 и 2 приведены вольтамперные кривые электроокисления осадка ртуть-платина и ртуть-родий, которые получены на поверхности графитового электрода (ГЭ) на стадии предварительного электролиза, как видно из рисунков, наблюдаемый на анодных вольтамперных кривых пик при потенциале $0,06$ В является пиком электроокисления ртути с поверхности ГЭ. С увеличением содержания платины или родия в электролитическом осадке этот пик сначала увеличивается, а затем уменьшается экспоненциально (рис. 3 и рис. 4). При этом на вольтамперной кривой появляются один (для родия) или два (для платины) дополнительных анодных пика при более электроположительных потенциалах. При постоянной концентрации ртути в осадке токи дополнительных анодных

пиков увеличиваются с увеличением концентрации платины или родия в осадке, затем выходят на предел. Увеличение содержания ртути в осадке приводит к увеличению токов электроокисления и ртути и дополнительных анодных пиков.

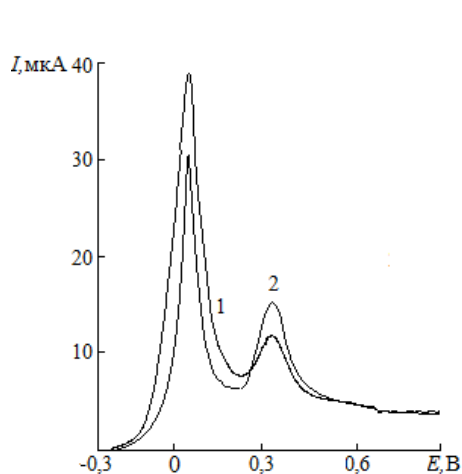


Рис. 1. Вольтамперные кривые электроокисления осадка ртуть-родий с поверхности графитового электрода.

Условия опытов: фон 1 М НСl, $E_э = -0,8$ В; $\tau_э = 60$ с, $\nu = 80$ мВ/с, $C_{Hg^{2+}} = 100$ мг/дм³; 1) $C_{Rh^{3+}} = 0,1$ мг/дм³; 2) $C_{Rh^{3+}} = 0,2$ мг/дм³.

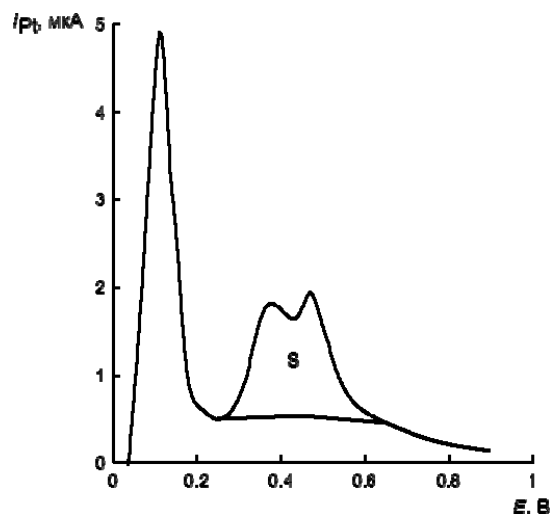


Рис. 2. Вольтамперные кривые электроокисления осадка ртуть-платина с поверхности графитового электрода.

Условия опытов: фон 1 М НСl, $E_э = -0,8$ В, $\tau_э = 120$ с, $\nu = 80$ мВ/с; $C_{Hg^{2+}} = 10$ мг/дм³; $C_{Pt} = 0,04$ мг/дм³.

Известно, что электроокисление компонентов бинарного сплава может происходить равномерно или селективно [7]. Кулонометрический анализ вольтамперограмм показал, что сумма количества электричества под всеми наблюдаемыми анодными пиками остается постоянной. Этот факт указывает на то, что наблюдаемые анодные пики обусловлены процессом электроокисления только ртути, которая может находиться на поверхности ГЭ как в свободном состоянии (Hg^0), так и в составе интерметаллических соединений (ИМС) с платиной или родием. В работах [4, 5] показано, что электроокисление ртути из ИМС с платиной или родием происходит селективно. При этом платина или родий остаются на поверхности ГЭ. Пики электроокисления самих платины или родия наблюдать на вольтамперограммах не удастся, так как эти процессы происходят при потенциалах очистки электрода (+1,2 В) и маскируются процессом разложения воды (+1 В).

Уменьшение токов электроокисления ртути связано с химическим взаимодействием ртути и одного из платиновых металлов на поверхности электрода. Оно может быть описано общей формулой:

$$I = I_0 e^{-kC_{Me}}, \quad (1)$$

где I_0 и I – токи электроокисления ртути в отсутствии платины или родия в электролитическом осадке; k – константа скорости химической реакции между ртутью и благородным металлом на поверхности электрода; C_{Me} – концентрация платины или родия в электролитическом осадке. Некоторое начальное увеличение тока электроокисления ртути при введении платины или родия в электролитический осадок связано с тем, что с поверхности ГЭ ртуть окисляется не полно.

Это связано с образованием на поверхности ГЭ слоя $C-Hg-Hg(I)-Cl$ с аномальными электрохимическими свойствами, который препятствует полному электроокислению ртути с поверхности электрода [8]. Электровосстановление ионов платины(IV) или родия(III) всегда сопровождается появлением каталитического тока водорода, который восстанавливает ртуть из ртутно-органических соединений на электроде и ее окисление в присутствии платины или родия происходит полнее.

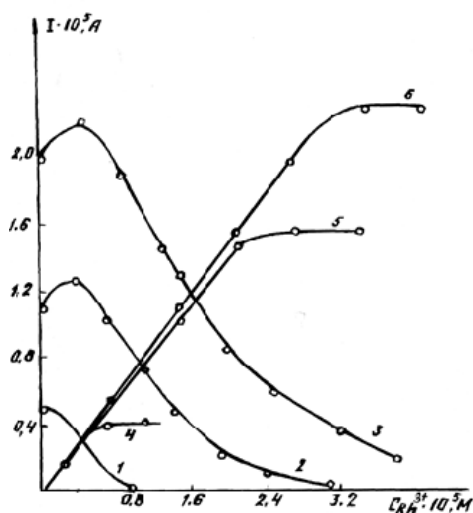


Рис. 3. Зависимость токов анодных пиков ртути (1–3) и пиков при потенциале 0,32 В (4–6) от концентрации ионов родия (III) в растворе. Фон HCl – 1 моль/л; $E_3 = -0,8$ В; $t_3 = 120$ с; $C_{Hg^{2+}}$, моль/л: (1,4) – $1,6 \cdot 10^{-5}$; (2,5) – $4,8 \cdot 10^{-5}$; (3,6) – $8 \cdot 10^{-5}$.

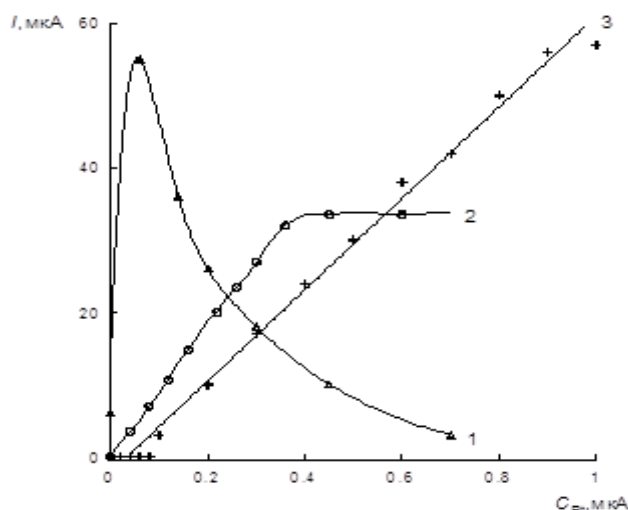


Рис. 4. График зависимости тока электроокисления ртути из сплава Pt—Hg на поверхности ГЭ от концентрации ионов $PtCl_6^{2-}$ в растворе. $C_{Hg^{2+}} = 1,34$ мг/л. Кривая 1-ток пика, при $E = 0,35$ В, кривая 2 - ток пика, при $E_3 = 0,43$ В, кривая 3-ток пика фазовой ртути.

В работе [4] показано, что на стадии предварительного электролиза на поверхности ГЭ образуется ИМС состава Hg_4Pt . Селективное электроокисление ртути из которого происходит при потенциале +0,4 В (рис. 2). По мере уменьшения ртути в электролитическом осадке на поверхности ГЭ формируется новая фазовая структура Hg_2Pt , селективное электроокисление ртути из которой наблюдается уже при потенциале 0,5 В.

Так как при селективном электроокислении ртути из сплава с платиной наблюдаются два пика, зависящих от концентрации ионов платины, то определение платины методом инверсионной вольтамперометрии необходимо проводить по площади под пиками (рис. 5).

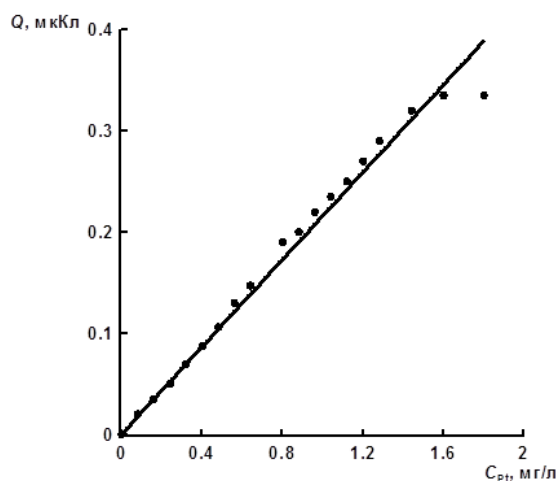


Рис. 5. Зависимость площади под двумя анодными пиками селективного электроокисления ртути из ИМС с платиной от концентрации ионов платины (IV) в растворе.

По площади под анодными пиками селективного электроокисления ртути из ИМС с платиной проводилось определение платины в золоторудном минеральном сырье [9], в крови, моче и опухолях онкобольных, прошедших лечение цисплатином [10, 11]. Данные, полученные методом ИВ, позволили установить, что при внутривенном введении цисплатина в кровь онкобольных наибольшая концентрация платины содержится в опухолевой ткани, затем в регионарных лимфатических узлах и наименьшее количество в легочной ткани и периферической крови. Этот факт позволил сократить дозу цисплатина при лечении онкобольных, но ввести дополнительную операцию локального облучения опухоли, потому

что в опухоли цисплатин ведет себя как радиосенсибилизатор. Нижняя граница определяемых содержаний составляет 0,02 мг/дм³.

В литературе известны случаи использования других электроотрицательных металлов (Pb, Cu, Cd, In), селективное электроокисление которых из сплавов платина-металл или родий-металл позволяет определять платину и родий методом инверсионной вольтамперометрии [5, 12]. Чувствительность определения этих элементов зависит от состава ИМС, образующегося на поверхности электрода. Так для платины с ртутью на поверхности ГЭ формируется ИМС Hg₄Pt, а при определении платины по пику селективного электроокисления индия из бинарного сплава с платиной ИМС In₂Pt [13]. Поэтому чувствительность определения платины по пику селективного электроокисления ртути из ИМС с платиной в два раза больше, чем по пику селективного электроокисления индия.

В работе [5] установлен состав ИМС ртуть-родий (Hg₅Rh), селективное электроокисление ртути из которого позволяет определять родий в минеральном сырье и концентратах, содержащих родий (см. рис. 1, $E_p = 0,3$ В). В работе [14] показана возможность определения родия методом ИВ по пику селективного электроокисления ртути из бинарного сплава с родием совместно с иридием (III). Иридий (III) способен участвовать только в процессе перезарядки хлоридных комплексов. Он не накапливается на поверхности ГЭ на стадии предварительного электролиза и потому не мешает определению родия. Нижняя граница определяемых содержаний родия составляет 0,01 мг/дм³. Метод ИВ использован для определения родия в сплавах палладия [15].

1. Хустенко Л.А., Ларина Л.Н., Назаров Б.Ф. Экспресс-определение ртути в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии на углеродном электроде, модифицированном золотом // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 3. С. 297–302.

2. Ларина Л.Н., Колпакова Н.А., Романенко С.В., Хустенко Л.А. Определение ртути методом инверсионной вольтамперометрии в объектах окружающей среды // Материалы Всероссийской научной конференции «Аналитика России», Москва, 27 сентября–1 октября, 2004, С. 125.

3. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1996. 992 с.

4. Ivanova N.V., Pugatchev V.M., Nevostruev V.A., Kolpakova N.A. Phase analysis of platinum–lead and platinum–mercury electrolytic deposits // Journal of Solid State Electrochemistry. DOI 10.01007/s10008-002-0280-9.

5. Покриева Е.Г., Нестеров А.А., Колпакова Н.А. Оценка фазового состава электролитических осадков, содержа родий методом инверсионной вольтамперометрии // Фундаментальные исследования. /Российская академия естествознания, 2013, № 8 (3). С. 692–695.

6. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1963. 231 с.

7. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. – Воронеж, Изд-во Воронежского университета, 1988. 205 с.

8. Захарчук Н.Ф., Илларионова И.С., Юделевич И.Г. Некоторые закономерности формирования и разрушения слоя с аномальными электрохимическими свойствами в системе С—Hg—Hg(I)—Cl // Электрохимия, 1982, т. 18, № 3. С. 445–447.

9. Смышляева Е.А., Колпакова Н.А., Каминская О.В. Вольтамперометрическое определение платины в золоторудном сырье // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45, № 3. С. 94–96.

10. Колпакова Н.А., Смышляева Е.А., Тузиков С.А. и др. Определение платины методом инверсионной вольтамперометрии в биологических материалах // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 60 № 3. С. 303–306.

11. Колпакова Н.А., Смышляева Е.А., Завьялов А.А. и др. Определение платины методом инверсионной вольтамперометрии в биологических тканях у больных раком легкого // Известия ТПУ. 2003. № 4.

12. Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперометрии бинарных систем платина – металл // Журнал аналитической химии. 2001. №.8. С.835–839.

13. Устинова Э.М., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А. Применение индия в качестве металла-активатора для определения платины в золотосодержащем сырье // Известия ТПУ. Химия. 2012 . Т. 321. № 3. С. 89–92.

14. Колпакова Н.А., Куруленко Н.В. Определение родия в сплавах палладия методом ИВ. // Деп. НИТЭ-Хим. Черкассы. № 1397ХП-86. С.107–109.

15. Шифрис Б.С., Колпакова Н.А. Совместное определение, Rh и Ir методом ИВ в медно-никелевых концентратах // Журн. аналит. химии. 1982. Т.37, 312. С.2217–2220.

РЕСУРСНАЯ БАЗА УГЛЕРОДА – ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКТОР НАКОПЛЕНИЯ РТУТИ В РЫБЕ ИЗ БОЛОТНЫХ ОЗЕР. РЕЗУЛЬТАТЫ МНОГОЛЕТНИХ НАБЛЮДЕНИЙ В ДАРВИНСКОМ ЗАПОВЕДНИКЕ

¹Комов В.Т., ²Тиунов А.В., ¹Камшилова Т.Б., ¹Гремячих В.А.

¹ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН, п. Борок

²ФГБУН Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, Москва

Токсикологическое значение накопления высоких доз ртути изучено существенно меньше для рыб, чем для теплокровных. Однако не единичны результаты исследований, свидетельствующие о нарушениях в функционировании физиологических систем рыб (поведение, развитие гонад, выработка половых гормонов) при накоплении ртути в мышцах до концентраций 0,2–1,0 мг/кг сырой массы [1]. В природных условиях содержание ртути такого уровня впервые в России было зарегистрировано в мышцах окуня из кислотных озер Дарвинского заповедника в процессе обработки материалов 1989 г [2]. С непостоянной периодичностью некоторые озера заповедника обследуются до настоящего времени. В 2013–2014 гг. проведен анализ изотопного состава углерода (соотношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) в коллагене костей рыб (из коллекции жаберных крышек), в мышцах которых определение ртути было произведено в годы проведения экспедиций. Методы анализа описаны ранее [2–4]. Территория Дарвинского государственного заповедника с охранной зоной сильно заболочена и занимает около 700 км² в южной части полуострова, заключенного между Моложским и Шекснинским плесами Рыбинского водохранилища. В заповеднике и его охранной зоне насчитывается ~30 озер.

Расстояния между озерами невелики, а локальных источников загрязнения в заповеднике нет, что должно иметь следствием одинаковое поступление ртути с атмосферными выпадениями. Однако содержание ртути в мышцах окуня из разных озер варьирует в широких пределах, от < 0,1 мг Hg /кг сырой массы у окуня из циркумнейтрального оз. Хотавец до 0,5–1,0 мг Hg /кг сырой массы у рыб из кислотных озер. В результате многолетних исследований установлено, что концентрация ртути в мышцах окуня изменялась. Это изменение совпало с изменениями климатических условий: повышением средней температуры воздуха и воды в регионе за вегетационный период, уменьшением количества облачных дней зимой и летом, снижением запасов снега в зимние месяцы. Изменения концентраций ртути в мышцах рыб зависели от типа озер. В кислотных светловодных озерах (Мотыкино – 2 га, Дорожив – 200 га), расположенных на вершине верховых болот, не имеющих водосборного бассейна и обладающих длительным периодом водообмена, зарегистрировано повышение уровней накопления металла. В относительно больших по площади (20 га) кислотных темноводных озерах с более высокой скоростью водообмена (Дубровское, Темное) содержание ртути в мышцах снижалось. В малых (0,5 и 5 га) темноводных кислотных озерах (Змеиное, Утешково) и в циркумнейтральном озере (Хотавец – 200 га) изменение концентраций ртути в мышцах окуня было незначительным (рис. 1).

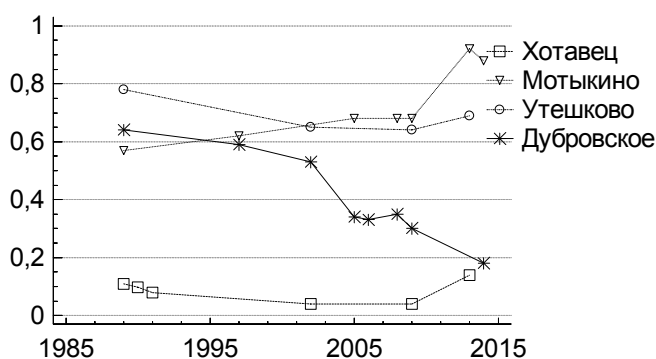


Рис. 1. Динамика изменения содержания ртути в мышечной ткани окуня в озерах разного типа Дарвинского заповедника.

При сравнении средних значений по всем озерам и в пределах каждого отдельно взятого кислотного озера в разные годы установлена отрицательная корреляционная связь между содержанием ртути в мышцах рыб и концентрацией тяжелого изотопа углерода в коллагене костей (величиной $\delta^{13}\text{C}$) (рис. 2). Установленная зависимость позволяет предположить причину различий разнонаправленных изменений содержания ртути в рыбе из разных озер Дарвинского заповедника в последние десятилетия. Мы полагаем, что она связана с разной реакцией на климатические изменения разнотипных озер, имеющих разные ресурсные базы углерода, формирующего биомассу озерной экосистемы.

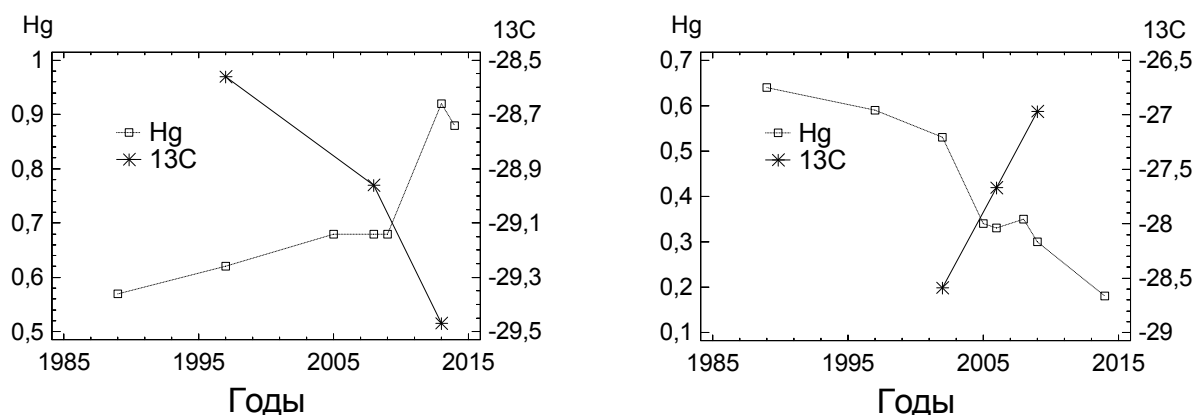


Рис. 2. Динамика содержания ртути (Hg, мг/кг сырой массы) в мышечной ткани и величины $\delta^{13}\text{C}$ (‰) в коллагене костей окуня в озерах Мотыкино (слева) и Дубровское (справа).

Ресурсной базой мы считаем суммарные результаты процессов продукции и деструкции органического вещества в озере и на площади водосборного бассейна. Главные из которых составляют

1. Первичная продукция фитопланктона, которая, по литературным данным, характеризуется пониженным уровнем содержания тяжелого изотопа углерода (величина $\delta^{13}\text{C}$, как правило, составляет от -10 до -30 ‰ по сравнению с -7 ‰ в атмосферной углекислоте) [5] и самыми низкими концентрациями ртути среди гидробионтов [6].

2. Образование метана в озерах в результате анаэробного разложения органического вещества и последующее окисление метана метанотрофными бактериями. Которые, в свою очередь, входят в рацион питания беспозвоночных низкого трофического уровня. Метан и продукты его окисления сильно обеднены ^{13}C (величина $\delta^{13}\text{C}$ часто < -60 ‰). В литературе есть данные о том, что эмиссия метана и метилртути до какой-то степени синхронизированы при изменениях уровня воды на затопляемых территориях [7].

3. Анаэробное и аэробное разложение органического вещества на заболоченном водосборе. При высоком уровне болотных вод преобладает медленное анаэробное разложение с образованием метана [7] и, вероятно, с активным метилированием ртути (см. пункт 2). Образовавшиеся продукты окисления метана поступают с водосбора в озеро. При низком уровне болотных вод преобладают более интенсивные аэробные процессы разложения органического вещества [7] с высвобождением биогенных элементов, которые, попав в озеро с поверхностным стоком, стимулируют развитие фитопланктона.

Последний пункт не относится к светловодным озерам, расположенным на водоразделах (вершинах болотных массивов), так как водосборных бассейнов у них практически нет.

Повышение температуры, наблюдающееся в регионе последние десятилетия, должно способствовать протеканию всех биологических процессов в экосистемах Дарвинского заповедника. Однако для светловодных кислотных озер имеется существенное ограничение для развития первичных продуцентов: малое количество биогенных элементов, поступающих с атмосферными выпадениями исключительно на водную поверхность [8]. Для процессов метаногенеза существующие уровни поступления биогенных элементов ограничением не являются. Поэтому уменьшение содержания тяжелого изотопа углерода в коллагене рыб

почти на 1 % за неполные 20 лет может быть следствием увеличения объемов метана, вовлеченного в формирование биомассы экосистемы светловодных озер. Повышенная продукция метана сопровождалась ростом концентрации ртути в мышцах рыб на 30–40%. В кислотных темноводных озерах с площадью больше 20 га в этот же период времени содержание тяжелого изотопа ^{13}C в коллагене рыб росло, а содержание ртути снижалось. Причиной этого могло послужить, во-первых, увеличение первичной продукции в озере в результате большего количества биогенных элементов, поступающих с водосбора, и, во-вторых, уменьшение поступления ртути с поверхностным стоком в результате ее испарения в атмосферу с площади водосборного бассейна. В кислотных темноводных озерах площадью меньше 10 га анализируемые показатели не имели четко выраженного вектора изменений. Мы полагаем, что это может быть следствием комбинации вышеописанных процессов.

1. Scheuhammer A.M., Meyer M.W., Sandheinrich M.B., and Murray M.W. Effects of Environmental Methylmercury on the Health of Wild Birds, Mammals, and Fish. *AMBIO*, 2007, № 36. P. 12–19.
2. Haines T.A., Komov V.T., Jagoe C.H. Lake acidity and mercury content of fish in Darwin National Reserve, Russia. *Environmental Pollution*. 1992, V. 78, № 1–3. P. 107–112.
3. Комов В.Т., Пронин Н.М., и Мендсайхан Б. Содержание ртути в мышцах рыб реки Селенга и озер ее бассейна (Россия). *Биология внутренних вод*, 2014. № 2. С. 89–96.
4. Тиунов А.В. Стабильные изотопы углерода и азота в почвенно-экологических исследованиях. *Известия РАН, Сер. Биол.*, 2007, № 4. С. 475–489.
5. Vuorio K., Meili M. & Sarvala J. Taxon-specific variation in the stable isotopic signatures ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) of lake phytoplankton. *Freshwater Biology*, 2006, V. 51. P. 807–822.
6. Watras CJ, Back RC, Halvorsen S, Hudson RJM, Morrison KA, Wente SP. Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs. *Sci Total Environ* 1998; V. 219, № 2, 3. P. 183–208.
7. Kelly C.A., Rudd J.W.M., Bodaly R.A., Roulet N.P., St. Louis V.L., Heyes A., Moore T.R., Schiff S., Aravena R., Scott K.J., Dyck B., Harris R., Warner B. & Edwards G. Increases in fluxes of greenhouse gases and methyl mercury following flooding of an experimental reservoir. *Environmental Science and Technology*, 1997, V. 31. P. 1334–1344.
8. Komov V.T., Stepanova I.K., Lazareva V.I., Robinson C.T. Spatial and temporal aspects in water chemistry of lakes in Darwin Reserve, northwest Russia. *Archiv für Hydrobiologie*. 1997, V. 139, № 1. P. 129–144.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ РТУТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ РЕКИ АМУР

Кондратьева Л.М., Андреева Д.В.

Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск
kondratevalm@gmail.com

Ртуть относится к глобальным биосферным поллютантам. Самой токсичной формой является метилртуть (CH_3Hg). Пристальное внимание к этому элементу вызвано все возрастающими масштабами его циркуляции в компонентах окружающей среды [1].

Ранее проблема ртутного загрязнения р. Амур обсуждалась в связи с работой Амурского ЦКК и скоплением ртути содержащих отходов [2]. В настоящее время в Приамурье имеется противоречивая информация об источниках поступления ртути: с Верхнего Амура в результате активизации золотодобычи на территории Монголии; из водохранилищ, расположенных на российской и китайской территориях; со сточными водами промышленных предприятий.

Известно, что терригенный органический материал играет важную роль в динамике ртути между водоразделами и водоемами. Согласно проведенным расчетам [3], было установлено, что концентрация ртути достоверно возрастала с увеличением содержания длинноцепочечных углеводородов C_{23} – C_{35} , которые выступают в роли маркеров терригенных органических веществ (ОВ). Постоянное поступление в донные отложения (ДО) труднорастворимых ОВ, лимитирование содержания кислорода, формирование анаэробных условий в контактной зоне вода–дно способствуют активизации процессов метилирования ртути и увеличению, и ее подвижности, а значит и токсичности.

В настоящее время подходы к оценке экологического риска при загрязнении водных экосистем ртутью, принято рассматривать с учетом ее перехода в биологически доступную форму в результате метилирования. Как оказалось, активными агентами этого процесса могут выступать сульфатредуцирующие бактерии (СРБ), принадлежащие к роду *Desulfovibrio* и железоредуцирующие микроорганизмы, такие как *Geobacter* [4, 5]. Не смотря на доказанную роль микроорганизмов в метилировании ртути, остается открытым вопрос, какой фактор все же является определяющим. Например, было установлено, что в донных отложениях ионы железа могут выступать в качестве терминального акцептора электронов, в результате возрастает скорость продукции CH_3Hg . В тоже время известны случаи, когда железо влияло на комплексообразование и биодоступность ртути, однако скорость метилирования была значительно ниже, чем в условиях сульфатредукции или метаногенеза [6]. Метилирование ртути зависит от качественного состава используемых доноров и акцепторов электронов. Например, представители рода *Geobacter* продуцируют CH_3Hg в присутствии гидратов окиси железа или других акцепторов электронов – нитратов, ацетата или фумарата. Доказано, что многие представители бактерий и архей способны к метилированию ртути, однако при различных условиях и не всегда при железоредукции [7].

Несмотря на достигнутые успехи в изучении последствий ртутного загрязнения, существует недостаток информации относительно источников поступления ртути, ее поведения *in situ* в связи с региональной спецификой. Этот момент чрезвычайно важен для осознания факторов риска, поиска решений для эффективного управления возникающей проблемой.

В данной работе рассматривается роль микроорганизмов из различных местообитаний (криомикробиоценозы, планктонные и бентосные микробные комплексы) в биоиндикации ртутного загрязнения экосистемы р. Амур.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были использованы криомикробиоценозы, развивающиеся в зимний период во льдах и сульфатредуцирующие бактерии (СРБ), встречающиеся в воде и донных отложениях (ДО) на разных участках р. Амур. Пробы донных отложений (поверхностный слой 0–15 см) отбирали во время комплексной экспедиции (2009 г.) сотруд-

ников ИВЭП ДВО РАН по р. Амур в зоне влияния крупных притоков Зeya, Бурея, Сунгари и выше г. Хабаровск. В 2013 г. проведены микробиологические исследования поверхностных и придонных слоев воды на двух створах Зейского водохранилища.

В марте 2011 г. были отобраны пробы льда в районе г. Хабаровска в 5 пунктах вдоль правого берега в основном русле р. Амур: нижний и верхний 0–20 см слои льда. Численность культивируемых гетеротрофных бактерий определяли путем посева расплава льда на агаризованные питательные среды. Потенциальную активность криомикробоценозов по отношению к лабильным источникам углерода (2% растворы пептона или глюкозы) оценивали по результатам экспериментального моделирования в присутствии солей ртути. Влияние ртути на развитие микробных комплексов *in vitro* определяли по изменению оптической плотности (ОП) питательной среды, измеряемой фотометрически на КФК-3-01 при длине волны 490 нм через 7 суток культивирования.

Численность СРБ определяли методом глубинного посева на агаризованную среду Морриса следующего состава (г/л): рыбный питательный агар – 35; пептон – 1; NaCl – 0,5; CH_3COORb – 1; агар-агар – 20 и выражали в КОЕ (колонии образующие единицы) на грамм сырого веса ДО или на литр воды. При экспериментальном моделировании устойчивости СРБ к токсичным элементам были использованы их водорастворимые соли в следующих концентрациях: Cd^{2+} 0,001 и 0,002 г/л; Pb^{2+} 500 и 3000 мг/л; Hg^+ 0,0005 и 0,001 мг/л.

Устойчивость сульфатредуцирующих бактерий к ртутному загрязнению

Несмотря на проводимый социально-экологический мониторинг зоны влияния крупных гидроэлектростанций на Амуре, официальные данные о содержании ртути в воде и донных отложениях Зейского и Бурейского водохранилищ пока отсутствуют.

Исследования, проведенные в июле 2006, показали, что наибольшие концентрации многих ионов тяжелых металлов были характерны для ДО, отобранных в устьевой зоне р. Бурея. Их содержание существенно отличалось на трансграничном участке в зоне влияния р. Сунгари. Так, на участке от устья р. Бурея до устья р. Сунгари концентрация ртути уменьшалась с 0,14 до 0,032 мг/кг, а кадмия – с 0,5 до 0,1 мг/кг. Ниже устья Сунгари содержание ртути в ДО у правого берега заметно превышало соответствующий показатель для ДО, отобранных у левого берега (0,075 и 0,032 мг/кг, соответственно). Содержание ртути в ДО сохранялось на достаточно высоком уровне фактически до г. Хабаровска (0,077 мг/кг).

Причиной повышенного содержания ртути в ДО ниже устья р. Бурея может быть некачественная лесосводка на затопленных территориях Бурейского водохранилища. Формирующиеся бентосные микробные комплексы, которые участвуют в разложении растительных остатков, выступают в качестве важных агентов в миграции ионов ртути в контактной зоне вода-дно. Бактериобентос из ДО, отобранных ниже стока рек Бурея и Сунгари, отличался повышенной устойчивостью к загрязнению ионами ртути. Максимальную устойчивость к ртути при концентрации 0,0005 мг/дм³ проявляли аммонифицирующие и нитрифицирующие бактерии из ДО, формирующихся ниже устья р. Сунгари. Несмотря на низкую численность, денитрифицирующие бактерии, также оказались устойчивыми к ртутному загрязнению [8].

Наиболее адаптированными к загрязнению ионами ТМ оказались СРБ из донных отложений, отобранных в устьевых зонах рек Зeya и Бурея (таблица). Это свидетельствует о хроническом загрязнении локальных участков р. Амур тяжелыми металлами. Увеличение концентрации ртути в два раза приводило к существенному сокращению численности бентосных СРБ ниже устья р. Сунгари, а бактериобентос в зоне влияния р. Бурея оказался более устойчивым к выбранному диапазону концентраций ртути. Кроме того, было отмечено, что ионы свинца выступали в качестве важного фактора активизации процесса сульфатредукции. Фактически одновременное присутствие ионов свинца и ртути может вызвать триггерный эффект: свинец может выступать иницирующим фактором, стимулируя рост СРБ, участвующих в процессе метилирования.

Микробиологические исследования, проведенные в 2013 г. показали, что планктонные СРБ из разных местообитаний Зейского водохранилища также оказались резистентными

Таблица. Влияние ионов тяжелых металлов на численность бентосных сульфатредуцирующих бактерий из различных местообитаний р. Амур (КОЕ/г сырого веса ДО)

Место отбора проб	Контроль	Концентрация, мг/л					
		Cd ²⁺		Hg ²⁺		Pb ²⁺	
		0,001	0,002	0,0005	0,001	500	3000
Ниже устья р. Зея	54000	25000	9000	20000	5000	1100	70000
Ниже устья р. Бурей	78000	30000	7000	50000	7000	9000	78000
Ниже устья р. Сунгари	123000	32000	12000	81000	4000	12000	93000
Выше г. Хабаровск	70000	19000	12000	27000	4000	8700	64700

к ртутному загрязнению (рис. 1). Наибольшей устойчивостью к ионам ртути отличались сульфатредукторы из придонных слоев воды, отобранных выше плотины. При концентрации HgNO₃ равной 0,0005 мг/л их активность была в 1,8 раз выше, чем в контроле, а при концентрации ртути 0,001 мг/л – была сопоставимой с контролем. Данных для объяснения феномена стимулирования роста микроорганизмов низкими концентрациями ионов ртути пока недостаточно, хотя для некоторых местообитаний известна тесная взаимосвязь между процессами сульфатредукции и метилирования ртути [9].

Поэтому в зонах с высокой интенсивностью сульфатредукции существуют предпосылки для высвобождения ртути из донных отложений и увеличения ее концентрации в воде. Ранее поведение ртути в р. Амур связывали в основном с присутствием гуминовых веществ [10], не принимая во внимание микробиологические процессы, происходящие в донных отложениях, включая восстановление сульфатов.

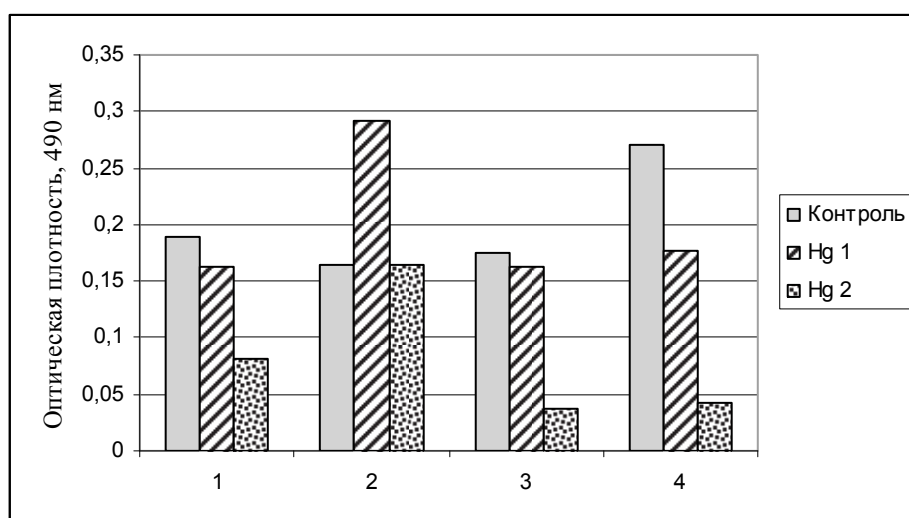


Рис. 1. Влияние ионов ртути (Hg1 – 0,0005 мг/л, Hg2 – 0,001 мг/л) на утилизацию лактата СРБ Зейского водохранилища: 1, 2 – 1 км выше плотины, поверхностная и придонная вода; 3, 4 – центральная часть, поверхностная и придонная вода.

Устойчивость криомикробоценозов к ртутному загрязнению

Многолетние микробиологические исследования свидетельствуют, что в период ледостава в воде р. Амур присутствуют железоредуцирующие и сульфатредуцирующие бактерии. Обе эти группы микроорганизмов могут стимулировать метилирование ртути при загрязнении водных масс ОВ, которые поступает со стоком крупных притоков Зея, Бурей и Сунгари. После техногенной аварии в бассейне р. Сунгари в ноябре 2005 г. загрязненные водные массы распространялись в р. Амур вдоль правого российского берега. Было показано, что многие органические вещества и токсичные элементы были аккумулированы во льдах [11].

В 2011 г. микробиологические исследования проб льда показали, что максимальная численность гетеротрофных культивируемых бактерий была характерна для нижнего слоя льда отобранном в районе железнодорожного моста. Вероятно, это связано с регулярным

поступлением недостаточно очищенных хозяйственно-бытовых и/или промышленных сточных вод во время формирования нижних слоев льда. В верхних слоях льда на обследованном участке отмечена низкая численность основных физиологических групп бактерий (аммонифицирующие, нитрифицирующие и фенолрезистентные).

При экспериментальном моделировании ртутного загрязнения было установлено, что повышенная резистентность микроорганизмов к солям ртути отмечена в нижнем слое льда напротив завода «Амуркабель» независимо от использованного источника углерода (рис. 2). Это свидетельствует о сформировавшейся устойчивости микроорганизмов за счет механизмов адаптации к хроническому загрязнению ионами ртути. Причем активность и резистентность были значительно меньше в районе железнодорожного моста, не смотря на высокую численность криомикробоценозов в нижнем слое льда. Есть основания полагать, что потенциальными источниками ртутного загрязнения могут выступать сточные воды завода «Амуркабель» и/или загрязненные водные массы, поступающие со стоком р. Сунгари (Китай). Однако, остается открытым вопрос, где первично происходит аккумуляция ионов ртути в донных отложениях или во льдах. В любом случае нами зарегистрированы устойчивые микроорганизмы именно в нижних слоях льда. В верхнем слое льда микробные комплексы были чувствительными к присутствию солей ртути. По одной из версий летучие соединения ртути (CH_3Hg) могут поступать в нижние слои льда при их продуцировании в донных отложениях при низких концентрациях кислорода.

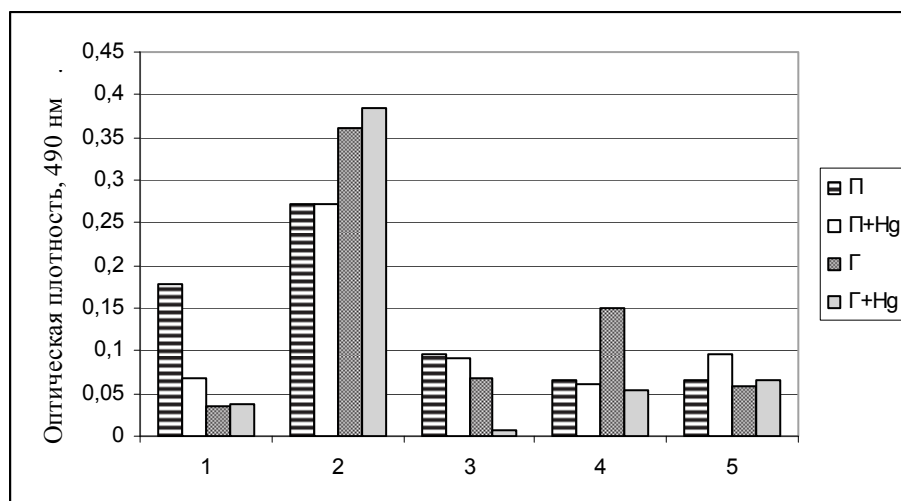


Рис. 2. Влияние ртути на утилизацию пептона (П) и глюкозы (Г) криомикробоценозами р. Амур: 1, 2 – верхний и нижний слои льда у завода «Амуркабель»; 3, 4 – верхний и нижний слои льда в районе железнодорожного моста; 5 – сток р. Плюснинка.

Таким образом, проведенные микробиологические исследования показали, что практически во всех местообитаниях р. Амур не зависимо от сезона присутствуют микроорганизмы устойчивые к ртутному загрязнению. Максимальную устойчивость проявляли сульфатредуцирующие бактерии из донных отложений, отобранных в устьевой зоне р. Буря. Определяющим фактором ртутного загрязнения этого участка может выступать Бурейское водохранилище. Планктонные СРБ из придонных слоев воды, отобранных выше плотины Зейского водохранилища, также оказались резистентными к ртутному загрязнению. Более того, был зарегистрирован феномен стимулирования роста микроорганизмов низкими концентрациями ионов ртути. В зимний период индикаторами ртутного загрязнения водных масс р. Амур могут выступать криомикробоценозы, формирующиеся в нижних слоях льда. Метилированию ртути в период ледостава могут способствовать лимит кислорода, сброс недостаточно очищенных сточных вод, питание подземными железосодержащими водами и активизация процессов сульфатредукции в донных отложениях.

1. Scheuhammer A., Meyer M., Sandheinrich M., and Murray M. Effects of environmental methylmercury on the health of wild birds, mammals, and fish // *Ambio*. 2007. N 36. P. 12–18.
2. Кот Ф.С. Тяжелые металлы в донных отложениях Среднего и Нижнего Амура // Биогеохимические и экологические оценки техногенных экосистем бассейна реки Амур. Владивосток: Дальнаука. 1994. С. 123–135.
3. Лобус Н.В., Пересыпкин В.И., Шульга Н.А., Комов В.Т., Смуров А.В. Роль терригенного органического материала в поступлении ртути в донные отложения разреза река-эстуарий-иоре (например реки Кай и залива Нячанг Южно-Китайского моря) // Геология морей и океанов: Материалы XIX международной научной конференции. Т. IV. Москва: ГЕОС. 2011. С. 95–99.
4. Barkay T., Miller S. M., and Summers A. O. 2003. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems // *FEMS Microbiol. Rev.* 27. P. 355–384.
5. Fleming E.J., Mack E.E., Green P.G., and Nelson D.C. Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium // *Appl. Environ. Microbiol.* 2006. V. 72. P. 457–464.
6. Warner R.A., Roden E.E., Bonzongo J.C. Microbial mercury transformation in anoxic freshwater sediments under iron reducing another electron-accepting conditions // *Environ. Sci. Technology*. 2003. V.37. P. 2159–2165.
7. Kerin E.J., Gilmour C.C., Roden E., Suzuki M.T., Coates J.D., Mason R.P. Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria // *Appl. Environ. Microbiol.* 2006.V.72. N12. P. 7919–7921.
8. Кондратьева Л.М., Андреева Д.В., Голубева Е.М. Влияние крупных притоков на биогеохимические процессы в реке Амур // География и природные ресурсы. 2013. № 2. С. 36–46.
9. Arribere M., Dieguez M., Guevara S., Queimalinos C., Fajon V., Reissig M., Horvat M. Mercury in an ultraoligotrophic North Patagonian Andean lake (Argentina): Concentration patterns in different components of the water column // *Journal of Environmental Sciences*. 2010. V. 22. N 8. P. 1171–1178.
10. Кот Ф.С., Матюшкина Л.А., Рапопорт В.Л., Дугина И.О. К формам ртути в природных и городских почвах Среднего Амура // Биогеохимические и гидроэкологические особенности экосистем бассейна реки Амур. Вып. 11. Владивосток: Дальнаука. 2001. С. 119–130.
11. Кондратьева Л.М., Бардюк В.В., Жуков А.Г. Аккумуляция и трансформация токсичных веществ во льдах рек Амур и Сунгари после техногенной аварии в Китае в 2005 г. // Лед и снег. 2011. № 4. С.118–124.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ КОМПАКТНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЛАМП

¹Косенко В.В., ²Левченко Л.М., ²Галицкий А.А., ²Сагидуллин А.К.

¹ООО СибРтуть, Новосибирск

²ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

luda@niic.nsc.ru

Ртутное загрязнение имеет особое значение для России и ассоциируется, в первую очередь, с деятельностью промышленных предприятий, производящих ртуть и ее соединения, использующих ртуть в производственных циклах и как следствие утилизацией ртуть-содержащих отходов, особенно многочисленных отходов с малым содержанием ртути, накопленных в последнее время (строительные грунты, почвогрунты, люминофоры, стеклобой компактных люминесцентных ламп, пестицид-гранозан и т.д.).

Существующие в настоящее время, технологии демеркуризации твердых отходов рассчитаны в основном на переработку отходов с высоким содержанием ртути. Принятый в нашей стране Федеральный Закон № 261-ФЗ от 23.09.2009 «Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности...» в связи с увеличением выпуска компактных люминесцентных ламп, определил чрезвычайно важную задачу - утилизации и демеркуризации компактных люминесцентных ламп.

В связи с этим, фундаментальное физико-химическое исследование, направленное изучение процессов окисления, иммобилизации ртути в твердых отходах, в частности компактных люминесцентных ламп, оценка эффективности демеркурирующих растворов и разработка параметров реагентной технологии демеркуризации твердых отходов с низким содержанием ртути чрезвычайно актуально.

Для технологии утилизации РСО, преимущественно компактных люминесцентных ламп (КЛЛ) была разработана принципиальная схема процесса демеркуризации, создано экспериментальное оборудование – установка УУРО (утилизации ртутьсодержащих отходов) и отработаны технологические характеристики. Состав КЛЛ и содержание ртути представлено в таблице 1.

Таблица 1. Состав и содержание ртути в КЛЛ

КЛЛ	Состав, % мас.	Среднее содержание ртути, мг в лампе
Phoenix Light 25W	оксид иттрия (Y_2O_3) активированным Eu (европием)	1,5±0,2
Compact Electronic 20W	Y_2O_3 активированным Eu	0,7±0,1
Compact Electronic 23W	Y_2O_3 активированным гафнием	1,3±0,2
Compact Electronic 26W	Y_2O_3 активированным гафнием	1,8±0,2
Svetlon 30W	Y_2O_3 активированным гафнием	3,2±0,4
Happy Light 28W	Y_2O_3 активированным гафнием	2,2±0,3
Космос SP 26W	Y_2O_3 активированным гафнием	3,3±0,4

Показано, что компактные люминесцентные лампы нового поколения содержат меньшее количество ртути от 0,7 до 3,3 мг на лампу. В силу этого предпочтительна реагентная технология с применением окислителей и демеркурирующих растворов.

На рисунке 1 представлена эффективность растворов, которая определялась после проведения процесса демеркуризации и последующей отгонки ртути в демеркурированном образце и ртути после промывки этого образца водой. Показано, что наиболее эффективными демеркуризаторами являются растворы 3% йода в 30%-ном растворе КJ, 5% раствор полисульфида кальция и 5% раствор полисульфида натрия.



Рис. 1. Эффективность демеркурирующих растворов.

На основании проведенных исследований были определены в качестве окислителя – 2 % мас. раствор 4-5% дихлорамина, либо 0,5 % мас. раствор 20% хлорной извести, в качестве демеркурирующего раствора – 5% раствор полисульфида кальция.

Дальнейшие исследования по разработке технологии демеркуризации ККЛ были проведены с раствором полисульфида кальция, как более экономичного. Процесс получения раствора полисульфида кальция CaS_n основывался на известной реакции взаимодействия оксида кальция, либо гидроксида кальция с серой $\text{CaO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ (кипячение 2 часа) $\rightarrow \text{CaS}_n$ + осадок бледно-желтого цвета.

Раствор полисульфида кальция CaS_n был получен при следующем мольном соотношении ($\text{Ca}:\text{S} = 1:3,1$). Было взято 50 г CaO + 90 г S и получено 500 мл раствора CaS_n с концентрацией кальция в растворе = 22 г/л (0,55М), содержанием серы = 92 г/л (2,88 М). Следует отметить, что рабочие растворы долго не хранятся, даже будучи герметично закрытыми. Через 10 часов в них появляется осадок серы. Лабораторный метод синтеза раствора CaS_n был опробован в условиях цеха ООО «СибРтуть». Был отработан полупромышленный синтез раствора полисульфида кальция и созданы на него технические условия (ТУ 1415-001-55481765-2009). Содержание сульфидной серы в CaS_n ($26,2 \pm 2,4$ г/дм³), определяли по разработанной нами фотоколориметрической методике, основанной на зависимости оптической плотности раствора CaS_n при 540 нм от содержания серы.

Для отработки технологии демеркуризации РСО было проведено изучение процесса демеркуризации люминофора КЛЛ в зависимости от количества сульфидной серы (S^{2-}) в растворе CaS_n и времени демеркуризации. В таблице 2 приведены результаты содержания ртути в растворах после проведения процесса демеркуризации при различном соотношении $\text{Hg}^{2+}:\text{S}^{2-}$.

Таблица 2. Определение ртути в растворах после проведения процесса демеркуризации

№ раствора	отношение $\text{Hg}^{2+}:\text{S}^{2-}$	C_{Hg} , мкг/л после обработки раствором CaS_n
1	1 : 11,4	0
2	1: 9,1	0,6
3	1: 5,7	1,5
4	1: 2,3	17,3 мг/л
5	1: 1,1	45,8 мг/л

Таким образом, ртуть отсутствует в растворе после проведения процесса демеркуризации раствором CaS_n при соотношении $\text{Hg}^{2+}:\text{S}^{2-} = 1:11,4$. Для оптимизации количества CaS_n и времени проведения процесса демеркуризации люминофора раствором CaS_n были проведены эксперименты на люминофоре КЛЛ, результаты представлены в таблице 3, 4.

Таблица 3. Результаты анализа на содержание ртути в промывной воде демеркуризированных образцов

Кол-во раствора CaSn , мл	Среднее С_{Hg} , мкг/л
10	$0,3 \pm 0,1$
7	$0,5 \pm 0,1$
4	$0,8 \pm 0,2$

Таблица 4. Результаты анализа на содержание ртути в промывной воде демеркуризированных образцов

Время выдержки образца с раствором CaSn , ч	Среднее С_{Hg} , мкг/л
1	$0,4 \pm 0,2$
5	$0,5 \pm 0,2$
24	$0,4 \pm 0,3$
72	$0,6 \pm 0,3$
168	$0,9 \pm 0,4$

Результаты экспериментов показали, что промывные воды после проведения процесса демеркуризации люминофора содержат ртуть ниже уровня ПДК ($2,1 \text{ мг/кг}$). Таким образом, был предложен упрощенный и эффективный способ демеркуризации ртутьсодержащих отходов для их утилизации, при котором достигается снижение концентрации паров ртути в воздухе над отходами и водной вытяжки после промывки демеркуризированных отходов до уровня ПДК, а также достижение долговременности (в пределе – бессрочности) эффекта очистки от ртути, заключающийся в том, что перед обработкой 2,5–12% раствором CaSn отходы смешивают с окислителем, содержащим активный хлор, и выбранным из ряда: хлорная известь, белизна, хлорамин, при этом отходы смешивают с окислителем в количестве 0,15–10,0 % мас. от массы отходов, а соотношение раствора полисульфида кальция к смеси отхода и окислителя равно 1–4:10 % мас. соответственно, в смесь отходов и окислителя вводят также и воду в количестве 25–50 % мас. от массы отходов.

Была создана экспериментальная установка утилизации и демеркуризации КЛЛ (стандарты Е14 и Е27). Принципиальная схема приведена на рисунке 2. Как видно из рисунка 2 весь процесс может быть разбит на три стадии: дробление и сепарация КЛЛ; стадия демеркуризации люминофора в стеклобое КЛЛ; стадия утилизации образовавшихся газообразных продуктов.

Как и принципиально-технологическая, принципиальная аппаратурно-технологическая схема процесса утилизации ртутьсодержащих отходов представлена тремя основными модулями: модуль дробления и сепарации КЛЛ; модуль демеркуризации люминофора в стеклобое КЛЛ, модуль утилизации образовавшихся газообразных продуктов.

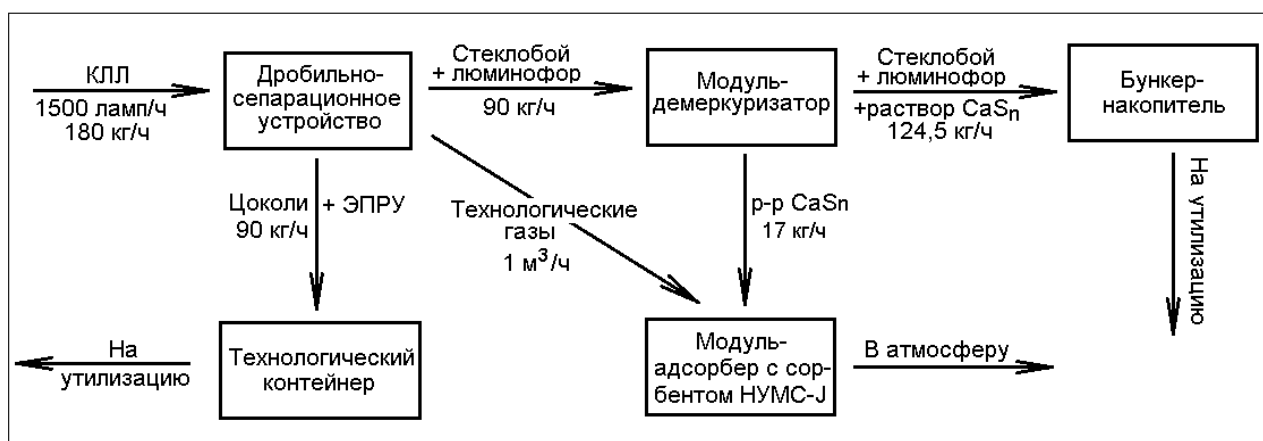


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема процесса утилизации компактных люминесцентных ламп

В модуль дробления и сепарации, который представляет собой скошенный цилиндр через съемную металлическую трубу, стеклянной колбой вниз подается компактная люминесцентная лампа. Вращающейся цепью, закрепленной на приводе, происходит измельчение стеклянной колбы с люминофором до размеров частиц 1...5 мм. Привод крепится на приварной штанге. Другим решением может являться крепление привода на фланце с подшипником. После измельчения стеклянной колбы, ЭПРУ с цоколем выталкивается через отверстие в трубе, конструктивные размеры которого подобраны по типоразмеру лампы и по наклонной металлической пластине попадают в технологический контейнер. Измельченный стеклобой с люминофором попадают в модуль демеркуризации. Через патрубок модуль заполняется 35 л раствора демеркуризатора. В модуле происходит реакция связывания ртути с переводом ее в нерастворимое соединение – сульфид ртути. Привод-редуктор вращает перфорированный шнек и полученная смесь стеклобоя, люминофора и сульфида ртути поднимаясь по модулю через выгрузное отверстие попадает в бункер-накопитель. Перфорация шнека позволяет избежать излишних потерь раствора демеркуризатора, а бункер-накопитель снабжен герметичной крышкой. Установка помещается на подвижную платформу на резиновом ходу. Конусная часть модуля демеркуризации снабжена подвижным креплением к платформе, что позволяет легко опустить установку и демонтировать шнек через крепление на фланце. Для слива остатков демеркуризирующего раствора внизу модуля предусмотрен сливной кран с вентилем. Демеркурирующий модуль снабжен фланцем, к которому присоединяется модуль-адсорбер с сорбентом НУМС-Ж. Адсорбер представляет собой металлическую трубу, в нижней и верхней части которой находится перфорированная фторопластовая вставка. Адсорбер заполняется сорбентом НУМС-Ж. Привод модуля – канальный вентилятор. На основании представленной эскизно-конструкторской документации на ЭО были разработаны чертёж общего вида в соответствии с ГОСТ 2.102-68 и спецификация в соответствии с ГОСТ 2.106, собрана экспериментальная установка УУРО и разработана программа и методика исследовательских испытаний экспериментального оборудования (рис. 3).



Рис. 3. Общий вид установки УУРО

Технологические характеристики установки: производительность – 1000...1500 ламп/час; класс опасности отходов – IV (малоопасные); виды перерабатываемых РСО: КЛЛ, трубчатые ЛЛ, твёрдые РСО; потребление эл/эн – 0,9 кВт*ч; расход рабочего раствора окислителя (20% ХИ) – 45 л/смена; расход рабочего раствора демеркуризатора (5% CaSn – 35...65 л/смена; количество обслуживающих работников – 1 чел. На созданной установке утилизации ртутьсодержащих отходов (УУРО) были проведены испытания по утилизации КЛЛ, почвогрунта, гранозана (загрузка 90 кг/час) и обезвреживание ртутьсодержащего стеклобоя путем обработки демеркуризационным раствором (CaSn) (содержание ртути 0,0038 % мас, количество раствора CaSn – 30 л/час, время демеркуризации 1 час) с иммобилизацией ртути и переводом в нерастворимое соединение – суль-

фид ртути; обеспечение остаточного загрязнения соединениями ртути цоколей и ЭПРУ до величин менее ПДК ртути в почве 2,1 мг/кг.

В ходе испытаний контролировали процесс очистки воздуха от паров ртути в адсорбере, заполненным сорбентом НУМС-Ј, содержание ртути в атмосферном воздухе менее ПДК ($0,0003 \text{ мг/м}^3$) при максимальном содержании паров ртути в воздухе рабочей зоны не более $0,01 \text{ мг/м}^3$.

По завершении процесса демеркуризации, полученные твердые демеркуризованные продукты (стеклобой с люминофором, почвогрунт и гранозан) исследовались в ФГУ «ЦЛА-ТИ» на токсичность и содержание ртути в промывных водах. Получено заключение о безопасности отходов, которые были отнесены к твердым отходам IV класса опасности, согласно СанПиН 2.1.7.1322-03

1. Левченко Л.М., Косенко В.В., Галицкий А.А., Митькин В.Н. Способ утилизации ртутьсодержащих отходов / Патент RU 2400 545. Оpubл. 27.09.2010. Бюл. № 27.

2. Левченко Л.М., Косенко В.В., Галицкий А.А., Сагидуллин А.К. Способ утилизации твердых ртутьсодержащих отходов и устройство для его осуществления / Патент № 2522676. Оpubл. 20.07.2014 г. Бюл. № 20.

СОРБЦИЯ ИОНОВ РТУТИ(II) КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ И АМОРФНЫМИ (ГИДР)ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА, АЛЮМИНИЯ И МАРГАНЦА

Кропачева Т.Н., Петухова А.М., Антонова А.С.
Удмуртский государственный университет, Ижевск

Введение

Среди тяжелых металлов-экоотоксикантов ртуть относится к числу наиболее опасных загрязнителей окружающей среды [1], что отражается низкими значениями ее ПДК (ОДК), установленными для воздуха, воды, почвы, продуктов питания. В окислительных условиях хорошо аэрируемых водных сред доминирующей формой существования ртути являются соли двухвалентной ртути Hg^{2+} , а в восстановительных – ионы Hg_2^{2+} и металлическая ртуть Hg . Миграционная подвижность легко гидролизующихся катионов Hg^{2+} в водных системах контролируется процессами комплексообразования с неорганическими (Cl^- и др.) и органическими (гуминовые и фульвокислоты) лигандами, а также процессами сорбции на взвешенных/коллоидных органических и минеральных частицах [2]. Сорбция ионов Hg^{2+} с последующей седиментацией частиц приводит к удалению их из водной фазы, что является эффективным естественным способом иммобилизации этого опасного токсиканта в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод, шламах и пр. В природных и техногенных системах среди неорганических фаз- аккумуляторов ионов тяжелых металлов, и в том числе Hg^{2+} , большую роль играют кристаллические и аморфные оксиды, оксигидроксиды и гидроксиды Fe(III, II) , Al(III) и Mn(IV, III) . Изучение сорбционной способности этих (гидр)оксидов по отношению к ионам Hg^{2+} позволяет оценить возможность получения стабильного связанного состояния Hg^{2+} и предсказать экологический риск, вызванным возможной десорбцией ртути из различных загрязненных седиментов. Природные оксиды и гидроксиды Fe , Al и Mn могут быть также использованы в качестве неорганических мелиорантов для стабилизации катионов Hg^{2+} , как и других тяжелых металлов, в загрязненных почвах [3]. В отличие от других токсичных металлов (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и пр.), литературные сведения по сорбционным равновесиям с участием ионов Hg^{2+} и неорганических (гидр)оксидов Fe , Al и Mn относительно малочисленны [4, 5]. В связи с этим, целью настоящей работы являлось систематическое исследование сорбции ионов Hg^{2+} из водных растворов несколькими модельными сорбентами – кристаллическими оксидами железа (гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и марганца (пирролюзит $\beta\text{-MnO}_2$), а также аморфными формами соответствующих (гидр)-оксидов.

Материалы и методы

В качестве сорбентов (табл.1) использовались коммерческие препараты кристаллических оксидов ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, пирролюзит $\beta\text{-MnO}_2$), а также слабокристаллизованные (аморфные) формы. Гидрогель Fe(III) (ввиду неопределенности состава используется условная формула $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) получали путем быстрого щелочного гидролиза раствора $\text{Fe(NO}_3)_3$, для чего к раствору соли с концентрацией 0,05–0,1 моль/дм³ добавляли 20% раствор NaOH до $\text{pH} = 8,5$. Полученный феррогель многократно промывали дистиллированной водой (до нейтральной реакции среды и отсутствия в ней NO_3^- -ионов) и хранили в виде суспензии. Определение содержания Fe(III) (в расчете на Fe_2O_3) в феррогеле проводили путем растворения аликвоты в кислоте и последующим комплексонометрическим титрованием раствором ЭДТА по общепринятой методике. Аморфный гидроксид марганца ($\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) был получен путем растворения 4,1 г $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 900 см³ дистиллированной воды с последующим добавлением 100 см³ раствора, содержащего 2,2 г KMnO_4 и 1,6 г KOH . Полученный осадок выдерживали в течение 1 ч при постоянном перемешивании, отстаивали 30 мин и многократно промывали дистиллированной водой методом декантации до отрицательной реакции на Cl^- -ионы. Содержание Mn(IV) (в расчете на MnO_2) в $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ определяли путем обратного титрования, основанного на восстановлении Mn(IV) щавелевой кислотой (при нагревании до 80°C в присутствии H_2SO_4) с последующим титрованием ее избытка стандартным раствором KMnO_4 . В сорбционных опытах использовали всегда свежеприготовленные гидрогели (срок хранения в закрытом сосуде при комнатной температуре не превышал двух

дней). Удельная площадь поверхности сорбентов (табл. 1) была определена на основании изотерм низкотемпературной сорбции азота четырехточечным методом БЭТ на приборе Sorbi-M®.

Таблица 1. Некоторые характеристики изучаемых сорбентов

Сорбент	$S_{уд}$, м ² /г (эксп. данные)	pH _{ТНЗ} (лит. данные)
Гематит α -Fe ₂ O ₃	13±1	7,5–9,5
Оксид алюминия γ -Al ₂ O ₃	36±3	8,1–9,8
Пирролюзит β -MnO ₂	63±3	4,4–5,9
Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O	170±6	7,5–8,5
Al ₂ O ₃ ·xH ₂ O	112±17	8,2–9,5
MnO ₂ ·xH ₂ O	142±22	1,8–2,2

Исходный раствор Hg²⁺ с концентрацией ~10⁻² моль/дм³ был приготовлен из препарата азотнокислой ртути Hg(NO₃)₂·0,5H₂O с последующим установлением точной концентрации путем титрования этим раствором стандартного раствора NaCl в присутствии дифенилкарбозона. Сорбция катионов Hg²⁺ изучалась в статическом режиме при непрерывном перемешивании в течении 30–60 мин. Необходимую кислотность среды создавали или поддерживали растворами HNO₃ и KOH. Измерение pH растворов проводилось с использованием стеклянного электрода ЭС-10603/7 и электрода сравнения ЭСр-10103). Постоянство ионной силы в растворах ($I = 0,1$ моль/дм³) обеспечивали добавлением фонового электролита (KNO₃ + HNO₃). Все исследования проводили при температуре 20±2°C. Исходное содержание реагентов в сорбционных экспериментах составляло: 10⁻⁴ – 2,5·10⁻³ моль/дм³ (Hg²⁺) и 1 г/дм³ (сорбенты). После проведения сорбции (гидр)оксиды отфильтровывали через бумажный фильтр (синяя лента) и измеряли pH равновесного раствора. Остаточную концентрацию Hg²⁺ в растворах после сорбции определяли потенциометрически на иономере И-160МИ с использованием ион-селективного электрода (Hg-ИСЭ, «Вольта»). Предварительно установленные характеристики этого электрода показывают возможность определения содержания Hg²⁺ в широком диапазоне концентраций (10⁻⁵ – 10⁻² моль/дм³, крутизна электродной функции 27,5 мВ/pHg).

Результаты и обсуждение

Одним из основных факторов, влияющих на степень сорбции катионов металлов (гидр)оксидами Fe, Al и Mn, является кислотность среды. С увеличением pH раствора сорбция катионов Hg²⁺ на всех изучаемых (гидр)оксидах возрастает, причем, резкий рост наблюдается в узком диапазоне pH (1 < pH < 3), лежащим в сильноокислой среде (рис. 1). Значения pH, соответствующие 50% степени сорбции Hg²⁺ (pH₅₀), лежат в диапазоне pH₅₀ = 1,7 (Fe₂O₃) – 2,2 (Al₂O₃, MnO₂). Это значительно ниже, чем значения pH₅₀ для катионов других тяжелых металлов на этих же сорбентах. Так, для кристаллических (гидр)оксидов железа (гематит, гетит) в идентичных условиях сорбции величины pH₅₀ составляют: 4,9 (Pb²⁺); 5, 6 (Cu²⁺); 6,3 (Zn²⁺); 7,0 (Ni²⁺) [6,7]. Таким образом, в целом ряд сорбционной «активности» двухзарядных катионов тяжелых металлов на (гидр)оксидах Fe выглядит следующим образом: Hg²⁺ >>

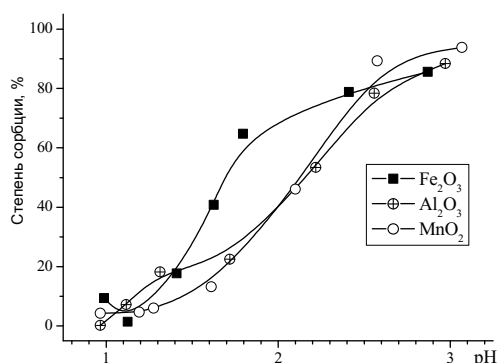
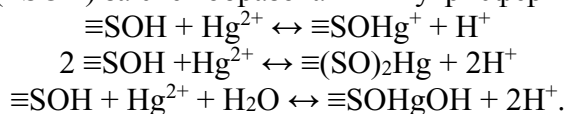


Рис. 1. Зависимость степени сорбции ионов Hg²⁺ различными оксидами от кислотности среды. Концентрация Hg²⁺ 10⁻⁴ моль/дм³, сорбента 1 г/дм³.

$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}, Cd^{2+}$. Установленная сорбционная последовательность носит достаточно общий характер и наблюдалась ранее на многих неорганических фазах [8]. Наличие сильной сорбции, не смотря на положительный заряд поверхности сорбентов (т.к. $pH_{сорб} < pH_{тнз}$), исключает электростатический механизм связывания катионов Hg^{2+} с поверхностью. Согласно теории, поверхностного комплексообразования, катионы многих металлов сорбируются на (гидр)оксидах ($\equiv SOH$) за счет образования внутрисферных комплексов по схемам:



Повышение pH раствора смещает равновесие данных реакций в сторону образования поверхностных комплексов, что и является причиной увеличения сорбции с ростом pH.

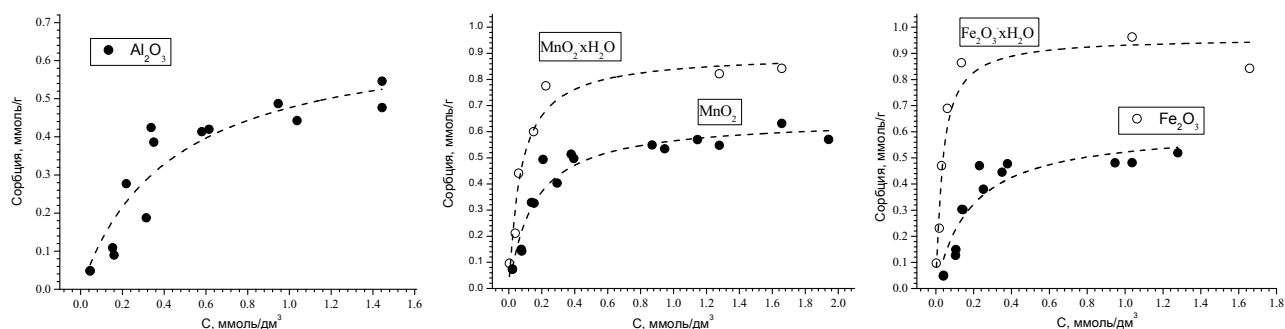


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Hg^{2+} на различных оксидах (линии проведены на основании рассчитанных по уравнению Ленгмюра констант). Концентрация сорбента 1 г/дм^3 , $pH_{сорб} = 2-3$).

Таблица 2. Опытнo-расчетные данные по изотермам сорбции Hg^{2+}

Сорбент ($pH_{сорб}$)	Параметры уравнения Ленгмюра $\Gamma = \Gamma_{\text{макс}} \cdot K_L \cdot C / (1 + K_L \cdot C)$			Параметры уравнения Френдлиха $\Gamma = K_F \cdot C^{1/n}$		
	$\Gamma_{\text{макс}}$, ммоль/г мг/г	K_L , дм ³ /ммоль	R^2	K_F	n	R^2
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($pH=2,7-2,4$)	0,62 ($\pm 0,06$) 124 (± 12)	5,43 ($\pm 1,60$)	0,86	0,55 ($\pm 0,07$)	2,56 ($\pm 0,61$)	0,70
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($pH=2,3-1,8$)	0,68 ($\pm 0,09$) 136 (± 18)	2,32 ($\pm 0,79$)	0,87	0,47 ($\pm 0,03$)	2,10 ($\pm 0,38$)	0,81
$\beta\text{-MnO}_2$ ($pH=3,2-2,7$)	0,65 ($\pm 0,03$) 130 (± 6)	6,60 ($\pm 1,16$)	0,94	0,57 ($\pm 0,04$)	2,92 ($\pm 0,50$)	0,82
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($pH=3,4-2,9$)	0,91 ($\pm 0,05$) 182 (± 10)	28,94 ($\pm 6,89$)	0,96	0,87 ($\pm 0,10$)	4,75 ($\pm 0,50$)	0,76
$\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($pH=3,6-2,2$)	0,90 ($\pm 0,05$) 180 (± 10)	13,90 ($\pm 3,50$)	0,95	0,81 ($\pm 0,10$)	4,19 ($\pm 1,08$)	0,82

Изотермы сорбции Hg^{2+} на изучаемых (гидр)оксидах (рис. 2) описываются уравнением Ленгмюра значительно лучше, чем уравнением Френдлиха (табл. 2). Емкость ($\Gamma_{\text{макс}}$) всех кристаллических оксидов приблизительно одинакова (120–140 мг Hg на г сорбента), что выше, чем это было определено авторами в работах [4, 5]. Коэффициенты распределения, рассчитанные для начальной линейной области изотерм, составляют $(2-4) \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$. Аморфные сорбенты ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) имеют более высокую емкость (180–170 мг Hg на г сорбента) благодаря более высокой концентрации сорбционных центров в сочетании с большей удельной поверхностью. Более высокая реакционная способность ОН-групп аморфных гидроксидов приводит к значительному (в 2–4 раза) увеличению константы K_L для аморфных сорбентов по сравнению с кристаллическими аналогами (табл. 2). В целом, энергия сорбционного взаимодействия изменяется в ряду сорбентов следующим образом:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} > \text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} > \beta\text{-MnO}_2 \approx \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, катионы Hg^{2+} характеризуются исключительно сильным (по сравнению с другими двухзарядными катионами) сорбционным связыванием с оксидами и гидроксидами Fe(III), Al(III) и Mn(IV), в особенности с их аморфными формами. При кислотности, характерной для природных водных систем ($\text{pH} = 6\text{--}8$), степень сорбции Hg^{2+} составляет практически 100% (степень концентрирования $10^4\text{--}10^5$), что исключает возможность обратного процесса – десорбции Hg^{2+} в водную фазу даже в умеренно кислой среде, что делает природными оксиды Fe, Al и Mn эффективными фазами-«ловушками» ионов ртути.

1. Петросян В.С. Глобальное загрязнение окружающей среды ртутью и ее соединениями // Россия в окружающем мире: 2006 (аналитический ежегодник) Ред. Н.Н. Марфенина, С.А. Степанова. М.: МНЭПУ, Авант. 2007. С.149–163.
2. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат. 1986. 270 с.
3. Копчик Г.Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение. 2014. №7. С.851–868.
4. Liang P., Li Yi-Chun, Zhang C, etc Effect of salinity and humic acid on the sorption of Hg on Fe and Mn hydroxides // J. Hazardous Materials. 2013. Vol. 244–245. P. 322–328.
5. Kim C.S., Rytuba J., Brown G.E.Jr. EXAFS study of mercury(II) sorption to Fe- and Al-(hydr)oxides. I. Effect of pH // J. Colloid Interface Sci. 2004. Vol.271. P.1–15.
6. Кропачева Т.Н., Антонова А.С., Рабинович Ю.В., Корнев В.И. Комплексоны как реагенты для деме-таллизации загрязненных седиментов // Журн. прикл. химии. 2014. Том. 87. № 10. С.1421–1428.
7. Антонова А.С., Кропачева Т.Н., Дидик М.В., Корнев В.И. Влияние ЭДТА на сорбцию тяжелых металлов гетитом // Вестник Удмуртского университета. Сер. Физика. Химия. 2013. № 1. С. 3–10.
8. Smith K.S. Metal Sorption on Mineral Surfaces: An Overview with Examples Relating to Mineral Deposits // Reviews in Economic Geology. Vol. 6A The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. 1999. P. 161–182.

БИОХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ РАЗВИТИЯ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ПАТОЛОГИИ ПРИ ХРОНИЧЕСКОЙ ЭКСПОЗИЦИИ ПАРАМИ РТУТИ

Кудаева И.В., Попкова О.В., Катаманова Е.В., Дьякович О.А.,
Маснабиева Л.Б., Бударина Л.А.

ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», Ангарск
kudaeva_irina@mail.ru

В прошедшие десятилетия интоксикации и отравления ртутью достигли высокого уровня в результате загрязнения окружающей среды [1, 2]. Эпизоды интоксикации ртутью, в основном, связаны с употреблением зараженной ртутью пищи (рыба, морепродукты) и условиями профессиональной деятельности [3–7]. Существуют доказательства того, что экспозиция метилртутью в зрелом возрасте может увеличить риск развития сердечно-сосудистых заболеваний [8]. В частности, была показана роль ртути в развитии атеросклероза и в условиях *in vitro* [9, 10]. А выключение из биохимических процессов реакций, обязанных своему осуществлению SH-, COO-, NH₂⁺-группам, приводит к дискоординации обмена веществ и дестабилизации ЛП комплексов.

Следует учитывать, что в патогенезе заболеваний сердечно-сосудистой системы одна из ведущих ролей отводится дисфункции эндотелия. В ее развитии существенное значение имеют воспалительные процессы. Наибольшие перспективы в этом направлении связывают с изучением молекул межклеточной адгезии 1-го типа (sICAM-1) и молекул адгезии сосудистого эндотелия 1-го типа (sVCAM-1) [11].

Цель: изучить распространенность сердечно-сосудистой патологии среди лиц, экспонированных ртутью в условиях производственной деятельности, и биохимические механизмы их формирования.

Материалы и методы.

В условиях клиники ФГБНУ ВСИМЭИ проведено проспективное когортное обследование (через 4 года) состояния здоровья работающих в производстве каустика по субъективным (риски основных общепатологических синдромов (РООС) – 133 человека) и объективным показателям (результаты медицинских осмотров и стационарных обследований). Клиническое обследование, основанное на классификационных критериях болезней и состояний, согласно МКБ X пересмотра, прошли 88 мужчин в возрасте 31–62 года, контактирующие в профессиональной деятельности с парами металлической ртути. Все обследованные были разделены на три группы. В первую группу вошли 45 человек с диагнозом хронической ртутной интоксикации (ХРИ) в отдаленном постконтактном периоде (на момент обследования период разобщения с токсикантом составлял более 5 лет), во вторую – лица с впервые установленным диагнозом ХРИ – 12 человек. Третью группу составили 31 человек со стажем работы во вредных условиях труда более 5 лет (стажированные рабочие), не имеющие профессионального заболевания. Среднегрупповой возраст в 1, 2 и 3 когортах находился в пределах: 54 (48–56), 48 (43–54) и 48 (40–53) лет соответственно ($p = 0,01$). Диагноз профессионального заболевания и сопутствующей патологии был установлен врачами-профпатологами клиники (главный врач – д.м.н., профессор О.Л. Лахман). Исследования выполнены с информированного согласия обследуемых, и соответствуют этическим нормам Хельсинкской декларации (2000) и Приказа Минздрава РФ №266 (от 19.06.2003).

Риски основных общепатологических синдромов (РООС): были оценены при помощи автоматизированной системы количественной оценки рисков основных общепатологических синдромов (АСКОРС) на основе материалов самооценки состояния здоровья [12].

Забор крови производили в утренние часы с помощью вакуумных систем. В свежих образцах сыворотки крови определяли показатели липидного обмена: содержание общего холестерина (ОХ), холестерина липопротеидов высокой плотности (ХС ЛПВП), триглицеридов (ТГ) на анализаторе "Cormay multi" с использованием стандартных тест-наборов. Содерж-

жание фракций холестерина – липопротеидов низкой и очень низкой плотности (ХС ЛПНП и ХС ЛПОНП соответственно) рассчитывали по формуле Friedwald [4], индекс атерогенности (ИА) определяли соотношением атерогенных фракций холестерина к неатерогенным. Остальную сыворотку отделяли от клеточных элементов, аликвотировали, замораживали и хранили при -70С до проведения исследований. Суммарное содержание стабильных метаболитов оксида азота (NO_x) определяли спектрофотометрическим методом с использованием реактива Грисса [13]. Количественное определение растворимых молекул адгезии sICAM-1 и sVCAM-1 осуществляли методом иммуноферментного анализа на ИФА-ридере (BioTek, США), используя соответствующие тест-системы «BenderMedSystems» (Австрия).

Статистическую обработку результатов осуществляли при помощи программы STATISTICA 6.0 Stat_Soft® Inc. Для проверки нулевой гипотезы об отсутствии различий между исследуемыми независимыми группами проводили сравнение групп в ANOVA Краскела-Уоллиса (различия считали статистически значимыми при $p < 0,05$). Последующие попарные сравнения групп осуществляли с использованием непараметрического U-критерия Mann-Whitney, применяя поправку Бонферрони при оценке значения p . В этом случае различия считали статистически значимыми при $p < 0,017$. Относительная частота встречаемости признака приведена с указанием границ 95% доверительного интервала (ДИ). В качестве t критерия использовали значение 1,96. Для сравнения количественных признаков в двух связанных выборках был применен Wilcoxon Matched Pairs Test. Сравнение средних значений количественных нормально распределенных признаков проводили с помощью однофакторного дисперсионного анализа вариаций после проверки гипотезы о равенстве дисперсий (тест Левена). Различия в обоих случаях считали статистически значимыми при $p < 0,05$. Результаты представлены в виде среднего (М) и среднеквадратичного отклонения (s), медианы и интерквартильного размаха (25-й и 75-й процентиля).

Результаты и обсуждение

Анализ уровней РООС обследованных работников выявил, что артериальная гипертония относится к числу заболеваний с наиболее высоким уровнем риска развития, составившим $0,42 \pm 0,03$. В структуре РООС во время первого обследования риски функциональных нарушений сердечно-сосудистой системы занимали одно из ведущих мест и составили 20,0%. Во втором обследовании функциональные нарушения сердечно-сосудистой системы занимали первое место в структуре рисков ($23,7\%$).

Клиническое обследование стажированных работающих позволило установить, что в качестве сопутствующей патологии артериальная гипертония встречалась в $36,1 \pm 6,0$ % случаев, ишемическая болезнь сердца – у $8,3 \pm 2,8$ % лиц. Артериальная гипертония имела, в основном, 2 ($19,4 \pm 4,4$ %) и 1 степень ($11,1 \pm 3,3$ %). У пациентов с впервые установленным диагнозом хронической ртутной интоксикации артериальная гипертония встречалась у $33,3 \pm 5,2$ % лиц, при этом $27,7 \pm 5,2$ % обследованных имели 2 степень заболевания. В отличие от других групп, у пациентов с хронической ртутной интоксикацией в отдаленном периоде на первом месте стояли сердечно-сосудистые заболевания – артериальная гипертония ($76,7 \pm 7,4\%$) и ишемическая болезнь сердца ($54,7 \pm 7,9$ %). Артериальная гипертония отличалась злокачественным течением, с превалированием 2 и 3 степени заболевания ($41,2 \pm 5,2$ % и $30,1 \pm 4,7$ % соответственно), частыми кризами и трудной коррегируемостью.

Проведенные биохимические исследования позволили установить, что в процессе производственного контакта с ртутью наблюдалось статистически значимое изменение всех фракций холестерина в группе стажированных лиц, экспонированных ртутью. Наибольшему изменению подвергалась концентрация ХС ЛПВП – снижению с 1,14 (0,99–1,31) до 0,95 (0,85–1,20) ммоль/л; уровень ХС ЛПОНП увеличивался с 0,48 (0,34–0,77) до 0,54 (0,40–0,75) ммоль/л, ХС ЛПНП – с 3,4 (2,7–3,8) ммоль/л на 6,0% (–10,9; 25,8). Модификация соотношения фракций холестерина не вызывала изменений в содержании ОХ, но приводила к статистически значимому увеличению ИА на 22,2% (0,4; 45,2): с 3,3 (2,6–4,3) до 4,2 (3,4–5,4). Следует отметить, что наблюдалось увеличение количества случаев снижения концентрации ХС ЛПВП и увеличения ИА с переходом за пределы референсных границ.

По остальным показателям не установлено статистически значимых изменений количества отклонений за пределы референсных границ. В тоже время необходимо сказать, что общее количество отклонений показателей обмена холестерина от референсных величин в данной группе обследуемых было значительным в процессе периода наблюдения, за счет чего уровень среднегрупповых значений ОХ и ХС ЛПНП уже при первом обследовании находился на границе нормативных цифр.

В группе лиц с диагнозом ХРИ ни в начальном, ни в отдаленном периоде заболевания не выявлено в динамике обследования статистически значимого ухудшения изучаемых показателей ни по среднегрупповым значениям, ни по количеству случаев отклонений от референсных величин. В то же время, средняя концентрация ОХ находилась на уровне верхней референсной границы в обоих обследованиях, а количество лиц с высоким уровнем ОХ, зарегистрированным и в первом и во втором случае, составило 39,2% и 48,7% для групп начального и отдаленного периода ХРИ соответственно. Обращает на себя внимание тот факт, что среди пациентов с ХРИ в отдаленном периоде в 58,1% случаев наблюдались низкие концентрации ХС ЛПВП, и в 41,9% случаев выявлялся уровень ИА, при обоих обследованиях превышающий референсные величины. В группах стажированных работающих и пациентов с ХРИ в начальном периоде относительное количество лиц с подобными нарушениями не превышали 36% и 27% для ХС ЛПВП и ИА соответственно. Также установлено, что количество случаев отклонений за пределы референсных границ концентрации ХС ЛПОНП у лиц с ХРИ в обеих группах статистически значимо превышало таковое в когорте стажированных работающих как при первом, так и при повторном обследовании.

Среднее содержание NOx в сыворотке крови работающих, контактирующих в производственных условиях с ртутью, было ниже нормативных величин (32,5–45,6 мкмоль/л) и составило 26,24 (20,41–34,55) и 27,83 (21,51–36,18) мкмоль/л при первом и повторном обследовании соответственно. Частота встречаемости лиц со сниженным уровнем NOx в крови составила 83,2 % [ДИ 74,9 – 91,5]. Статистически значимое снижение NOx на 30,9 % (–45,8; 23,4): с 31,2 (25,1–38,8) до 23,0 (16,2; 35,20 установлено у обследуемых с впервые установленным диагнозом нейроинтоксикации ртутью. Для пациентов с диагнозом хронической ртутной интоксикации в отдаленном периоде также было характерно статистически значимое снижение уровня NOx на 28,7% (–51,5; –17,7, $p = 0,0008$), выходящее за пределы нижней референсной границы.

Содержание молекул адгезии sICAM-1 в группе с ХРИ и с впервые установленным диагнозом ХРИ практически не различалось, и составило 466,2 (375,5–536,2) и 480,2 (422,6–538,3) нг/мл соответственно. В когорте стажированных работающих средний уровень sICAM-1 был ниже концентрации данных показателей в первых двух группах – 219,1 (176,5–292,0) нг/мл ($p = 0,00$). Уровень sVCAM-1 статистически значимо различался между группами ($p = 0,04$) и составил – 337,8 (79,7–1477,8), 126,8 (40,1–871,3) и 827,4 (636,3–934,1) нг/мл в 1, 2 и 3 группах соответственно. Необходимо отметить, что в когортах пациентов с ХРИ доля обследованных с концентрацией sICAM-1, превышающей верхнюю границу контрольных значений (500 нг/мл), составила: в 1 группе – 40,0 % [ДИ 23,5–56,5]; во 2 – 41,7 % [ДИ 5,6–77,8], и отличалась от таковой в 3 группе – 6,5 % [ДИ 5,3–18,3]. При этом у стажированных работающих встречались низкие концентрации sICAM-1 (ниже 150 нг/мл), частота которых составила 19,4 % [ДИ 2,3–36,5]. Среди обследованных 1 группы сниженные уровни данного анализа отмечались у 2,2 % [ДИ 0,1–8,7] и отсутствовали во 2 группе. Можно предположить, что уменьшение уровня sICAM-1 в крови является отражением нормальной реакции эндотелия сосудов, в связи с тем, что данные молекулы практически не выявляются на покоящемся эндотелии.

Установленная среднегрупповая концентрация sVCAM-1 во всех когортах обследованных соответствовала контрольным значениям. В то же время, среди пациентов с диагнозом профзаболевания доля лиц с пониженным уровнем данного анализа (меньше 300 нг/мл) была в 15-19 раз выше, чем в группе стажированных работающих (3,2% [ДИ 0,1–12,6]) и составила 46,7% [ДИ 29,9–63,5] и 58,3% [ДИ 22,2–94,4] в 1 и 2 группах соответственно. Следует отме-

тить, что уровень sVCAM-1, превышающий контрольные значения (1000 нг/мл), встречался у 19,4 % [ДИ 2,3–36,5] обследованных третьей группы. А доля лиц с ХРИ, имеющих повышение уровня sVCAM-1 выше контрольного, составила 35,6 % [ДИ 19,4–51,8] в первой группе и 25 % [ДИ 7,7–57,7] – во второй.

В обсуждении полученных результатов необходимо отметить следующее. Установленный факт ранней гиперхолестеринемии при воздействии ртути может рассматриваться как компенсаторный механизм поддержания уровня NO в крови в период до формирования профессионального заболевания. В то же время, нарушения холестеринового обмена в виде снижения уровня ХС ЛПВП и увеличение ХС ЛПНП, сами по себе являются факторами риска снижения уровня оксида азота в крови. Необходимо отметить, что исследованиями, проведенными ранее, было установлено, что у каждого третьего обследованного, экспонированного парами ртути в производственных условиях, наблюдается повышение содержания антигенов к окисленным ЛПНП [14]. Последние тормозят высвобождение NO эндотелиальными клетками и уменьшают тем самым эндотелийзависимую вазодилатацию за счет нарушений в передаче сигналов на уровне мембран, подавление образования NO и увеличение скорости его инактивации [15]. Кроме того, окисленные ЛПНП подавляют синтез NO в тромбоцитах, стимулируют их агрегацию, образование тромбосана А₂ и серотонина. Одним из важных механизмов снижения уровня NO и дисфункции сосудистого эндотелия, вызываемых ЛПНП, является нарушение ими сопряжения L-аргинина и eNOS; создание условий, препятствующих осуществлению реакции окисления eNOS L-аргинина [16]. Окисленные ЛПНП лишают кавеолы (специализированные Q-образные участки длиной 50–100 нм в ЭК плазматической мембраны) холестерина, что приводит к вытеснению eNOS из кавеол и нарушает процесс ее активации, подавляя образование NO.

Также известно, что накопление окисленных липидов и липопротеинов и других биологически активных веществ, таких как эндотелин-1, С-реактивный белок, ангиотензиноген-1 и т.д. приводит к активации экспрессии sVCAM-1 на поверхности эндотелиальных клеток. Ранее было установлено, что как у стажированных работающих в условиях контакта с ртутью, так и у пациентов с диагнозом ХРИ отмечается повышение в сыворотке крови концентрации эндотелина-1 и СРБ на фоне наличия признаков оксидативного стресса и проатерогенных нарушений [14, 17, 18]. Отмеченные изменения могут играть роль в активации процессов дисфункции эндотелия и, тем самым, оказывать влияние на изменение уровня молекул межклеточной адгезии в сыворотке крови. Помимо этого известно, что экспрессия данных лигандов также модулируется уровнем эндотелиального NO [19], функция которого заключается в подавлении экспрессии sVCAM-1, sICAM-1 и E-селектина [20]. Снижение уровня NO, отмечаемое, в том числе у лиц, экспонированных ртутью, приводит к патологической активации эндотелиальных клеток. А последующее выделение ими растворимых молекул адгезии в плазму крови, следовательно, может служить маркером либо эндотелиальной дисфункции, либо сосудистого воспаления с активацией эндотелиальных клеток. Отмеченные изменения способствуют формированию сосудистой патологии, одним из проявлений которой является наличие периваскулярного отека, регистрируемого при экспозиции ртути как у людей, так и в экспериментальных исследованиях [21].

Таким образом, установленные изменения уровня биохимических показателей: проатерогенные нарушения липидного обмена, снижение уровня оксида азота, увеличение экспрессии молекул сосудистой адгезии являются патогенетическими факторами развития дисфункции эндотелия и, как следствие, развития ранней сердечно-сосудистой патологии при хроническом воздействии ртути.

1. World Health Organization. Environmental health criteria 101: Methylmercury. Geneva: World Health Organization. 1990.

2. World Health Organization, "Inorganic mercury: environmental health criteria 118," in International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1991.

3. Sandborgh-Englund G., Elinder C.G., Johanson G. et al. The absorption, blood levels, and excretion of mercury after a single dose of mercury vapor in humans // Toxicol Appl Pharmacol. 1998. Vol. 150. P. 146–153.

4. Clarkson T.W., Magos, L., Myers, G.J. The toxicology of mercury-current exposures and clinical manifestations // *N. Engl. J. Med.* 2003. Vol. 349. P. 1731–1737.
5. Hylander L.D., Goodsite M.E. Environmental costs of mercury pollution // *Sci. Total Environ.* 2006. Vol. 368. P. 352–370.
6. Honda S., Hylander L., Sakamoto M. Recent advances in evaluation of health effects on mercury with special reference to methylmercury: a minireview // *Environ. Health Prev. Med.* 2006. № 11. P. 171–176.
8. Ефимова Н.В. Ртуть: опасность реальная и мнимая. Иркутск. 2001. 54 с.
- Virtanen J.K., Rissanen T.H., Voutilainen S., Tuomainen T.P. Mercury as a risk factor for cardiovascular diseases // *J Nutr Biochem.* 2007. Vol. 18. № 2. P. 75–85.
9. Huang Y.L., Cheng S.L., Lin T.H. Lipid peroxidation in rats administrated with mercuric chloride // *Biol. Trace Elem. Res.* 1996. Vol. 52. № 2. P. 193–206.
10. Lund B.O., Miller D.M., Woods J.S. Studies on Hg(II)-induced H₂O₂ formation and oxidative stress in vivo and in vitro in rat kidney mitochondria // *Biochem. Pharmacol.* 1993. Vol. 45. № 10. P. 2017–2024.
11. Вельков В.В. Часть 2 Куда идешь, лабораторная диагностика: Что делать с новыми биомаркерами? // Клиниколабораторный консилиум. 2011. Том 38. № 2. С. 38–42.
12. Гичев Ю.П. Использование АСКОРС в практике диспансеризации и оздоровления трудящихся промышленных предприятий. Материалы третьего Всесоюзного совещания-семинара. Черкассы. 1990. С. 5–18.
13. Кудалева И.В., Маснабиева Л.Б. Методы оценки оксидативного статуса в лабораторной практике // Медицинский алфавит. 2015. Том 1. № 2. С. 14–18.
14. Попкова О.В., Кудалева И.В., Маснабиева Л.Б. Некоторые подходы к определению дисфункции эндотелия при профессиональных заболеваниях токсической этиологии // Медицинский алфавит. 2012. Том 4. № 20. С. 55–57.
15. Zamora R., Vodovotz V., Billiar T.R. Inducible nitric oxide synthase and inflammatory diseases // *Molec. Med.* 2000. Vol. 6. № 5. P. 347–373.
16. Малахов В.О. Начальные стадии хронических церебральных ишемий (патогенез, клиника, лечение, профилактика). Харьков. 2004. 228 с.
17. Кудалева И.В. Роль оксидативного стресса в патогенезе профессиональных заболеваний, возникших от воздействия токсических веществ // Вестник новых медицинских технологий. 2009. № 1. С. 253.
18. Кудалева И.В., Бударина Л.А., Маснабиева Л.Б. Закономерности нарушений биохимических процессов при воздействии нейротоксичных веществ различной природы // Медицина труда и промышленная экология. 2008. № 8. С. 7–11.
19. Spiecker M., Darius H., Kaboth K., Hubner F. et al. Differential regulation of endothelial cell adhesion molecule expression by nitric oxide donors and antioxidants // *Journal of Leukocyte Biology.* 1998. Vol. 63. P. 732–739.
20. Lee S.K., Kim J.H., Yang W.S., Kim S.B. et al. Exogenous nitric oxide inhibits VCAM-1 expression in human peritoneal mesothelial cells. Role of cyclic GMP and NF- κ B // *Nephron.* 2002. Vol. 90. P. 447–454.
21. Соседова Л.М., Кудалева И.В., Титов Е.А., Якимова Н.Л., Маснабиева Л.Б., Катаманова Е.В. Морфологические и нейрохимические эффекты в отдаленном периоде ртутной интоксикации (экспериментальные данные) // Медицина труда и промышленная экология. 2009. № 1. С. 37–42.

ВЛИЯНИЕ ПОСТУПАЮЩЕЙ С ПИЩЕЙ РТУТИ НА ПРОЦЕССЫ ЭКЗОТРОФИИ У РЫБ

¹Кузьмина В.В., ¹Комов В.Т., ²Тарлева А.Ф.

¹Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН,

п. Борок, Ярославская обл.

vkuzmina@ibiw.yaroslavl.ru

²Приднестровский Государственный Университет им. Т.Г. Шевченко,

Тирасполь, Молдова

Известно, что ртуть (Hg), как правило, попадает в водоемы из почвы и атмосферы, а в организм рыб, главным образом, по пищевым цепям [1,2]. Органическая форма Hg – метилртуть (MeHg), поступающая в организм рыб по пищевым цепям, оказывает наиболее сильный токсический эффект на различные системы организма рыб. В результате этого увеличивается смертность особей, снижается их плодовитость и жизнеспособность популяций рыб [2]. Частично это связано с негативным влиянием Hg на пищевое поведение рыб. Известно, что в сублетальных концентрациях Hg как в органической (MeHg), так и в неорганической (HgCl) форме приводит к снижению эффективности питания рыб, в частности уменьшению частоты охотничьих бросков фундулуса *Fundulus heterolitus* [3]. Большинство имеющихся работ посвящено изучению влияния на интенсивность питания рыб Hg, находящейся в водной среде. При этом Hg воздействует преимущественно на экстракорпоральные сенсорные системы рыб. Вместе с тем на пищевое поведение рыб могут действовать не только вещества, находящиеся в воде, но и компоненты пищи. Сведения о влиянии Hg, поступающей в организм рыб с пищей, на процессы экзотрофии (двигательную активность, рацион и процессы пищеварения) отсутствуют.

Цель работы состояла в изучении влияния Hg на различные этапы экзотрофии (скорость пищевой реакции, рацион и активность пищеварительных гидролаз) рыб на примере карпа.

Материал и методы

Проведено 6 серий экспериментов на молоди карпов *Cyprinus carpio* L. В 4-х сериях опытов исследовано влияние Hg, поступающей в организм рыб с пищей преимущественно в метилированной форме, на пищевое поведение карпов. В 2-х сериях опытов исследовано влияние «пищевой» Hg на активность протеиназ и гликозидаз слизистой оболочки кишечника рыб. В экспериментах по пищевому поведению рыб формировали по две группы рыб, по 5 особей в каждой. Для пятой серии опытов было сформировано две группы рыб по 60 особей. Рыбы содержались в 50-литровых аквариумах с принудительной аэрацией. Воду меняли ежедневно. Температура воды 18–20 °С. Рыб кормили ежедневно в 16 ч однократно желированным кормом (86 г рыбного фарша, 14 г комбикорма для форели, 7 % раствора желатина), в количестве 5 % от массы тела. При этом в корм рыб из опытной группы вносили фарш из мышц серой цапли *Ardea cinerea*, содержащий ртуть в концентрации 0,66 мг/кг. В корм рыб из контрольной группы вносили фарш из мышц минтая *Theragra chalcogramma*, содержащий ртуть в концентрации 0,014 мг/кг, в пересчете на сырую массу корма 0,17 и 0,001 мг/кг соответственно. В связи с исключительно низким содержанием Hg в последнем случае корм рыб контрольной группы рассматривали как «чистый». Рыбы выедали предлагаемый корм полностью. Регистрация пищевого поведения карпов в условиях одиночного бентосного питания производилась по методике [4]. Оценивали время нахождения рыб в стартовой камере (t_1), латентное время питания (t_2) и количество пищи, съеденной за 3 мин наблюдения, или рацион (R). Регистрацию поведенческих реакций проводили ежедневно. В ряде случаев результаты, полученные в течение каждых двух недель наблюдения, суммировали и усредняли. Помимо этого, определяли амилалитическую активность (АА – суммарная активность α -амилазы, КФ 3.2.1.1, глюкоамилазы, КФ 3.2.1.3 и ферментов группы мальтаз, КФ 3.2.1.20) и активность протеиназ (ПА – преимущественно активность трипсина, КФ 3.4.21.4) при тем-

пературе 20°C, pH 7.4, а также pH 6.9 и 8.5. Кинетические характеристики гидролиза крахмала и казеина – максимальную скорость реакции (V) и константы Михаэлиса (K_m) определяли графическим методом Лайнуивера–Берка [5]. О поступлении Hg в организм рыб судили по концентрации общей Hg в образцах мышечной ткани. Определения проводили методом беспламенной атомной абсорбции на анализаторе ртути РА-915+ и приставке ПИРО-915+ с использованием программного обеспечения RA915P (ООО "ЛЮМЕКС", Санкт-Петербург). Точность аналитических методов измерения контролировали с использованием сертифицированного биологического материала DORM-2 и DOLT-2 (Институт химии окружающей среды, Оттава, Канада).

Результаты обработаны статистически при помощи стандартного пакета программ (Microsoft Office'95, приложение Excel). Степень различия между средними арифметическими рассчитывали с помощью t-критерия Стьюдента для малых выборок при $p \leq 0.05$ – $p \leq 0.001$.

Результаты

Содержание Hg в тканях рыб. При длительном поступлении с пищей Hg в метилированной форме в концентрации, равной 0.023 мг/кг корма, её содержание в мышцах рыб увеличивается в 4,9 раза, в мозге – в 8 раз (табл.1).

Таблица 1. Динамика накопления ртути в мышцах и мозге сеголеток карпа, мг/кг

Ткань	Сроки наблюдения, недели			
	1–2	3–4	5–6	7–8
Мышцы	0,14±0,02	0,37±0,03	0,55±0,04	0,68±0,04
Мозг	0,05±0,005	0,22±0,01	0,30±0,03	0,40±0,04

При этом увеличение её содержания в мышцах рыб по сравнению с контролем наиболее интенсивно происходит в течение 1-го мес. эксперимента. У рыб, получавших с кормом повышенное содержание Hg, уже через 1 мес. от начала эксперимента её концентрация значительно превышает ПДК для мирных и хищных рыб – 0,3 и 0,6 мг/кг соответственно (рис. 1). В последующем темпы её накопления снижаются.

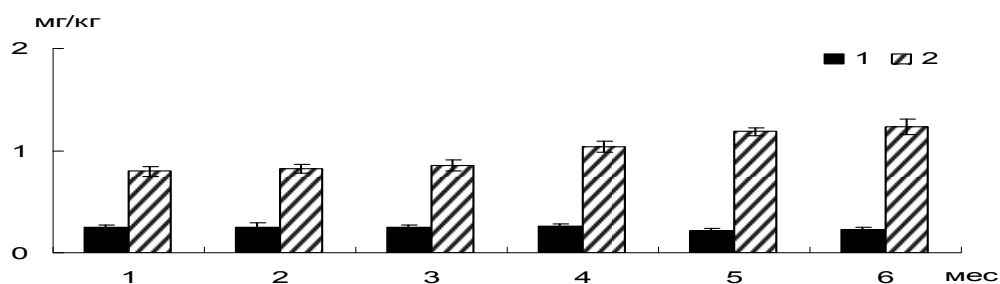


Рис. 1. Влияние содержащейся в пище ртути на её накопление в мышцах карпа. Обозначения: 1 – контроль, 2 – опыт.

Влияние Hg на пищевое поведение рыб. В первые сутки после начала эксперимента время выхода рыб из камеры и прохождения расстояния от камеры до корма может последовательно уменьшаться, количество потребленного корма, напротив, увеличиваться (рис. 2).

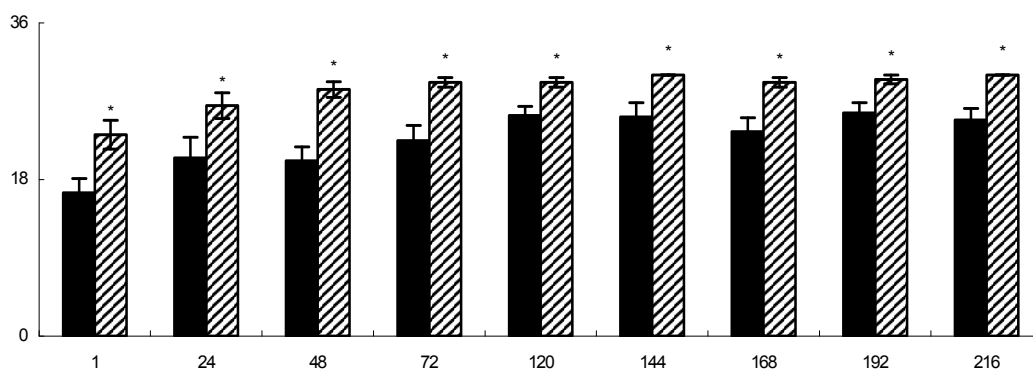


Рис. 2. Влияние содержащейся в пище ртути на рацион карпа в первых 9 суток эксперимента. Обозначения, как на рис.1.

Однако при увеличении сроков эксперимента время нахождения рыб в стартовой камере (t_1) под влиянием Hg достоверно ($p \leq 0,01$) увеличивается: через 3–4 нед. (на 42%) после начала опыта по сравнению с контролем. Затем наблюдается снижение величины t_1 у рыб обеих групп, однако через 7–8 нед. после начала кормления Hg у рыб опытной группы значения t_1 оказываются достоверно ($p \leq 0,01$) выше (на 18%), чем у рыб контрольной группы. Латентное время питания (t_2) у карпов опытной группы уже через 1–2 нед. увеличивается более, чем в 3.8 раза, достоверно ($p \leq 0,001$) по сравнению с контролем (рис. 3а).

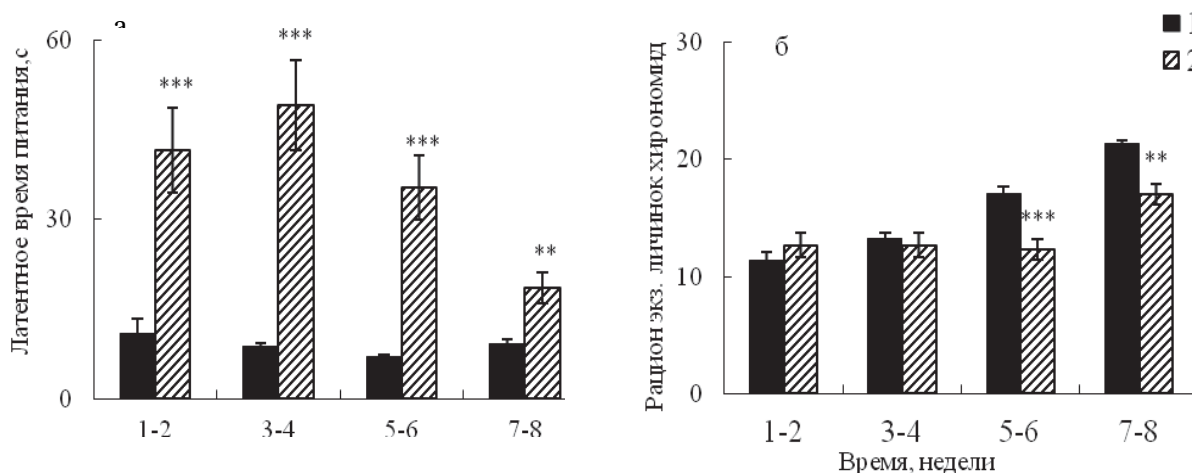


Рис. 3. Влияние ртути, поступающей с кормом, на латентное время питания (а) и рацион (б) сеголеток карпа. Обозначения: * – достоверное отличие от контроля при $p < 0,01$; ** – при $p < 0,001$.

Через 3–4 нед. наблюдается максимальный эффект Hg: значения t_2 в опыте достоверно ($p \leq 0,001$) превышают таковые в контроле. Следовательно, скорость пищевой реакции снижается в 5,6 раз. Достоверный эффект ($p \leq 0,01$) Hg, несмотря на снижение показателя у рыб обеих групп, сохраняется до конца эксперимента. Позднее всего под действием Hg изменяется рацион (R) рыб (рис. 3б). У рыб опытной группы в последний срок наблюдения R снижается, через 5–6 нед. – увеличивается. Однако благодаря значительному росту показателя к концу эксперимента, особенно в контроле, через 5–6 нед. после начала кормления Hg количество съеденной пищи у рыб опытной группы достоверно ($p \leq 0,001$) снижается на 28 %, через 7–8 недель при том же уровне значимости – на 20 %.

Влияние ртути, содержащейся в пище рыб, на активность пищеварительных гидролаз слизистой оболочки кишечника карпа. Уровень ПА слизистой оболочки кишечника у рыб контрольной группы через 1 мес. после начала эксперимента увеличивается на 11% и сохраняется на близком уровне в течение 3 и 4-го мес. наблюдения (табл. 2). В следующие 2 мес. наблюдения активность протеиназ снова возрастает (на 13%). Уровень ПА слизистой оболочки кишечника у рыб опытной группы в течение первых 2-х мес. достоверно снижается по

сравнению с таковым контрольных особей на 23 %. На протяжении 3–5-го мес. различия между опытом и контролем исчезают. Через 6 мес. отмечено достоверное превышение значений ПА по сравнению с контролем (на 27%).

Таблица 2. Влияние ртути, содержащейся в пище, на уровень активности пищеварительных ферментов в кишечнике карпа.

Время наблюдения, мес.	Протеиназы		Гликозидазы	
	Контроль	Опыт	Контроль	Опыт
1	1,47±0,03	1,07±0,02	4,53±0,10	4,96±0,10
2	1,66±0,05	1,27±0,10	5,81±0,10	5,07±0,06
3	1,60±0,05	1,66±0,07	6,78±0,06	5,87±0,30
4	1,64±0,07	1,68±0,06	6,89±0,06	6,10±0,11
5	1,86±0,16	1,96±0,12	6,21±0,28	6,55±0,25
6	1,87±0,13	2,38±0,04	4,96±0,17	5,13±0,17

Примечание. Жирным шрифтом выделены достоверные ($p \leq 0,05$) изменения уровня пищеварительных ферментов у рыб опытной группы по сравнению с контролем.

Уровень АА последовательно увеличивается у рыб контрольной группы вплоть до 4-го мес., у рыб опытной группы – до 5 мес. эксперимента. Затем отмечено снижение показателя, особенно резкое в конце опыта. При этом уровень АА у рыб опытной группы через 1 мес. после начала опыта оказывается достоверно более высоким (почти на 10 %), через 2 мес. – более низким (на 13 %) по сравнению с таковым контрольных особей. В последующие сроки различия между опытом и контролем уменьшаются, однако через 4 мес. отмечены достоверно меньшие значения ферментативной активности у рыб из опытной группы по сравнению с таковой рыб контрольной группы (на 11%). В повторном эксперименте данные, полученные при стандартном значении рН (7,4) были подтверждены. Однако при значениях рН, оптимальных для эндогидролаз, находящихся в начале ферментативной цепи, – 8,5 для трипсина и химо tripsина, а также 6.9 для α -амилазы (ПА и АА соответственно) были получены несколько иные результаты [5]. В этих условиях уровень ПА во все сроки наблюдения у рыб опытной группы достоверно ($p \leq 0,05$) увеличивался, уровень АА достоверно уменьшался в течение 2–4 мес. наблюдения.

Влияние Hg на кинетические характеристики протеиназ и гликозидаз, обеспечивающих процесс гидролиза белковых и углеводных компонентов корма рыб при оптимальных значениях рН. У рыб опытной группы величины V протеиназ слизистой оболочки кишечника карпа на протяжении всего эксперимента были равны или несколько выше, чем в контроле, а значения констант Михаэлиса–Ментен (K_m), численно равные концентрации субстрата, при которой скорость ферментативной реакции равна $\frac{1}{2} V$, напротив, значительно ниже. При этом наибольшие различия между опытом и контролем выявлены через 5 мес. после начала эксперимента, когда величины K_m в опыте были в 1.9 раза ниже, чем в контроле. Последнее свидетельствует о большей эффективности процесса гидролиза белковых компонентов корма, у рыб, корм которых содержал большее количество Hg. Кинетические характеристики гликозидаз, обеспечивающих гидролиз полисахаридов, под влиянием повышенного содержания Hg в отличие от протеиназ в ряде случаев изменялись однонаправлено. Так, в случае гидролиза полисахаридов у рыб опытной группы V уменьшается через 2, 3 и 4 мес. после начала эксперимента соответственно на 21, 16 и 14 %; K_m – на протяжении почти всего опыта. При этом в течение первых 2 мес. опыта наблюдается постепенное снижение значений K_m по сравнению с контролем (на 9 и 15 %), в последующие 3 мес. – незначительное уменьшение, в конце наблюдения – резкое снижение (на 14 %) относительно предыдущего срока.

При обсуждении полученного материала важно отметить, что в начале всех экспериментов содержание Hg в мышцах контрольных рыб было близко к таковому у других видов пресноводных костистых рыб центральной и северо-западной части России [2]. У рыб, получавших с кормом повышенное содержание Hg, уже через 1 мес. от начала эксперимента её концентрация значительно превышала значения, встречающиеся у рыб из естественных популяций. Также необходимо подчеркнуть, что в экспериментах обычно используются значительно большие концентрации Hg: от 5 мг/кг сухой массы корма в случае органической формы до 10 г/кг сухой массы корма – в случае неорганической [5]. Это связано с тем, что Hg, поступающая с пищей в липофильной органической форме, легко преодолевает эпителий пищеварительного тракта и накапливается во внутренних органах, в то время как неорганическая ртуть слабо проникает через эпителиальный барьер. При этом концентрация поступающей с пищей Hg в наших опытах была приблизительно в 50 раз ниже минимальной концентрации органической формы Hg. Данные, касающиеся влияния поступающей с кормом Hg на пищевое поведение рыб, свидетельствуют о том, что она снижает интенсивность питания карпов, увеличивает латентную фазу питания и время поиска пищевых объектов. В наибольшей степени Hg снижает скорость пищевой реакции рыб. Помимо этого, Hg в концентрациях, встречающихся в организме потенциальных объектов питания, может модифицировать активность пищеварительных гидролаз и влиять на эффективность процессов пищеварения. Наиболее значительно Hg действует на активность пищеварительных гидролаз в зоне оптимума pH. Вопреки традиционному представлению о негативном действии Hg на различные процессы, возможен стимулирующий эффект малых концентраций Hg на разные этапы экзотрофии у рыб.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ (проект № 04-13-00248). Авторы выражают глубокую благодарность В.Т.Гремячих и П.В.Русановой за техническую помощь в работе.

1. Hall B.D., Bolaly R.A., Furge R.J.P. Rudd J. W. M., Rosenberg D. M. Food as the dominant pathway of methylmercury uptake by fish // Water Air Soil Pollut. 1997. Vol. 100. N 1–2. P. 13–24.
2. Немова Н.Н. Биохимические эффекты накопления ртути у рыб. М.: Наука. 2005. 164 с.
3. Weis J.S., Khan A.A. Effects of mercury on the feeding behavior of the mummichog, *Fundulus heterolitus* from a polluted habitat // Mar. Environ. Res. 1990. Vol. 30. N 4. P. 243–249.
4. Кузьмина В.В. Влияние режима питания и состава пищи на пищевое поведение карпа *Cyprinus carpio* L. // Вопр. ихтиол. 2009. Том 49. № 1. С. 105–110.
5. Кузьмина В.В., Комов В.Т., Гремячих В.Т., Русанова П.В. Активность пищеварительных гидролаз карпа *Cyprinus carpio* L. при различном содержании ртути в корме // Вопр. ихтиол. 2013. Том 53. № 3. С. 358–366.

ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РТУТИ ИЗ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ, ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ СРЕД

Левченко Л.М.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

luda@niic.nsc.ru

Ртуть, хорошо известный экотоксикант и занимает особое место в ряду тяжелых металлов, в силу своих физико-химических свойств (низкой температуры плавления ($-38,87^{\circ}\text{C}$) и кипения ($+357,58^{\circ}\text{C}$), при комнатной температуре это жидкий металл с высоким давлением насыщенных паров с концентрацией металла в воздухе примерно 20 мг/м^3 (при 25°C)). Помимо элементарного состояния Hg^0 ртуть существует в виде Hg^+ и Hg^{2+} . Соединения ртути различаются по своим миграционным и токсическим свойствам. С точки зрения риска для здоровья человека наиболее опасны пары элементарной ртути и алкилированные соединения с короткой цепью (особенно монометилртуть, CH_3Hg^+).

В силу уникальных свойств ртути, важны исследования по рассмотрению циклов ртути, существующих химических форм, особенностей их превращений в объектах окружающей среды и организме человека. Обычно рассматривают две группы источников поступления ртути и ее соединений в окружающую среду – природные и антропогенные.

К антропогенным (техногенным) источникам поступления ртути относятся, сжигаемое в стационарных печах топливо (нефть и уголь), добываемые для производства черных и цветных металлов руды, содержащее в своем составе природную ртуть, металлическая ртуть, получаемая при производстве золота в технологии амальгамирования, производство цемента, соды, щелочных металлов с применением ртутных электродов.

Кроме того, важными антропогенными источниками ртути являются различные ртуть-содержащие приборы (вакууметры, барометры, термометры и т.п.) и изделия электроники и электротехники (ртутные батарейки, люминесцентные лампы). За последние десятилетия в окружающую среду было выброшено около 30 млн. ртутных микробатареек, вместо которых теперь используются щелочные микробатарейки. Что касается люминесцентных ламп, то только на территории России в них содержится около 500 т металлической ртути [1].

Среди техногенных источников загрязнения ртутью окружающей среды, одними из важнейших являются районы добычи и производства первичной ртути. Следует отметить, что это относится, как к действующим горнорудным комбинатам, так и к регионам, в которых добыча и производство ртути в настоящее время прекращена. В районах добычи ртутных руд и производства первичной ртути происходит эмиссия ртути в воздух и сточные воды. Кроме этого ртутные отходы накапливаются на полигонах – специальных хранилищах. Так, по экспертным данным, полученным на заводах по переработке цветных металлов (Южный Урал) количество ртути в донных отложениях водостоков в 30 – 50 раз превышает фоновые значения; в материале хвостохранилищ концентрации ртути варьируются в пределах 8,8 – 67,8 мг/кг; концентрация ртути в атмосферном воздухе на территориях комбинатов в десятки раз превышает ПДК, на территории близлежащих поселков – в 1,4 – 14 раз.

Установлено, что ртуть является типоморфным элементом практически любых техногенных геохимических аномалий (зон загрязнения), формирующихся в городах. На заводах, в научных центрах, военных объектах, в медицинских и учебных учреждениях, в быту используется значительное количество ртутьсодержащих изделий, приборов, люминесцентных и ртутных ламп, термометров, гальванических элементов, которые при неправильной утилизации могут стать источниками загрязнения окружающей среды ртутью. Вследствие этого ртуть – типичный компонент различных промышленных и бытовых отходов, присутствующий на полигонах – в районах свалок в окружающей среде всегда отмечаются ее повышенные уровни.

Известно, что из содержащихся в атмосфере ртути и ее соединений около 30 % имеет антропогенное происхождение, главным образом в виде паров и аэрозолей с сорбированной ртутью [2].

Основной способ попадания ртути в водные экосистемы – со сточными водами в виде гомогенных и коллоидных растворов и взвесей. Количество антропогенной ртути, поступающей в поверхностные водные экосистемы, составляет величину порядка 57 тыс. т, что в 10 раз превышает поступление из природных источников [3].

В почву, ртуть и ее соединения могут попадать, как из воздуха в виде твердых или жидких осадков, так и через воду [4]. Определяющую роль в миграции ртути в почвах играют состав почв (в частности, количество гуминовых веществ) и их кислотность.

Следует отметить, что разработка новых технологий извлечения ртути из твердых отходов, жидких и газообразных сред является чрезвычайно актуальной задачей.

Первоначальным этапом разработки технологии демеркуризации является обследование загрязненного ртутью объекта, поскольку позволяет определить общий объем демеркуризационных мероприятий и технологию.

Для создания технологий извлечения ртути из *твердых отходов* используются различные методы - термические, термовакуумные, гидрометаллургические (жидкофазные).

Метод термической демеркуризации отходов, основанный на возгонке ртути из смеси стеклянного и металлического лома под воздействием высоких температур с последующим улавливанием и конденсацией ее паров. Метод положен в основу установок УДЛ (ВНИИВМР, г. Москва), установок типа УДМ, УДМП (НПК «Меркурий», Чебоксары).

Метод вакуумной дистилляции ртутьсодержащих отходов (термовакuumный метод), основанный на вакуумной дистилляции ртути с вымораживанием ее паров на поверхности низкотемпературной ловушки. Метод реализован в малогабаритных установках типа УРЛ-2М (ФИД - Дубна).

Несмотря на то, что термические методы демеркуризации обладают высокой производительностью и ртуть сразу получают в виде металла, но при этом они требуют высоких капитальных затрат, энергоемки, аппаратура требует сложной системы герметизации и защиты от аварийных выбросов паров ртути. Этим методом наиболее выгодно перерабатывать только материалы с высоким содержанием ртути.

Гидрометаллургический (жидкофазный) метод демеркуризации заключается в обработке раздробленных изделий химическими демеркуризаторами с целью перевода ртути в трудно растворимые соединения. Гидрохимические, химические методы требуют значительно меньших затрат капитальных и эксплуатационных, используются стандартные химические аппараты. Возможна переработка отходов с любым, в том числе малым содержанием ртути.

В настоящее время, чаще рассматриваются *химические процессы демеркуризации*, которые позволяют проводить процесс при комнатных температурах и нормальном давлении и переводить ртуть в малорастворимое состояние, тем самым снижая класс токсичности отходов. Хорошо известны технологии демеркуризации с применением растворов полисульфидов щелочных металлов, в частности создана установка и опробирован процесс утилизации РСО, на примере компактных люминесцентных ламп. Проведенные испытания процесса демеркуризации твердых отходов позволили получить отходы 4 класса опасности, с содержанием ртути в растворе на уровне ПДК 0,0003 мг/л (после промывки демеркурированных образцов) [5-7].

В последние годы наметилась тенденция совместного использования для обезвреживания ртутьсодержащих отходов жидких химических демеркуризационных препаратов и инертных твердых наполнителей, а иногда и связующих веществ (цемента, глины, пористого бетона). На наш взгляд, наибольший интерес представляет способ обезвреживания ртутьсодержащих отходов [5], который позволяет обезвреживать и люминофоры, и гранозан, и, что особенно важно, ртутьсодержащий почвогрунт. Отличительными признаками является следующее: отходы смешивают с окислителем, содержащим активный хлор, вводят определенное

количество воды и выдерживают смесь в течение 7-8 часов; дальнейшую обработку смеси проводят раствором полисульфида кальция, выдерживая реакционную смесь в течение 2-2,5 суток. Техническим результатом является эффективная очистка (демеркуризация) ртутьсодержащих отходов и снижение концентрации паров ртути в воздухе и водной вытяжке до уровня ПДК, а также достижение долговременности (в пределах – бессрочности) эффекта очистки от ртути.

Смешивание ртутьсодержащих отходов с сильным окислителем – хлорной известью обеспечивает перевод (окисление) металлической ртути активным хлором в ионную форму ртути Hg^{2+} . Последующая обработка смеси, содержащей Hg^{2+} , раствором полисульфида кальция приводит к образованию сульфида ртути. После перемешивания с раствором полисульфида кальция в течение 20 минут полученная масса обезвреженных отходов должна быть выдержана примерно в течение 2 суток, затем может быть выгружена и после приборного контроля окружающего воздуха на концентрацию паров ртути вывезена на полигон отходов IV класса опасности. Обработанные по данной технологии отходы содержат лишь вкрапления безвредного для человека и окружающей среды сульфида ртути, который, по сути, является ее природной формой, то есть ртуть преобразуется в практически нерастворимое соединение, из которого она обычно добывается.

Существующие технологии извлечения ртути из жидких сред (технологические растворы, стоки, природные воды) основываются, как правило, на процессах сорбции-десорбции и седиментации. В качестве сорбентов используют природные и синтетические материалы, которые должны удовлетворять широкому набору технологических, экологических и экономических требований. Успешное развитие сорбционной технологии очистки воды заключается, прежде всего, в разработке высококачественных сорбентов.

Нами было проведено исследование процессов сорбции ртути(II) из растворов, в статических и динамических условиях на различных сорбентах (28 сорбентов различных классов), с последующим выбором наиболее эффективных для доочистки от ртути сточных вод. Исследования по извлечению ртути из растворов проводили на синтетических ионообменных смолах (высокоосновных анионитах, хелатообразующих и комплексообразующих ионитах), модифицированных углеродных сорбентах НУМС, сорбентах на основе полиакрилонитрильных (ПАН) волокон, природных минеральных сорбентах, синтетических неорганических сорбентах. Получены выходные кривые сорбции ртути из нитратных, хлоридных, бромидных растворов и определена адсорбционная способность НУМС-Ж в статических и динамических условиях.

Показано, что статическая и динамическая емкость ионообменных материалов и модифицированных углеродных сорбентов зависит от процессов модифицирования и адсорбционная способность увеличивается по ряду хлор, бром, йод. Установлены параметры сорбции, коэффициенты распределения, изотермы сорбции, предложен механизм сорбции, изучены процессы регенерации.

Разработан новый сорбент НУМС-Ж для извлечения ртути из растворов и воздуха, имеющий динамическую емкость 125 мг/г и созданы на него технические условия. На основании спектроскопических исследований показано, что механизм сорбции ртути из растворов на модифицированных (хлором, йодом, бромом и др.) НУМС обусловлен взаимодействием функциональных кислородсодержащих поверхностных групп углеродной поверхности со ртутью с образованием полимерных комплексов.

Для удешевления стоимости сорбента НУМС-Ж были исследованы процессы регенерации сорбента НУМС-Ж. Известно, что соединения ртути, адсорбированные углеродной поверхностью, можно удалить путем термического нагрева как в потоке воздуха, так и инертного газа. Удаление сорбированных веществ из адсорбента позволяет использовать его многократно, что становится экономически выгодным.

Проведенные лабораторные термические исследования модельных и отработанных в цеховых условиях сорбентов НУМС показали, что сорбент можно регенерировать при низких температурах 300-400 °С, как в потоке инертного газа, так и воздуха, при этом потери

веса сорбента составляют 8–14 % мас. на воздухе и 0.6 % мас. в инертной атмосфере. Извлечение ртути 100 % достигается при нагреве пробы сорбента 1 г до температуры 400 °С в течение 120 минут.

Был разработан процесс регенерации сорбента НУМС-Ј в цеховых условиях. Процесс регенерации был проведен на установке по переработке ртутных ламп. Сорбент был загружен в вертикальную печь с подачей снизу вверх воздуха и азота со скоростью 3 м³/час. Процесс регенерации проводился в две стадии – первая стадия – сушка сорбента и отгонка соединений ртути в потоке воздуха в течение 2-х часов при температуре 300 °С, вторая стадия – отгонка остаточной ртути в сорбенте при температуре 450 °С в течение 6 часов в потоке азота. Извлечение ртути составило 86–92%.

Следует обозначить проблему очистки ртутьсодержащих газов, которая весьма актуальна в настоящее время, поскольку увеличиваются безвозвратные потери ртути и происходит загрязнение воздушного бассейна ртутных предприятий. Вопросами очистки технологического воздуха от ртути занимаются уже давно. Разработанные способы очистки газов от ртути основаны, в основном, на взаимодействии паров ртути с веществами, способными образовывать труднорастворимые соединения. Это обеспечивается либо пропусканием газов через слой твердого поглотителя, либо путем орошения потока газов раствором или суспензией реагента [214]. При выборе поглотителя необходимо учитывать, что очистке подвергаются большие объемы воздуха, поэтому поглотитель должен иметь большую адсорбционную способность по ртути, быть дешевым и обеспечивать глубокую очистку до уровня ПДК.

Известно, что в качестве адсорбента для паров ртути в разное время были предложены различные вещества: активированный уголь, активный глинозем, активная двуокись марганца, окись кобальта, цинковая пыль Кольбаума [9].

Одним из первых твердых сорбентов, предложенных для поглощения паров ртути из воздуха, был активированный уголь [8], способный в статических условиях адсорбировать до 5-7 весовых % ртути. Поглощение паров ртути в динамических условиях затрудняет выбор адсорбента. Учитывая малую активность свободной ртути, небольшую скорость движения молекул, необходимость вести процесс в гетерогенной фазе с большой скоростью тока воздуха, несущего молекулы ртути - необходим адсорбент с большой химической активностью. Однако, активированный уголь является малоэффективным сорбентом паров ртути в динамических условиях при сколько-нибудь значительных скоростях газового потока. Гораздо лучшим адсорбентом для паров ртути является йодированный активированный уголь [9]. Это объясняется значительным сродством ртути к йоду.

Проведенные нами исследования сорбции паров ртути различными сорбентами показали, что наиболее эффективными демеркуризаторами воздуха по группе а-в) являются сульфиды меди (CuS), имеющий наибольшую динамическую емкость 36 мг/г, CuS₃ (ДЕ = 18 мг/г) и активная форма MnO₂ (ДЕ = 28 мг/г). В данном случае, демеркуризация воздуха происходит за счет взаимодействия этих реагентов с парами ртути, с образованием малолетучих соединений HgS, HgO, соответствующих природным формам ртути.

Кроме того, показано, что исходный активированный уголь марки КАД-йодный имеет небольшую адсорбционную способность – ДЕ (емкость сорбента до проскока 0,01 мг/м³) = 0,028 мг/г и является плохим сорбентом паров ртути. Небольшие величины динамической емкости по парам ртути наблюдаются и для углей, модифицированных нитратом серебра, сульфидом меди и окисленными углями. Вероятно, это можно объяснить медленной кинетикой образования оксида и сульфида ртути на углях в данных условиях проведения эксперимента.

Резкое увеличение динамической емкости наблюдается при окислении и модифицировании углеродных материалов хлором, йодом, особенно это отчетливо наблюдается для окисленного углеродного сорбента модифицированного йода НУМС-О-СІ-Ј, динамическая емкость которого достигает 340 мг/г.

Таким образом, при выборе сорбента для применения его в промышленных процессах следует учитывать, не только то, что очистке от ртути подвергаются большие объемы газов

и поэтому сорбент должен обладать большой поглотительной способностью, но и быть достаточно дешевым и недефицитным. Этим условиям удовлетворяют сорбенты НУМС-Ј и НУМС-О-СІ-Ј, полученные на основе композиционного углеродного материала марки «Техносорб», выпускаемого Омским ИППУ.

1. Петросян В.С. Ртуть и ее соединения в окружающей среде//Человек и среда его обитания. М.: Мир. 2003. С. 282–290.
2. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. М.: Высшая школа. 1994. С. 137.
3. Богдановский Г.А. Химическая экология. М.: Изд-во МГУ. 1994. С. 215.
4. Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озеров Н.А. Очерки геохимии ртути. М.: Наука, 1972.
5. Левченко Л.М., Косенко В.В., Галицкий А.А., Митькин В.Н. Способ утилизации ртутьсодержащих отходов / Патент RU 2400 545. Оpubл. 27.09.2010. Бюл. № 27.
6. Левченко Л.М., В.В. Косенко, А.А. Галицкий, А.К. Сагидуллин, О.В. Шуваева Процессы демеркуризации твердых отходов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. Т. 20. № 1. С.125-132.
7. L. M. Levchenko, A. A. Galitsky, V. V. Kosenko, V. N. Mitkin, A. K. Sagidullin and B. M. Shavinsky Adsorbents for mercury vapor recovery in demercuration technology /Adsorption Science and Technology. 2014. V.32. № 8. P. 693-705.
8. Алексеевский Е.В. Адсорбция паров ртути некоторыми адсорбентами и катализаторами и амальгама перекиси марганца // Ж. общей химии. 1933. Т.ІІІ. Вып. 3. С. 360-366.
9. Пьянков В.А. О поглощении паров ртути в токе воздуха / Журнал прикладной химии. Т.VІІІ. № 2. 1935. С. 246-250.

HYDROLYSED FLUOROCARBON BASED NANOCOMPOSITION MATERIALS AND THEIR APPLICATION IN SORPTION TECHNOLOGY

Levchenko L.M., Mitkin V.N., Galizky A.A.

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk
luda@niic.nsc.ru

As it was recently shown, hydrolysis of the mesoporous superstoichiometric fluorocarbon material FS ($\text{CF}_{1.20 \pm 0.03}$) and carbon-fluorocarbon nanocomposites NCFC ($\text{CF}_{0.93 \pm 0.03}$) by 10% KOH in aqueous-alcohol solution leads to new classes of the hydrolyzed fluorocarbon nanomaterials FCM-OH: hydroxy-fluorocarbon nano-material FS-OH ($\text{sp}^3\text{-C}_{1-y}\text{F}_{n-x}(\text{OH})_x$, where $n=1$; $x>0.1$, $y \sim 0.05-0.1$) and carbon-hydroxy-fluorocarbon nanocomposites NCFC-OH of general formula $\text{sp}^2\text{-C}_m\text{sp}^3\text{-C}_{1-y}\text{F}_{n-x}(\text{OH})_x$, where $n=1$; $x \sim 0$; $y \sim 0.1-0.2$ [1].

XRD, FTIR data and C,H,F-analyses for FS-OH and NCFC-OH products have allowed to state that hydrolysis of FS and NCFC in KOH solutions can be explained by the substitution reactions of $\text{sp}^3\text{-C-F}$ -groups by $\text{sp}^3\text{-C-OH}$ -groups. Aggregated nanoglobule of FS-OH and NCFC-OH structures and products of their heat treatment at 100-200 °C maintain the mesoporous structure of precursors and a high specific surface area ($> 200 \text{ m}^2/\text{g}$). The distinctive feature of new FS-OH and NCFC-OH matrices is a combination of excellent hydrophilic and hydrophobic properties in nano-size scale within their internal nanopores.

The aim of this work was to develop new types of nanoporous hydrolyzed fluorocarbon materials and to study a possibility of their application as highly porous matrices for creation of hybrid functional materials, having high sorption ability and selectivity to mercury recover from organic and water solutions. Hydrolyzed fluorocarbon materials FS-OH-65 and NCFC-OH-65 were prepared by hydrolysis of fluorocarbon materials in KOH solutions at 65 °C [1].

FTIR and Raman studies of these materials have shown that hydrolysis of $\text{sp}^3\text{-C-F}$ -bonds in these materials leads a decrease of $\text{sp}^3\text{-C-F}$ amount and appearance of characteristic absorption bands for surface functional groups (SFG), such as $\text{sp}^3\text{-C-OH}$, carboxyls and carbonyls, typical for oxidized graphites. On the base of new FS-OH-65 and NCFC-OH-65 matrices there were prepared new hybrid nanocomposition sorbents - FS-OH-X and NCFC-OH-X, modified by I_2 , and were studied a sorption processes of $[\text{Hg}]^{2+}$ from $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ solutions under static conditions. Experimental data in comparison with the known data on the best mercury carbon sorbents NUMS-70-30 and NUMS-70-30- I_2 are shown in the summary table.

Sample	S_{BET} , m^2/g	SFG amount, wt. %		$[\text{Hg}]_0$ and Hg sorption, mg/g		
		$[\text{OH}]^-$	$[\text{COOH}]^-$	100 mg/l	243 mg/l	344 mg/l
NUMS-70-30	337	1.4 ± 0.1	2.7 ± 0.2	6.2 ± 0.5	22 ± 1.4	28 ± 4
NUMS-70-30+14.3 wt.% I_2	276	1.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1	12.4 ± 1	29 ± 0.3	40 ± 1.3
FS-OH-65	269	1.0 ± 0.1	2.1 ± 0.2	5.1 ± 0.5	22 ± 3.5	27 ± 1.7
FS-OH-65+15.6 wt. % I_2	269	1.4 ± 0.3	0.8 ± 0.2	23 ± 0.3	34.4 ± 4	39 ± 3
NCFC-OH-65	269	1.2 ± 0.2	2.8 ± 0.3	6.4 ± 0.5	21 ± 1.2	26 ± 1.9
NCFC-OH-65+17.4% I_2	268	2.5 ± 0.4	0.9 ± 0.1	29 ± 1.8	35 ± 1.1	41 ± 2.2

The data of table are shown that sorption activity of FS-OH-65 and NCFC-OH-65 matrices is similar to known sorbents NUMS-70-30 but the nanocomposition fluorocarbon sorbents have more sufficient oxidizing stability against carbon NUMS based sorbents.

The results of R&D are perspective for the creation of new industrial sorbents for modern and future technologies, demercuration of industrial wastes, extraction of toxicants, purification of waters and chemicals, such as lithium salts.

R&D was supported by the State Russian Contracts of Rosnauka (2011-2012).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФИД-ИОНА В РАСТВОРЕ ПОЛИСУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕХНОЛОГИИ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ

Левченко Л.М., Галицкий А.А., Косенко В.В., Сагидуллин А.К.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
luda@niic.nsc.ru

Ранее нами был разработан лабораторный и полупромышленный синтез раствора полисульфида кальция, который является хорошим демеркуризирующим реагентом в технологии утилизации твердых ртутьсодержащих отходов (РСО) [1]. Оптимизация параметров технологии утилизации РСО с применением этого раствора, связана в первую очередь с подбором соотношений Hg:CaS_n.

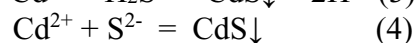
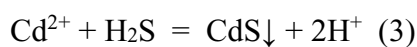
В силу непостоянства состава раствора CaS_n, где n = 4-6, расчет Hg:CaS_n необходимо проводить по концентрации сульфид-иона в растворе CaS_n. Для определения концентрации сульфид-иона в растворе CaS_n был разработан фотоколориметрический метод.

Известно, что электронный спектр поглощения раствора полисульфида кальция имеет характеристическую полосу при 374 нм. Было определено, что оптическая плотность растворов практически не зависит от концентрации катиона. Измеряя оптическую плотность исследуемых растворов в этой области поглощения, и сравнивая ее с оптической плотностью эталонных растворов, можно определять содержание сульфид-иона в растворе полисульфида кальция.

Для отработки методики фотоколориметрического определения содержания серы были приготовлены растворы полисульфида кальция с различным соотношением исходных веществ (оксида кальция и серы) = 1:0.5 (I); 1:1 (II); 1:2 (III) путем нагрева при температуре 80°C в течение двух часов с последующим охлаждением и фильтрацией. Калибровочные растворы готовили непосредственно перед измерением их оптической плотности последовательным разбавлением исходных растворов I, II, III.

В пробирку отбирали аликвоту 5 мл исходного раствора и 5 мл раствора гидроксида кальция. Затем из полученного разбавленного раствора вновь отбирали аликвоту 5 мл и таким же образом разбавлялась вдвое и т.д. до 256 раз. Из растворов I, II, III и растворов, полученных их последовательным разбавлением были получены серии из 16 калибровочных растворов: I/4; I/8; I/16; I/32; II/2; II/4; II/8; II/16; III/2; III/4; III/8. Измерение оптической плотности растворов проводили в стеклянной кювете 1 мм, со светофильтром соответствующим длине волны λ = 400 нм. Из величины полученной оптической плотности оценивали необходимую степень разбавления исследуемого раствора. Измеряемая величина должна находиться в диапазоне 0,05-0,5 (соблюдение закона Бэра). Минимальная ошибка измерений для прибора КФК-2МП находится в диапазоне 0,3-0,5. Таким образом, исследуемый раствор разбавляли таким образом, чтобы его оптическая плотность находилась в диапазоне 0,3-0,5. Разбавление исследуемого раствора проводили насыщенным раствором гидроксида кальция, поскольку растворы полисульфида кальция при разбавлении водой более чем в 10 раз мутнеют (выделяя мелкодисперсную серу) и для измерения оптической плотности не пригодны. Полученные ряды разбавленных растворов использовали для получения зависимости оптической плотности от концентрации сульфид-иона в растворе полисульфида кальция.

В качестве независимого метода анализа [2] применяли титриметрический метод определения сульфидов, основанный на образовании сульфида кадмия согласно реакции (3-5).



Осадок сульфида кадмия растворяли в титрованном растворе иода, избыток которого оттитровывали тиосульфатом.

К аликвоте анализируемого раствора в колбе (100 мл) добавляли в избытке раствор ацетата кадмия и давали постоять до окончательного формирования осадка. Осадок с горячей водой переносили на фильтр, отфильтровывали и промывали. Фильтр с осадком переносили в колбу, в которой проводили осаждение, приливали 30 мл раствора иода и подкисляли 5 мл соляной кислоты (разбавленной 1:9). Фильтр измельчали стеклянной палочкой и затем оттитровывали избыток иода раствором тиосульфата натрия.

Содержание сульфид-иона (мг/л) вычисляли по формуле (6)

$$x = \frac{(a - b) \cdot 0,80 \cdot 1000}{V}, \quad (6)$$

где a – объем прибавленного раствора иода, мл; b – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на обратное титрование, мл; V – аликвота анализируемого раствора, мл; 0,80 – количество сульфид-иона, эквивалентное 1 мл 0,05 N раствора иода, мг.

Метод использовали для экспрессного определения содержания сульфид-иона в растворе CaS_n в процессе отработки технологии демеркуризации отходов, как для входного, так и для технологического контроля.

В таблице 1 приведены значения оптической плотности растворов, определенная концентрация сульфид-иона и сравнение с титриметрическим методом.

Таблица 1. Концентрация сульфид-иона в разбавленных растворах полисульфида кальция методами фотоколориметрии и титриметрии

№ раствора	α -степень разбавления	Cs^{2-} , г/л титриметрический метод	$D_{\lambda=400}$		
			I	II	III
I	1	34,40	1,29	1,11	1,07
	2	17,20	0,95	0,65	0,68
	4	8,60	0,65	0,39	0,38
	8	4,30	0,38	0,21	0,20
	16	2,15	0,22	0,11	0,10
	32	1,18	0,11	0,05	0,04
	64	0,54	0,04	0,02	0,03
	128	0,27	0,02	0,02	0,02
	256	0,13	0,01	0,01	0,01
II	1	22,10	1,03	0,88	0,77
	2	11,05	0,72	0,46	0,44
	4	5,50	0,44	0,26	0,24
	8	2,76	0,26	0,13	0,13
	16	1,38	0,14	0,06	0,06
	32	0,69	0,07	0,03	0,03
	64	0,34	0,03	0,02	0,02
	128	0,17	0,01	0,01	0,01
	256	0,09	0,01	0,01	0,01
III	1	12,50	0,61	0,61	0,57
	2	6,25	0,34	0,37	0,38
	4	3,12	0,16	0,20	0,22
	8	1,56	0,13	0,13	0,28
	16	0,78	0,04	0,05	0,07
	32	0,39	0,02	0,02	0,03
	64	0,20	0,02	0,02	0,04
	128	0,10	0,01	0,01	0,01
	256	0,05	0,01	0,01	0,01

Из таблицы 1 следует хорошая сходимость определения сульфид-иона в растворах полисульфида кальция методами фотоколориметрии и титриметрии. Из полученной зависимости оптической плотности от концентрации сульфид-иона в растворе полисульфида кальция следует, что закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется до 0.5 D. Эту область зависимости использовали как калибровочную для нахождения концентрации сульфид-иона в исследуемом растворе. По калибровочному графику были определены концентрации сульфид-иона в промышленных растворах полисульфида кальция, получаемого на ООО «СибРтуть» для демеркуризации твердых отходов. В этих же растворах для сравнения содержание сульфид-иона анализировали титриметрическим методом. Результаты определения концентрации сульфид-иона в растворе полисульфида кальция приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты определения содержания сульфид-иона в промышленном растворе полисульфида кальция

Титриметрический метод		Фотоколориметрический метод			
Cs^{2-} , г-экв/дм ³	среднее значение Cs^{2-} , г-экв/дм ³	D	α^*	Cs^{2-} , г-экв/дм ³	среднее значение Cs^{2-} , г-экв/дм ³
27,50	25,60±1,20	0,34	4	23,80	26,20±2,40
24,90		0,19	8	26,00	
25,90		0,11	16	29,40	
24,80		0,05	32	25,40	
24,70					

* α – степень разбавления анализируемого раствора

Таким образом, разработан фотоколориметрический метод определения концентрации сульфид-иона в растворе полисульфида кальция, который апробирован на партиях промышленных растворов полисульфида кальция.

Результаты определения содержания сульфид-иона в растворе полисульфида кальция подтверждены независимым титриметрическим методом.

1. Левченко Л.М., Косенко В.В., Галицкий А.А., Бадмаева Ж.О. Технологии демеркуризации твердых отходов // Журнал Химия в интересах устойчивого развития, 20, 2012, с. 125-132.
2. Ю.Ю. Лурье Аналитическая химия промышленных сточных вод, М. «Химия». 1984. С.202-204.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕТРАЙОДИДМЕРКУРАТОВ КАЛИЯ

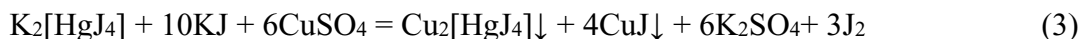
Левченко Л.М., Шавинский Б.М., Керженцева В.Е., Галицкий А.А., Михеев А.Н.,
Шелудякова Л.А., Корольков И.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
luda@niic.nsc.ru

Ранее [1-3] нами было показано, что углеродный сорбент НУМС модифицированный йодом селективно извлекает ртуть из газовых и жидких сред. Вопрос о механизме связывания ртути НУМС до сих пор остается открытым. В этой связи необходимо было провести исследование взаимодействия ртути с раствором йодистого калия с целью характеристики соединений получаемых при варьировании соотношений Hg:KJ. Оказалось, в литературе очень мало данных по синтезу йодомеркуратов. Наиболее известные соединения $\text{Cu}_2[\text{HgJ}_4]$, $\text{Cu}[\text{HgJ}_4]$, $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$, которые были изучены в виду проявления ими термочувствительных свойств. Даже хорошо известный и используемый в настоящее время метод Полежаева (определение ртути в воздухе) [4], который основан на поглощении ртути раствором йода в йодиде калия по реакциям:



и колориметрическом определении тетраиодомеркурат аниона $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ по интенсивности красно-розовой осадки комплексной соли тетраиодомеркурата меди (I) в уравнении реакции (3)



предполагает образование по реакции (2) $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$, но описание, каких-либо свойств этого соединения в твердом состоянии либо растворах, практически отсутствует. Синтез KHgJ_3 и $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ описан в Брауэре [5] и некоторые характеристики аниона $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ приведены в [6].

Целью работы явилось исследование, направленное на отработку синтеза и физико-химического изучения йодомеркуратов калия. Синтез KHgJ_3 и K_2HgJ_4 проводили согласно [4]



59 г HgI_2 и 41 г KI растворяли в 14 мл горячей воды. Из охлажденного фильтрата соединение кристаллизуется в форме желтых игл (выход 9 г), которые затем отфильтровывали и сушили в эксикаторе над силикагелем. Синтезированный $\text{KHgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ исследовали методами спектроскопии, спектрофотометрии и рентгеновской дифракции. ИК-спектры полученных соединений регистрировались на Фурье ИК-спектрофотометре типа SCIMITAR в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ и Фурье-спектрометре Vertex 80 в диапазоне $80\text{--}600\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток, запрессованных с полиэтиленом. Показано, что в ИК-спектре наблюдаются полосы валентных колебаний в области 305 см^{-1} (Hg-J) и 466 см^{-1} (Hg-O).

В спектрах КР во всех случаях присутствует одна симметричная полоса валентных колебаний Hg-J при 130 см^{-1} (рис. 2).

Синтез K_2HgI_4 проводили в ацетоне, содержащего точно 2% воды, нагреванием при температуре 50°C . Было взято 0,695 г KI , 1 г HgI_2 , 0,24 мл H_2O . Избыток KI составил 1,8. Выход 0,04 г. Полученное соединение также было идентифицировано ИК-, КР-спектроскопией. Оказалось, что ИК- и КР-спектры идентичны выше синтезированному $\text{KHgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В силу этого был проведен синтез K_2HgI_4 по другому способу. Были взяты навески 332 мг KI и 454,4 мг HgI_2 , растерты в агатовой ступке и смесь загрузили в ампулу из кварца, которую вакуумировали. Запаянные ампулы нагревали при температуре 360°C 15 минут

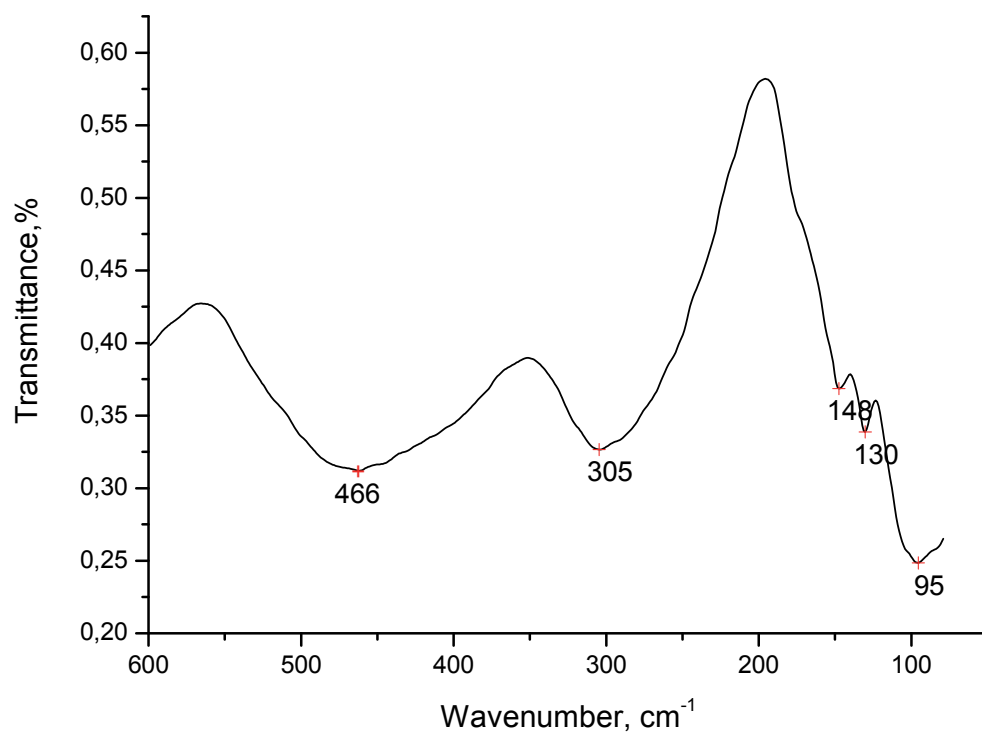


Рис. 1. ИК-спектр $\text{KHgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

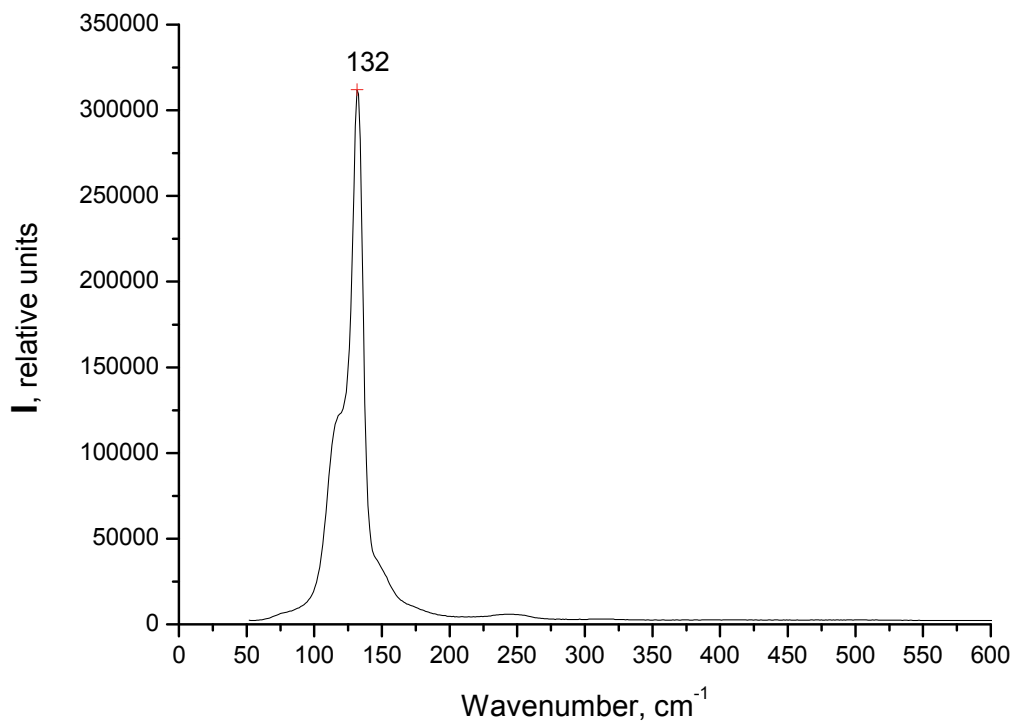
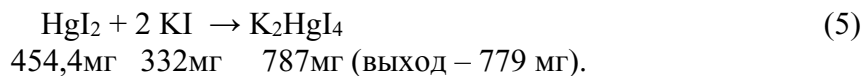
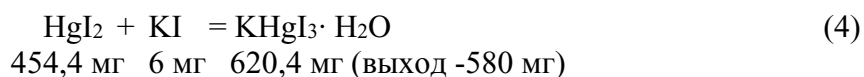


Рис. 2. КР-спектр $\text{KHgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

и 380°C - 2 часа. При сплавлении соль вначале была красного цвета, при остывании цвет стал коричнево-желтым. ИК- и КР-спектры идентичны $\text{KHgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, наблюдается усиление интенсивности полосы колебаний при 295 cm^{-1} с увеличением температуры и времени нагрева образца.

Был проверен третий вариант синтеза KHgI_3 , K_2HgI_4 , используя механоактивацию (перетирание в агатовой ступке).



После перетирания внешний вид солей не изменился, и ИК – спектры идентичны предыдущим. Было увеличено мольное соотношение HgI_2 (45,46 мг) : KI (2,075 г) = 1:125, и смесь растерта в агатовой ступке. Ожидалось образование K_2HgI_4 , но ИК- и КР-спектры были также аналогичны предыдущим, т.е. при всех вариациях синтеза в твердом виде наблюдается образование $\text{K}\text{HgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Изучение спектров электронного поглощения растворов (СФ-102) всех полученных соединений показало, что наблюдается различие в спектрах ЭСП в зависимости от мольного соотношения $\text{KI}:\text{HgI}_2$. Спектр ЭСП раствора $\text{K}\text{HgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет характеристические полосы поглощения при 254 и 281 нм. Увеличивая соотношение HgI_2 : KI до 1:5 и 1:125, имеем совершенно другой спектр поглощения с максимумами в области 270 и 323 нм (рис. 2). Согласно работе [6] ЭСП соответствует аниону $[\text{HgI}_4]^{2-}$ в растворе.

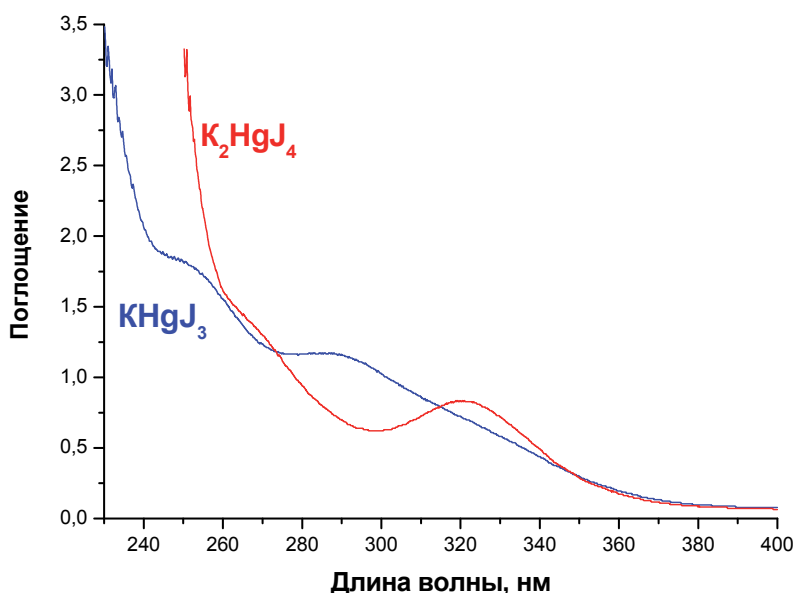


Рис. 3. Электронные спектры поглощения иодомеркуратов

Рентгенофазовый анализ поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ излучение, Ni фильтр, диапазон $5\text{--}60^\circ 2\theta$, шаг $0.03^\circ 2\theta$, накопление 1 с.). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~ 100 мкм).

Индексирование дифрактограмм проводили по данным картотеки PDF [Powder Diffraction File, release 2010, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA.].

Была идентифицирована фаза $\text{K}\text{HgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF Number 000-27-0415), орторомбической сингонии с параметрами решетки $a = 8.625$; $b = 9.345$; $c = 11.501$ и примесь KI (рис. 3).

Таким образом, варьируя соотношения $\text{HgI}_2:\text{KI}$ и изменяя условия синтеза в твердом виде неизменно получается соединение $\text{K}\text{HgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, анион $[\text{HgI}_4]^{2-}$ существует только в растворе.

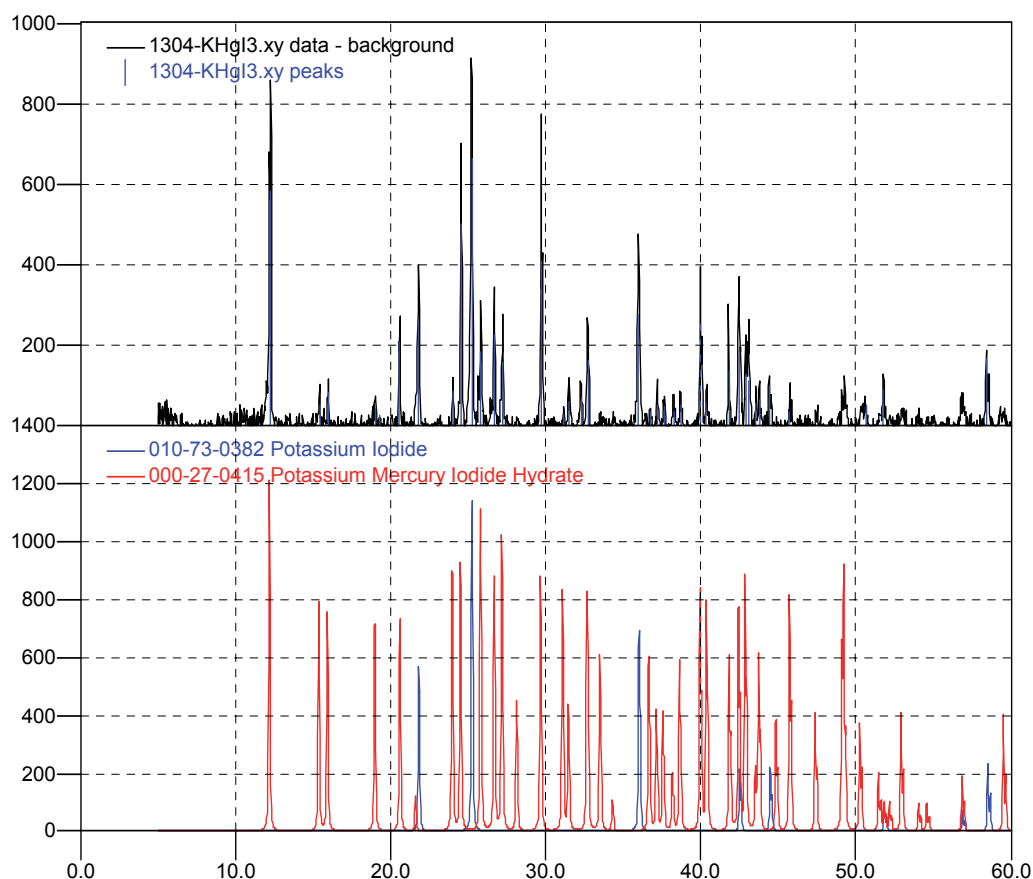


Рис. 4. Дифрактограммы образцов (состав образца: KI + $\text{KHgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

1. Шавинский Б.М., Левченко Л.М., Митькин В.Н. Иодированный углеродный материал как сорбент ртути. Получение, свойства, специфика применения // Химия в интересах устойчивого развития, 2008, Т. 16, № 4, С. 449-454.
2. Левченко Л.М., Косенко В.В., Галицкий А.А., Бадмаева Ж.О. Технологии демеркуризации твердых отходов // Журнал Химия в интересах устойчивого развития, 20, 2012, с. 125-132.
3. Levchenko L.M., Galitsky A.A., Kosenko V.V., Mitkin V.N., Sagidullin A.K. and Shavinsky B.M. Adsorbents for mercury vapor recovery in demercuration technology // Adsorption Science and Technology.- 2014.- V. 32.- № 8. - P. 693-705.
4. Перегуд Е. А. Химический анализ воздуха промышленных предприятий. -Л.: Химия, 1973. – 330 с.
5. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Москва: Мир. 1985.
6. В.Л. Тальрозе, Р.Д. Джэйкоб, А.Л. Барлингэйм, М.А. Болдуин. Лазерная десорбционно-ионизационная масс-спектрометрия комплексных солей цезия, ртути и йода. Химическая физика. 2002. Т. 21. № 4. С. 6-17.

БИОМОНИТОРИНГ РТУТИ У НАСЕЛЕНИЯ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ

Лисецкая Л.Г.

ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», Ангарск
Lis_lu154@mail.ru

По уровню техногенной нагрузки Иркутская область занимает одно из первых мест в РФ. Среди токсикантов, поступающих в объекты окружающей среды, по решению Международного Форума по химической безопасности [1] ртуть следует считать приоритетным загрязнителем. При этом выявлены как источники первичного загрязнения в виде ряда химических производств, использовавших ртуть в технологическом процессе, так и вторичное загрязнение, связанное с накоплением металла в объектах окружающей среды (почвы на промплощадках и вблизи производств, воде и донных осадках Братского водохранилища, гидробионтах и т.д.) [2]. Таким образом, ртуть является непосредственным токсикантом для работников ряда химических предприятий Иркутской области и опосредованным через окружающую среду путем трансформации и накопления ее производных в трофических цепях, по которым металл поступает к человеку, не имеющего контакта с ртутью в производственных условиях.

Целью работы явилась оценка циркуляции ртути в организме различных групп населения Иркутской области.

Материалы и методы

У работников основных производственных цехов производства винилхлорида и каустической соды определяли содержание ртути в крови, моче и волосах. Всего исследовано: 141 проба крови, 92 пробы мочи и 55 проб волос. У всех обследованных работников, экспонированных ртутью, стаж работы составлял 10 лет и более. Для сравнения использовали критерии ВОЗ, по которым фоновая концентрация ртути в волосах составляет 1,0 мкг/г, допустимая – 5 мкг/г [3]. Для профессиональных групп рекомендуется допустимая концентрация ртути в крови 20 мкг/дм³, биологически допустимая – 50 мкг/ дм³ в крови, 200 мкг/дм³ – в моче [4].

Концентрацию ртути определяли методом атомно-абсорбционного анализа «холодного пара» на анализаторе ртути «Юлия». Анализу предшествовала минерализация концентрированной азотной кислотой в специальных герметичных реакторах [5].

Результаты и обсуждение

Результаты исследования биосред населения, работающего в условиях производственного контакта с парами металлической ртути, свидетельствуют о том, что среднее содержание металла в биосредах статистически значимо превышало фоновый показатель, наиболее высокие уровни отмечались у работников цехов электролиза и регенерации шламов (табл. 1), что соответствовало уровню загрязнения ртутью воздуха рабочей зоны этих цехов. Наиболее высокая средняя концентрация ртути в крови отмечалась у работающих в цехе регенерации ртутьсодержащих шламов ($74,93 \pm 8,97$ мкг/дм³) и в 1,5–2,5 раза превышало таковой показатель у работающих других цехов ($p < 0,05$). В моче содержание ртути у работников этого цеха в среднем также значительно превышало допустимый уровень.

Имелись различия в количественном содержании ртути в биосубстратах работников различных профессиональных групп. Так, в цехе электролиза превышение допустимых уровней содержания ртути в крови наблюдалось во всех профессиональных группах (у аппаратчиков электролиза $53,6 \pm 9,34$ мкг/дм³, у слесарей–ремонтников $38,85 \pm 11,67$, у слесарей–электриков по ремонту электрооборудования – $77,40 \pm 9,69$, у аппаратчиков осушки газов – $43,86 \pm 14,04$, инженерно-технических работников – $48,92 \pm 15,38$). Следует отметить, что у аппаратчиков электролиза и слесарей–электриков уровень ртути выше биологически допустимого, у остальных профессий – на границе биологически допустимого. Содержание ртути в моче во всех группах находилось на уровне допустимых значений, но значительно выше

Таблица 1. Содержание ртути в биосредах у работников производства каустической соды

Подразделение	Биосубстрат	Количество проб	$X_{cp} \pm \Delta x$	Максимальное значение	% проб выше допустимой нормы
Цех электролиза	Кровь, мкг/дм ³	104	49,24±4,48	188,0	41
	Моча, мкг/дм ³	72	26,93±5,62	247,5	49
	Волосы, мкг/г	40	6,99±0,33	80,6	85
Цех очистки рассола и обесхлорирования анализа	Кровь, мкг/дм ³	10	29,20±11,82	96,0	33
	Волосы, мкг/г	15	1,29±0,24	3,19	0
Цех регенерации ртутьсодержащих шламов и очистки сточных вод	Кровь, мкг/дм ³	27	74,93±8,97	204,0	63
	Моча, мкг/дм ³	20	29,15±4,50	78,2	63

фоновых. Можно предположить, что большая часть поглощенной ртути кумулируется в органах-депо, о чем косвенно свидетельствует высокое содержания ртути в волосах.

В цехе регенерации ртутьсодержащих шламов у слесарей-электриков и аппаратчиков регенерации содержание ртути в крови и моче в два раза превышало допустимый уровень (в крови 110,0±26,3 мкг/дм³ и 81,4±14,1; в моче – 20,5±3,1 мкг/дм³ и 30,4±5,8 соответственно), у инженерно-технических работников и слесарей-ремонтников – в три-четыре раза выше фонового, но в пределах биологически допустимого (в крови 39,8±6,1 мкг/дм³ и 24,5±21,5 мкг/дм³). В цехе очистки рассола и обесхлорирования анализа превышений допустимого уровня ртути не выявлено ни в одной из профессиональных групп. Наиболее высокие показатели, близкие к предельно допустимым, отмечены среди инженерно-технических работников (40,0±22,7 мкг/дм³ – в крови).

Ранее было установлено, что поступление ртути в организм работающих осуществляется как ингаляционным, так и перкутантным путем [6], что приводит к циркуляции металла в биосредах работников указанного производства. Наиболее высокое содержание ртути в биосредах (кровь, волосы) отмечено у работников цехов электролиза и регенерации ртутьсодержащих шламов, что соответствует наибольшему загрязнению воздуха рабочей зоны этих цехов. В профессиональном аспекте наибольшая экспозиционная нагрузка ртутью наблюдается у слесарей-ремонтников и аппаратчиков электролиза и регенерации ртутьсодержащих шламов. По результатам наших исследований были рассчитаны референсные показатели содержания элементов в биосредах различных категорий населения Иркутской области (табл. 2).

Таблица 2. Региональные референсные показатели содержания ртути в биосредах взрослого населения Иркутской области (мкг/г)

	Референсные значения РФ (P ₂₅ –P ₇₅) [7]	Референсные значения Корея [8]	Иркутская область	
			Me	Q ₂₅ –Q ₇₅
Волосы	0,5–1,0	0,49	4,5	0,54–7,0
Моча	< 0,1–2,0	–	0	0–1,8

Сравнение полученных нами данных с референсными значениями свидетельствует о большой неоднородности содержания ртути в волосах. Это связано с тем, что в обследованную группу попали жители территорий с сильно различающейся техногенной нагрузкой на окружающую среду и, следовательно, различными экологическими условиями проживания. Наиболее экспонированной территорией является прибрежный район Братского водохранилища, где хроническая техногенная нагрузка привела к накоплению ртути в гидробионтах. По результатам анкетирования установлено, что у 80–90% сельского населения прибрежного района основу рациона составляют местные виды рыб, в мышцах которых

зарегистрированы высокие концентрации ртути [2]. Это отразилось на экскреции ртути с мочой (7,0–8,6 мкг/дм³), что в 1,8–2,2 раза выше регионального фоновое уровня и в 1,6–3,9 раза – рекомендованного ВОЗ в качестве фона. Содержание ртути в биосредах жителей Балаганского и Усольского районов было выше, чем во многих промышленных регионах мира. Так, в Германии содержание ртути у рыбаков составляет в моче 0,84 мкг/дм³, в крови – 3,53 мкг/дм³, в волосах – 1,41 мг/кг [9].

Таким образом, на территории Иркутской области можно выделить ряд районов, где хроническая техногенная нагрузка привела к накоплению ртути в организме населения. У лиц, работавших в контакте с парами металлической ртути, наблюдается значительный уровень циркуляции ртути в организме. Среди населения, проживающего вблизи очагов вторичного загрязнения и подвергающегося алиментарному воздействию ртути, выявлено, что носительство ртути превышает фоновые уровни.

1. Международный форум по химической безопасности / 4 сессия: Женева. 2004.
2. Коваль П.В. Антропогенная компонента и баланс ртути в экосистеме Братского водохранилища // Доклады Академии наук РАН. 2003. Том 388. С. 1–3.
3. Ртуть: экологические аспекты применения (гигиенические критерии состояния окружающей среды). Женева:ВОЗ. 1992. 127 с.
4. Biological Monitoring of Chemical Exposure in the Workplace. Guidelines. Volume 1-2. WHO, Geneva, 1996.
5. Дорогова В.Б., Лисецкая Л.Г., Журба О.М., Кузнецова Е.С. Атомно-абсорбционный анализ микроэлементов в биосредах и метрологические основы контроля аналитических работ. Учебное пособие Иркутск; 1999.
6. Шаяхметов С.Ф., Лисецкая Л.Г., Мещакова Н.М. Оценка загрязнения воздуха рабочей зоны ртутью и содержание ее в биосредах у работников производства каустика и хлора. Бюллетень Восточно-Сибирского научного центра Сибирского отделения Российской академии медицинских наук. 2010. № 4. С. 59–63.
7. Скальный А.В. Референтные значения концентрации химических элементов в волосах, полученные методом ИСП-АЭС (АНО Центр биотической медицины). Микроэлементы в медицине. 2003; 4(1): 55–6.
8. Park H, Shin K, Kim J. Assessment of reference values for hair minerals of Korean preschool children .Biol Trace Elem Res 2007;116:119–30.
9. Hardi D. Danger: mercury is hazardous to our health // School Nurse News/ 2003.V.20. P. 2426.

РЕГИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ РЫБ ИЗ ВОДОЕМОВ ТРОПИЧЕСКОГО ВЬЕТНАМА

¹Лобус Н.В., ²Комов В.Т.

¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва
lobus.nikolay@gmail.com

²Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН,
пос. Борок, Некоузский р-н, Ярославская обл.

Индустриальная эпоха характеризуется активным использованием человеком полезных ископаемых, что в итоге приводит к изменениям глобальных и региональных циклов многих химических элементов. На сегодняшний день объем антропогенной эмиссии ртути сопоставим с количеством металла, поступающего в окружающую среду из естественных природных источников [1]. В отличие от других тяжелых металлов Hg способна эффективно накапливаться в пищевых цепях водных экосистем, оказывая широкий и разносторонний спектр негативных воздействий на живые организмы, их популяции и экосистемы в целом [2].

В настоящее время накоплен большой фактический материал по уровням содержания и закономерностям миграции металла в водоемах умеренных широт. Исторически это обусловлено высокой концентрацией промышленных объектов на данных территориях [3]. Однако за последние 30 лет центр техногенной эмиссии металла сместился в азиатский регион и являясь динамически развивающимся и самым густонаселенным районом мира, на сегодняшний день он генерирует более 60% всех антропогенных выбросов Hg [1,4]. Несмотря на имеющийся факт глобальной пространственной диспропорции поступления ртути в окружающую среду, количество данных по содержанию Hg в компонентах экосистем водоемов Юго-Восточной Азии ограничено. Цель работы – исследование содержания ртути в мышцах рыб из разнотипных водных объектов Вьетнама.

Материал и методы

Исследование проводилось на реках, озерах и водохранилищах, расположенных на территории 6 провинций Вьетнама (Куангнам, Кханьхоа, Даклак, Биньтхуан, Бария-Вунгтау и г. Кантхо). В работе использовано 18 видов рыб: *Anabas testudineus* (Bloch, 1792), *Bagarius yarrelli* (Sykes, 1839), *Channa gachua* (Hamilton, 1822), *Ch. striata* (Bloch, 1793), *Clarias batrachus* (L., 1758), *Cl. fuscus* (Lacépède, 1803), *Cl. macrocephalus* (Günther, 1864), *Mastacembelus armatus* (Lacépède, 1800), *Misgurnus anguillicaudatus* (Cantor, 1842), *Monopterus albus* (Zuiew, 1787), *Mystacoleucus marginatus* (Valenciennes, 1842), *Mystus* sp., *Notopterus notopterus* (Pallas, 1769), *Ompok bimaculatus* (Bloch, 1794), *Oreochromis niloticus* (L., 1758), *Osteochilus hasselti* (Valenciennes, 1842), *Puntius* sp., *Xenentodont cancila* (Hamilton, 1822). Всего проанализировано 986 образцов мышечной ткани.

Для анализа свежехваченную рыбу приобретали у рыбаков, проживающих вблизи водоемов, упаковывали в термоконтейнеры и транспортировали при температуре не выше +5 °С. При отсутствии возможности доставки материала в лабораторию в течение 8 часов, рыба замораживалась и далее перевозилась при температуре не выше –15 °С. В стационарных условиях производился биометрический анализ, затем при помощи инструментов, изготовленных из хирургической стали, с дорзальной части тела ниже спинного плавника отделяли 5 г мышечной ткани. Образцы высушивали до постоянной массы при температуре не выше +35 °С и хранили до последующего анализа в герметичных контейнерах.

Массовую долю общей ртути в мышечной ткани рыб измеряли методом беспламенной атомной абсорбции с зеемановской коррекцией неселективного поглощения на ртутном анализаторе РА-915⁺ с приставкой ПИРО-915⁺ (Люмекс, Россия) [5]. Предел обнаружения составил 0.005 мкг/г. Для метрологического контроля точности аналитического определения использовали сертифицированные стандарты биологического материала Dolt-2 и Dorm-2 (Канада).

Результаты обработаны статистически и представлены в виде средних величин и их ошибок, а также минимальных и максимальных значений. Достоверность различий оценивали, используя метод дисперсионного анализа (ANOVA, LSDтест) при уровне значимости $p \leq 0,05$.

Результаты исследования

Провинция Кханьхоа. В р. Кай максимальные значения средних величин (1,31 и 1,1 мкг/г) отмечены у пресноводного саргана (*X. cancula*) и клариевого сома (*Cl. batrachus*), минимальные (0,04 и 0,13 мкг/г) – у нильской тилляпии (*O. niloticus*) и пунтиуса (*M. marginatus*) соответственно. В выборках сома и саргана у 18,3 и 10,3% особей концентрация Hg была > 2 мкг/г, а единичные экземпляры *Cl. batrachus* содержали > 3 мкг/г.

У всех исследованных видов рыб из р. Кай отмечен высокий внутривидовой разброс показателя. Например, у змееголова *Ch. striata* с массой < 100 г концентрация металла варьировала от 0,07 до 1,9; с массой 100–200 г – от 0,07 до 1,48; > 200 г – от 0,24 до 1,8 мкгHg/г ткани. Для каждой размерной группы значение средних величин достоверно не различалось и составило: $0,54 \pm 0,06$; $0,48 \pm 0,07$; $0,68 \pm 0,2$ мкгHg/г ткани соответственно.

Для пяти из двенадцати видов рыб, обитающих в р. Кай, выявлена достоверная положительная зависимость содержания ртути от массы тела. Однако у этих же видов из водохранилищ Камтхюнг и Суоичау аналогичной взаимосвязи не установлено.

Ранжирования видов по уровню содержания ртути из водохранилища Камтхюнг был иным. Максимальные концентрации отмечены у змееголова *Ch. striata*, минимальные – у нильской тилляпии *O. niloticus*. При этом содержание Hg в их мышечной ткани в 2-3 раза выше, чем у данных видов, выловленных в реке.

Провинция Куангнам. Для рыб из трех рек данной провинции характерны не большие межвидовые различия содержания металла. Максимальные значения установлены для *M. armatus*, а минимальные для *O. niloticus* из р. Чань. Стоит отметить, что у видов *A. testudineus* и *B. yarrelli* из данной реки при существенной разнице линейно-весовых характеристик средняя концентрация Hg в мышечной ткани одинакова (0,35 мкг/г). Ни у одного из рассмотренных видов не выявлено каких-либо корреляционных зависимостей между массой особи и содержанием металла.

Провинция Даклак. Для водоемов данной территории отмечены максимальные межвидовые различия концентрации Hg в мышцах рыб. Для *O. niloticus* из водохранилищ Еакао и Еасуп установлены наименьшие (0,018–0,035 мкгHg/г ткани), а для *Bagarius* sp. из о. Лак наибольшее (2,6 мкг/г) значения. При этом отдельные экземпляры *O. niloticus* и *Bagarius* sp. содержали 0,01 и 4,1 мкгHg/г ткани соответственно. Необходимо отметить, что как абсолютные, так и средние величины, установленные для указанных видов, являются краевыми значениями не только для провинции Даклак, но и для всех исследованных водоемов Вьетнама.

Провинция Биньтхуан и Бария-Вунгтау. Значения средних величин соответствовали уровням содержания металла по региону.

г. Кантхо (дельта р. Меконг). В водах реки широко распространены два близкородственных вида сомов *Cl. batrachus* и *Cl. macrocephalus*. Исследования, проведенные на большом объеме выборки ($n = 97$), продемонстрировали наличие межвидовых различий в содержании Hg. При одинаковой массе и длине особей концентрация металла в тканях *Cl. macrocephalus* была в 2,5 раза выше по сравнению *Cl. batrachus*.

Обсуждение результатов

В ранее проведенных исследованиях не выявлено статистически значимых зависимостей содержания Hg в мышечной ткани рыб от ее концентрации в воде или донных отложениях [5, 6], что косвенным образом свидетельствует о преимущественно алиментарном (трофическом) пути накопления металла. В естественных природных условиях этот канал является наиболее эффективным и на его долю приходится более 90% от общего количества

ртути, поступающей в организм рыб [7]. Интенсивность поглощения различных форм Hg зависит от размера особи, ее пищевого рациона и трофического положения в пищевой цепи. Установленные высокие межвидовые различия содержания металла в мышечной ткани рыб из водоемов Центрального и Южного Вьетнама, вероятно, отражают их пищевую дифференциацию. Наиболее отчетливо эта зависимость прослеживается при объединении рыб в экологические группы по типу питания [8]. Хищники (*Ch. gachua*, *Ch. striata*, *Ompok bimaculatus*, *X. cancila* и др.) содержат большее количество Hg по сравнению с мирными видами (*O. niloticus*, *M. marginatus* и др.), поскольку хищное питание способствует более интенсивному накоплению металла.

Для всех рассмотренных нами видов рыб из водоемов Вьетнама отмечен широкий диапазон внутривидовых колебаний содержания Hg. Необходимо отметить, что причины этих различий в литературе освещены в гораздо меньшей степени, по сравнению с межвидовыми, и, как правило, определяются рядом факторов: возрастом и размером особей, физиологическим состоянием, миграционными процессами. Немало важную роль играют и особенности онтогенетического развития рыб, обусловленные сменой спектра и типа питания на разных этапах жизненного цикла.

Наиболее часто в анализе используется линейно-весовая зависимость концентрации ртути в тканях рыб. Однако имеющиеся на сегодняшний день в литературе данные по тропическим водоемам неоднозначны. Отсутствие корреляции между содержанием Hg и массой особей отмечено для *Cichla* sp. из р. Рио Мадейра и озер северной части бассейна Амазонки. Описывается достоверная положительная корреляция у *Cichla* sp. и *Hoplias malabaricus* из рек Тапажос и Рио-Негро (Бразилия). В тоже время для этих же видов рыб сообщается об отрицательной взаимозависимости рассматриваемых параметров [5]. В проведенном нами исследовании, лишь для не большого числа видов установлена достоверная корреляция, при этом в разных водоемах характер ее направленности неодинаков, поэтому внутривидовая вариабельность содержания металла не может в полной мере объясняться линейно-весовыми различиями особей. Это подтверждается данными по концентрации ртути в мышечной ткани змееголова *Ch. striata* выделенных нами трех весовых групп из р. Кай (см. выше).

В водоемах как умеренных, так и тропических широт у доминирующих по численности рыб выявлены внутривидовые экологические группы особей, отличающиеся адаптивным набором морфологических и поведенческих признаков. Данные различия позволяют им наиболее полно осваивать экологические субниши с разными ресурсами, эффективно использовать кормовую базу и снижать внутри- и межвидовую конкуренцию [9]. Вероятно, «тонкая» пищевая дифференциация является одним из факторов, определяющих значительное варьирование содержания Hg в мышцах рыб одного и того же вида.

Обобщенные данные по уровням содержания Hg в мышечной ткани рыб из водоемов и водотоков Вьетнама представлены на рис. 1. Для подавляющего количества особей (76%) характерны концентрации, не превышающие величину 0,5 мкг ртути на 1г сухой массы ткани (или 0,1 мкг/г сырой массы), тогда как только у 4% (39 экземпляров из 986) определены более высокие значения ($> 1,5$ мкгHg/г сухой или $> 0,3$ мкгHg/г сырой массы). В таблице 1 приводится сравнение содержания Hg в мышцах рыб из различных регионов мира, где отсутствуют локальные источники загрязнения, а поступление металла связано, преимущественно, с атмосферным осаждением. Несмотря на наличие многих факторов, способствующей формированию пространственной, временной и межвидовой изменчивости, концентрация металла в рыбе исследованных нами водных объектов существенно ниже по сравнению с пресноводными экосистемами умеренных широт С. Америки, Европы, России и тропической Ю. Америки. Стоит отметить, что схожие особенности наблюдаются на водоемах тропической Африки, где зарегистрированы еще более низкие значения [10]. Несомненный научный интерес представляет анализ причин, определяющих данное явление. Эти отличия не могут быть обусловлены разницей в количестве металла, поступающего в водоемы разных климатических зон. Нет доказательств того, что атмосферное осаждение Hg в тропи-

ческой части Ю-В. Азии ниже, чем в большинстве регионов мира. Наоборот, все глобальные модели баланса ртути рассматривают азиатский регион, как основной «донор» ее антропогенной эмиссии [1]. В тоже время различия в ряде других физико-химических и биологических параметров экосистем, влияющих на метилирование/деметилирование и биоаккумуляцию Hg, возможно, частично смогли бы объяснить низкие концентрации металла в рыбе тропической Азии и Африки по сравнению с водоемами умеренных широт С. Америки и Европы.

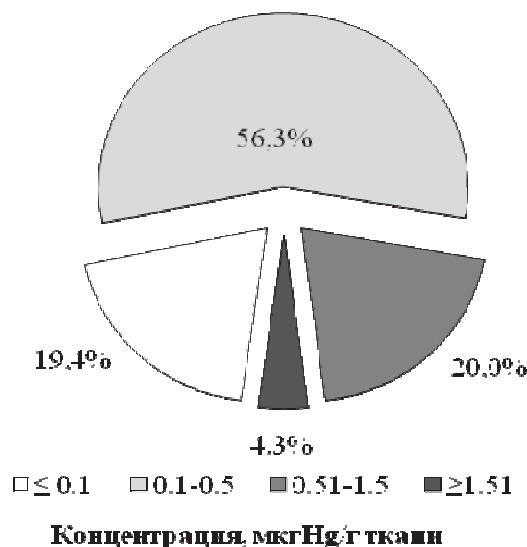


Рис. 1. Распределение рыб (в %) с разным содержанием ртути, (n = 986 экземпляров).

С одной стороны, метилирование ртути в водных экосистемах составляет ключевой шаг в преобразовании ее миграционных свойств и вовлечении металла в трофический перенос. Существует общее представление, что данный процесс является преимущественно микробиологически опосредованной, внутриклеточной, энзиматической реакцией. Биодоступность неорганических форм Hg определяется содержанием нейтральных растворенных комплексов, а их концентрация способна выступать в качестве лимитирующего звена. В ранее проведенных исследованиях установлено, что фотовосстановление Hg^{2+} является важным механизмом генерирования Hg^0 в широком диапазоне водных объектов. Из-за высокой летучести элементарная ртуть быстро выходит из водного столба. Также показано, что уже образовавшаяся в среде метилртуть подвергается фото-разложению. Таким образом, высокая солнечная инсоляция в тропиках может способствовать активному протеканию процессов фотолиза различных форм и соединений металла. Улетучивание Hg^0 с поверхности водного зеркала играет важную роль в глобальном цикле Hg и может быть одним из факторов, ограничивающих ее доступность для метилирующих микроорганизмов [11].

Таблица 1. Содержание ртути в мышечной ткани рыб из различных регионов мира*

Регион	Концентрация Hg, мкг/г с.м.	
	мирные виды	хищные виды
Африка	0,1	0,3
Вьетнам**	0,15	0,5
Ю. Америка (Бразилия)	0,5	3
С. Америка (США)	0,5	3
С. Америка (Канада)	0,3	2,5
Россия	0,35	2
Скандинавия	0,4	4,3

* [10],

**собственные, оригинальные данные.

С другой стороны, в тропиках, в отличие от большого разнообразия видов, обитающих в наземных экосистемах, биота рек и озер, за исключением рыб, как правило, не считается более сложной, по сравнению с водными объектами умеренной зоны. Тропические реки и озера отличаются редкой встречаемостью крупных видов зоопланктона, которые широко распространены в водоемах умеренных широт, а если и присутствуют, то в не большом количестве и гораздо меньшего размера. Многие водоемы тропического региона богаты эндемичными видами рыб, а также характеризуются очень высоким видовым разнообразием ихтиофауны [12]. По мере продвижения от высоких широт к низким, в результате повышенной конкуренции за пищевой ресурс, существует тенденция к увеличению относительного числа видов рыб с выраженной пищевой избирательностью [8]. Это косвенно подтверждается данными по содержанию ртути в двух близкородственных видах сомов из дельты Меконга. Считается, что они занимают схожие экологические ниши, при этом концентрация металла в тканях *Cl. marcosephalus* в 2,5 раза выше, чем у *Cl. batrachus*. Высокая разветвленность пищевых сетей, наблюдаемая в тропических экосистемах, также может способствовать эффективному «рассеиванию» металла в них и приводить к снижению ртутной нагрузки в конечных звеньях (рыбе). Также необходимо отметить, что живые организмы в тропических регионах показывают более быстрый рост. В условиях быстро растущей популяции, темпы роста организмов способны превышать скорость поглощения металла, что приводит к уменьшению количества накопленной Hg. Напротив, в водоемах умеренных и северных широт, в которых были отмечены более высокие уровни содержания ртути в мышечной ткани рыб, прослеживались противоположные изменения. Происходит упрощение структуры сообществ и организации трофической сети, увеличение размерных характеристик и степени доминирования, уменьшение видового разнообразия рыб (до 1–2 видов) [13].

В результате проведенных исследований установлено, что для водоемов и водотоков тропического Вьетнама характерны более низкие уровни содержания ртути в мышечной ткани рыб по сравнению с водными объектами умеренных и северных широт.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-05-31059).

1. Pacyna E.G., Pacyna J.M., Sundseth K.J. et al. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmos Environ.* 2010. 44:2487–2499.
2. Mason R.P., Reinfelder J.R., Morel F.M.M. Uptake, toxicity, and trophic transfer of mercury in a coastal diatom // *Environ. Sci. Technol.* 1996. V. 30, № 6. P. 1835–1845.
3. Mercury pollution: Integration and Synthesis // Eds. Watras C.J., Huckabee J.W. Lewis Publ., Boca Raton, F.L. 1994. 727 p.
4. Li-Qiang X., Xiao-Dong L., Li-Quang S. et al. A 700-year record of mercury in avian eggshells of Guangjin Island, South China Sea // *Envir. Pollut.* 2011. V. 159, № 4. P. 889–896.
5. Лобус Н.В., Комов В.Т., Нгуен Тхи Хай Тхань Содержание ртути в компонентах экосистем водоемов и водотоков провинции Кхань Хоа (Центральный Вьетнам) // *Водные ресурсы.* 2011. Т. 38, № 6. С. 733–739.
6. Лобус Н.В. Содержание ртути в донных отложениях водоемов Южного Вьетнама // *Токсикологический вестник.* 2012. № 2. С. 47–52.
7. Boudou A., Delnomdedieu M., Georgescauld D. et al. Fundamental roles of biological barriers in mercury accumulation and transfer in freshwater ecosystems (analysis at organism, organ, cell and molecular levels) // *Water, Air and Soil Pollution.* 1991. V. 56, №1. P. 807–821.
8. Павлов Д.С., Касумян А.О. Разнообразие рыб по характеру и способам питания (трофическая классификация рыб). М: МГУ. 2002. 50 с.
9. Stolbunov I.A., Pavlov D.D. 2006. Behavioral differences of various ecological groups of roach *Rutilus rutilus* L. and perch *Perca fluviatilis* // *J. of Ichthyology.* Vol. 46. Suppl. 2. P. 213–219.
10. Black F.J., Bokhutlo T., Somoxa A. et al. The tropical African mercury anomaly: Lower than expected mercury concentrations in fish and human hair // *Science of the Total Environment.* 2011. V. 409. P. 1967–1975.
11. Ullrich S.M., Tanton T.W., Abdrashitova S.A. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation // *Environmental Science and Technology.* 2001. V. 31. № 3. P. 241–293.
12. Dudgeon D. The Ecology Of tropical Asian rivers and streams in relation to biodiversity conservation // *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 2000. V. 31. P.239–263.
13. Степанова И.К., Комов В.Т. Роль трофической структуры экосистемы водоемов Северо-запада России в накоплении ртути в рыбе // *Гидробиологический журнал.* 2004. Т. 40, № 2. С.87–96.