

КОМИТЕТ ПО ГЕОЛОГИИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЮ НЕДР
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е.П. Янин

РТУТЬ
в окружающей
среде
промышленного
города



МОСКВА-1992



*Mens
agitat
molem*

Из книги
Е.П. Янина

УДК 550.4:546.49:550.4.02

Е.П. Янин. Ртуть в окружающей среде промышленного города.
М.: ИМГРЭ, 1992. — 169 с.

В книге на основе оригинального фактического материала рассматриваются различные аспекты поступления, распределения и поведения ртути в окружающей среде городов в связи с воздействием техногенных источников. Дается описание структурно-морфологического строения техногенных ореолов и потоков рассеяния ртути в различных компонентах окружающей среды. Выполнен эколого-геохимический анализ особенностей концентрирования, форм нахождения и миграции ртути в атмосфере и наземных экосистемах города, в водных системах городских агломераций, в сельскохозяйственных ландшафтах пригородных зон.

Монография представляет интерес для широкого круга специалистов в области экологии, геохимии, геогигиены.

Ответственный редактор

Б.А. Колотов

Рецензент

В.М. Роговой

С

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов, 1992 г.

ВВЕДЕНИЕ

Рост урбанизации был и остается характерной чертой современности. По оценкам ООН к концу нашего столетия около 60% населения планеты будет проживать в городах, появится около 30 городов с населением более 5 млн. человек. Именно с городами связаны наиболее насущные проблемы человечества. С одной стороны, городские поселения требуют сосредоточения на сравнительно локальных территориях продовольствия, воды, топлива, других видов сырья и ресурсов в таких масштабах, которые не встречаются в природе. С другой стороны, производимые в городах отходы очень быстро превосходят поглотельную способность окружающих его природных экосистем. Города отражают наиболее концентрированную форму воздействия техногенной на окружающую среду. В свою очередь, практически все антропогенные процессы, определяющие экологию городских поселений, повсеместно и неизбежно сопровождаются комплексной полиэлементной химизацией или металлизацией окружающей среды [6]. Это проявляется прежде всего в формировании в пределах урболандшафтов и их окружения обширных и контрастных техногенных геохимических аномалий (ореолов и потоков рассеяния) широкой группы химических элементов и соединений. Характеристики ореолов и потоков рассеяния — состав, степень концентрирования, формы нахождения и миграции поллютантов, особенности их трансформации и перераспределения, интенсивность биопоглощения — определяют качество окружающей среды, а в конечном счете и условия существования человека в принципиально новой среде обитания — городских агломерациях.

Среди многочисленной группы поллютантов особое место занимает ртуть, обладающая уникальными экогеохимическими и экотоксикологическими свойствами, обусловленных ее вездесущностью, разнообразием форм нахождения и спецификой их трансформации в природных условиях, повышенной возможностью распределения и биопереноса в окружающей среде, а также широким и разносторонним спектром негативных воздействий на живые организмы и их популяции.

В настоящее время имеется заметное количество публикаций, посвященных рассмотрению особенностей и процессов загрязнения окружающей среды ртутью. Анализ специализированных информационных изданий показывает, что ртуть является на сегодня одним из наиболее изучаемых в связи с техногенным воздействием химическим элементом. Достаточно подробно рассмотрены вопросы, касающиеся ее глобального распределения, миграции и трансформации в окружающей среде, прежде

все в связи с ее техногенным и природным поступлением в атмосферу. Существенное количество работ посвящено изучению метаболизма ртути в живых организмах и оценке опасности ее воздействия на человека. Имеются многочисленные данные о повышенных ее содержаниях в различных компонентах ландшафтов в результате загрязнения. Однако, как это не парадоксально, имеется не так уж много информации об особенностях распределения, накопления и поведения ртути в наиболее "горячих точках", обусловленных загрязнением окружающей среды, и прежде всего в промышленных городах. Кроме того, негативные воздействия ртути вряд ли можно связывать только с ее поступлением в атмосферу. Как показывают имеющиеся данные в настоящее время наиболее опасные и критические ситуации в связи с загрязнением ртутью проявляются в связи с ее поступлением в водные экосистемы. Свидетельством этому являются широко известные события в Японии, Швеции, Северной Америке.

В предлагаемой работе сделана попытка рассмотреть особенности поступления, распределения и поведения ртути на локальном уровне - в окружающей среде промышленного города, и, по возможности, выявить и оценить все наиболее опасные проблемы, возникающие при этом. Геохимические исследования процессов загрязнения окружающей среды проводятся прежде всего для решения практических задач. Именно поэтому основой для книги послужили результаты прикладных исследований, выполненных в двух, на наш взгляд очень показательных с позиций загрязнения окружающей среды ртутью, городах - г.Темиртау (Центральный Казахстан) и г.Саранск (Мордовия). Мы специально подчеркиваем прикладной характер исследований, поскольку в каждом случае прежде всего ставились вполне конкретные практические задачи, связанные с оценкой загрязнений окружающей среды ртутью. Надеемся, что опыт таких работ может быть интересен, поскольку проведенный комплекс эколого-геохимических исследований позволил выявить "уникальность" г.Темиртау и "типичность" г.Саранска с позиций загрязнения окружающей среды ртутью.

Оценка загрязнения окружающей среды г.Темиртау выполнялась в 1986-1988 гг. в связи с чрезвычайно сильным загрязнением ртутью р.Нуры, входящей в сложную водохозяйственную систему Центрального Казахстана. Основным стержнем этой системы является канал Иртыш-Караганда, впадающий в р.Нуру выше г.Темиртау.

На реке Нура создано два водохранилища - Самаркандское (на левом берегу которого расположен г.Темиртау) и Интумакское (примерно в 50-60 км ниже по течению), строится третье - Самарское

(примерно в 100 км ниже по течению от г.Темиртау). Самаркандское водохранилище получает воду по каналу Иртыш-Караганда и используется для промышленного, питьевого и сельскохозяйственного водоснабжения, а также для рекреационных целей: по его левому берегу расположены городские пляжи, лодочные станции, а по правому - многочисленные стационарные зоны отдыха и пионерские лагеря. Интумакское водохранилище предназначено для регулирования части стока р.Нуры, аккумуляции дополнительного объема воды при увеличении зимней водоподдачи по каналу Иртыш-Караганда и в районы Джезказганской и Целиноградской областей, а также для орошения сельскохозяйственных угодий. Самарский гидроузел с водохранилищем предполагается использовать для обеспечения зарегулированного отбора воды в канал Караганда-Джезказган, а также для необходимых попусков воды в районы, лежащие ниже по течению, в том числе в канал Нура-Ишим.

Темиртауский промышленный район потребляет воду из канала Иртыш-Караганда, из Самаркандского водохранилища, из скважин в нижнем и верхнем бьефах этого водохранилища и из р.Нуры. Главными водопотребителями здесь являются Карагандинский металлургический комбинат (КМК), Карагандинская государственная районная электростанция (КарГЭС-1), производственное объединение "Карбид" (ПО "Карбид"). Основной объем сточных вод (бытовых и промышленных) сбрасывается в реку Нуру (после очистных сооружений, расположенных на западной окраине города) по так называемой Главной канаве сточных вод. Кроме того, в Самаркандское водохранилище поступают "условно-чистые" воды КМК, КарГЭС-1, ПО "Карбид". Основным источником поставки ртути в окружающую среду в последние 30 лет считается ацетальдегидное производство ПО "Карбид".

Вода из реки Нуры интенсивно используется для орошения расположенных на пойме (в том числе ниже города) сельскохозяйственных угодий и дачных поселков, а также для водоснабжения некоторых районов Целиноградской области и г.Целинограда. Еще одним водопотребителем является Кургальджинский международный заповедник по охране водоболотных птиц, являющийся уникальным природным объектом. Благоприятное функционирование заповедника всецело определяется водным режимом озер - прежде всего проточного Кургальджино и бессточного Тенгиз, что главным образом зависит от поступления воды по р.Нуру.

Первые публикации, указавшие на интенсивное загрязнение р.Нуры, появились еще в 1960-х гг. [20,22]. В последующие годы интерес к этой проблеме резко возрос в связи с предполагаемым использова-

нием русла р.Нуры на участке от г.Темиртау до пос.Самарка (т.е. от Самаркандского водохранилища до Самарского гидроузла) в качестве естественной трассы канала Иртыш-Караганда (2-я очередь - Караганда-Джезказган) для подачи воды в районы Джезказгана.

В г.Саранске - крупнейшем промышленном центре России - основное загрязнение окружающей среды ртутью связывалось с деятельностью входящих в СПО "Лисма" заводов СЭЛЗ (производство люминесцентных ламп) и СИС-ЭВС (производство различных источников света). Особенно резко интерес к проблеме загрязнения городской среды возрос в связи с получившим широкое освещение в печати случаями загрязнения окружающей среды ртутью в ряде городов страны, имеющих аналогичные производства (прежде всего, в г.Смоленске). В прессе стали появляться материалы, базирующиеся в основном на эмоциях и интуитивном подходе к проблеме, о чрезвычайно интенсивном загрязнении окружающей среды г.Саранска ртутью. В 1989-1990 гг. нами в городе также был выполнен комплекс экогеохимических исследований. Интерес этих работ усиливался тем, что в городе расположен целый ряд крупных производств, отличающихся высокой "ресурсо(металло)емкостью".

Во всех случаях работы проводились по технологии, разработанной в ИМГРЭ и изложенной в ряде публикаций [6]. Лабораторные исследования геохимических проб проводились в основном в соответствующих подразделениях ИМГРЭ и его экспедиций. Для определения ртути использовались различные модификации атомно-абсорбционного метода.

Непосредственной помощью в работе автор обязан сотрудникам бывшей лаборатории экологической геохимии ИМГРЭ, а также ряда других его подразделений, прежде всего А.В.Глебову, А.А. Динерману, Л.В.Душаниной, Л.И.Кашиной, Ю.Г.Краснову, И.Л.Палей, Н.И. Разенковой, В.М.Роговому, Н.И.Субчеву, В.И.Тростиной, С.К.Ускову, Ю.Я.Чардиной, В.В.Черновой, Л.Г.Щеме.

Особая признательность моему учителю доктору геолого-минералогических наук Ю.Е.Саету, благодарной памяти которого посвящается эта книга. В свое время Ю.Е.Саетом ставился вопрос о необходимости организации детальных "моноэлементных" эколого-геохимических исследований, посвященных рассмотрению геохимии отдельных элементов в условиях загрязнения, прежде всего в городах. Первый опыт такого обобщения, посвященный геохимии ртути в промышленном городе, и предлагается уважаемому читателю.

Г л а в а I.

ПРОИЗВОДСТВО, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И ПОСТУПЛЕНИЕ РТУТИ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Ртуть известна человечеству с глубокой древности. В той или иной форме ее применение для практических целей началось несколько тысячелетий назад. С тех пор на земную поверхность поступило и было рассеяно в окружающей среде значительное количество этого металла. Интенсивность "ртутного пресса" на биосферу с каждым годом возрастает, что является следствием не только активного практического использования ртути и ее соединений, но и расширением источников и путей их поступления в окружающую среду. В настоящее время ртуть и ее соединения являются одними из наиболее опасных загрязняющих окружающую среду веществ. Это связано прежде всего с их геохимическими и токсикологическими свойствами - повышенной возможностью биопереноса и распределения в окружающей среде и широким спектром негативных воздействий на живые организмы. С экологических позиций наибольшее значение имеет локальное загрязнение окружающей среды, связанное с производственной деятельностью человека.

I. Краткая характеристика основных свойств ртути

Ртуть - серебристо-белый жидкий металл. Природная ртуть состоит из семи стабильных изотопов с массовыми числами 196, 198, 199, 200, 201, 202 и 204. Наиболее распространен самый тяжелый изотоп: его доля 29,8%. Второй по распространенности - Hg^{200} (23,13%); наименее распространен Hg^{196} (0,146%). Получено 23 радиоактивных изотопа, из которых практическое значение имеют Hg^{203} (период полураспада 46,9 суток) и Hg^{205} (5,5 минуты). Их применяют при аналитических определениях ртути и изучении ее поведения в технологических процессах [27].

Среди всех металлов ртуть обладает наиболее высоким потенциалом ионизации. Это определяет многие особенности ее химического поведения и является одним из важнейших факторов, определяющих ее геохимию. В частности, с этим свойством связана отчетливая тенденция ртути переходить в атомарную форму, то есть восстанавливаться до металла из различных ее соединений.

Ртуть может находиться в большом разнообразии физических и хи-

мических состояний. Кроме элементарного состояния, она существует в одновалентном (I) и двухвалентном (II) состояниях. Химические соединения ртути (II) встречаются в природных условиях значительно чаще, чем ртуть (I). Помимо простых солей (хлорид, нитрат, сульфат) ртуть (II) образует элементоорганические соединения (присоединение ртути к одному или двум атомам углерода). Химическая связь углерода и ртути является устойчивой, причем органический радикал может принимать различные формы. Наиболее простыми из них являются алкил, фенил и метоксиэтил. С позиций эколоксикологии наиболее важными из металлоорганических соединений ртути являются алкилртутные соединения с короткой цепью, в которых ртуть присоединяется к атому углерода из метиловой, этиловой и пропилоевой группы.

За исключением благородных газов, ртуть является единственным элементом, образующим пары, которые при комнатной температуре одноатомные. Пары элементарной ртути хотя и слабо, но растворяются в воде. В присутствии кислорода металлическая ртуть быстро окисляется до ионной формы – ртуть (II). В водном растворе между Hg^0 , Hg_2^{2+} и Hg^{2+} устанавливается равновесие, которое определяется окислительно-восстановительным потенциалом раствора и концентрацией галогенидных, тиоливых и других групп, образующих комплексы с Hg^{2+} . Ионы двухвалентной ртути образуют много устойчивых комплексов с биологически важными молекулами. Химическое сродство ртути (II) и ее одновалентных алкилртутных катионов к ряду лиганд биологического происхождения является очень сильным.

Ртуть халькофильный элемент. Минералы ртути в связи с малой ее распространенностью в земной коре немногочисленны. На сегодня установлено 87 ртутных минералов [29]. Однако промышленное значение имеют немногие из них, прежде всего киноварь и в заметно меньшей степени метациннабарит, самородная ртуть, гипогенные оксихлориды ртути. Сложные минералы ртути в гипергенных условиях обычно менее устойчивы, чем киноварь и самородная ртуть.

Ртуть обладает высокой токсичностью для любых форм жизни, в том числе и для человека. С точки зрения патологии человека ртуть отличается широким спектром и большим разнообразием клинических проявлений токсического действия в зависимости от свойств веществ, в виде которых она поступает в организм (пары ртути, неорганические и органические соединения), путей поступления и дозы [24,28].

Основные пути воздействия ртути на человека связаны с пищевыми продуктами, воздухом, питьевой водой (табл. I). Возможны и другие, как правило, случайные пути воздействия: при купании в загрязненном

Т а б л и ц а I. Сравнительное значение различных путей воздействия ртути для взрослого человека [25]

Недельное поступление (поглощение) ртути (мкг)			
Пищевые продукты	Воздух	Вода	Общее поступление
(а) 70 (5,6)	2,8 (2,2)	14 (2,1)	87 (9,3)
(б) 140 (11,2)	2,8 (2,2)	14 (2,1)	157 (15,5)
(в) 70 (5,6)	7,0 (5,6)	14 (2,1)	91 (13,3)
(г) 140 (11,2)	7,0 (5,6)	14 (2,1)	161 (18,3)

Д о п у щ е н и я: 1) Поступление с пищей 10 мкг/сутки (а,в) или 20 мкг/сутки (б,г) при 8% поглощения потребленной ртути; 2) При содержании в воздухе 0,02 мкг/м³ (а,б) или 0,05 мкг/м³ (в,г) при общей вентиляции порядка 20,0 м³/сутки и 80% удержании; 3) При содержании в питьевой воде 0,001 мг/л при потреблении 2 л в сутки и 15% поглощении потребленной ртути.

водоеме, при поедании детьми загрязненной почвы и т.п. Особое значение имеет профессиональное воздействие, которое особенно значимо в тех отраслях производства, где ртуть используется в технологическом процессе [28]. Выведение с мочой и калом – два основных пути экскреции ртути из организма. Дополнительными путями ее выделения служат испарения из легких, пот, слюна, кормление молоком [18]. Она теряется также в результате попадания в плаценту и через нее – в плод.

Ртуть, по-видимому, не выполняет никакой физиологической функции в организме человека. По крайней мере, жизненная необходимость этого металла не доказана. Каждое из физико-химических состояний ртути имеет свои, присущие ему свойства, которые требуют необходимости токсикологической оценки. Неорганические соединения ртути быстро накапливаются в почках – основном органе-мишени для этих веществ [18]. Поглощенная метилртуть быстро появляется в крови, где на 80–90% связывается с красными кровяными клетками [24]. Деметилирование метилртути до неорганической формы происходит хотя и медленно, но с заметной скоростью.

Ингаляционное поступление паров ртути при сильном (профессиональном) воздействии сопровождается симптомами острого бронхита, бронхолита и пневмонии. Хроническое отравление характеризуется

наличием астеновегетативного синдрома с отчетливым тремором, лабильным пульсом, тахикардией, возбуждением, психическими нарушениями, гингивитом, фиксируются изменения в крови и экскреция ртути с мочой, превышающей нормальный уровень [16,28]. Как правило, отмеченные симптомы и синдромы наблюдаются при воздействии паров ртути при их концентрациях более $0,1 \text{ мг/м}^3$. Имеются указания на то, что психические расстройства могут наблюдаться при концентрациях ртути в воздухе и ниже $0,1 \text{ мг/м}^3$ [24]. При пероральном поступлении ртути наблюдается язвенно-некротический гастроэнтерит, который может привести к некротическому нефрозу с гибелью эпителия проксимальных отделов почечных канальцев [16]. Клинические признаки отравления органическими соединениями ртути – поражение центральной нервной системы, атаксия, нарушение зрения, дизартрия, нарушение слуха, затрудненная речь, боль в конечностях – достаточно подробно были освещены после широко известных отравлений метилртутью в Японии и Ираке. Анализ последствий вспышки отравления в Японии показал, что у новорожденных развивался церебральный паралич, хотя у матерей симптомы поражения могли отсутствовать. Это указывает на то, что внутриутробный период представляет стадию жизненного цикла, наиболее чувствительную к воздействию метилртути [24]. Более высокая токсичность метилртути (даже при поступлении ультрамалых количеств) в сравнении с неорганической ртутью обусловлена ее липидорастворимостью, которая позволяет ей легче проходить через биологические мембраны и в особенности в головной мозг, спинной мозг и в периферические нервы, а также пересекать плацентарный барьер. На сегодня можно считать твердо установленным, что наряду с общетоксическим действием ртуть вызывает гонадотоксический, эмбриотоксический, тератогенный и мутагенный эффекты.

2. Распространенность в окружающей среде

В природных условиях наиболее значительные уровни концентрирования ртути в различных природных телах связаны в основном с районами ее месторождений, рудных участков и рудопроявлений, что может приводить к заметному локальному и даже региональному загрязнению окружающей среды. В то же время, по расчетам А.А.Саукова [26] в месторождениях заключено лишь 0,02% всей ртути, тогда как оставшаяся часть находится в состоянии крайнего рассеяния, по преимуществу в горных породах (табл.2). Как правило, ее содержания измеряются миллионными долями процента. Именно эта "рассеянная"

Т а б л и ц а 2. Масса ртути, концентрирующейся в различных блоках (компонентах) окружающей среды (по обобщенным данным Ли и Яо, Кларксона и др., Лисицына)

Блок или компонент окружающей среды	Тонны
Земная кора (в целом)	$2,1 \cdot 10^{12}$
Океаническая кора	$0,9 \cdot 10^{12}$
Материковая кора	$1,2 \cdot 10^{12}$
Атмосфера	$8,5 \cdot 10^2$
Пресные воды	$2 \cdot 10^3$
Пресноводная биота	$4 \cdot 10^2$
Океанические воды (вся масса)	$4,1 \cdot 10^7$
Океанические воды (верхний 0–200 м слой)	$0,1 \cdot 10^7$
Океаническая биота	$2 \cdot 10^5$

ртуть и создает тот природный геохимический фон, на который с той или иной степенью интенсивности накладываются техногенные процессы. Естественно, что параметры природного геохимического фона ртути находятся в тесной зависимости от геологических и ландшафтно-геохимических особенностей территории, что проявляется прежде всего в определенной неоднородности распределения абсолютных содержания ртути в различных геологических телах и компонентах окружающей среды. Это должно учитываться при оценках степени техногенного воздействия на состояние природной среды.

В прикладных геохимических исследованиях для характеристики различных категорий распространенности химических элементов (абсолютной, относительной, парциальной) используются две группы геохимических показателей [1,30]. К первой группе относятся показатели, характеризующие распространенность элементов в окружающей среде или в ее блоках и компонентах в абсолютных величинах – глобальные, региональные и местные кларки. Ко второй группе – различные геохимические коэффициенты, дающие возможность представить распределение элементов в относительных единицах. В основе большинства коэффициентов лежит так называемый коэффициент распределения, то есть величина отношения средних абсолютных содержаний в каких-либо сравниваемых между собой взаимосвязанных объектах или частях одного объекта. За базовую величину в данном случае принимается ли-

бо исходное (то есть до начала техногенного геохимического преобразования) состояние объекта, или какая-либо часть преобразуемого объекта, либо аналогичный объект, не затронутый исследуемым геохимическим процессом. Как правило, в качестве базового при экогеохимических оценках обычно принимается фоновое содержание химического элемента - среднее содержание элемента в природных телах по данным изучения их естественной вариации в пределах однородного в геологическом и/или ландшафтно-геохимическом отношении участка [6]. Таким образом, геохимический фон - понятие прежде всего местное, локальное (по-сути, это понятие тождественно местному кларку), являющееся основополагающим в прикладных экогеохимических исследованиях. В то же время, геохимия изучает круговорот химических элементов в связи с техногенным воздействием на всех уровнях организации окружающей среды - локальном, региональном, глобальном. Естественно, возникает необходимость оценки их распространенности на всех трех уровнях. К сожалению, на сегодня мы не располагаем единственными универсальными показателями природной распространенности элементов (то есть своеобразными стандартами) в окружающей среде, ее отдельных блоках и компонентах. Поэтому в настоящее время очень часто в качестве стандартных единиц в геохимических исследованиях для всевозможных оценок содержания и перераспределения химических элементов используются глобальные или региональные показатели их распространенности, то есть кларки (литосферы, гидросферы, осадочных пород и т.д.). В какой-то мере их использование оправдано и тем фактом, что, как показывает общий анализ материалов по фоновым данным, локальные параметры фона различаются как между собой, так и с глобальными и региональными показателями в среднем в 2-4 раза [6]. Поэтому можно согласиться с Дж.Фортескью [30] в том, что значения абсолютной распространенности химических элементов в литосфере и ее отдельных компонентах могут в первом приближении использоваться для оценки состава ландшафтов (особенно на глобальном и региональном уровнях исследования), для которых известны свойства геологического субстрата. Автор справедливо отмечает, что глобальные оценки распространенности элементов и в других геосферах (добавим и их отдельных компонентах) - гидросфере, атмосфере, биосфере - также могут служить исходными данными для подсчетов относительной распространенности ингредиентов и являться стандартами при обосновании приемов локализации геохимических аномалий.

Проблема кларков химических элементов, в том числе ртути, достаточно подробно отражена в литературе. На сегодня наиболее дета-

льно оценены глобальные содержания ртути в земной коре (литосфере); отдельных ее частях и в главных типах слагающих ее горных пород, которые в основном не вызывают возражений, хотя в их оценке и имеются определенные разногласия. Так, кларк ртути в земной коре (в $10^{-6}\%$) по А.П.Виноградову составляет 8,3; по А.А.Саукову - 7,7; по Дж.Грину - 6; по С.Р.Тейлору - 8; по И.К.Джонассону и Г.В.Бойлю - 5; по Г.Маровскому и К.Х.Ведеполю - 3; по Н.А.Озеровой - 4,5; по Ли и Яо - 8,9, то есть колеблется в пределах $3-8,9 \cdot 10^{-6}\%$. По данным Ли и Яо кларк ртути в коре океанического типа составляет $11 \cdot 10^{-6}\%$. По оценкам А.А.Беуса среднее содержание ртути в континентальной литосфере (без осадочного чехла) равно $4,6 \cdot 10^{-6}\%$, а в гранитной оболочке - $3,3 \cdot 10^{-6}\%$. Во всех типах магматических пород уровни содержания ртути низкие и не превышают $10^{-6}\%$. Более высокие концентрации установлены в осадочных породах, глинистых сланцах и особенно в сланцах, богатых органическим веществом (табл.3). По данным А.П.Виноградова глобальные кларки ртути (в $10^{-6}\%$) в различных типах горных пород следующие: ультраосновные породы - 1; основные - 9; кислые - 8; осадочные (глины и сланцы) - 40. В песчаниках и карбонатных породах кларк ртути по А.А.Беусу равен соответственно 0,074 и 0,045 мг/кг; Х.Боуэн оценивает содержание ртути в осадочных породах в 0,19 мг/кг. В базальтовых породах, гранитоидах, глинах, песчаниках, карбонатных породах средние содержания ртути согласно данным К.Турекяна и К.Ведеполя составляют ($10^{-6}\%$) 9,8, 40, 3 и 4 соответственно.

Т а б л и ц а 3. Ртуть в главных типах горных пород (по разным авторам приведены наиболее часто встречающиеся значения) - [9]

Тип горных пород	Содержание, мг/кг
Магматические породы	
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты)	0, X
Основные (базальты, габбро)	0, 0X
Средние (диориты, сиениты)	0, 0X
Кислые (граниты, гнейсы)	0, 08
Кислые вулканические (риолиты, трахиты, дациты)	0, 0X
Осадочные породы	
Глины	0, 20-0, 40
Сланцы	0, 18-0, 40
Песчаники	0, 04-0, 10
Известняки, доломиты	0, 04-0, 05

Таким образом, при использовании кларков литосферы и глобальных уровней в основных типах горных пород для оценок степени техногенного воздействия на окружающую среду, то есть при выделении техногенных геохимических аномалий в природных телах, основу которых составляют минеральные вещества земной коры (почвах, донных отложениях, взвесах, пылях, некоторых видах отходов и т.п.), наибольшую трудность будет представлять выделение аномалий небольшой интенсивности. Контрастные и средние по интенсивности аномалии (то есть наиболее опасные с экологических позиций) будут фиксироваться достаточно надежно.

Однако при экогеохимических и геогигиенических исследованиях, уделяющих главное внимание малому (локальному) геохимическому циклу, кроме сравнения с глобальными параметрами распределения, необходимо в каждом конкретном случае выявление местного (локального) фона химических элементов во всех изучаемых компонентах ландшафта. На наш взгляд, это особенно должно учитываться при изучении техногенных процессов и явлений в связи с воздействием химических элементов с малым кларком. Поскольку именно для этих элементов, по всей видимости, в различных ландшафтно-геохимических условиях существуют заметно меньшие пределы диапазона допустимых концентраций, прежде всего нижние, а интенсивность воздействия техногенных факторов наиболее сильная. Для этих элементов характерно и так называемое "скрытое" воздействие, проявляющееся при незначительных превышениях пороговых (фоновых) уровней. Поэтому выявление интенсивности их концентрирования в предполагаемых зонах загрязнения должно базироваться в большей степени на местных фоновых параметрах их распределения. Необходимость детального изучения фоновых параметров распределения ртути в различных компонентах природной среды отмечалось исследовательской группой ВОЗ по разработке гигиенических критериев состояния окружающей среды для ртути [24]. Однако параметры фонового распределения ртути в различных компонентах окружающей среды изучены недостаточно полно. Имеющиеся данные различных авторов достаточно разнообразны, причем во многих случаях различаются не только фоновые оценки, но и оценки среднего (глобального) распределения ртути в окружающей среде (табл.4-10).

Анализируя в целом приводимые данные по фоновому распределению ртути в окружающей среде можно прежде всего отметить тот факт, что ее абсолютные природные концентрации в различных средах и компонентах настолько низкие, что вряд ли могут приводить к существенному поступлению в организм человека с последующим негативным

Т а б л и ц а 4. Фоновые параметры распределения ртути в атмосфере

Показатель, регион	Содержание (среднее и/или пределы)	Автор
Пары ртути, нг/м³		
Фон в приземном слое атмосферы	0,2-10	Джонссон, Бойль, 1972
Фон в приземном слое атмосферы	2-3	Фукузака, 1986
Средняя концентрация в незагрязненных районах	20	Гигиенические критерии... Ртуть, 1979
Фон пригородных районов промышленных городов	10	Методические рекомендации..., 1986
Фоновые уровни в приземном слое атмосферы, Центр.Кавказстан	15	Рассчитано по данным Ровинского и др., 1979
Аэрозольная ртуть, нг/м³		
Фон для Северной и Центральной Европы	0,02	Хейндрикс и др., 1974
Пылевые выпадения, мкг/кг		
Фон	0,01	Саэт и др., 1990
Дождевая вода, мкг/л		
Фон	0-0,2	Гигиенические критерии... Ртуть, 1979
Фон для Центр.Казахстана	0,05-0,16	Ровинский и др., 1978
Снег или лед, нг/кг		
Лед Гренландии	6	Вайс и др., 1971
Фон в снеге	70	Джонелс и др., 1967

Т а б л и ц а 5. Ориентировочные средние фоновые параметры распределения ртути в почвах

Показатель, регион	Содержание, мкг/кг (среднее и/или пределы)	Автор
Среднее в почвах мира	0,06	Боуэн, 1979
"	0,1	Кри, Бетроу, 1982
"	0,01	Виноградов, 1962
Фон в почвах	0,05	Сыкт, 1985
Фон в дерново-подзолистых почвах	0,009-0,01	Методические рекомендации..., 1986
Фон в каштановых почвах, Центр.Казахстан	0,0127	Самирнова, 1975
То же	0,01	Собственные данные
Фон в почвах Мордовии	0,06	"
Лесные почвы США	0,06	Эрдман и др., 1976
Почвы США (разные типы)	0,05-0,13	Шеллетт, Бергтон, 1984
Фон в почвах	0,07 (0,02-0,15)	Аджанов, 1984

Т а б л и ц а 6. Ориентировочные фоновые и средние содержания ртути в наземной растительности

Показатель, растение, регион	Содержание (среднее и/или пределы)	Автор
Фон в наземных растениях	0,03-0,7 мг/кг сухой массы	Адриано, 1984
Среднее в наземных растениях	0,015 мг/кг сухой массы	Ковальский, 1974
Фон в растениях	0,001-0,07 мг/кг сырой массы	Джонассон, Бойль, 1972
Фон в наземной растительности Центр.Казахстан	0,02-0,06 мг/кг сухой массы	Ровинский и др., 1978
Среднее в золе растений	0,1·10 ⁻⁶ %	Малюга, 1963

Т а б л и ц а 7. Ориентировочные фоновые уровни ртути в некоторых видах сельскохозяйственных растений

Растение	Содержание, мг/кг	Масса	Автор
Фон в сельскохозяйственных растениях (обобщенные данные)	0,003-0,010	Сухая	Саэт и др., 1990
Свежие овощи	0,002-0,004	Сырая	Сакс, Маккинли, 1979
Картофель	0,01	"	"
Томаты	0,01	"	"
Зерновые	0,01-0,02	"	"
Яблоки	0,04	"	"
Предельное содержание в пищевых растениях	0,05	"	Кабата-Пендиас, Пендиас, 1987

воздействием. Поэтому реальное воздействие ртути на живые организмы будет проявляться в наиболее "горячих" точках, обусловленных как природными, так и техногенными факторами, где уровни концентрирования ртути могут достигать и превышать имеющиеся на сегодня гигиенические нормативы (табл. II) и резко превышать местный геохимический фон.

Т а б л и ц а 8. Ориентировочные фоновые и средние уровни содержания ртути в природных водах

Показатель, регион	Содержание (среднее и/или пределы)	Автор
<u>Растворенные формы, мкг/л</u>		
Речные воды (среднее)	0,07	Ливингстон, 1963
Природные воды (в целом)	0,01-0,1	Беус и др., 1976
Фон в пресных водах	0,2	Гигиенические критерии... Ртуть, 1979
Фон в колодезной воде	0,01-0,05	"
Вода питьевого качества	0,03	"
Среднее в пресных водах	0,1	Боуэн, 1979
Фон в пресных водах	0,01	Фёрстнер, Виттманн, 1979
Среднее в реках мира	0,07	Шолковиц, Прайс, 1981
Фон в озерах Центр.Казахстана	0,02-0,06	Ровинский и др., 1978
Пресная вода	0,03	Адриано, 1984
Нормальные грунтовые воды	0,05	"
Морская вода	0,1	"
Океанические воды	0,03	Виноградов, 1967
Малые реки Московской обл.	0,066	Собственные данные
Речные воды, бассейн р.Нуры, Центр.Казахстан	0,08	"
<u>Взвешенные формы, мкг/л</u>		
Малые реки Московской обл.	0,002	"
Речные воды, бассейн р.Нуры, Центр.Казахстан	0,06	"
<u>Взвесь, мг/кг</u>		
Малые реки Московской обл.	0,089	"

Т а б л и ц а 9. Фоновые параметры распределения ртути в донных отложениях пресноводных экосистем

Показатель, регион	Содержание, мг/кг (среднее и/или пределы)	Автор
Фон в донных отложениях озер Центр. Казахстана	0,1-0,2	Ровинский и др., 1978
Среднее содержание в пелитовых отложениях озер Евразии	0,29	Фёрстнер, 1977
Фон в донных отложениях пресноводных экосистем	0,01-0,7	Джонассон, Бойль, 1972
Фон в речных отложениях бассейна р.Нур, Центр. Казахстан	0,044	Собственные данные

Т а б л и ц а 10. Ориентировочные фоновые и средние содержания ртути в водной растительности

Показатель, растение, регион	Содержание (среднее и/или пределы)	Автор
Фоновые уровни в макрофитах, Канада	0,035-0,050 мг/кг сухой массы	Мортимер, 1985
Фоновые уровни в гидрофитах, Центр.Казахстан	0,05 мг/кг сухой массы	Собственные данные
Фоновые уровни в гидрофитах рек Мордовии	0,05 мг/кг сухой массы	"
Фон в морских растениях	10-100 мг/кг сырой массы	Адриано, 1984
Среднее содержание в морских водорослях	0,03 мг/кг сухой массы	Ковальский, 1967

Т а б л и ц а 11. Гигиенические нормы (ПДК - предельно допустимые концентрации) ртути

Воздух рабочей зоны, ПДК р.з. мкг/м ³	Атмосферный воздух, ПДК сс мкг/м ³	Вода источников мкг/л	Почва, мг/кг		Пищевые продукты растительного происхождения, мг/кг				
			ПДК П	показатели вредности		хлеб, зерно	овощи фрукты		
								транслокационный	обшесанитарный
10,0	0,3		2,1	33,3	2,5			5,0	0,01

Примечание: ПДК р.з. - воздух рабочей зоны производственных помещений; ПДК сс - среднесуточное; ПДК в - в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования; ПДК в.р. - в воде водоемов, используемых для рыбохозяйственных водоемов; ПДК П - в верхнем слое почв, приведен стандарты, утверждены бывшим Минздравом СССР.

3. Производство и использование ртути

В промышленности для получения металлической ртути используют два варианта технологии ее извлечения из руд: окислительно-дистилляционный обжиг с выделением ртути из газовой фазы и комбинированный способ, включающий предварительное обогащение и пирометаллургическую переработку концентрата. Возможны также гидрометаллургические способы извлечения ртути из руд и концентратов путем растворения сульфида ртути в сульфидах щелочных металлов с последующей цементацией ртути металлами (алюминием, цинком, железом и др.).

По содержанию ртути руды обычно делятся на очень богатые, или штупные (5-10% и более ртути), богатые (около 1%), рядовые (0,2-0,3%), бедные (0,06-0,12%), убогие (0,02-0,06%) и ртутьсодержащие (0,01-0,00001%). В свою очередь месторождения ртути по масштабам добычи, разведанных запасов и прогнозных ресурсов разделяют на: 1) уникальные - с суммарными запасами более 200 тыс.т; 2) очень крупные - 50-200 тыс.т; 3) крупные - от 10 тыс. до 50 тыс.т; 4) средние - 1-10 тыс.т; 5) небольшие - 0,1-1 тыс.т; 6) мелкие - 10-100 т; 7) очень мелкие - до 10 т; 8) рудопроявление - внемасштабные [3].

Всего в мире зафиксировано около 5 тысяч ртутных месторождений, рудных участков и рудопроявлений, получивших самостоятельное название; из них в разные годы разрабатывались около 500 [29]. В настоящее время добыча ртути ведется в основном на крупных, или же богатых месторождениях Испании, Алжира, США, Мексики, Турции, бывшего СССР. За всю историю развития ртутной промышленности 3/4 суммарного ее количества получено на шести крупнейших месторождениях: Альмаден (Испания), Идрия (Югославия), Монте-Амиата (Италия), Хуан-кавелика (Перу), Нью-Альмаден и Нью-Идрия (США) [29]. На сегодня разведанные запасы ртути в промышленно развитых и развивающихся странах оцениваются примерно в 150 тыс.т (табл.12). По имеющимся данным общее производство ртути в нынешнем столетии составило $4,36 \cdot 10^5$ т [19]. Несмотря на заметные ежегодные колебания, средний темп увеличения производства ртути до 1970-х годов составил около 2% (табл.13). Во второй половине 1970-х годов отмечается падение спроса на ртуть на мировом рынке, сокращение производства и снижение цен. Это было в значительной мере связано с проблемой загрязнения окружающей среды, в первую очередь с отголосками "ртутных событий" в Японии. С 1978 г. Международная ассоциация производителей ртути начала вводить жесткий контроль над добычей, пос-

таблица 12. Мировые разведанные запасы и ресурсы ртути, тыс.т, обобщение [3]

Регион	Страна	Разведанные запасы	Прочие ресурсы ^I	Всего	Содержание ртути в руде, %
Западная Европа	Испания	50	188	188	0,5-2,0 (до 4)
	Италия	12	57	69	0,45-0,73
	Другие	18	53	71	-
Северная Америка	С Ш А	12	15,5	27,5	0,33-0,41
	Канада	4	8,0	12,0	0,1-0,4
Центральная и Южная Америка	Мексика	8,5	16,5	25,0	0,5-1,0
	Другие	1	9,5	10,5	-
Африка	Алжир	17	1,0	18,0	0,5-5,0
Азия	Турция	2	5,0	7,0	0,5-1,0
	Другие	17	34,5	51,5	1,7
В с е г о		141,5	338,0	479,5	0,1-5,0

^I Экономичны при повышении цен на 50% и могут быть добыты в обозримом будущем.

тавками и ценами, что, естественно, привело к снижению производства. С 1980 г. наблюдается примерное равенство спроса и предложения на ртуть - 5-6 тыс.т/год [3]. Ведущими производителями ртути в нисходящем порядке являются: бывший СССР, Испания, Алжир, США, Китай [33].

Активные меры, принимаемые многими странами в области охраны окружающей среды, привели к широкому повторному использованию ртути. Предполагается, что к 2000 г. около 25-30% потребности будет удовлетворяться за счет вторичной ртути (табл.14).

В течение XX столетия структура прикладного использования ртути претерпела значительные изменения. Так, почти полностью сокращено ее использование для амальгамирования золота при его добычи, для производства взрывчатых веществ, косметических средств, фетра; заметно сокращено использование в медицине и фармакологии. Однако наблюдалось резкое возрастание применения ртути во многих других отраслях промышленности, прежде всего в химической, электротехнической, приборостроительной.

Т а б л и ц а 13. Добыча ртути в США и остальных странах, тонны [9,19,24,44]

Г о д	С Ш А	Остальные страны	Г о д	С Ш А	Остальные страны
1933	-	2000 ^I	1965	666	8442
1951	278	4750	1966	748	8262
1952	426	4707	1967	809	7081
1953	487	4952	1968	982	7848
1954	630	5490	1969	1008	8854
1955	644	5645	1970	928	8725
1956	820	6692	1973	-	9250
1957	1177	6893	1974	2051	8880
1958	1294	7070	1975	240	8700
1959	1063	6485	1976	?	8280
1960	1130	7098	1977	?	6860
1961	1076	7083	1978	?	6070
1962	893	7437	1980	1060	?
1963	650	7498	1985	470	?
1964	480	8194	2000	1496	14000

^I С учетом США.

Т а б л и ц а 14. Источники получения ртути, % [3]

Вид сырья	1969-1970 гг.	1971-1980 гг.	1981-1990 гг.	1991-2000 гг.
Собственно ртутные руды	88,0	74,8	76,2	56-65
Попутная продукция	2,1	3,4	6,6	10-14
Вторичная ртуть	9,9	21,8	17,2	25-30

В настоящее время ртуть и ее соединения используются при получении хлора и каустической соды, при производстве ацетальдегида, хлорвинила, электроприборов (лампы, реле, батареи и т.п.), контрольно-измерительных приборов и другой радио- и телеаппаратуры. В последние годы расширяется использование ртути при производстве полиуретанов, антракинола. Кроме того, ртуть и ее соединения применяются в медицине и фармацевтической промышленности (при изготовлении глазных и кожных мазей, различных веществ бактерицидного

действия, антисептиков, при производстве витамина В₁₂, в стоматологии), сельском хозяйстве (ядохимикаты, антисептики), при производстве красок, в вакуумной технике, в военном деле (детонаторы, управляемые снаряды), для получения сверхчистых металлов и точного литья, в горном деле (производство гремучей ртути). В энергетике ртуть используется как рабочее тело в мощных бинарных установках промышленного типа, где для генерации электроэнергии на первых ступенях применяются ртутно-паровые турбины. Кроме того, ртуть широко используется в ядерных реакторах для отвода тепла и в лабораторной практике.

П.Корринга и П.Хатгел [24] обобщили данные по среднему потреблению ртути различными отраслями промышленности в индустриальных странах (в 1974 г.), которые выглядят следующим образом: хлорно-щелочное производство - 25%; электрооборудование - 20%; краски - 15%; контрольно-измерительные приборы - 10%; сельское хозяйство - 5%; стоматология - 3%; лабораторная деятельность - 2%; прочее применение (в том числе применение в качестве катализаторов, антикоагулянтов в целлюлозной промышленности, фармацевтика и косметика, военные нужды) - 20%. В 1990-х годах в структуре потребления ртути начинает резко преобладать электротехника (более половины общего количества используемой ртути в развитых странах); по-прежнему велико значение хлорно-щелочного производства, приборостроения. Существующие прогнозы показывают, что, во-первых, следует ожидать увеличение общего использования ртути; во-вторых, это увеличение будет вызвано более интенсивным применением ртути прежде всего в производстве красителей, в электротехнике, при производстве батарей. Одновременно ожидается резкое снижение использования ртути при производстве хлора и каустической соды, что в итоге резко изменит структуру потребления ртути в ближайшие 10-20 лет (табл. 15). В ряде стран применение ртути в целлюлозно-бумажной промышленности запрещено (например, в Швеции и Финляндии с 1968 г.).

4. Поступление ртути в окружающую среду

В 1972 г. С.Йенсен и А.Йернелов высказали предположение о наличии двух разных круговоротов ртути в окружающей среде - глобальном, включающем циркуляцию паров ртути в атмосфере, и локальном, основанном на предполагаемой циркуляции летучих соединений диметилртути. Основная часть вовлекаемой в глобальный круговорот ртути происходит из природных источников. В локальном круговороте преобладает ртуть, поступающая преимущественно в результате техногенной

Т а б л и ц а 15. Фактическое и планируемое применение ртути в различных отраслях промышленности в США (в тоннах) [19,35,44,50]

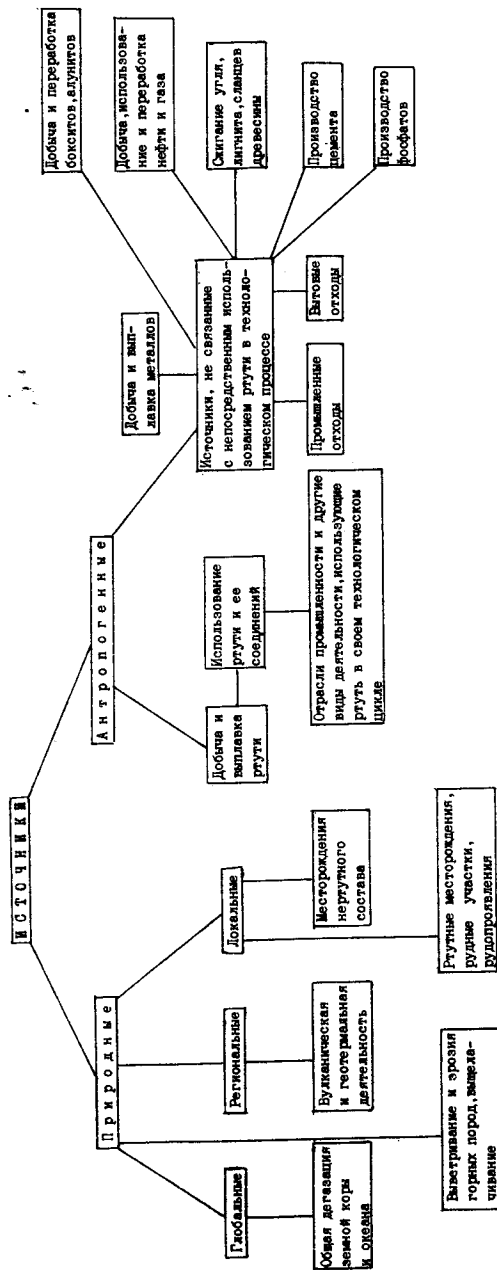
Область применения	1969 г.	1974 г.	2000 г.	2025 г.
Производство хлорной и каустической соды	713,1	582	0	0
Производство красителей	336,2	235	244	355
Производство пестицидов	92,5	34	24	27
Катализаторы	100,2	45	58	70
Фармацевтические препараты	23,6	21	38	36
Зубоврачебное дело	94,8	104	100	115
Лабораторное дело	57,2	16	21	27
Измерительные приборы	-	173	142	180
Электронные лампы, переключатели, реле	-	60	86	213
Батареи	-	613	787	1028
Лампы, осветители	-	47	114	179
Деревообрабатывающая и бумажная промышленности	19,0	-	-	-
Прочие области применения	675	121	159	139
В с е г о	2111,6	2051	?	2369

Примечание; Прочерки (-) - нет данных.

деятельности. Следовательно, рассматривая поступление ртути в окружающую среду, следует различать две основные группы источников: природные и антропогенные (рис.1). Количественные оценки этих двух групп источников, к сожалению, очень противоречивы и неполны, поскольку во многих случаях основаны на различных допущениях и приближениях. Однако на сегодня можно с уверенностью считать, что глобальный круговорот ртути в целом определяется ее поступлением из природных источников, которые, по-видимому, существенно превышают антропогенные. В то же время, антропогенные источники являются наиболее важными с точки зрения локального загрязнения окружающей среды, то есть с экологических и геогигиенических позиций. Естественно, что как техногенные источники вносят свой определенный вклад в глобальное загрязнение ртутью, так и с природными источниками может быть связано значительное локальное загрязнение.

По оценке Объединенного комитета экспертов ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам, выполненной в 1972 г., за счет естественных процессов в окружающую среду может поступать от 25000 до 150000 т ртути в год [24]. По данным Р.Хейндрикса с соавторами [24], ежегодно из земной поверхности на континентах высвобождается 50000 т ртути. П. Корринга и П. Хаггел [24] оценивают минимальное поступление ртути из природных источников (до 1900 г.) примерно в 30000 т. По данным А.А.Саукова (1953 г.), с осадками на земную поверхность ежегодно поступает 100000 т ртути (из всех источников). Происхождение ртути, высвобождаемой в ходе естественных процессов, до конца не выяснено. Считается, что основным источником служит общая дегазация земной коры и океана, причем для континентальных шельфов это поступление составляет $49 \cdot 10^{-6}$ г/м²·год, а для океанов и полярных районов $1,5 \cdot 10^{-6}$ г/м²·год [19]. По самым грубым прикидкам это может составить порядка 8-10 тыс.т/год. Здесь следует отметить следующее: по всей видимости, рассматривая поступление ртути в связи с процессами дегазации, следует различать, во-первых, дегазацию (испарение) ртути из верхнего слоя литосферы (то есть дегазацию почв и горных пород), которая может происходить по существующим предположениям путем восстановления ртути в почве в ходе химического процесса, находящегося в зависимости от локального окислительно-восстановительного потенциала, или при восстановлении в результате деятельности микроорганизмов, существование которых вполне доказано [19]. Во-вторых, собственно планетарную дегазацию, прежде всего ртутную дегазацию верхней мантии. Как отмечает Н.А.Озерова [21], в современном выражении процессы ртутной дегазации мантии наиболее отчетливо фиксируются в срединно-океанических хребтах, Курило-Камчатском вулканическом поясе и в газовых месторождениях линеамента Карпинского, проявляясь как синхронно с вулканизмом, так и вне связи с ним. Приведенные несколько выше показатели и объемы ртутной дегазации относятся, безусловно, к дегазации почв и горных пород и, по всей видимости, могут реально отражать хотя бы порядок процесса. Так, по некоторым данным, приводимых В.П.Федорчуком [29], дегазация почвенного слоя дает 8300 т/год ртути. Интересные данные представлены Х.Боуэном (табл.16,17), основываясь на которых, можно рассчитать (естественно при целом ряде допущений), что в результате дегазации из почв ежегодно теряется 7-14 тыс.т ртути. Как видим, порядок цифр тот же самый.

Количественные оценки мантийной дегазации по сути отсутствуют, либо единичны. Так, по имеющимся данным вулканы играют важную роль



Р и с. 1. Основные источники поступления ртути в окружающую среду

в балансе ртути в атмосфере [46]. Эти авторы провели оценку выноса ртути из главного жерла вулкана Килауэа на Гавайских островах, составившего за период с 1971 г. по 1980 г. около 260 т/год. В.П. Федорчук приводит данные Д.Варекампа и соавторов, показывающих, что из вулканов в атмосферу поступает в общей сложности до 7000 т ртути в год [29]. По другим оценкам глобальный выброс ртути в атмосферу вулканами может колебаться в пределах 11-3000 т/год [36]. П.Русен дает следующие цифры: дегазации потухших вулканов - 30 т, активных - 800 т ртути в год. Значимость поставки ртути вулканами, как и геотермальными источниками, отмечалась еще В.И.Вернадским. Однако приводимые данные очень различаются и практически несопоставимы.

Т а б л и ц а 16. Расчетный ввод и вывод ртути для умеренно загрязненных культурных почв [34]

Процессы		мг/м ² /год
Ввод	Выветривание горных пород	0,0013
	Удобрения	0,15
Вывод	Дождевая вода и пыль	0,05
	Отчуждение с урожаем	0,009-0,08
	Дренаж	0,01
	Дегазация	0,05

Т а б л и ц а 17. Расчетный ввод и вывод ртути для незагрязненных и не используемых почв [34]

Процессы		мг/м ² /год
Ввод	Выветривание горных пород	0,0013
	Дождевая вода и пыль	0,006
Вывод	Биомасса	0,08
	Дренаж	0,02
	Дегазация	0,1

В результате процессов естественного выветривания и выщелачивания горных пород высвобождается от 230 т ртути [36] до 5000 т ртути [33] в год. По имеющимся данным в результате мобилизации

при выветривании горных пород в круговорот ежегодно включается 2500 т ртути [34]. Данные, приводимые Х.Боуэном (см. табл. 17), позволяют получить цифру примерно в 130 т/год, но при условии, что в почвах содержатся фоновые уровни ртути. Если предположить, что большая часть высвобождаемой ртути в итоге попадает в океан, то опираясь на данные К.Турекяна (1969) и В.Гордеева (1983), можно рассчитать сток ртути в океан с речными водами, который составит для растворенных форм порядка 2800 т, для взвешенных около 1800 т в год, что в сумме составит около 4600 т. Эта цифра близка к данным П.Корринга и П.Хагеля [24], определивших, что вынос "природной" ртути реками в океан составляет около 5000 т/год. Определение концентраций ртути в воздухе показывает, что дисперсия почвы в атмосферу не является существенным источником ртути [24]. Имеющиеся оценки свидетельствуют, что с пылью, поднятой ветром, в атмосферу поступает 5-30 т ртути в год [36].

Как уже отмечалось, с перечисленными выше процессами связано, главным образом, глобальное и региональное рассеивание ртути в окружающей среде. Хотя, естественно, в районах активной вулканической и геотермальной деятельности может фиксироваться и чрезвычайно интенсивное локальное загрязнение территории.

Еще более значимое локальное загрязнение формируется в районах ртутных месторождений, где в различных компонентах окружающей среды фиксируются контрастные аномалии ртути. Более того, как показано Н.А.Озеровой [21], ртуть образует промышленные концентрации и в гидротермальных месторождениях нертутного состава, прежде всего в колчеданных, полиметаллических, медных. Установлено также накопление ртути в железных и марганцевых рудах, бокситах, каолинитах, мергелистых глинах, сланцах, известняках и доломитах, в месторождениях углей, нефти и природного газа. По масштабам ртутьности и промышленной значимости можно составить следующий ряд нетрадиционного ртутьсодержащего минерального сырья [3]: свинцово-цинковые баритсодержащие месторождения (запасы ртути до нескольких тысяч тонн); медноколчеданные (до нескольких тысяч тонн); колчеданно-полиметаллические (несколько десятков тонн); медно-никелевые (несколько десятков тонн); свинцово-цинковые (несколько тонн, до первых десятков тонн); угольные (до нескольких десятков тысяч тонн); нефтяные (до нескольких сот тонн); природного газа (до первых тысяч тонн); медно-порфиновые и медистые песчаники (первые десятки тонн); железные руды, бокситы, алуниты (первые десятки тонн); нерудное сырье (несколько тонн, до первых десятков тонн).

Детальный анализ ртутьности рудных и газонефтяных месторождений позволил Н.А.Озеровой [21] выделить ртутнорудные пояса нового типа, что значительно расширяет площадь воздействия указанных месторождений как источников ртути. К сожалению, каких-либо количественных оценок поступления ртути в окружающую среду в районах размещения как ртутных, так и ртутьсодержащих месторождений (без вмешательства человеческой деятельности) практически не существует. Однако естественно было бы предположить, что на данных территориях интенсивность мобилизации ртути в результате процессов выветривания и выщелачивания, дегазации почв и горных пород, вулканической деятельности, мантийной дегазации будет значительно выше, чем в фоновых районах. Подтверждением этому являются многочисленные данные о чрезвычайно высоких концентрациях ртути во всех компонентах окружающей среды - воздухе, почвах, биоте, водах. По всей видимости, здесь в результате естественных процессов может высвободиться не меньшее количество ртути, чем на "фоновых" территориях, то есть порядка 10 тыс. т/год. С учетом вулканической и геотермальной деятельности эта цифра может быть увеличена в 1,5-2 раза. Таким образом, общее количество ртути, ежегодно высвобождающееся в окружающую среду и поступающее в глобальный круговорот, может включать: дегазацию почв и горных пород - 10-14 тыс. т; выветривание - 2-4 тыс. т, дегазацию и вулканическую деятельность в ртутных поясах - 15-20 тыс. т; прочие источники (эоловая эрозия, испарение с морской поверхности, лесные пожары и т.п.) - десятки тонн, что в сумме дает примерно 30-40 тыс. т. Эти цифры близки выше приведенным данным Р.Хейндрикса и соавторов, предполагающим, что ежегодно из земной поверхности на континентах высвобождается 50000 т ртути, а также оценкам П.Корринга и П.Хагеля (30000 т). Последние оценки [36] свидетельствуют о том, что за счет общей дегазации всей земли в атмосферу ежегодно поступает 30000 т ртути. В то же время, имеются указания, что приводимые максимальные цифры могут быть увеличены до 150000 т в год с учетом возможных неточностей в определении природного глобального высвобождения ртути [24].

Существующие оценки глобального поступления ртути в окружающую среду от антропогенных источников также противоречивы. Так, по данным, приводимых К.А.Буштуевой [15], ее общее поступление в результате человеческой деятельности составило в 1975 г. около 20000 т. По предположению П.Корринга и П.Хагеля [24], в атмосферу ежегодно выбрасывается из антропогенных источников 16000 т ртути. По другим данным в результате хозяйственной деятельности человека ежегодно

в окружающую среду поступает в 80 раз больше ртути, чем за счет природных процессов, причем по сравнению с другими тяжелыми металлами это отношение у ртути самое большое [43]. По данным этих авторов более 70% от ее производства в США необратимо рассеивается в окружающей среде. Думается, что резкое преобладание антропогенного ввода ртути над природным фиксируется лишь локально. Например, выделение ртути в результате хозяйственной деятельности человека в Нидерландах в 100 раз превышает высвобождение ртути в процессе естественной дегазации. В то же время, имеются данные, оценивающие как природный, так и техногенный потоки ртути значительно меньшими цифрами (табл.18), что вряд ли правомочно.

Количество ртути, поступающее в окружающую среду при разработке и выплавке этого металла, оценить трудно; точнее, еще не ставилась такая задача. По некоторым глобальным оценкам при уровне производства ртути в 10000 т/год можно ожидать выделение в атмосферу порядка 300 т ртути в год [24]. Однако к этому следует добавить значимое количество ртути, поступающей со стоками, шламами в водные системы, а также захороняющейся в отвалах горных пород. О масштабах возможного воздействия могут свидетельствовать данные по добыче ртути на наиболее крупных месторождениях. Так, за последние 100 лет при эксплуатации месторождения Монте-Амиата было извлечено 100000 т ртути, а на месторождении Альмаден за 2000 лет — около 500000 т [29]. В настоящее время на месторождении Альмаден добывается 1500–2000 т ртути. Имеющиеся данные позволяют предположить, что при добыче и производстве ртути может теряться до 15–20% от общего добытого и произведенного количества. Следует также отметить, что при разработке месторождений заметно интенсифицируются и "чисто" природные процессы поставки ртути в окружающую среду (выветривание, выщелачивание и т.п.). Таким образом, при добыче и производстве ртути в окружающую среду может поступать около 2 тыс.т этого металла ежегодно.

Одним из основных источников загрязнения окружающей среды ртутью являются производства, использующие ее в своем технологическом цикле. Именно с ними и связаны все наиболее известные экстремальные экологические ситуации, обусловленные загрязнением ртутью. Так, при производстве каустической соды, ацетальдегида, хлорвинила образуются отходы, содержащие значительное количество ртути. Как известно, в промышленности каустическую соду получают электролизом раствора поваренной соли с ртутным катодом или диафрагмой. В нашей стране наибольшее применение нашел метод электролиза с ртутным

Т а б л и ц а 18. Мировое производство ртути и ее поступление в окружающую среду [33]

Период	Производство, тонны	Поступление, тонны			Среднегодовое поступление за указанный период, тыс.т			Общее поступление, тыс.т
		Воздух	Вода	Почва	Воздух	Вода	Почва	
до 1900 г.	200000	232000	37000	252000	—	—	—	—
1900–1909	34300	39800	6300	43300	4	0,63	4,3	8,9
1910–1919	37600	43600	6900	47500	4,4	0,69	4,8	9,9
1920–1929	37800	43800	7000	47800	4,4	0,7	4,8	9,9
1930–1939	35900	41600	6600	45300	4,2	0,66	4,5	9,4
1940–1949	61500	71300	11400	77800	7,1	1,1	7,8	16
1950–1959	65000	75400	12000	82200	7,5	1,2	8,2	16,9
1960–1969	78500	91100	14500	99200	9,1	1,5	9,9	20,5
1970–1979	87600	102000	16200	111000	10,2	1,6	11,1	22,9
О б щ е е	638000	741000	118000	806000				

катодом. Мировое производство каустической соды по ртутному методу составляет порядка 15 млн.т, в том числе у нас 3 млн.т (Даченко и др., 1986). При получении соды этим способом используется большое количество ртути, соединения которой выделяются в воздух и переходят в раствор и со сточными водами поступают в водные системы. Значительные количества ртути накапливаются в шламах и осадках сточных вод, что не исключает ее попадание в ландшафты. Кроме того, при разложении амальгамы и получении раствора едкого натра образуется определенное количество хлоридов ртути, которые в дальнейшем попадают со щелочью в различную продукцию (Цыганков и др., 1979). Большие потери ртути возможны также при очистке электролизеров в случае различных неполадок в технологическом процессе. Согласно имеющимся данным, основное количество ртути теряется с растворами, хотя в некоторых случаях отмечено высокое содержание паров ртути и в отходящих газах. Суммарное количество потери ртути для установки мощностью 100 т хлора в сутки составляет 30 кг/сут., что эквивалентно 10 т/год (Цыганков и др., 1979). По данным Р.Брукса [31], на заводах по производству каустической соды в Онтарио потери ртути составляют 15 кг/сутки, что за 10 лет превысило 100 т. В Швеции

ежегодно производится 220000 т хлора, причем в процессе получения 1 т хлора в сточные воды попадает 150-200 г ртути, или около 25-35 т/год [7]. Значительное количество ртути используется и при производстве ацетальдегида. Гидратация ацетилена идет в присутствии сернистой ртути, которая образуется непосредственно в гидрататоре при взаимодействии металлической ртути с сернистым окисным железом в растворе серной кислоты. Ртуть попадает в окружающую среду с газообразными выбросами, а главное со сточными водами и твердыми шлаками (осадками сточных вод), которые во многих случаях могут подвергаться термической переработке. Есть данные, показывающие, что даже при всех возможных мерах улавливания общие потери ртути не удается снизить менее чем до 150 г на 1 т конечного продукта, то есть при производстве 100000 т ацетальдегида в год в окружающую среду поступает около 15 т ртути (Цыганков и др., 1979). Например, в Минамате, где расположены заводы по производству ацетальдегида и хлорвинила в период с 1952 по 1968 гг. в залив Минамата было сброшено со стоками от 200 до 600 т ртути [7].

По всей видимости, интенсивное загрязнение ртутью наблюдается в районе заводов по изготовлению атомных и водородных бомб. Каких-либо оценок по известным причинам в литературе не имеется. Однако по имеющимся упоминаниям, например в районе заводов по изготовлению водородных бомб в г.Ок-Ридже (шт.Теннесси, США) с 1953 г. выброс ртути в окружающую среду составил около 1000 т [41].

Данные о потерях ртути в других отраслях промышленности, использующих ее в технологическом процессе, разрозненны и единичны. По всей видимости, наиболее интенсивные потери ртути могут происходить на предприятиях по производству красителей, измерительных приборов, электроламп и осветителей, пестицидов. По некоторым данным в странах ЕЭС ежегодно в сточные воды попадает 40 т ртути только в результате оказания стоматологической помощи населению [49]. В последние годы во многих странах возросло производство и потребление сухих гальванических элементов, применяемых во многих бытовых электроприборах и радиоаппаратуре. Например, в Японии около 50% потребляемой ртути приходится на производство этих батарей [48]. В одном сухом гальваническом элементе может содержаться от 0,2 до 1 г ртути. По данным С.Гото (1985), общее содержание ртути в сухих батареях в 1979 г. составило 144,3 т. В районе заводов по производству люминесцентных ламп могут отмечаться повышенные содержания ртути в различных компонентах окружающей среды.

Интенсивным локальным источником загрязнения может быть испо-

льзование ртути при добыче золота. В частности, при разработках месторождений золота в районах Бразильской Амазонии все еще применяется примитивная ручная промывка золотого песка с применением ртути. На 1 кг добытого золота расходуется около 2 кг ртути, однако, малоопытные старатели нередко расходуют до 10 кг ртути на 1 кг добытого золота. В ходе промывки около 2/3 используемой ртути оказывается в реке. Согласно официальным сведениям Института золота Бразилии в 1984 г. в стране было добыто 55 т золота, значительная часть из которых старателями, то есть потери ртути в бассейне Амазонки могут быть очень велики (Ambio, 1986, XV, № 4).

По имеющимся на сегодня данным считается, что примерно 50-70% ртути, используемой непосредственно в различных производственных процессах в конечном счете либо целенаправленно, либо случайно попадает в окружающую среду [36].

Таким образом, исходя из общего ежегодного количества потребляемой в мире ртути (порядка 7-8 тыс.т), "ртутные" производства могут являться источниками поступления в окружающую среду примерно 4-5 тыс.т ртути ежегодно.

Значимым источником поставки ртути в окружающую среду может быть промышленная деятельность, не связанная с непосредственным ее использованием в технологическом цикле. Ведущее место отводится процессам, связанным с сжиганием различных видов топлива.

Так, многочисленными исследованиями установлено практически повсеместное присутствие ртути в углях [14]. Поэтому даже при очень низких концентрациях этого металла в углях на современные ТЭС и коксохимические заводы ежедневно поступает заметное количество ртути. Считается, что основная масса ртути выбрасывается в атмосферу с отходящими газами и летучей золой. По имеющимся данным, на коксохимических заводах около 60% содержащейся в шихте ртути участвует в коксохимическом производстве; остальное количество приходится на его отходы, причем отмечена значительная концентрация ртути в отвалах пород, смолах, надсмольных водах, газах, концентратах [6]. По ориентировочной оценке Л.В.Бобровой с соавторами [3] количество ртути, поступающей в теплоэнергетику бывшего СССР, достигает 134 т в год, то есть потенциально более 100т ежегодно рассеивается в окружающей среде.

В результате сжигания древесины в атмосферу по разным оценкам может поступать от 40-160 т до 197 т ртути в год [42].

Только в последние годы стали обращать внимание на тот факт, что определенное количество ртути может поступать при разработке

газовых, газоконденсатных, газонефтяных и нефтяных месторождений, а также, естественно, при переработке и сжигании этих видов сырья. Исследования Н.А.Озеровой показали, что содержания ртути в нефтях составляют обычно 10^{-6} – 10^{-5} % (0,01–0,1 г/т). Ртуть в углеводородных газах присутствует во всех крупных тектонических структурах: разновозрастных платформах и молодых складчатых сооружениях [21]. Ртутьносные газы залегают в отложениях практически всех стратиграфических горизонтов палеозоя, мезозоя и кайнозоя при самом разнообразном литологическом составе пород – коллекторов.

На известном газовом месторождении Гронинген в Нидерландах в 1977 г. при годовой добыче газа в 100 млрд.м³ высвободилось 20 т ртути, которая извлекается в целях охраны окружающей среды, чтобы газ с высокой концентрацией ртути не поступил к потребителю. В многих случаях, в том числе в нашей стране, этого не делается.

Существуют довольно многочисленные оценки поставки ртути в окружающую среду при сжигании различных видов топлива. Так, по данным Р.Хейдрикса и соавторов [24], сжигание угля и лигнита сопровождается выделением в атмосферу 3000 т ртути в год, очистка и сжигание нефти и природного газа – 400 т ртути в год. По оценке П.Корринги и П.Хагеля [24] за счет сжигания угля в атмосферу выделяется 3000 т ртути, за счет сжигания нефтепродуктов – 1250 т, природного газа – 250 т, что в сумме составляет 4500 т в год. Х.Боуэн [34] считает, что за счет сжигания разных видов топлива в окружающую среду ежегодно выделяется 8400 т ртути.

Близкие цифры – с углем до 3000 т/год, с нефтью 400–1500 т, со всеми видами топлива от 1600 до 5000 т/год – приводятся в ряде других работ [37, 36].

В ходе освоения большого количества ртутьсодержащих месторождений и последующей переработки руд определенное количество ртути будет высвобождаться в окружающую среду, как с выбросами в атмосферу, так и со сточными водами в водные системы, а также захороняться в отвалах. По существующим глобальным оценкам при переработке сульфидных руд только в атмосферу может ежегодно высвобождаться до 2–2,2 тыс. т ртути [24]. О масштабах воздействия этого процесса свидетельствуют данные Л.В.Бобровой с соавторами [3] о том, что в цветной металлургии при современных мировых производственных мощностях возможно получение следующего количества попутной ртути: на цинковом заводе до 12 т; свинцовом – 2–3, медном комбинате на базе медноколчеданных руд – 1,5–2; медном комбинате на базе существенно медных руд – 0,8; глиноземный комбинат на базе бок-

ситового сырья – 0,7–1,5, а на базе алунитового сырья – 0,3–0,8 т. Как отмечает Н.А.Озерова [21], в том случае, когда содержания ртути в рудных концентратах повышены, но масштабы переработки невелики, ртуть не представляет особо серьезной опасности. Однако, если объем продукции достаточно велик, то даже при значительно меньших содержаниях ртути высвобождающаяся при металлургическом переделе ртуть может значительно загрязнять окружающую среду. Так, расчеты, проведенные для месторождения Садбери, показали, что количество ртути, соответствующее ежегодной продукции никеля, измеряется тоннами. Аналогичное может происходить и при переработке океанических железо-марганцевых конкреций, учитывая масштабы их добычи и высокие содержания в них ртути (до 2 г/т).

Определенные проблемы могут возникать при переработке и использовании различных осадочных пород (доломитов, мергелей и мергелистых глин, известняков, сланцев и др.). Имеются указания на то, что переработка горючих сланцев может сопровождаться значительным выделением ртути в окружающую среду, поскольку они характеризуются значительными концентрациями ртути – от среднего 0,5 г/т до локально-высокого 2 г/т [14]. По данным упомянутых выше Р.Хейдрикса и соавторов при производстве стали, цемента и фосфатов в мире ежегодно выделяется в атмосферу до 500 т ртути. По данным Вуда и Гольдберга (1977), при производстве цемента высвобождается 100 т ртути в год. Возможно, что процессы, связанные с переработкой осадочных пород, могут в конечном счете поставлять в окружающую среду более значительные количества ртути. Так, интенсивно окварцованные песчаники в районах развития ртутьсодержащих полей кварц-диоксидного типа содержат ртуть в количестве до 0,06% [3]. Они используются в качестве строительного материала, причем ртуть – после дробления и грохочения – концентрируется в рудной диоксидной мелочи, причем при производительности карьера в 1 млн.м³/год количество ртути достигает 50 т.

Ртуть встречается в различных бытовых и промышленных отходах в виде разнообразных соединений – амальгам, неорганических солей, металлической ртути, органомеркуратов и др. Так, в 1984 г. в 37 млн. т бытовых отходов, образующихся на территории ФРГ, количество ртути достигало 186 т [43], причем при утилизации отходов примерно 145 т ртути захоронялось на свалках, а 40 т – попадало в атмосферу при сжигании отходов. Если исходить из среднего содержания ртути в бытовых отходах 5 г/т, то для территории США общее количество связанной с ними ртути составит более 1200 т, а для всего

мира будет измеряться несколькими тысячами тонн. Естественно, что еще большее количество ртути будет фиксироваться в промышленных отходах. По имеющимся оценкам только сжигание городского мусора дает ежегодное поступление ртути в атмосферу на уровне 390 т [50].

В существующих глобальных и региональных оценках техногенного поступления ртути в окружающую среду главное внимание уделяется ее выбросам в атмосферу. Однако анализ имеющихся данных свидетельствует о том, что огромные ее количества поступают непосредственно в водные системы, в отдельных случаях формируя локальные, экстремально сильные зоны загрязнения. Так, сточные воды промышленно-урбанизированных агломераций являются существенным источником поступления ртути в окружающую среду. Характерно, что высокие концентрации ртути фиксируются в стоках многих производств, а не только тех, в которых этот металл и его соединения используются в технологическом процессе (табл.19). В частности, было показано, что около 200-400 кг ртути на I млн. жителей может сбрасываться городскими очистными сооружениями [37]. Для всей территории США это должно составить порядка 40-80 т ртути в год, а для всего мира около 1000 т. По данным Национальной Академии наук США глобальное поступление ртути в воду оценивается в 1300 т/год, в том числе 200 т/год для США. По оценке Вуда и Гольдберга (1977) в результате человеческой деятельности вынос ртути с суши в океан реками увеличился в 4 раза. Думается, что приводимые оценки все-таки значительно занижены. Так, например, в 1970 г. во всем мире образовалось и было сброшено в водоемы 9145 млрд. т стоков; даже при содержании в стоках ртути на уровне 0,5-1 мкг/л это в глобальном масштабе даст 4,6-9,2 тыс. т ртути, поступающей с ними в водные системы. Последняя цифра, на наш взгляд, более соответствует реальности.

По всей видимости, сбросы сточных вод и приводят к формированию наиболее критических экологических ситуаций, обусловленных загрязнением ртутью (Минамата, Никгата, Ок-Ридж и др.). Интенсивность техногенного поступления ртути в водные системы может быть очень велика и многократно превышать природную. Например, в 1970-е годы р. Рейн в Северное море ежегодно выносилось более 90 т ртути (40-50 т в растворенных формах, 50-80 т со взвесью). Это более чем в 20 раз превышало количество ртути, которое высвобождается в результате выветривания горных пород [39].

При существующих уровнях развития систем очистки полностью исключить из сточных вод ртуть можно только путем проведения очень сложных и дорогостоящих мероприятий. Так, С.Герлах [7] приводит

следующий пример. В 1971 г. в Лос-Анжелес казалось бы были перекрыты все источники поступления ртути в сточные воды. Тем не менее, ежедневно с 1,29 млн. м³ сточных вод, прошедших обработку на очистных сооружениях, выносилось 2-5 кг ртути.

таблица 19. Содержание растворенной ртути в сточных водах некоторых производств, мкг/л

Производство	Среднее или пределы колебаний	Автор
Бумажная фабрика	2,0-3,4	Мур, Рамамурти [19]
Плавильный завод	2,0-4,0	"
Завод по производству удобрений	2,6-4,0	"
Хлорно-щелочное производство	80-2000	"
Гальванические производства	1-371000	Сагет, Ревич, Янин и др. [6]
Дождевой сток с территории города Рочестер (США)	18,1	Марфи, Карлео, 1978
Объединенный сток промышленного города (г. Подольск)	0,40-1,2	Собственные данные
Объединенный сток промышленного города (г. Саранск)	0,4-0,6	"

Итак, рассмотренные выше данные позволяют достаточно ориентировочно оценить поступление ртути в результате различных техногенных процессов, включающих добычу и переработку ртутных руд (2 тыс. т/год); "ртутные" производства (4-5 тыс. т/год); сжигание всех видов топлива (5-8,4 тыс. т/год); переработка сульфидных руд (2-2,2 тыс. т/год); производство стали, цемента, фосфатов (0,5 тыс. т/год); сжигания городского мусора (0,4 тыс. т). В итоге это дает около 14-19 тыс. т ртути в год, что хорошо соотносится с приводимыми ранее данными, оценивающими техногенный выброс ртути в 16 тыс. т и 20 тыс. т в год. В данном случае речь идет преимущественно о выбросах в атмосферу. Как указывалось, еще 5-10 тыс. т ртути ежегодно поступает в водные системы, то есть общее ежегодное антропогенное поступление ртути в окружающую среду составляет 19-29 тыс. т.

Таким образом, поступление ртути в окружающую среду осуществляется широкой группой как природных, так и антропогенных источников. Количественные оценки этих источников противоречивы и да-

леко неполны. В настоящее время наиболее реальными для природных источников может считаться 40–50 тыс.т ртути в год, а для антропогенных порядка 19–29 тыс.т ртути в год. Возможно, следует ожидать при дальнейших уточнениях заметного (до 100 тыс.т и более) увеличения доли "природной" ртути и незначительного (до 40–50 тыс.т) "техногенной" ртути. В настоящее время глобальный круговорот ртути в большей степени определяется ее поступлением из природных источников. Антропогенные источники являются наиболее важными с позиций локального загрязнения окружающей среды. Однако как техногенные источники вносят свой вклад в глобальное загрязнение ртутью, так и с природными источниками может быть связано значительное локальное загрязнение. Принципиально важным является тот факт, что в результате действия техногенных процессов значительные количества ртути поступают в водные системы.

Г л а в а 2

РТУТЬ В АТМОСФЕРЕ И НАЗЕМНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ ГОРОДА

Техногенные геохимические преобразования атмосферы и загрязнение наземных экосистем города – один из наиболее актуальных вопросов для этих территорий. Пылегазовые выбросы и отходы многих источников загрязнения приводят к поступлению и распространению ртути в атмосфере промышленных городов, к загрязнению воздуха и ее концентрированию в различных компонентах наземных ландшафтов. В конечном счете это выражается в формировании в пределах урбанизированных территорий зон загрязнения – геохимических и биогеохимических аномалий, а также техногенных ореолов рассеяния ртути в депонируемых средах.

1. Техногенные аномалии и ореолы рассеяния ртути

Пространственная картина распространения потоков загрязняющих веществ в условиях города наиболее четко устанавливается по изменению химического состава тех природных сред, которые надолго депонируют поступающие загрязняющие вещества. Прежде всего это относится к почве – наиболее устойчивому компоненту ландшафта [6]. Как было установлено, при определенных сроках воздействия источников загрязнения концентрация поллютанта в почве промышленных городов пропорциональна нагрузке элемента, поступающего на ее поверхность при выпадении из атмосферы. Поступление загрязняющих веществ на поверхность почв может быть столь велико, что приводит к заметному возрастанию в ней их содержаний до таких уровней, при которых флуктуации фоновых концентраций практически не сказываются, а интенсивность концентрирования отражает степень загрязнения атмосферы.

С гигиенических позиций опасность загрязнения почвы химическими веществами определяется уровнем ее возможного отрицательного влияния на контактирующие среды, пищевые продукты и опосредованно человека, а также на биологическую активность почвы и процессы ее самоочищения [17].

В общем случае важность изучения техногенных геохимических преобразований и оценки загрязнения почвы населенных пунктов определяется: 1) эпидемиологической значимостью загрязненной химическими веществами почвы; 2) ролью загрязненной почвы как источника

вторичного загрязнения приземного слоя атмосферного воздуха и природных вод; 3) возможностью опосредованного и непосредственного воздействия загрязненной почвы на человека и другие живые организмы; 4) значимостью степени загрязнения почвы как индикатора загрязнения воздушного бассейна.

Как показали исследования, в загрязненной почве на фоне уменьшения истинных представителей почвенных микробоценозов (антагонистов патогенной кишечной микрофлоры) и снижения ее биоактивности отмечается увеличение числа патогенных энтеробактерий и геогельминтов, которые более устойчивы к химическому загрязнению, нежели представители естественных почвенных микробоценозов.

В городах, где экологическая обстановка определяется прежде всего состоянием воздуха, загрязнение почв может привести к усилению загрязнения атмосферы. Почвенная пыль является важнейшим источником пыли в жилищах. Кроме того, почвенная пыль попадает в организм детей с грязных рук и игрушек. Ртуть может улетучиваться в виде паров в атмосферу.

В зонах воздействия выбросов биологическое поглощение из загрязненных почв влияет на качество сельскохозяйственной продукции, а поверхностный сток с загрязненных почв и фильтрация атмосферных осадков может приводить к загрязнению поверхностных и подземных вод.

Изучение распределения химических элементов в почвах, находящихся в зоне влияния выбросов различных промышленных предприятий, позволяет определить характер и степень их загрязнения за счет выпадений из атмосферы и соответственно оценить уровень загрязнения воздуха и всей территории города в целом. Оценка уровня химического загрязнения почв как индикаторов неблагоприятного воздействия на здоровье населения проводится либо по гигиеническим показателям (ПДК), либо по геохимическим показателям (коэффициент концентрации относительно фоновых содержаний). Как правило, концентрация металлов в почве населенных мест отражает многолетнее воздействие источников и указывает на устойчивый процесс загрязнения атмосферы. Формирующиеся в почвах техногенные ореолы рассеяния отличаются своеобразными структурно-морфологическими особенностями распределения химических элементов, что зависит прежде всего от размещения и характера источников загрязнения, а также от закономерностей выпадения загрязняющих веществ из атмосферы на земную поверхность и процессов последующего перераспределения. Основным методом изучения пространственной структуры распределения загрязняющих веществ

в почвах является геохимическое картирование [6].

Представляется логичным рассмотреть особенности распределения ртути в атмосфере и компонентах наземных экосистем урбандиапазона на примере двух промышленных городов, резко отличающихся по интенсивности техногенной "ртутной" нагрузки на окружающую среду. Это: г.Темиртау – пример крупного промышленного города с мощным "ртутным" производством, и г.Саранск – типичный многоотраслевой промышленный центр с относительно незначительным "ртутным" производством. В первом случае, как уже упоминалось, ртуть используется в качестве катализатора при производстве ацетальдегида и практически полностью после завершения технологического процесса переходит в отходы (ежегодное потребление порядка 60–70 т). Во втором случае ртуть используется при производстве люминесцентных ламп и по условиям технологического процесса должна практически полностью входить в состав конечной продукции (ежегодное потребление порядка 5,5 т). Естественно, что в обоих городах существуют и дополнительные источники поступления ртути в окружающую среду.

В г.Темиртау интенсивность загрязнения городской территории определяется огромным объемом пылегазовыбросов, составляющим более 1 млн.т/год, из которых около 50–55 тыс.т приходится на ПО "Карбид" (производство карбида кальция, ацетилен, ацетальдегида и т.п.). Считается, что наиболее значительное поступление ртути в атмосферу города было до 1977 г., когда ртутьсодержащие шламы ацетальдегидного производства утилизировались термическим способом на специальной установке, располагавшейся в пределах промзоны завода "Карбид". По некоторым оценкам выброс ртути составлял более 8 т в год (в реальности безусловно больше). В настоящее время организованный выброс металлической ртути на ПО "Карбид" оценивается в 300–400 кг ежегодно, поскольку с 1976 г. шламы, обогащенные ртутью, стали отправляться для переработки на Никитовский ртутный комбинат. Однако, по всей видимости, эти цифры занижены, поскольку существующий неорганизованный выброс ртути практически не поддается учету и не берется в расчет. Более того, заводскими службами и соответствующими контролирующими организациями учитывается, как правило, только парогазовая составляющая ртутных выбросов. Ртуть, связанная со взвешенными твердыми частицами, практически не учитывается. Кроме того, в пределах г.Темиртау размещен ряд крупных предприятий, в выбросах и отходах которых также присутствует ртуть. Это, в первую очередь, Карагандинский металлургический комбинат с мощным коксохимическим производством, крупная ГРЭС, работающая на

угле, а также цементные заводы в расположенном рядом с городом пос. Актау. Даже при низких абсолютных концентрациях ртути огромные объемы пылегазовых выбросов могут обуславливать значительную техногенную нагрузку этим элементом.

На рис.2 приведена карта загрязнения почв г.Темиртау ртутью, отражающая примерно 30-летний период техногенного воздействия на городскую среду.

При составлении карты в почвах фиксировались следующие пороговые концентрации ртути, что позволило выделить территории с разной степенью загрязнения:

1) $\leq 0,02$ мг/кг - концентрации максимально превышающие местный геохимический фон в 2 раза. Уровень 0,02 мг/кг учитывает его естественную вариацию, а территории города с такими содержаниями ртути в почвах отнесены к незагрязненным;

2) $> 0,2 - \leq 0,1$ мг/кг - концентрации, превышающие фоновое содержание в 2-10 раз. По имеющимся данным уровень в 0,1 мг/кг фиксируется в незагрязненных природных почвах как максимально возможный. Участки города с указанными концентрациями отнесены к слабо загрязненным территориям;

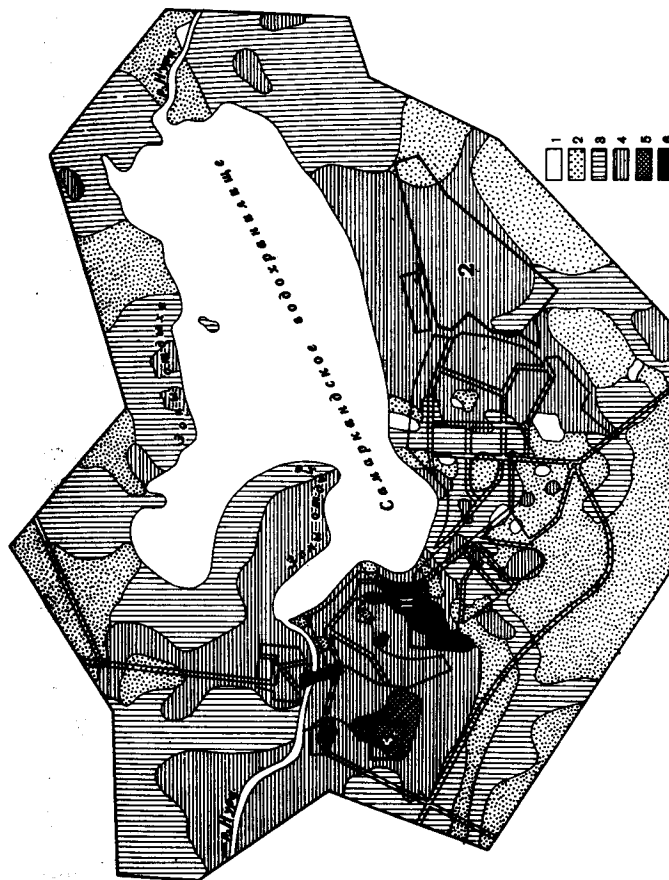
3) $> 0,1 - < 0,4$ мг/кг - концентрации, превышающие местный фон в 10-40 раз. Уровень в 0,4 мг/кг в последнее время предлагается в качестве новой предельно допустимой концентрации ртути в почвах. Территории с такими содержаниями характеризуются средним ("явным") уровнем загрязнения;

4) $\geq 0,4 - < 2,1$ мг/кг - превышают фон в 40-210 раз; уровень 2,1 мг/кг является принятой ныне ПДК ртути в почвах. Участки города с данными концентрациями ртути отнесены к территориям сильного загрязнения;

5) $\geq 2,1 - \leq 21$ мг/кг - уровни, превышающие фоновую концентрацию в 210-2100 раз и равные 1-10 ПДК. Такими содержаниями характеризуются участки города с опасным загрязнением;

6) > 21 мг/кг - уровни значительно (более чем в 10 раз) превышающие ПДК. Территории города с такими содержаниями ртути в почвах характеризуются чрезвычайно опасным уровнем загрязнения.

В табл.20 приведены данные по количественной оценке техногенных аномалий в почвенном покрове города, а также результаты подсчета запасов ртути в верхнем слое почв зон с различным уровнем загрязнения. При оценке запасов ртути мы исходили из того, что почвы с небольшим содержанием гумуса и достаточно плотным сложением имеют объемный вес $\sim 1,5-1,6$ г/см³ (Почвоведение, 1972). Учитыва-



Р и с.2. Карта-схема загрязнения территории г.Темиртау ртутью

Уровень загрязнения: 1 - фоновый, 2 - слабый, 3 - средний, 4 - сильный, 5 - опасный, 6 - чрезвычайно опасный. На схеме цифрами обозначены: 1 - пром-зона ПО "Карбид", 2 - промзона металлургического комбината, 3 - территория очистных сооружений

лось также то, что территории городов отличаются наличием непроницаемых покрытий (асфальт, строения и т.п.). В городах с численностью населения менее 300000 человек их площадь, как правило, около 20% (Гидрологические аспекты урбанизации, 1978). Поэтому при окончательной оценке запасов вводился поправочный коэффициент 0,8.

Как следует из картосхемы (рис.2) и табл.20, территория города и его ближайшего обрамления характеризуется развитием практически сплошного аномального поля довольно значительных размеров. Структура этого поля выражается в чередовании зон с различным уровнем загрязнения, расположение которых зависит от местоположения источников и, по всей видимости, от метеорологических параметров. В общем случае можно говорить о наличии трех крупных очагов распространения техногенных аномалий, различающихся по морфоструктурным особенностям и контрастности накопления ртути.

Центральная часть города характеризуется незакономерным сочетанием участков неправильной формы в основном слабой и средней интенсивности загрязнения. Восточная - отличается развитием сплошной аномалии, отвечающей среднему уровню загрязнения. Западная - также характеризуется сплошным развитием аномалий аналогичной интенсивности. Однако на этом фоне фиксируются ярко выраженные центры с экстремально высоким уровнем загрязнения, закономерно приуроченных к источникам. Участки с фоновым уровнем занимают незначительную часть территории города, располагаясь небольшими пятнами в пределах центральной части поселения.

Более существенная часть территории (~26%) относится к участкам со слабым уровнем загрязнения. Они занимают практически всю южную окраину города и отдельными пятнами встречаются в северной части Центра.

Около 17% территории приходится на участки со средним уровнем загрязнения. Аномалии данной интенсивности имеют довольно сложную конфигурацию и перекрывают Соцгород, а также юго-восточную часть Центра. В виде небольших пятен (0,06-0,25 кв.км) они встречаются и в других районах города.

Большую часть территории города (около 46%) занимают участки с сильным уровнем загрязнения. Среднее содержание ртути в почвах здесь составляет 0,9-1,0 мг/кг (Kс = 90-100), а максимальные превышают 2 мг/кг, то есть достигают уровня ПДК. Четко выделяются два обширных очага аномалий данной интенсивности, перекрывающих западные и восточные районы города и закономерно приуроченные к промзонам. Если в восточной части города эти аномалии характеризуются

Т а б л и ц а 20. Структура загрязнения территории г.Темиртау ртутью и ее запасы в верхнем (0-10 см) слое почв

Уровень загрязнения	Площадь аномалий		Содержание, мг/кг		Кс относительно фона	Запасы ртути в верхнем слое почв, кг
	км ²	% от общей площади	среднее	пределы колебаний		
Фоновый	1,1	2,6	0,015	0,01-0,02	1,5	2
Слабый	10,6	26,3	0,08	0,021-0,1	8	102
Средний	6,7	16,6	0,3	0,11-0,39	30	241
Сильный	18,8	<u>46,4</u>	0,9	0,4-2,09	90	2000
Опасный (промзона Ю "Карбид")	0,5	1,3	3	2,1-21	300	180
Опасный (Старый город)	1,7	4,2	10	4-21	1000	1400
Чрезвычайно опасный	1,1	2,6	375	21-2000	37500	49000
О б щ е е	40,5	100				53000 (53 т)

сплошным и достаточно однородным (по концентрациям ртути) распространением, то в западной части фиксируются участки с более интенсивным накоплением ртути.

Участки с опасным уровнем загрязнения занимают незначительную часть города и развиты, главным образом, в пределах промзоны "Карбид" и прилегающих районах, а также тяготеют отдельными пятнами к району очистных сооружений и Главной канавы сточных вод. Среднее содержание ртути на участках, тяготеющих к заводу, составляет 3 мг/кг (Kс = 300), а в районе Старого города, очистных сооружений и п. Чкалово - 10 мг/кг (Kс = 1000), причем максимальные уровни достигают 21 мг/кг (табл.20). Аномалии, вытянутые в юго-западном направлении узкой полосой, могут быть связаны как с транспортировкой отходов, так и с использованием последних для создания дорожной насыпи.

Чрезвычайно опасным уровнем загрязнения характеризуется территория, практически полностью совпадающая с промзоной Ю "Карбид". Среднее содержание ртути в верхнем слое почв достигает здесь ~~375~~ ³⁷⁵ мг/кг, а в отдельных точках даже 3000-6000 мг/кг. Указанные экстр-

несмотря на это, общие запасы ртути в верхнем слое почв промзоны "Карбид" оцениваются колоссальной цифрой в 49 т (табл.20).

Интенсивность техногенного воздействия подтверждается и особенностями вертикального распределения ртути в почвенном профиле (рис.3). Так, в пределах промзоны практически во всей 1,5-метровой толще разреза фиксируются очень высокие содержания металла. Экстремально высокие концентрации обнаружены в верхнем (0-15 см) слое почв, причем в верхних 5 см они достигают 160 мг/кг. Характерно появление повышенных концентраций (3-7 мг/кг) ртути в нижних горизонтах разреза. Это может быть связано как с ее миграцией, так и с возможным реликтовым загрязнением.

Для вертикального распределения ртути в шурфах, заложенных вне зоны "Карбид", также характерно ярко выраженное накопление этого металла в верхнем слое почв (рис.3, графики 2-4). Интересно отметить, что по мере удаления от "Карбида" фиксируется не только снижение содержания ртути в верхнем слое почв, но и наблюдается уменьшение мощности загрязненного слоя почв. Так, в пределах промзоны достаточно интенсивно загрязнена вся 1,5-метровая толща почв; на удалении в 0,5 км от завода техногенные аномалии фиксируются до глубины в 90 см; в центре города (~ 3-4 км от завода) - до 60-65 см; в восточной части города (8-9 км) - до 30-35 см. В фоновых почвах распределение этого элемента при низких уровнях довольно однообразное. Таким образом, устанавливается четкая зависимость глубины проникновения поллютанта от расстояния до источника его поступления, то есть от интенсивности его выпадения из атмосферы на подстилающую поверхность. Данные по вертикальному распределению загрязняющих веществ в профиле почв позволяют установить приоритетный их источник (в данном случае явно видна ведущая роль ПО "Карбид" в поставке ртути в окружающую среду).

В данном регионе преобладают ветры южных румбов, в частности юго-западного, обладающие достаточно высокой скоростью. Это и обуславливает некоторую вытянутость техногенных аномалий в почвах в северном и северо-восточном направлении. В частности, в западном районе города зона сильного загрязнения прослеживается и на значительных участках правобережья р.Нуры и на полуострове, где расположены пионерские лагеря, а также фиксируется отдельными пятнами на правом берегу водохранилища.

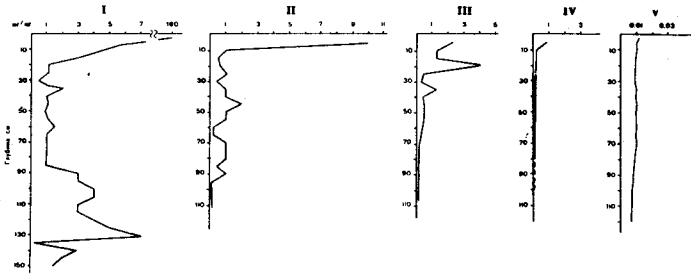
Изучение распределения ртути в почвах по системе профилей и площадок, расположенных на различном удалении от г.Темиртау, ука-

зывает на формирование в исследуемом регионе значительного регионального поля загрязнения ртутью, которое прослеживается достаточно четко до 60-70 км (по радиусу от города) и заметно вытянуто в северо-восточном направлении (по преобладающим ветрам). Основной фон, по-видимому, создается незакономерно варьирующим сочетанием обширных участков со слабым и средним уровнем загрязнения территории.

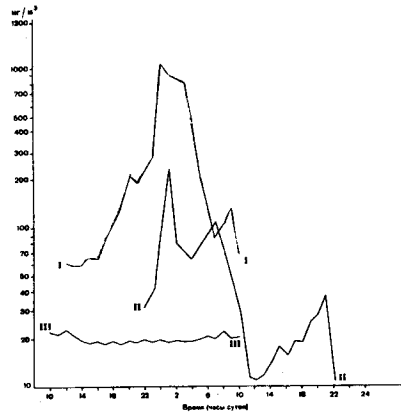
Таким образом, наличие мощных источников поставки ртути привело в исследуемом регионе к формированию обширного регионального поля загрязнения, характеризующегося чередованием ореолов ртути с различной степенью ее концентрирования в почвах. При этом наиболее интенсивно загрязненные территории закономерно приурочены к источникам загрязнения, то есть к промышленным зонам. Это подтверждает многочисленные исследования, показавших, что наиболее контрастно техногенные аномалии в почвах (снеговом покрове) проявляются в пределах промзон и в непосредственной близости от них [6].

В табл.21 приведены результаты газортутных исследований, выполненных в пределах г.Темиртау. Разовые измерения концентраций паров ртути в приземном слое атмосферного воздуха промзоны ПО "Карбид" свидетельствуют о наличии локальных участков с резко повышенными их содержаниями. Так, при относительно небольшой площади промзоны наблюдаются значительные колебания содержания паров ртути как в пространстве, так и во времени (в течение суток). Максимальные содержания приурочены к цеху ацетальдегидного производства и достигают 58130 нг/м^3 , то есть в 5,8 раз выше ПДК в рабочей зоне. В целом же вся промзона отличается достаточно стабильным и высоким уровнем загрязнения воздуха парами ртути. В пределах санитарно-защитной зоны их концентрации заметно снижаются, однако, в некоторых точках превышают уровни ПДК (300 нг/м^3).

В пределах селитебной застройки содержания паров ртути в течение всего периода наблюдений находились в пределах $30-199 \text{ нг/м}^3$, причем более высокие уровни тяготеют к промзоне ПО "Карбид". Несмотря на то, что из-за высокой динамичности воздушной среды и специфики режима работы источников загрязнения разовые измерения не отражают достаточно реально уровень загрязнения воздуха, полученные данные свидетельствуют о стабильном превышении в пределах города фоновых уровней в 2-10 раз. Высокий уровень загрязнения воздуха парами ртути подтверждается и результатами динамических наблюдений, выполненных в течение суток на трех стационарных точках с интервалом опробования 1 час (рис.4). Как следует из приведенного



Р и с.3. Распределение ртути в профиле почв.
 I - промзона ПО "Карбид", II - близ промзоны,
 III - центр города, IV - восточный район города, V - фон



Р и с.4. Динамика распределения ртути в приземном слое атмосферного воздуха.

I - санитарно-защитная зона ПО "Карбид", II - зона отдыха в 8 км от ПО "Карбид", III - восточный район города

рисунка, в пределах санитарно-защитной зоны ПО "Карбид" в ночное время (от 21-00 до 5-00) было зафиксировано резкое увеличение концентраций паров ртути (до 3-3,5 ПДК). Аналогичное явление отмечено и на территории рекреационной зоны, расположенной в 8 км к северо-востоку от завода на правом берегу Самаркандского водохранилища, где в ночное время также наблюдалось резкое увеличение содержания паров ртути в приземном слое атмосферного воздуха (рис.4). Вероятно, отмеченное увеличение концентраций паров ртути может быть связано с режимом работы ПО "Карбид". Так, при наблюдениях в рекреационной зоне преобладал слабый ветер со стороны завода. Очень характерно распределение паров ртути на третьей точке наблюдения, расположенной в восточной части города (рис.4). В данном случае фиксировались лишь незначительные (в пределах фона) колебания концентраций, причем отмечалось преобладание слабого ветра в сторону ПО "Карбид". В то же время, нельзя исключить и вероятность поступления ртути из загрязненных (в пределах промзоны "Карбид" и его ССЗ) почв при изменениях метеопараметров воздуха в ночное время (уменьшение температуры, увеличение влажности). Кроме того, если днем, как правило, наличие температурного градиента у земной поверхности вызывает перемешивание нижних слоев атмосферы и приводит к формированию восходящих потоков воздуха, то ночью при уменьшении температурного градиента воздух становится более устойчивым и создается вероятность для развития нисходящих потоков. Это может приводить к одновременному интенсивному осадению паров ртути из верхних слоев на земную поверхность. Не исключена также возможность изменения соотношения разных форм миграции ртути и, в частности, трансформация аэрозольной формы в парогазовую. В целом же имеющийся материал позволяет утверждать, что главной причиной резкого повышения содержания паров ртути в ночное время являются все-таки выбросы завода "Карбид". Подтверждением этого могут служить результаты замеров содержания паровой ртути, выполненных в пределах города при стабильном южном направлении ветра. Так, если в южной части города в этот период концентрации ртути находились в пределах 28-61 $\text{нг}/\text{м}^3$, то непосредственно к северу от "Карбида" они достигали 458-575 $\text{нг}/\text{м}^3$. Приведенные материалы позволяют рассматривать всю промзону завода "Карбид", учитывая чрезвычайно сильно загрязненные почвы, как мощный источник поступления паров ртути в атмосферу.

Разовое определение концентраций паров ртути в населенных пунктах, расположенных в ближайших окрестностях города, показало, что они превышают фоновые уровни в среднем в 2-5 раз. Это может быть

Т а б л и ц а 21. Содержание паров ртути в приземном слое атмосферного воздуха в г.Темиртау

Место отбора	Кол-во точек наблюдений	Концентрация, нг/м ³	Примечание
Территория ПО "Карбид"			
цех "А"	8	4618-58130	Разовые замеры на площадках
цех "Б"	4	1022-6426	
цех "В"	3	4456-6488	22-23.06.88г.
Санитарно-защитная зона ПО "Карбид"	6	30-420	Разовые замеры на площадках 10.06.88 г.
Территория г.Темиртау			Результаты газо-ртутных измерений на площадках во второй половине июня 1988г.
Правый берег	1	39	в течение 6 дней в период от 10-00 до 15-00 дня
Старый город (юго-западная часть)	3	41-42	
Старый город (северо-восточная часть)	2	176-199	
Сопгород	3	35-74	
Центр	4	30-52	
Восток (близ КМК)	2	31-38	
Восток (берег водохранилища)	1	81	
Район с.Петровка (местный фон)	3	12-19	Разовые измерения 27.06.88 г.

связано как с переносом от завода "Карбид", так и со вторичным поступлением из сильно загрязненных (орошаемых речными водами) сельскохозяйственных почв, над которыми фиксировались концентрации паров ртути в 80-120 нг/м³ и даже более. Естественно, что на уровне содержания паров ртути большое влияние оказывает характер и интенсивность проветриваемости жилой застройки. Так, отмечается четкая тенденция к локализации ртути в замкнутых пространствах (табл.22). Это указывает на вероятность увеличения ее содержания в жилых рабочих помещениях, а также в слабо проветриваемых зонах городской застройки, что представляет определенную гигиеническую опасность.

Т а б л и ц а 22. Содержание паров ртути в приземном слое воздуха зоны отдыха ПО "Карбид" (по результатам разовых измерений в дневное время)

Место отбора проб	Концентрация, нг/м ³
Открытая площадка	35
Внутри домика	78
Под настилом пола домика	140
Под перевернутой лодкой	160

Безусловно, что наиболее интенсивное формирование техногенных аномалий в почвах происходило до 1977 г. и было связано не только с несовершенством технологических процессов на ПО "Карбид", но и в первую очередь с сжиганием ртутьсодержащих шламов, приводящего к огромному выбросу ртути в атмосферу. Естественно, что в настоящее время поставка ртути в атмосферу указанным предприятием резко снизилась. Однако соотношение ныне существующих источников ("Карбид", металлургический комбинат, ГЭС, цементные заводы) в поставке ртути выяснить достаточно сложно. Здесь прежде всего следует отметить, что и в настоящее время в воздушную среду города выбрасывается существенное количество этого поллютанта, причем он поступает не только в парогазовой форме, но и в составе твердых выпадений. Более того, ртуть, связанная с пылевывосами, может, по всей видимости, играть существенную роль в процессах загрязнения воздушной среды и территории города. Выше мы отмечали тот факт, что наиболее интенсивно ртуть концентрируется в почвах вблизи источника загрязнения. Это связано с ее более активным выпадением из атмосферы. Имеющиеся материалы не позволяют связать формирование контрастных аномалий ртути в депонирующих средах только или в основном с ее парогазовой фракцией. Безусловно, формирование почвенных техногенных аномалий в первую очередь связано с поступлением ртути именно в составе пылевых выпадений, значительная часть которых оседает в пределах промышленных зон. Это подтверждается следующими данными. В частности, Р.Феррара и соавторы [38] проводили исследование распределения ртути в атмосфере промышленных районов Центральной Италии и влияние дождя на интенсивность вымывания металла из воздуха на земную поверхность. Авторы установили, что наиболее высокие концентрации ртути в дождевой воде характерны для начальных стадий дождя. Измерение концентраций газообразной ртути до и после

дождя свидетельствовало об умеренном их снижении (примерно на 20%), причем отмеченное снижение отчетливо проявлялось лишь в тех случаях, когда дождь выпадал после долгого периода сухой погоды. Механизм вымывания ртути дождем из атмосферы был связан с растворением $HgCl_2$ и Cn_2HgCl , которые составляют около 10-20% общего количества газообразной ртути, присутствующей в воздухе. Авторы делают вывод о том, что дождь не оказывает заметного влияния на изменение уровней содержания газообразной ртути в воздухе. По всей видимости, преобладание газообразных форм ртути и их относительная "устойчивость" указывает на более длительное время ее пребывания в атмосфере, а также на то, что только небольшая доля выброшенной газообразной ртути выпадает локально, большая часть ее распространяется на значительные расстояния (табл.23).

Т а б л и ц а 23. Распределение ртути в воздухе и атмосферных осадках Центральной Италии (средние данные)

П р о б ы	Уровни содержания ртути
Дождевой воды	7,9-17,0 нг/л
Твердого вещества дождевой воды	2,1-13,3 нг/л
Газообразной ртути	5,7-22,5 нг/м ³

Однако проведенные исследования показали, что дождь хорошо вымывает взвешенные твердые примеси, легко удаляя связанную с ними ртуть. Детальные работы по изучению процессов распределения газообразной ртути от локального источника (хлорно-щелочной завод) были выполнены финскими учеными [40]. Завод расположен в юго-западной части Финляндии. Выброс ртути в воздух достигал 400 кг в год, других крупных источников ртути в этой зоне нет. В качестве контроля использовалась сельская незагрязненная область на расстоянии в 225 км от завода. В качестве индикаторов аэрогенного загрязнения использовались так называемые мховые сумки, приготовленные из различных видов мхов, отобранных в "чистых" районах. Мховые сумки были расположены в разных направлениях и на разном удалении от завода. Результаты исследований показали, что накопление ртути в мховых сумках и концентрация ее в мхах значительно выше вблизи завода, чем на расстоянии в 20-100 км. Загрязнение мхов-индикаторов, располо-

женных в зоне 20-100 км было выше, чем в контрольном районе. Однако было установлено, что только 6% валового выброса ртути вымывается с осадками на расстоянии до 5 км от завода; почти 60% выпадает на удалении 70-100 км.

Таким образом, в промышленных городах формирование техногенных средов ртути в почвах должно быть в большей степени связано с ее поступлением в составе пылевых выбросов, нежели за счет вымывания парогазообразной ртути. В частности, на обогащенность пылевых выбросов промышленных предприятий города ртутью указывают следующие факты. Так, в пылях, отобранных в производственных помещениях и из вентиляционных систем ПО "Карбид", обнаружены чрезвычайно высокие концентрации ртути (табл.24). Очень высоки содержания ртути и в некоторых твердых отходах предприятий города (табл.25), большая часть которых складывается практически в пределах городской застройки и является существенным источником поступления пыли, обогащенной ртутью, в атмосферу.

На существенную роль взвешенных форм ртути в формировании геохимических аномалий указывают и особенности ее распределения в снеговом покрове. Так, в пределах промзоны ПО "Карбид" при валовых содержаниях ртути в снеговой воде порядка 2-4 мкг/л около 75-95% было связано с твердым материалом, то есть с пылью, осаждающей снег. В центре города доля взвешенных форм при заметном снижении валовых концентраций (в 5-10 раз) уменьшалась до 40-60%. По всей видимости, снег активно вымывает твердые частицы, содержащиеся в воздухе. В общем случае зона воздействия города по результатам снегового отбора фиксируется достаточно четко на расстоянии в 35-40 км. Заметно повышены уровни содержания ртути и в дождевых осадках. Так, вблизи промзоны ПО "Карбид" валовая концентрация ртути в дождевой воде достигала 2-3 мкг/л; на удалении в 5-8 км от города она снижалась до 0,2-0,6 мкг/л, причем, как правило, до 30-35% от общего содержания было связано с взвешенными формами (с частицами размером более 0,45 мкм).

Вопросы, связанные с изучением форм нахождения ртути в атмосфере и их выпадения на земную поверхность, относятся к наименее изученным в геохимии ртути. Считается, что доминирующей формой ртути в атмосфере является ее пар. Так, например, в пригороде Флориды 80% ртути в атмосфере присутствует в виде пара, 19% - в виде неорганической ионной ртути, около 15% - в виде метилированных соединений и только 1% - в виде частиц [36]. По некоторым данным доля аэрозольной ртути от общего содержания в промышленных районах

Т а б л и ц а 24. Ртуть в пылях из производственных помещений и вентиляционных систем ПО "Карбид"

Место отбора	мг/кг	Кс относительно фона в почвах
Пыль из труб вентсистем цеха по производству ацетальдегида	10000	1000000
Градирия цеха по производству ацетальдегида	10000	1000000
Отделение гидратации цеха по производству ацетальдегида	10000	1000000
Отделение регенерации цеха по производству ацетальдегида	10000	10000000
Цех по ректификации ацетальдегида	3000	300000
Эстакада вентиляционной системы цеха по производству ацетальдегида (на улице)	4000	400000

Т а б л и ц а 25. Ртуть в некоторых отходах промпредприятий г.Темиртау (мг/кг)

Характеристика отходов	Пределы колебаний	Среднее	Кс относительно фона в почвах
Материалы из гидроотвалов золы КарГРЭС-I	3-50	10	1000
Мелкозем из отвалов шлака КМК	4-2000	76	7600
Материал из шламонакопителя ПО "Карбид"	300-5000	2020	202000

изменяется от I до 30%. Предполагается, что аэрозольная ртуть связана, как правило, с частицами менее 0,4 мкм [24]. Однако, безусловно, в атмосфере, особенно вблизи земной поверхности постоянно присутствуют и более крупные частицы, которые могут содержать значительные уровни ртути. На наш взгляд, это подтверждается приводимыми выше материалами; в крупных промышленных районах заметно возрастает количество ртути, переносимой в атмосфере в составе твердых выбросов и активно осаждающейся на земную поверхность, формируя техногенные аномалии в почвах. Существенное значение взвешенных частиц в формировании техногенных геохимических аномалий, прежде всего вблизи источника, в какой-то мере подтверждается ее формами нахождения в почвах (табл.26). Как видим, в почвах промзоны резко преобладает доля прочносвязанных форм ртути, тогда как в центре города их значение заметно снижено. В то же время, присутствие значимых количеств ртути в почвах в геохимически подвижных формах указывает на их потенциальное значение как источников вторичного загрязнения атмосферного воздуха, а также растительности. В частности, изучение распределения ртути в яблоках в разных районах города показало, что в плодах, отобранных в пределах промзоны "Карбид", ее концентрации более чем в 25 раз превышали существующую ПДК. Отдельные районы города также характеризовались уровнями ртути в яблоках, превышающими ПДК.

В г.Саранске формирование техногенных аномалий и ореолов рассеяния ртути связано с воздействием ряда промышленных предприятий. Это прежде всего предприятия Саранского ПО "Лисма" - два крупных светотехнических завода - СЭЛЗ (производство люминесцентных ламп) и СИС-ЭВС (производство различных источников света). Производство люминесцентных ртутных ламп на Саранском ЭЛЗ организовано с начала 1960-х годов. Начиная с 1965 г., ежегодно выпускается 30-35 млн. ламп. По данным завода в течение первых 15 лет в атмосферу города поступало до 200-400 кг ртути в год, что вполне соответствует действительности, поскольку ртуть входит практически полностью в состав конечной продукции. В 1976 г. в цехах, где идет использование ртути, были установлены угольные адсорберы. Это позволило снизить выбросы ртути до 62 кг/год. Таким образом, максимальное количество ртути, поступившее в атмосферу за весь период существования производства, составляет примерно 6 т, то есть на два порядка меньше, чем в г.Темиртау. Существенным источником поступления ртути могут являться и другие предприятия, в первую очередь ТЭЦ-2, работавшая ранее на угле, а сейчас использующая мазут и газ; многочисленные ю-

Т а б л и ц а 26. Формы нахождения ртути в почвах г.Темиртау

Место отбора проб	Вал, мг/кг	Сульфатные		Оксидные		Элементарная		Прочносвязанные	
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
Промзона Ю "Карбид"	2300	0,16	0,01	240	10,4	450	19,6	1609,84	70
	900	0,7	0,08	94	10,4	80	8,9	725	80,6
	300	0,14	0,05	88	29,3	25	8,3	186,9	62,3
	14	0,06	0,43	1,2	8,6	0,5	3,6	12,24	87,4
Центр города	4,6	0,3	6,5	2,5	54,4	0,4	8,7	1,4	30,4
	4	0,04	1	0,4	10	2,8	70	0,76	18,8

тельно. Таким образом, можно предположить, что ситуация, существующая в г.Саранске, в какой-то мере будет являться типичной для многих городов, обладающих схожей промышленной структурой.

Анализ данных по структуре загрязнения территории города ртутью и особенностей ее площадного распределения в верхнем слое почв свидетельствует о том, что для подавляющей части города загрязнение этим металлом не представляет серьезной угрозы (табл.27). Так, более 80% площади города характеризуется ее фоновыми уровнями в почвах. Около 10% территории отличается слабоконтрастными аномалиями ($K_c = 1,5-3$). Наиболее значимые по контрастности и размерам техногенные ореолы ртути приурочены к электроламповому заводу и его окрестностям, в меньшей степени - к заводу СИС-ЭВС, району ТЭЦ-2 (микрорайон "Северный") и в какой-то степени - к центральной части города. В указанных районах фиксируются значимые ореолы ртути с ее концентрациями, превышающими фон в 3-10, 10-30 раз и более.

Т а б л и ц а 27. Структура загрязнения территории (почв) г.Саранска ртутью

Кс относительно фона	Относительная доля (%) от общей площади города
1,5	82
1,5-3	9,2
3-10	6,9
10-30	1,5
30-100	0,3
100	0,1

Уровни, достигающие ПДК, отмечены практически только в пределах промзоны завода СЭЛЗ и его СЭЗ и лишь эпизодически в пределах промзоны СИС-ЭВС (табл.28). По всей видимости, рассмотренные особенности достаточно объективно отражают реальную ситуацию, сложившуюся на территории города и

свидетельствуют в целом о незначительном уровне загрязнения окружающей среды этим токсичным металлом. Наиболее интенсивно техногенные аномалии проявились в основном в пределах промышленных зон, используемых ртуть (заводы СЭЛЗ и СИС-ЭВС), либо тех предприятий, где ртуть входит в виде примесей в состав сырья (ТЭЦ). Изучение особенностей вертикального распределения ртути в профиле почв показало, что в пределах промзон СЭЛЗ и СИС-ЭВС загрязнение прослеживается до глубины в 40-50 см (рис.5,6), тогда как в пределах остальной территории аномальные уровни ртути фиксируются только в верхнем 5-10 см слое почв. Характерно, что в зоне влияния ТЭЦ-2 загрязнение прослеживается до глубины 15-20 см.

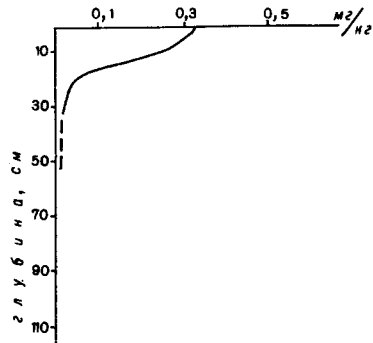
Т а б л и ц а 28. Уровни содержания ртути в верхнем слое почв в пределах промзон СЭЛЗ и СИС-ЭВС, мг/кг

Место отбора проб	Среднее	Пределы	Кс-средний
СЭЛЗ	28,3	0,08-300	472
СИС-ЭВС	0,84	0,015-5	14

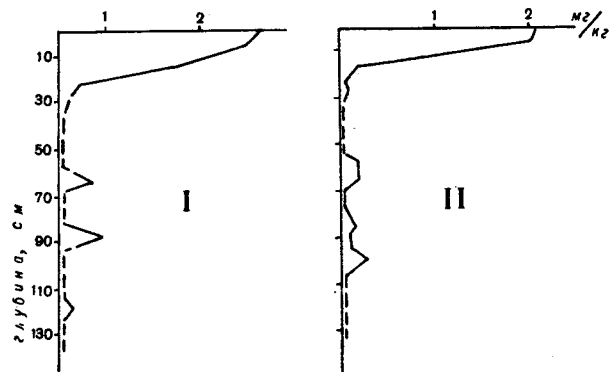
результаты литохимической съемки хорошо соотносятся с данными газортутных исследований, которые подтверждают локальный характер загрязнения окружающей среды города ртутью. В табл.29 приведены осредненные данные по уровням содержания паров ртути в приземном слое атмосферного воздуха различных районов города. Как видим, практически на всей территории города уровни содержания паров ртути находились в пределах фоновых. Значимые ее содержания, достигающие и превышающие уровни ПДК, закономерно фиксировались вблизи завода

Т а б л и ц а 29. Уровни содержания паров ртути в приземном слое атмосферного воздуха разных районов г.Саранска, нг/м³

Район города	Лето	Осень
Микрорайон "Светотехника"	< 50-70	< 50
Северная промзона (район СИС-ЭВС)	< 50-80	< 50
Микрорайон "Северный"	< 50-70	< 50
Близ ТЭЦ-2	150-250	100-200
Санитарно-защитная зона СЭЛЗ	250-350	70-80
Центр города	< 50-80	< 50-60
Микрорайон "Октябрьский"	< 50	< 50
Микрорайон "Заречный"	< 50-70	< 50
Фон	< 50	< 50



Р и с. 5. Распределение ртути в профиле почв промзоны завода по производству источников света



Р и с. 6. Распределение ртути в профиле почв промзоны электrolампового завода

I — шурф в западной части; II — шурф в восточной части промзоны

СЭЛЗ, а также в районе ТЭЦ-2 (приближаясь к уровню ПДК, заметно и стабильно превышает фон). При этом в летнее время уровни содержания паров ртути во всех районах города в среднем в 1,5–3 раза превышали концентрации, наблюдаемые в осеннее (более холодное) время, что вполне естественно. Таким образом, в целом для города загрязнение парогазообразной фракцией ртути не представляет серьезной проблемы, за исключением территорий, тяготеющих к источникам загрязнения (заводу СЭЛЗ и ТЭЦ-2). Характерно, что в городской растительности (листья, ветви и кора березы) значимые содержания ртути фиксировались только в пределах промзоны электrolампового завода.

Таким образом, в зависимости от мощности источника воздействия в атмосфере и наземных экосистемах города формируются в той или иной степени контрастные аномалии ртути, отличающиеся разнообразием пространственной структуры. Сложные цепи миграции этого поллютанта, формируемые в связи с распределением в городах различных отходов, в итоге неизбежно приводят к его поступлению в организм человека.

2. Гигиенические аспекты загрязнения городской среды ртутью

Имеющиеся в настоящее время материалы позволяют в целом достаточно реально представить ключевые моменты метаболизма ртути в организме человека, установить биохимические и физиологические механизмы ее токсичности, а также оценить степень опасности соединений этого металла для здоровья населения. Однако в большей степени эти данные основываются на экспериментальных лабораторных исследованиях, нежели на непосредственных эпидемиологических наблюдениях. Как подчеркивается в специальном документе ВОЗ, чтобы управлять здоровьем человека, зависящего от присутствия ртути в окружающей среде, необходимо попытаться определить степень риска при различных состояниях природной среды [24]. Оценка же риска для здоровья определяется прежде всего знанием зависимости доза-эффект и доза-отклик, а также зависит от вариабельности воздействия ртути в любой данной ситуации. В силу различных причин именно эти аспекты для условий города изучены слабо. В этом плане представляется наиболее важным, прежде всего, выделить контингенты лиц, которые подвергаются различному по интенсивности воздействию ртути.

В общем случае в промышленных городах можно выделить следую-

ние группы населения, отличающихся по особенностям контакта с ртутью. Это, во-первых, группа лиц, подверженных профессиональному воздействию высоких доз ртути. Многочисленные данные свидетельствуют о том, что именно для этой группы (то есть работников ртутных производств) характерно наиболее интенсивно проявляющееся воздействие ртути, что фиксируется высокими ее концентрациями в организме и появлением характерных признаков и симптомов ртутной интоксикации. В частности, в г.Темиртау (данные Б.А.Ревича и В.И.Тростниной) самые высокие уровни ртути в организме людей (моча и волосы) наблюдались у рабочих ацетальдегидного производства. Так, практически у всех рабочих уровни содержания ртути в моче заметно превышали физиологический уровень (то есть 10 мкг/л), причем у части рабочих они были выше критического уровня, превышая 40-50 мкг/л. В волосах рабочих содержания ртути, стабильно превышая фоновый и/или физиологический уровни, были прямо связаны с продолжительностью производственного стажа, то есть по мере его увеличения возрастала доля лиц с резко увеличенным содержанием металла в волосах. Например, при стаже до 5 лет концентрации ртути составляли 6,4 мкг/г, в 5-10 лет - 23 мкг/г, более 10 лет - 28,9 мкг/г. Анализ жалоб рабочих показал наличие симптомов, характерных для ртутной интоксикации. Аналогичная ситуация наблюдалась и в г.Саранске, где самые высокие концентрации ртути отмечены в волосах работников электролампового завода, имеющих профессиональный контакт с ртутью. Однако в целом они были заметно ниже, нежели у рабочих ацетальдегидного производства в г.Темиртау, и не превышали 1,5-2 мкг/г. В то же время, по данным городской санэпидемстанции у некоторых работников электролампового завода фиксировались отклонения в состоянии здоровья, характерные для длительного воздействия ртути.

Следующую группу, которая может быть достаточно многочисленной, составляют лица, подвергающиеся воздействию, как правило, более низких доз ртути, но также в производственных условиях. По данным И.М.Трахтенберга [15] в настоящее время имеется более 200 объектов и производств различного профиля, где в воздухе рабочей зоны постоянно обнаруживаются относительно невысокие концентрации ртути. Как правило, на таких объектах ртуть входит в состав сырья в виде нежелательных примесей, является составной частью приборов и т.п. По всей видимости, к этой же группе можно отнести и работников "ртутных" предприятий, не связанных непосредственно с ртутным производством, но "вынужденно" испытывающих вредное воздействие ртути. В частности, у работников санитарной лаборатории ПО "Карсид", распо-

ложенной на территории завода, фиксировались в моче содержания ртути, превышающие физиологический уровень. Повышенные концентрации ртути в волосах отмечались у рабочих подсобных цехов электролампового завода в г.Саранске.

Следующую группу, которая безусловно может быть отнесена к группе повышенного риска, составляют члены семей рабочих, имеющих по роду своей деятельности профессиональный контакт с ртутью и ее соединениями. По всей видимости, впервые на это было указано Б.А.Ревичем и соавторами [6], показавших что у детей в моче и волосах более высокие концентрации ртути фиксировались в тех случаях, когда их родители работали на ртутных производствах. Это было обусловлено красным рабочими ртутью на одежде и обуви в жилые помещения. Аналогичный факт был отмечен в г.Темиртау и в г.Саранске, когда независимо от района проживания биоконцентрации ртути были выше у тех детей, родители которых также работали на ртутных производствах (табл.30). Таким образом, кроме воздействия, связанного с общей геохимической ситуацией в городе, эта группа дополнительно испытывает своеобразное "профессиональное" воздействие, которое, по всей видимости, в отдельных случаях может быть достаточно высоким.

Т а б л и ц а 30. Уровни содержания ртути в волосах детей г.Саранска в зависимости от места работы родителей

Место работы родителей	Пределы содержания, мкг/г
Электроламповый завод	0,1-1,6
Приборостроительный и телевизионный заводы	<0,1-0,5
Механический и инструментальный заводы	<0,1-0,4
Кабельный завод	<0,1-0,2
Литейный завод	<0,1-0,1

Интенсивность ртутной нагрузки на другие группы населения, а также дополнительная на вышеперечисленные будет определяться прежде всего общей геохимической структурой загрязнения территории города. При этом, естественно, в условиях "уникальности" г.Темиртау общая численность населения, испытывающая высокое воздействие ртути, будет достаточно велика. В условиях "типичности" г.Саранска -

заметно меньше. Если в условиях такого города как Темиртау может фиксироваться определенная площадная зависимость в интенсивности биоконцентрации ртути, то в таком как Саранск эта зависимость прослеживается слабо и проявляется только в более частом появлении высоких концентраций этого металла в различных биосредах. Не следует также забывать о "сглаживающем" воздействии ртути, привносимой в жилые помещения на одежде и обуви рабочих ртутных производств, а также о вероятности появления высоких концентраций ртути в связи с таким ее путем поступления в организм человека.

Таким образом, в зависимости от мощности источников поставки ртути в окружающую среду в городах выделяются значительные контингенты населения, испытывающие заметное воздействие ртути. Более того, как отмечалось выше, даже в городах, не имеющих ртутных производств, содержания этого металла в атмосферном воздухе в несколько раз выше фоновых значений. Даже при таких уровнях воздействия ртути в организме жителей фиксируются концентрации этого металла в несколько раз более высокие, чем в фоновых условиях [6]. Особо следует отметить, что в городах, подобных Темиртау, заметное поступление ртути в организм жителей может осуществляться в результате потребления загрязненной питьевой воды и пищевых продуктов.

В настоящее время имеется значительное количество фактов, свидетельствующих о достоверной связи между уровнем загрязнения городской среды и показателями состояния здоровья населения. Убедительно показано, что загрязнение окружающей среды — один из ведущих факторов, определяющих состояние здоровья населения в городских условиях [6]. Как правило, такие связи выявляются при оценках суммарного воздействия всего комплекса поллютантов на городское население. Обычно для непрофессиональных групп населения воздействие ртути описывается по хорошо ныне известной и детально рассмотренной в литературе болезни Минамата. Однако, как правило, во всех известных случаях заболевание было связано с употреблением в пищу продуктов питания с повышенными в результате техногенного воздействия содержаниями метиловых соединений ртути. Работы, в которых бы для условий промышленного города достоверно и количественно были показаны взаимосвязи между повышенными уровнями ртути в компонентах городской среды и показателями состояния здоровья населения, практически отсутствуют. Как правило, речь идет о потенциальном воздействии ртути на человека, исходя из соображений о ее токсичности, либо ртуть рассматривается в общем комплексе поллютантов. Возможно, что для многих городов будет характерно так на-

зывается скрытое воздействие этого металла. Поэтому необходимо развертывание специальных исследований, направленных на выявление прямых связей между интенсивностью загрязнения ртутью окружающей среды и отклонениями в состоянии здоровья населения. Естественно, что организация таких исследований в условиях полиэлементного загрязнения достаточно сложна, однако их значимость и актуальность очевидны. Например, при анализе особенностей распространения различных заболеваний в г.Саранске был зафиксирован факт очень характерного распределения некоторых из них (табл.3I). Как видим, районы

Т а б л и ц а 3I. Распространенность случаев заболеваний пиелонефритом и циститом в г.Саранске

Район города	Количество случаев на 1000 детей
Зона влияния электролампового завода	18
Центр города	21
Прочие районы города	0,9-4,8

города, отличающиеся более повышенными содержаниями ртути в почвах и атмосферном воздухе, характеризуются резко повышенной частотой появления таких специфических заболеваний как пиелонефрит и цистит. В то же время для г.Саранска характерно достаточно интенсивное загрязнение территории многими тяжелыми металлами, в частности свинцом и кадмием. Поэтому связывать эти заболевания только с негативным воздействием ртути вряд ли правомочно, но и не учитывать ее возможного воздействия нельзя.

РТУТЬ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ ГОРОДСКИХ АГЛОМЕРАЦИЙ

Ртуть в природных водах может присутствовать в трех состояниях: элементарном, одновалентном и двухвалентном. Формы ее нахождения зависят от pH и Eh среды, от характера и концентрации анионов, формирующих комплексы с этим металлом. В окислительных условиях преобладает Hg^{2+} , а в восстановительных — Hg^0 [4]. В присутствии сульфид-иона даже при низких значениях окислительно-восстановительного потенциала двухвалентная ртуть стабилизируется в виде гидросульфида или сульфидных комплексов.

Ионы Hg^{2+} образуют большое количество комплексных соединений с координационным числом 2, 3, 4, 5, 6 и 8, в которых связи "Ртуть (II)-лиганд" имеет ковалентный характер и обладают высокой прочностью [27]. Наиболее устойчивы комплексы с лигандами, содержащими атомы галогенов, азота, фосфора, серы, углерода. Ион Hg^{2+} образует ограниченное количество комплексов, что обусловлено как слабо выраженной склонностью Hg (I) к образованию координационных связей, так и реакцией диспропорционирования ее соединений [19].

В хорошо аэрируемых водах, содержащих небольшое количество стабильных органических лигандов, ртуть может находиться (в зависимости от pH среды и концентрации хлоридов) в виде комплексных соединений с хлором и гидроксидом [19]. Расчеты, выполненные П.Н. Линником и Б.И.Набиванцем [13], показали, что в окислительных условиях в слабощелочной и нейтральной среде при содержании хлоридов в 36 мг/л подавляющая часть ртути находится в виде $HgCl_2^0$, тогда как при pH > 7,0 доминирующей формой является гидроксид ртути (II). В восстановительной обстановке характерно присутствие элементарной ртути, а также образование сульфидных комплексов Hg (II) различного состава.

При наличии достаточных количеств органических комплексообразователей ртуть образует с ними стабильные комплексы [45]. Особенно сильные ковалентные комплексы образуются с серосодержащими лигандами — цистеином, аминокислотами, оксикарбоновой кислотой. Очень устойчивые комплексные соединения ртути (II) формируют с органическими макролигандами — веществами гумусовой природы [19]. Среди других тяжелых металлов ртуть, по данным Р.Мантуры (1978), по устойчивости гуматных и фульватных комплексов занимает первое место в известном ряду Ирвинга-Уильямса. В последние годы доказана возможность связывания ионов Hg^{2+} в комплексы поверхностно-активными веществами, значительные количества которых содержатся в за-

грязненных водах. Как показано хорошо известными работами С.Рамамурти, ртуть активно связывается с компонентами микробиологической среды [19]. Предполагается, что ионы металла могут проникать в бактериальные клетки, которые эффективно конкурируют с компонентами питательной среды в связывании ионов.

Результаты исследования молекулярно-массового распределения растворенных форм ртути (II) показали, что они в основном связаны с фракцией органических веществ с молекулярным весом порядка 500-100000 [13]. Характерно, что в незагрязненных водах преобладает (около 75%) фракция с низким молекулярным весом (< 500), а в загрязненных — преобладает (до 66%) связь с частицами, имеющими молекулярный вес более 100000. Как правило, фиксируется хорошая корреляция между распределением ртути и растворенного органического углерода в различных по молекулярному весу фракциях.

Существующие данные по реальным формам миграции ртути (II) в растворе природных вод свидетельствуют о преобладании ее закомплексованных форм [13].

Среди различных соединений ртути (II) в природных водах по своему экотоксикологическому значению важнейшее место принадлежит элементоорганическим соединениям типа R_2Hg и $RHgX$ (где R — органический радикал, X — остаток неорганической или органической кислоты). Обычно эту группу специфических элементоорганических соединений разделяют на две категории [26]: I — соединения, в которых ртуть является амфифильной, то есть связывается с одним органическим радикалом и неорганическим анионом ($R - Hg^{d+} - X^{d-}$); 2 — соединения, в которых ртуть является липофильной, то есть связывается с двумя органическими радикалами ($R - Hg - R^I$). Первая группа характеризуется водной и липидной растворимостью и устойчивостью в водной системе — например, ион метилртути ($CH_3 - Hg^+$). Вторая группа включает неполярные соединения, почти нерастворимые в воде и очень летучие. Данных о содержании элементоорганических соединений ртути в поверхностных водах немного, к тому же они в значительной мере противоречивы. Имеются указания на то, что такие соединения составляют не более 1% общего количества растворенной ртути. В то же время, в некоторых речных водах, по приводимым П.Н.Линником и Б.И.Набиванцем [13] данным, на долю ртутьорганических соединений приходится до 46% общей растворенной ртути, а в некоторых озерных водах доля метилртути достигает 20%. При этом за редким исключением в поверхностных водах обнаружены только метильные производные ртути, хотя ежегодно в мире химической промышлен-

ностью производится огромное количество этильных и фенильных ее соединений, часть которых в итоге попадает в водные системы. Но эти соединения неустойчивы и быстро трансформируются в результате микробиологических и химических процессов, которые сопровождаются последующим природным метилированием с образованием метильных производных. В свою очередь, основными продуктами метилиции ртути являются моно- и диметилртуть. Если образуется диметилртуть, то благодаря своей низкой растворимости в воде и высокой летучести она легко испаряется в атмосферу, где подвергается разложению до элементарной ртути под воздействием ультрафиолета солнечной радиации. Если же образуется монометилртуть, то она извлекается из донных отложений, взвеси и аккумулируется в живых организмах. Соотношение между количествами образующихся моно- и диметилртути сильно зависит от pH. При более высоких значениях pH (до 8-9), почти вся метилированная ртуть находится в форме диметилртути, при более низких условиях pH преобладает монометилртуть.

Ртуть поступает из антропогенных источников и мигрирует в поверхностных водах в двух основных формах: растворенной и взвешенной. В свою очередь, как растворенные, так и взвешенные фракции характеризуются заметным разнообразием ее форм нахождения. Рассмотренные выше материалы в большей степени касались нахождения и миграции ртути в растворе природных вод. Относительно же взвешенных форм имеющиеся данные достаточно противоречивы. Так, результаты обобщения, выполненного С.Рамамурти и Дж.Муром, свидетельствуют о том, что ртуть в природных водах интенсивно связывается с твердым взвешенным веществом (табл.32). В то же время, имеются утверждения, подтвержденные фактическим материалом, о том, что значимость взвешенных форм в миграции ртути невелика. Возможно, такое утверждение в какой-то степени правомочно для фоновых водотоков. В условиях же загрязнения роль взвешенных форм, безусловно, будет очень значима. Это может быть обусловлено, во-первых, сильно увеличенным содержанием взвешенных веществ в загрязненных водах. Более того, поскольку ртуть (II) характеризуется высокой электроотрицательностью, она должна достаточно активно адсорбироваться на взвешенных частицах. Степень же связывания зависит от pH, минерализации, Eh и присутствия органических лигандов. По данным Дж.Мура и С.Рамамурти [19] со взвешенными частицами (размером < 20-0,45 мкм) связано примерно в 10^5 больше ртути, чем с растворенными, причем независимо от природы взвесей. В последние годы в виде особой формы миграции ртути выделяют кол-

Т а б л и ц а 32. Взвешенные формы нахождения ртути в природных водах

Тип воды	Доля взвешенных форм, %	Содержание ртути во взвеси, мг/кг
Озерная	10-13	-
Речная	83-96	-
"	31-58	1,08-1,45
"	87	1,8
Эстуарная	96-98	4,3-4,3
Морская	96	9,6
Сточные (города)	82	35,5

лоидную форму. В частности, детальные исследования физико-химического состояния ртути в поверхностных водах были выполнены Р.Кулматовым (1982, 1983). Эти работы показали, что в поверхностных водах Средней Азии основная доля ртути мигрирует в форме истинных и коллоидных растворов, при этом для ртути характерно преобладание анионных, нейтральных и коллоидных форм. Присутствие значимой массы ртути в форме истинных растворов и тончайших коллоидов, которые являются устойчивыми формами и могут переноситься на значительные расстояния, заставляют считаться с возможностью образования обширных ореолов загрязнения природных вод.

Таким образом, в настоящее время имеется значительное количество информации о формах нахождения и миграции ртути в поверхностных водах. Однако большая часть этой информации носит в основном теоретический характер, либо посвящена рассмотрению потенциального поведения ртути в природных условиях. Работ, посвященных рассмотрению особенностей поведения и распределения ртути в зонах влияния конкретных источников загрязнения не так много. В то же время, каждая водная система отличается присущими только ей специфическими параметрами, определяемых как природными, так и техногенными факторами. Естественно, что они будут характеризоваться большим разнообразием распределения и миграции ртути. Это особенно ярко будет проявляться в условиях загрязнения.

I. Особенности поступления и распределения ртути в водах рек урбанизированных районов

Как уже отмечалось, химические элементы, в том числе и ртуть,

митрируют в природных водах в двух основных группах физико-химических форм – растворенной и взвешенной. Соотношение этих форм зависит от факторов среды миграции, а в условиях техногенного воздействия и от характера и режима работы источника загрязнения. Все это может приводить к широкому варьированию соотношения этих групп форм. Общая концентрация растворенных форм складывается из суммы неорганических и органических компонент. В условиях загрязнения она определяется прежде всего уровнем содержания в поступающих сточных водах и степени их разбавления речными водами. Большое значение также имеют химические и биогеохимические взаимодействия в системе вода – донные отложения – биота, в ходе которых уровень концентрации растворенных форм может меняться. Например, в случае интенсивного загрязнения донные отложения могут являться источником вторичного поступления ртути в водную фазу.

Количество элемента, мигрирующего во взвешенных формах (то есть его содержание, связанное со взвешенным веществом, приходится на единицу объема воды), зависит как от абсолютных его концентраций в самой взвеси, так и от степени разбавления "техногенных" взвешенных частиц природными литогенными частицами и водной массой (то есть зависит от водообильности водотока и мутности воды). Ртуть, связанная со взвешенным веществом, может быть закреплена в различных гранулометрических фракциях взвеси и химических формах.

Рассмотрим особенности поступления и распределения ртути и ее основных форм миграции на примере р.Нуры в зоне влияния промышленного города. Как уже отмечалось, в течение последних 40 лет в систему р.Нуры поступают значительные объемы сточных вод, содержащих высокие концентрации различных поллютантов, в том числе и ртути. С 1950 г. в реку постоянный сброс сточных вод, обогащенных ртутью, осуществляет завод "Карбид" (по так называемой Главной канаве сточных вод), расположенный в г.Темиртау и до 1976 г. не имевший локальных очистных сооружений. По оценкам на середину 60-х годов существовавшие в городе очистные сооружения работали с перегрузкой и имели низкое качество очистки сточных вод [22]. Особо следует подчеркнуть то, что до середины 70-х годов в реку осуществлялся сброс шламовых вод КарГЭС-1, содержащих огромное количество взвешенных веществ – до 2500 мг/л (в среднем в 100 раз выше фона). Это имело существенные литогеохимические последствия и отразилось на особенностях современного аллювиального осадконакопления в бассейне реки. По разным параметрам зона загрязнения в р.Нуре в середине 60-х годов четко фиксировалась на расстоянии до 150 км от места

спуска сточных вод [20].

Несмотря на то, что с 1976 г. на указанном заводе начали функционировать локальные очистные сооружения, позволившие улавливать значительную часть ртути, уровень загрязнения вод р.Нуры по-прежнему достаточно высок. Это связано с поступающими сточными водами предприятий, расположенных в г.Темиртау (ПО "Карбид", Карагандинский металлургический комбинат, крупная ГРЭС). Достаточно отметить, что в настоящее время со сточными водами ПО "Карбид" на городские очистные сооружения поступает около 13,5 т ртути. Считается, что практически вся эта масса остается на очистных сооружениях в составе осадков сточных вод, а в реку со сбрасываемыми стоками переходит ежегодно в среднем около 158 кг ртути. Дальнейшая же судьба "ртутных" осадков сточных вод неизвестна.

Для оценки современного уровня загрязнения водной массы р.Нуры в летний период был выполнен следующий комплекс гидрохимических исследований:

1. Гидрохимическое динамическое прослеживание состава воды на 6 стационарных створах. Створ I находился на р.Нуре ниже плотины Самаркандского водохранилища (то есть выше места сброса сточных вод, осуществляемых по Главной канаве сточных вод); выполненные на нем наблюдения позволяют оценить поступление ртути из водохранилища. Створ 2 располагался в устье Главной канавы сточных вод, что позволило оценить особенности техногенного поступления ртути. Створ 3 – на р.Нуре, непосредственно ниже канавы, то есть в пределах зоны смешения речных и сточных вод. Створы 4–6 были расположены на р.Нуре на различном удалении от Главной канавы (6 км, 16 км и 30 км соответственно) и позволяют оценить особенности миграции ртути в пределах наиболее интенсивно загрязненного участка русла реки. На указанных створах в течение 8 дней велись ежедневные наблюдения за распределением в воде ртути и ее основных форм миграции.

2. Динамические гидрохимические наблюдения на створе 2 (устье Главной канавы сточных вод) в течение одного дня с интервалами опробования 30 минут для растворенных форм и 60 минут для взвешенных форм ртути. Эти наблюдения позволяют выявить особенности поставки ртути источником загрязнения на коротких интервалах времени.

3. Разовое гидрохимическое прослеживание состава воды р.Нуры на участке от г.Темиртау до с.Самарка с отбором проб на II створах, позволяющее оценить дальность влияния источника загрязнения.

В табл.33 приведены данные гидрохимических прослеживаний сос-

Т а б л и ц а 33. Распределение ртути в воде р.Нуры по данным гидродинамического прослеживания (среднее за 8-дневный период наблюдений)

Параметр	Створ 1	Створ 2	Створ 3	Створ 4	Створ 5	Створ 6
Растворенная, мкг/л	$\frac{0,54}{0,5-1,2}$ (11,8)	$\frac{2,88}{0,92-5,3}$ (36)	$\frac{0,87}{0,5-1,2}$ (10,9)	$\frac{1,31}{0,40-4,10}$ (16,4)	$\frac{1,22}{0,24-4,2}$ (15,3)	$\frac{2,09}{0,24-4,10}$ (26,1)
Взвешенная, мкг/л	$\frac{0,12}{0,08-0,18}$ (2)	$\frac{1,31}{0,1-1,6}$ (21,8)	$\frac{0,89}{0,06-2,1}$ (14,8)	$\frac{0,07}{0,04-0,14}$ (1,2)	$\frac{0,10}{0,04-0,2}$ (1,7)	$\frac{0,08}{0,04-0,2}$ (1,3)
Общее содержание, мкг/л	$\frac{1,06}{0,68-1,3}$ (7,6)	$\frac{4,19}{1,2-9,0}$ (30)	$\frac{1,76}{0,82-3,3}$ (12,6)	$\frac{1,38}{0,44-4,24}$ (9,9)	$\frac{1,32}{0,28-4,4}$ (9,4)	$\frac{2,12}{0,28-4,3}$ (15,5)
Доля взвешенной, %	$\frac{11,3}{7,7-20,5}$	$\frac{31,3}{7,4-76,2}$	$\frac{50,6}{7,3-72,3}$	$\frac{5,1}{3,3-12,2}$	$\frac{7,6}{4,2-18,9}$	$\frac{3,7}{1,4-15,0}$
Абсолютная концентрация во взвеси, мг/кг	$\frac{19,7}{7,8-38,2}$ (2,5)	$\frac{209,4}{5,5-398}$ (26,2)	$\frac{79,8}{4,3-218,7}$ (10)	$\frac{61,5}{16-140}$ (7,7)	$\frac{73,9}{9-200}$ (9,2)	$\frac{60,9}{9,6-200}$ (7,6)
Мутность, мг/л	$\frac{7,3}{5,5-12,7}$	$\frac{8,4}{4-18}$	$\frac{9,9}{6-14,1}$	$\frac{1,6}{1-2,5}$	$\frac{2,1}{1-4,2}$	$\frac{3,3}{1-7,3}$

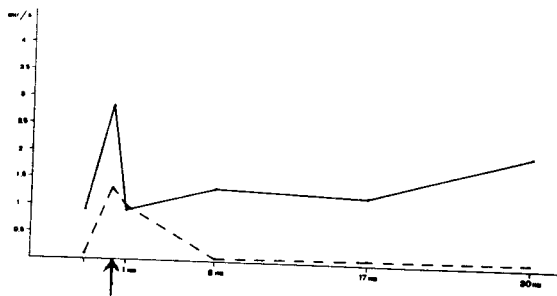
П р и м е ч а н и е: Числитель - среднее; знаменатель - пределы колебаний, в створах - Кс - коэффициент концентрации относительно фона (фоновое содержание растворенных форм - 0,08 мкг/л; взвешенных форм - 0,06 мкг/л; фоновое валовое содержание - 0,14 мкг/л).

тава воды, выполненных на 6 стационарных створах. Прежде всего, следует отметить стабильное присутствие в водах Главной канавы стоков очень высоких концентраций ртути (Кс растворенных форм до 70; взвешенных до 26). В течение всего периода наблюдений концентрации растворенной ртути превышали существующую ПДК для объектов хозяйственно-питьевого назначения (в 1,8-10,6 раз). Среднее валовое содержание ртути составляет 4,19 мкг/л, а средний расход сточных вод поступающих в канаву, колеблется примерно около 2 м³/сек. Таким образом, при данном стационарном режиме сточных вод в реку Нуру с ними поступает около 270 кг ртути в год.

Уровни содержания ртути в районе створа 1 заметно ниже, нежели в канаве стоков (табл.33). Однако, если степень концентрирования данного элемента во взвешенных формах сравнительно невелика (Кс в среднем = 2), то для его растворенных форм стабильно фиксируются высокие концентрации (в 1-2,4 раза выше ПДК). Это указывает на то, что значительные количества ртути поступают за счет попусков и фильтрации воды из Самаркандского водохранилища, в которое сбрасываются "условно-чистые" сточные воды основных предприятий г.Темиртау.

Непосредственно ниже Главной канавы (створ 3, табл.33) в результате процессов гидродинамического перемешивания, приводящих к разбавлению исходных концентраций ртути в поступающих сточных водах, отмечается снижение ее содержаний. Однако интенсивность проявления техногенных аномалий достаточно велика. Коэффициенты концентрации относительно фона для растворенных и взвешенных форм в среднем составляют 10,9 и 14,8 соответственно, причем содержания ртути в растворе речных вод стабильно превышает ПДК (в 1-2,4 раза). Таким образом, при существующих объемах поступающих сточных вод и выявленных уровнях содержания ртути не происходит разбавления стоков речными водами до нормативных показателей.

Анализируя поведение ртути в водах р.Нуры на участке от створа 3 до створа 6, следует отметить достаточно однородный характер распределения ее взвешенных форм, отличающихся слабоконтрастными аномалиями (табл.33, рис.7). Напротив, для растворенных форм фиксируется четкая тенденция к увеличению концентраций по мере удаления от основного источника загрязнения. (табл.33, рис.7). Так, средние уровни растворенной ртути на створах 4-6, стабильно превышая ПДК, в 1,5-2,5 раза выше, нежели на створе 3. Это явно указывает на существование на этом отрезке реки дополнительных источников поступления ртути в водную фазу. Можно предположить, что увеличе-



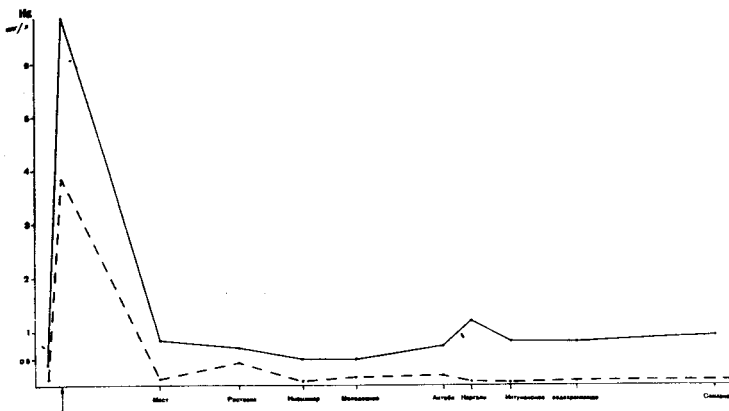
Р и с.7. Распределение растворенных (сплошная линия) и взвешенных (пунктир) форм ртути в воде реки Нуры (средние данные за 8-дневный период наблюдения). Стрелкой показано место поступления сточных вод

ние содержания ртути в водной массе могут вызвать поступающие в реку возвратные (дренажные) воды орошения. Однако сравнительное изучение состава оросительных и дренажных вод показало, что уровни содержания ртути в сбросовых водах орошения в целом заметно ниже, нежели в оросительных (то есть в речных) водах (табл.34). Это, в частности, указывает на то, что существенная часть ртути, поступающая с речными водами, аккумулируется в агроландшафтах или улетучивается в атмосферу. Таким образом, единственным реальным источником поступления ртути в водную фазу могут быть интенсивно загрязненные техногенные илы. Характерно, что на данном участке в речной воде постоянно фиксировались также заметные увеличения концентраций сульфатов, хлоридов, растворенных железа и марганца, ряда других компонентов.

Т а б л и ц а 34. Уровни содержания растворенной ртути в водах оросительных и дренажных систем, мкг/л

Параметр	Оросительные системы	Дренажные системы
Среднее	0,83	0,55
Пределы колебаний	0,50-1,0	0,38-0,88
Кс относительно фона (средний)	10,4	6,8

П р и м е ч а н и е: Приведены средние данные для правобережной оросительной системы поймы р.Нуры.



Р и с. 8. Распределение растворенных (сплошная линия) и взвешенных (пунктир) форм ртути в воде реки Нуры по результатам разового опробования

Относительно невысокое содержание взвешенных форм ртути на данном участке русла р.Нуры связано с малой мутностью поверхностного слоя воды. В самой же взвеси абсолютные концентрации этого элемента достаточно велики и превышают как фоновые уровни, так и содержания на участке реки выше Главной канавы стоков (табл.33). Это указывает на то, что в составе взвеси преобладают, по всей видимости, тонкие "техногенные" частицы, обогащенные ртутью и способные мигрировать на значительные расстояния. Безусловно, определенное количество взвешенной ртути переносится нижними слоями воды, которые, как известно, отличаются более высокой мутностью.

Таким образом, на всем изученном 30-км участке реки стабильно отмечается высокий уровень загрязнения поверхностных вод ртутью. Преобладание ее растворенных форм, высокие концентрации во взвеси, а также поступление в водную фазу из илов указывает на повышенную миграционную способность данного элемента, что должно выражаться в протяженных техногенных аномалиях, прежде всего в растворе речных вод.

Действительно, даже разовое гидрохимическое прослеживание выявляет достаточно сильное загрязнение реки Нуры на всем 100-км участке от г.Темиртау до с.Самарка, то есть на предполагаемом тракте канала Караганда-Дзезказган (табл.35, рис.8). Наиболее контрастно

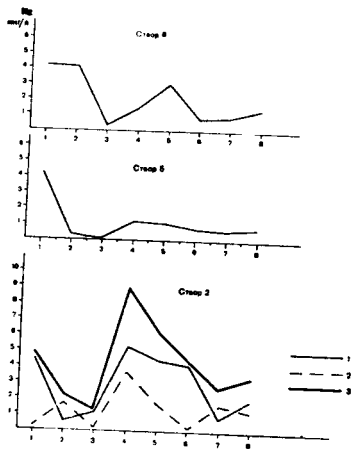
Т а б л и ц а 35. Распределение ртути в воде р. Нуры по данным разового гидрохимического прослеживания (в скобках Кг)

Место отбора проб	мкг/л		Доля взвешенной, от общего, %	Абсолютная концентрация во взвеси, мг/кг	Мутность, мг/л
	растворенная	общее содержание			
0,5 км выше сброса стоков	0,40 (5)	0,15 (2,5)	27	19,5 (2,4)	7,7
Устье Главной канавы стоков	6,8 (85)	3,8 (63,3)	36	481 (60,1)	7,9
Мост на шоссе					
Темртау - Ростовка	0,82 (10,3)	0,09 (1,5)	4	90 (11,3)	1,0
Ростовка	0,58 (7,3)	0,41 (6,8)	41	293 (36,6)	1,4
Кзыл-Жар	0,44 (5,5)	0,09 (1,5)	17	12 (1,5)	7,5
Молодецкое	0,44 (5,5)	0,12 (2)	18	120 (15)	1,0
Актобе	0,74 (9,3)	0,18 (3)	20	4 (0,9)	45
Карталы	1,16 (14,5)	0,10 (1,7)	8	9,4 (1,2)	10,7
Верховья Интумакского водохранилища	0,82 (10,3)	0,07 (1,2)	8	7,7 (1)	9,1
Нижний бьеф Интумакского водохранилища	0,80 (10)	0,08 (1,3)	9	8,7 (1,1)	9,2
Самаржа (105 км ниже сброса стоков)	0,90 (11,3)	0,07 (1,2)	7	30,4 (3,8)	2,3

техногенные аномалии фиксируются для растворенных форм ртути. Взвешенные формы ртути отличаются слабоконтрастными аномалиями. В данном случае это обусловлено как относительно невысокими абсолютными ее концентрациями в самой взвеси, так и сравнительно малой мутностью речных вод. Можно предположить то, что значительная часть "техногенной" взвеси выводится из водного потока на первых 30-40 км реки ниже города, формируя контрастные аномалии в донных отложениях. Результаты разового прослеживания показали, что на отдельных участках реки (в частности, в районе Интумакского водохранилища) также наблюдается заметное увеличение содержаний растворенных форм ртути. Это связано, прежде всего, с ее поступлением из донных отложений и, вероятно, является результатом интенсификации биохимических процессов, особенно в верховьях названного водохранилища. В частности, формирующаяся на прибрежных отмелях корка из умерших водорослей отличалась высокими уровнями ртути. Резкое увеличение содержания взвешенных форм на участке реки перед п. Ростовка может быть связано с размывом загрязненных илов и поступлением в водный поток обогащенной ртутью тонкой взвеси. Это, в частности, выразилось в значительном увеличении абсолютных концентраций ртути в самой взвеси (с 90 до 293 мг/кг), тогда как мутность практически не изменилась (табл.35).

При стабильно высоких уровнях ртути в воде реки Нуры для ее концентраций характерна резко выраженная временная неоднородность распределения, которая особенно четко проявляется на коротких интервалах времени. Выявленная неоднородность (динамичность) распределения, как правило, более резко фиксирующаяся для растворенных форм, может быть обусловлена особенностями поставки загрязняющего вещества, то есть режимом работы источников загрязнения; неравномерностью поступления ртути из донных отложений; существующей гидродинамической неоднородностью водного потока, а также может быть связана с различной интенсивностью биохимических процессов и фазовых превращений форм миграции.

Наиболее динамичен состав воды вблизи источника загрязнения, причем как в интервалах опробования "сутки" (рис.9), так и при отборе проб с интервалом "минуты-часы" (рис.10). Принципиально важным является тот факт, что при динамических наблюдениях на всех створах и в любых интервалах времени более 90% проб воды характеризуются концентрациями ртути, превышающими ПДК. Это еще раз подтверждает стабильно высокий уровень загрязнения водной массы реки. Существующая неоднородность в распределении взвешенных



Р и с.9. Динамика распределения ртути в воде Главной канавы сточных вод (створ 2) и реки Нуры (створы 5 и 6). Приведены средние данные за 8-дневный период наблюдения.
1 - растворенные формы, 2 - взвешенные, 3 - общее содержание

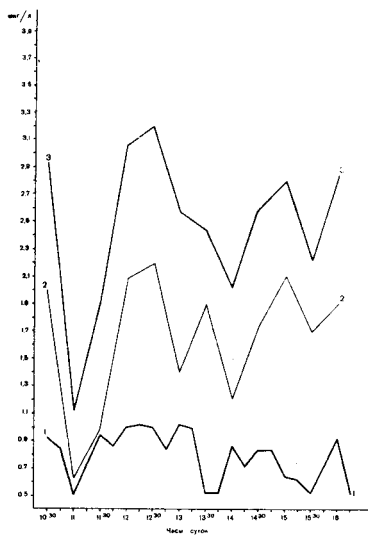
и растворенных форм выражается в самом разнообразном соотношении их долей в общем содержании ртути в воде, что наиболее сильно проявляется вблизи источника загрязнения. Так, в Главной канаве стоков и непосредственно ниже нее доля взвешенных форм ртути от вала в течение 8-дневного периода наблюдения изменялась от 7 до 76% (табл.33). Таким образом, в отдельные дни большая часть ртути может поступать во взвешенных формах, что, в частности, наблюдалось непосредственно (рис.10). В среднем же около 30% ртути, поступающей со сточными водами по Главной канаве стоков, связано со взвешенными формами (табл.33). По мере удаления от источника загрязнения относительная доля взвешенных форм стабилизируется, изменяясь от 4 до 8% (табл.35). По данным Г.Ф.Вознесенского и соавторов (1983) в весенний и осенний периоды в ближней зоне воздействия в растворенных формах присутствовало до 7-8% органических соединений ртути, в летнюю же их доля снижалась до 1%.

Как отмечалось ранее [6], при оценках степени техногенного воздействия на водотоки необходимо учитывать не только объемную концентрацию ртути, связанную со взвешенным веществом (выражаемую как мкг/л), но и распределение абсолютных концентраций ртути во взвеси (выражаемых как мг ртути на кг взвеси). При высокой мутности и значительных уровнях ртути во взвеси контрастность техногенных аномалий взвешенных форм будет максимальной. Принципиальным является и выявление форм закрепления загрязнителя в твердом взвешенном веществе. Так, изучение особенностей распределения ртути по гра-

Т а б л и ц а 36. Формы нахождения ртути в твердом взвешенном веществе р. Нуры

Место отбора проб	Валовое содержание, мг/кг	Сульфатные		Оксидные		Элементарная		Прочно-связанные	
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
Створ 1	37,61	0,43	1,1	15,98	42,5	7,10	18,9	14,10	37,5
Створ 2	136,86	0,31	0,20	55,88	43	71,17	52	6,5	4,8
Створ 3	85,44	0,22	0,30	51,86	60,7	17,65	20,7	15,71	18,40
Ф о н	3,24	0,02	0,60	2,30	71	0,90	27,8	0,02	0,60

Пр и м е ч а н и е: мг/кг - абсолютная концентрация; % - доля формы от вала; при извлечении форм ртути использовалась следующая последовательная схема: сульфатные - 0,1% HCl; оксидные - 6% HCl; элементарная - концентрированная HNO₃; прочно связанные - остаток.

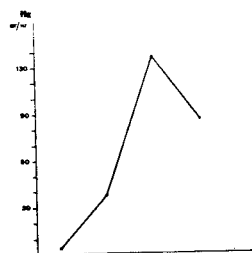


Р и с. 10. Динамика распределения ртути в водах Главной канавы сточных вод.

I - растворенные формы, 2 - взвешенные, 3 - общее содержание

нулометрическим фракциям взвеси показало четкую зависимость увеличения ее концентраций от грубых к более тонким фракциям. Это, в частности, подтверждает приводимый выше факт о том, что даже при невысокой мутности воды могут наблюдаться достаточно высокие концентрации ртути во взвешенной форме. К тому же, по мере удаления от города в составе взвеси (при низкой мутности) увеличивается доля именно тонких частиц. Принципиально важным является и тот факт, что ртуть, связанная со взвесью, поступает в р.Нуру в значительной своей массе в подвижных, геохимически активных формах (табл.36). По мере миграции взвеси в водном потоке происходят преобразования "первичных" форм (образовавшихся при технологических процессах), что приводит к изменению концентраций и их соотношения в общем балансе (рис.11).

Выявленные особенности распределения и поведения ртути в условиях загрязнения подтверждаются результатами исследований на других объектах. Так, нами изучалось распределение взвешенных и растворенных форм ртути в водах малой реки (р.Пахра, Московская область) в зоне влияния промышленного города (г.Подольск) - (табл. 37, рис.12). Как видим, наиболее контрастно техногенные аномалии проявились для взвешенных форм миграции ртути (от 300-400 Кс вбли-



Р и с. 11. Формы нахождения ртути во взвесах.

I - сульфатная, 2 - оксидная, 3 - элементарная, 4 - прочносвязанные; I - фон, II - р.Нура выше места сброса стоков, III - Главная канава сточных вод, IV - р.Нура ниже места сброса сточных вод

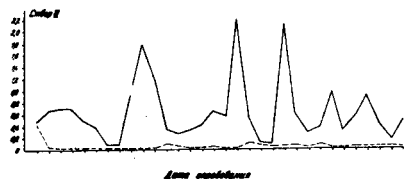
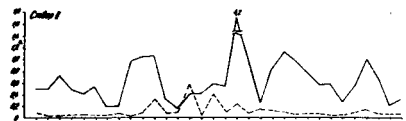
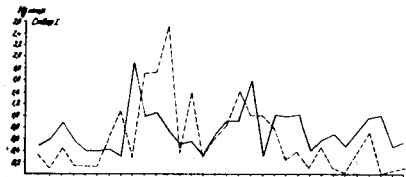


зи источника до 30-40 при удалении). Это связано как с увеличенной (в 2-3 раза) мутностью загрязненных вод, так и (в большей степени) с высокими абсолютными концентрациями ртути в самой взвеси. Например, если средняя абсолютная концентрация ртути в фоновой взвеси составляла 0,09 мг/кг, то на створе I - II, 56 мг/кг при колебаниях от 0,2 до 22 мг/кг. Для взвешенных форм характерна резко выраженная неоднородность распределения, особенно вблизи источника загрязнения. Контрастность техногенных аномалий ртути в растворе вод заметно ниже ($K_c = 9-II$), нежели во взвешенных формах ($K_c = 30-400$). Однако аномалии в растворенных формах очень стабильны в пространстве. В техногенных условиях, особенно вблизи к источнику загрязнения (рис.12), соотношение взвешенных и растворенных форм ртути в среднем примерно равное. Однако фиксируется незакономерная смена преобладания в течение срока наблюдения то одной, то другой формы. По мере удаления от источника (створ 2 и 3) начинают заметно преобладать растворенные формы ртути. Но следует отметить, что даже в этих случаях абсолютное содержание последней во взвеси значительно превышало фоновый уровень. Нетрудно заметить, что в условиях загрязнения фиксируется принципиально иное соотношение взвешенных и растворенных форм, чем в фоновых водах. Если в фоновых условиях ртуть мигрировала главным образом в растворенной форме, то в загрязненных водах значение взвешенных форм резко возрастает. Безусловно, мы имеем дело с совершенно новым типом аномальности, проявляющейся не только (часто не столько) в возрастании валовых со-

Т а б л и ц а 37. Ртуть в воде р.Пахры, мкг/л

Створ наблюдения	Среднее содержание			Доля взвешенных форм, %
	Взвешенные формы	Растворенные формы	Валовое	
Фоновый	0,0015 (90)	0,0660 (81)	0,0675	2,3
1	0,5520 (137)	0,7300 (52)	1,2820	43,1
2	0,0450 (153)	0,6360 (101)	0,7410	6,1
3	0,0620 (37)	0,5960 (78)	0,658	9,2

Примечание: Приведены средние данные за 32-дневный период наблюдения; створ 1-3: р.Пахра в зоне влияния г. Подольска; № 1 - в устье ручья, принимающего основной бытовой и промышленный сток города; № 2 - в 2 км ниже устья ручья на реке; № 3 - в 9 км ниже устья ручья; в скобках приведены коэффициенты вариации.



Р и с.12. Динамика распределения растворенных (сплошная линия) и взвешенных (пунктир) форм ртути в воде р.Пахры в зоне влияния г.Подольска. Описание створов см. в табл.37.

держаний, а прежде всего в резкой трансформации основных форм миграции. В данном случае это проявилось в значительном увеличении доли взвешенных форм миграции ртути. По всей видимости, значимость взвешенных форм миграции для ртути в условиях загрязнения (в срав-

нении с фоном) является наиболее характерной чертой техногенных водных потоков рассеяния этого металла, что фиксируется во многих других районах. Так, аналогичное возрастание доли взвешенных форм наблюдалось нами и в р.Инсар в зоне влияния г.Саранска (табл.38).

Т а б л и ц а 38. Ртуть в водах р.Инсар в зоне влияния г.Саранска, мкг/л

Место отбора проб	Растворенные формы	Взвешенные формы	В а л	Доля взвешенных форм, %
Ф о н	0,07	0,02	0,09	22
Устье ручья, дренирующего промышленную зону	0,40	0,50	0,90	56
Ниже города	0,09	0,10	0,19	52

Таким образом, в условиях загрязнения особенности распределения и поведения ртути в поверхностных водах определяются сложным взаимодействием техногенных и природных факторов. Это может приводить к принципиально иному как количественному, так и качественному соотношению основных форм миграции. В случае интенсивного техногенного воздействия в водах рек урболандшафтов фиксируются контрастные и протяженные потоки рассеяния ртути. При общем преобладании растворенных форм отмечается резкое возрастание доли взвешенных форм миграции, играющих основную роль в формировании ярких и контрастных потоков рассеяния в техногенных илах. Экотоксикологическая и геогигиеническая опасность присутствия высоких содержаний ртути в водной массе усугубляется постоянным поступлением ртути из сильно загрязненных донных отложений - техногенных илов, которые в прогнозе будут определять качество поверхностных вод и оказывать негативное воздействие на биоту.

2. Ртуть в техногенных илах

Осадконакопление как процесс естественной динамики ландшафта имеет не только положительные, но и отрицательные последствия для окружающей человека среды. Но, тем не менее только в последнее время стало осознаваться в какой степени хозяйственная деятельность способна усилить этот процесс и к каким катастрофическим последствиям это может привести. В результате интенсификации техногенны-

ми факторами процессов осадкообразования и осадконакопления, главными звеньями которых являются эрозия (поступление), перенос и осаднение, происходит гигантское перераспределение вещества. Участие в этих процессах огромных объемов материала (как природного, так и техногенного) неизбежно порождает существенные проблемы в водных системах.

В настоящее время человеческая деятельность не только меняет естественные условия осадконакопления, но и приводит к формированию в областях транзита и аккумуляции принципиально нового типа русловых образований — своеобразных аллювиальных отложений, являющихся по-сути геологическими образованиями нового типа. На этот факт указывал еще В.И.Вернадский, отметивший, что человек не только коренным образом меняет окружающую среду, в том числе и водные системы, но и создает новые типы геологических образований, раньше не существовавших.

Ф.В.Котлов назвал геологический процесс формирования наиболее молодых в истории Земли образований, связанных с инженерно-хозяйственной деятельностью человека, антропогенным литогенезом [11]. Наиболее яркое проявление антропогенного литогенеза характерно для территорий городов и горнопромышленных районов.

В настоящее время в водотоках и водоемах в зоне влияния городских агломераций формируется новый тип современных русловых отложений — техногенные илы [6]. Их образование и накопление связано с изменением условий формирования прежде всего твердого стока рек в промышленных регионах и поступлением в водные объекты значительных масс твердого материала техногенного происхождения. По своим литогеохимическим особенностям они принципиально отличаются от русловой фации типичного речного аллювия. Важным является тот факт, что поставка твердого материала техногенного происхождения осуществляется как с поверхностным стоком с промышленно-урбанизированных территорий (в теплое время года), так и со сточными водами (круглогодично), значительно превышая природную.

Имеющиеся материалы позволяют говорить о техногенных илах как о новом генетическом типе аллювиальных отложений. Как известно, "генетический тип отложений — это совокупность осадочных или вулканических накоплений, возникающих в ходе одной из наблюдаемых в природе своеобразных по динамике развития форм аккумуляции, особенности которой определяют общность главных черт их строения как закономерных сочетаний (парагенезов) определенных осадков или горных пород" [32, с.7]. Происхождение речных отложений (в том числе

техногенных илов) обусловлено прежде всего одной и той же причиной — гидродинамикой, гидрологическим режимом и особенностями геологической деятельности речного потока. Другое дело, если для природного аллювия "материальной" основой является "совокупность осадочных или вулканических накоплений", то для техногенных илов ведущее значение имеют образования, являющиеся результатом хозяйственной деятельности человека, то есть антропогенного литогенеза.

Как отмечает Е.В.Шанцер, "аллювий является генетической категорией столь большого объема, что ... заслуживает ... возведения в ранг целой группы генетических типов" [32, с.7]. В настоящее время среди этой группы, безусловно, следует выделять новый генетический тип — техногенные илы (техногенные фации руслового аллювия).

До недавних пор донные отложения загрязненных водных систем изучались главным образом с методических позиций. Являясь конечным звеном ландшафтно-геохимических сопряжений, они в какой-то мере интегрируют геохимические особенности водосборной площади. Это позволяет по их химическому составу выделить техногенные потоки рассеяния и оценить степень техногенной нагрузки на водоток. Однако как следует из выше сказанного, к донным отложениям загрязненных водных систем следует подходить шире и изучать их комплексно, как новое геологическое образование, как самостоятельный генетический тип русловых отложений. Необходимость всестороннего изучения техногенных илов обуславливается следующими положениями.

1. Донные отложения (техногенные илы), являясь депонентом для загрязняющих веществ, служат индикаторами загрязнения. Изучение их литогеохимических особенностей позволяет оценить характер, степень и интенсивность техногенного воздействия на водные системы.

2. Донные отложения (техногенные илы), являясь своеобразной "подводной почвой" (В.И.Вернадский), определяют многие особенности экологии водных систем и оказывают огромное влияние на формирование качества природных вод.

3. Донные отложения (техногенные илы) являются своеобразным фильтром, поглощающим и до некоторой степени обезвреживающим токсичные выбросы техногенеза.

4. Буферная способность донных отложений (техногенных илов) по отношению к поллютантам не беспредельна. Загрязненные отложения даже в случае полного прекращения поступления сточных вод в водный объект, длительное время могут являться вторичным источником загрязнения водной массы и биоты. Возникает необходимость разработки

ПДК поллютантов для этого компонента водных систем.

5. Химические реакции и микробиологические процессы в донных отложениях могут обуславливать трансформацию концентрирующихся в них поллютантов в более токсичные и/или подвижные соединения. Ярким примером является преобразование неорганических соединений ртути в экотоксичную метилртуть.

6. В случае чрезвычайно сильного загрязнения донных отложений (техногенных илов) возникает проблема их изъятия, последующих обезвреживания и утилизации. В отдельных случаях техногенные илы могут рассматриваться как вторичные источники различных полезных компонентов. Поэтому правомочно ставить вопрос о техногенных илах как новом типе (техногенных) месторождений.

Литохимические особенности техногенных илов

Сбросы значительных объемов сточных вод, аварийные залповые спуски и поверхностный сток с промышленно-урбанизированных зон способствовали поступлению в речную сеть больших объемов твердого материала техногенного происхождения, что принципиально изменило процесс современного аллювиального осадконакопления на значительной части русел рек городских агломераций.

Так, в настоящее время в системе р. Нуры в пределах и ниже г. Темиртау на значительном протяжении распространен новый тип аллювиальных отложений – техногенные илы, которые по своим морфологическим и литохимическим параметрам резко отличаются от естественного речного аллювия.

Фоновые участки русла реки Нуры высланы, как правило, типичным речным аллювием, представляющим собой разновидности песков с обилием более крупного материала и присутствием незначительных количеств глинистых частиц.

Русло реки в зоне влияния города в значительной степени (особенно на первых 40–50 км) сложено техногенными илами. Они представляют собой черные с пепельными прослоями илистые отложения, сверху мягкие (часто в виде насыщенной суспензии), книзу более плотные, пластичные, с резким неприятным запахом (химическим, сероводорода), маслянистые, жирные, при их взмучивании всплывают обильные нефтеподобные пятна и выделяется значительное количество газов. Очень часто в илах встречаются прослой серого и черного песка. Илы пачкаются и при длительном контакте оказывают раздража-

ющее воздействие на кожу рук и разъедающее на резину (например, на экспедиционную лодку). На отдельных участках русла их мощность достигает 2–3 м, иногда до 3,5 м.

Интенсивность антропогенного литогенеза настолько велика, что на первых 8–10 км реки ниже основного поступления стоков ее русло практически полностью выслано техногенными илами. По мере удаления илы встречаются в виде значительных пятен и линзообразных скоплений вблизи берегов, на отмелях, в затонах. Свободные от ила участки русла высланы песчано-гравийно-галечным материалом, реже песками. Однако очень часто в этих речных отложениях в качестве своеобразного наполнителя присутствуют частицы техногенного ила. Более того, в отдельных случаях илы могут образовывать заметные скопления даже на значительном расстоянии от города (в 80–100 км), а иногда даже полностью перекрывать слоем мощностью в 40–50 см русло реки, особенно в протоках, функционирующих в периоды половодий и паводков.

Проведенные расчеты показали, что на участке реки ниже города протяженность которого составляет около 100 км, объем илов оценивается примерно в 1,3 млн. м³. Из этого количества около 340 тыс. м³ приходится на первые 9–10 км реки.

Гранулометрический анализ донных отложений фоновых участков реки Нуры показал резкое преобладание в них фракций крупного (около 57%) и среднего (около 30%) песка; заметна доля грубозернистого песка (до 7%). Доля более тонких фракций незначительна (табл. 39). Такое распределение реально отражает состав природного аллювия степных рек данного региона.

В техногенных илах резко преобладают более тонкие частицы (табл. 39). Так, заметно увеличена доля глинистых частиц (до 10–20%), а также фракций мелкого и тонкого песка и алеврита. Какой-либо четкой закономерности в вертикальном распределении фракций вблизи источника загрязнения в толще илов отмечено не было (табл. 39). По мере удаления от источника воздействия отмечается, во-первых, общее снижение содержания более тонких (алеврита и глины) фракций, во-вторых, обогащение нижележащих слоев илов в сравнении с поверхностными слоями песчаными частицами и обеднение глинистыми и алевритовыми. Это указывает на существование определенной дифференциации мигрирующего в русле реки твердого материала и на развитие процессов его переотложения, которые более активно вовлекают в перенос тонкие фракции отложений. Таким образом, техногенные илы сравнительно интенсивно размываются и перемешиваются вниз по реке.

Т а б л и ц а 39. Гранулометрический состав техногенных илов р.Нуры, %

Створ опробования	Горизонт, см	Ф р а к ц и я, мм					Алеврит	Глина	
		П е с о к							
		грубозер- нистый	крупный	средний	мелкий	тонкий			
3 км ниже канавы стоков	0-20	2,7	3,1	54,5	7,8	16,1	3,8	12	
	20-40	2,6	3,1	3,7	5,2	12,7	50,8	21,9	
	40-60	2,5	3	56,7	7,9	15,9	3,9	10	
	60-80	0,7	0,7	17	19	21	15	26,6	
	80-100	2,0	3,0	13	39	1	22	20	
	100-120	0,7	0,7	28,7	3,3	50	3,3	13,3	
	120-140	5,7	3,0	3,5	13,2	6,8	49,9	17,9	
	9 км ниже канавы	40-60	1,3	3,4	27,2	31,5	8,4	5,3	22,9
		80-100	0,3	8	27	31,4	12,1	5,1	16,1
		120-140	0,6	22	24,8	32,6	12,1	1,4	6,5
	32 км ниже канавы	20-40	0,6	9,3	31,6	32,7	8,2	5,4	12,2
		20-40	0,1	2,2	31	30,1	8,8	5,2	22,6
90-120		0,8	27,4	86,9	25,8	2,1	0,8	6,7	
ФОН	0-80	6,6	57,4	30,2	1,9	0,5	0,8	8,1	

Т а б л и ц а 40. Основные компоненты химического состава (%) техногенных илов р.Нуры (слой 0-30 см)

Компонент	Фон	Техногенный ил ниже сброса стоков		
		4,4 км	9 км	44,5 км
SiO ₂	74,90	42,37	50,46	50,5
TiO ₂	0,24	0,80	0,75	0,68
Al ₂ O ₃	11,66	17,26	17,26	12,95
Fe ₂ O ₃	1,28	1,41	1,24	3,04
FeO	1,41	3,45	4,31	2,16
MnO	0,06	0,09	0,09	0,38
CaO	1,35	10,51	4,44	5,92
MgO	0,62	0,7	1,0	1,0
Na ₂ O	2,94	0,5	1,3	2,05
K ₂ O	3,36	1,00	1,9	1,0
P ₂ O ₅	0,07	0,34	0,27	0,29
H ₂ O ²	0,26	0,68	1,66	4,04
ППП	1,73	19,6	14,39	14,94
S свободная	<0,1	0,27	0,41	0,4
S общая	<0,10	0,54	0,83	0,81
CO ₂	0,13	6,38	1,98	4,4
Фтор	0,02	0,05	0,025	0,05
кг, мг/кг	0,044	200	200	10

Примечание: ППП - здесь и далее потери при прокаливании.

Т а б л и ц а 41. Основные компоненты химического состава (%) донных отложений р.Нуры (слой 0-20 см, 12,5 км ниже сброса сточных вод)

Компонент	Техногенный ил			
	1	2	3	5
SiO ₂	57,6	50,5	64,8	52,23
TiO ₂	0,69	0,75	0,59	0,79
Al ₂ O ₃	13,95	14,82	11,99	15,37
Fe ₂ O ₃	2,95	2,65	2,55	3,33
FeO	1,44	2,87	2,44	2,73
MnO	0,1	0,11	0,09	0,1
CaO	2,9	4,32	2,4	3,68
MgO	1,6	1,8	1,8	2,6
Na ₂ O	1,35	1,00	1,65	1,1
K ₂ O	2,05	1,8	2,2	2,1
P ₂ O ₅	0,23	0,26	0,15	0,24
H ₂ O	2,38	3,1	1,32	2,64
ППП	12,48	15,25	7,92	12,07
S свободная	0,14	0,3	0,25	0,34
S общая	0,27	0,61	0,5	0,65
CO ₂	1,54	1,98	1,1	1,98
Фтор	0,03	0,03	0,03	0,03
кг, мг/кг	20	100	15	200

1 - Номер вертикали опробования.

Техногенные илы принципиально отличаются от фоновых донных отложений и содержанием основных компонентов химического состава (табл. 41). Так, донные отложения фоновых участков русла р. Нуры характеризуются преобладанием SiO_2 , невысоким содержанием органических веществ, отсутствием серы; их состав довольно стабилен в пространстве. В техногенных илах доля кремния резко снижается (в среднем около 40%, иногда снижалась до 26–35%), заметно возрастает практически содержание всех других компонентов, стабильно присутствуют высокие концентрации серы; резко увеличивается содержание органических веществ. Минеральный состав илов, резко отличаясь от состава коренного аллювия, менее выдержан в пространстве. Это наблюдается даже в пределах одного створа наблюдения (табл. 41).

Химический состав техногенных илов на более глубоких горизонтах несколько отличается от верхних слоев, что является следствием его преобразования при консолидации и изменения различными диagenетическими процессами. В частности, увеличивается содержание соединений железа, марганца, магния, натрия, фосфора и уменьшается содержание серы, фтора, органических веществ, кальция.

В целом, химическое своеобразие илов выдерживается на значительных расстояниях. Так, даже на удалении в 100 км состав илов практически идентичен составу илов вблизи источника загрязнения. Различия проявляются лишь в уровнях концентрирования поллютантов, прежде всего и.

Отмеченные выше характерные литогеохимические особенности техногенных илов фиксируются и при исследованиях в других регионах. Например, участки с развитием техногенных илов прослеживались в руслах многих рек Московской области. В частности, это наиболее резко выражено для участков русла р. Пахры ниже г. Подольска и р. Клязьмы в г. Щелково. На отдельных участках русла (в затонах, в местах резкого меандрирования и т.п.) мощность подобных отложений достигает 1–1,5 м. В пространственном отношении они могут занимать заметную часть современной долины. Как известно, сортировка донных наносов по длине русла у типично равнинных малых рек в природных условиях выражена слабо (Маккавеев, 1955). В данном случае в р. Пахре ниже г. Подольска гранулометрическая структура донных отложений резко трансформируется (табл. 42). Заметно возрастает доля глинистой и глинистой фракций (поставка со сточными водами), в меньшей степени фракции крупного песка (поставка с поверхностных территорий). Техногенное воздействие фиксируется даже в изменении минерального состава отложений. Так, техногенные илы от фоновых донных отложений отлича-

Таблица 42. Гранулометрический состав техногенных илов р. Пахры в зоне влияния г. Подольска

Участок реки	Фракция, мм				
	Песок		Алеврит	Глина	
	крупный	мелкий			
	1-0,25	0,25-0,1	0,1-0,01	0,01-0,005	<0,005
Выше города	19,8	53,1	26,2	0,5	0,4
Центр города	29	34,9	33,4	1,3	1,4
Ниже города, 3 км	8,7	33,5	49,2	3,8	4,8
Ниже города, 9 км	33,5	32,5	31	1,4	1,6
Ниже города, 25 км	15,7	40,2	40,6	1,6	1,8

ются повышенным содержанием гидроксидов железа, карбонатных минералов. Существенны различия и в химическом составе (табл. 43). Характернейшая особенность техногенных илов – чрезвычайно высокое содержание в них техногенной органики (нефтепродуктов, ПАВ, ПХБ и т.п.). Например, содержания битумоидов в отложениях р. Пахры выше г. Подольска колебались в пределах 0,04–0,1 г/кг; ниже города они находились в пределах 0,8–10 г/кг.

Очень интенсивно техногенные илы развиты в р. Инсар в зоне влияния г. Саранска (Мордовия). Если фоновые участки русла выстланы типичным речным аллювием, представляющим собой разновидность песков с обилием более крупного материала и присутствием незначительных количеств глинистых частиц, то в зоне загрязнения, фиксируемой до устья, русло р. Инсар практически полностью сложено техногенными илами мощностью, как правило, до 1–1,2 м, в отдельных случаях до 2,5–3 м. Расчеты показали, что в русле р. Инсар на участке от города до устья (протяженностью в 70 км) аккумуляровалось примерно 0,5 млн. м³ илов. По своему гранулометрическому и химическому составу илы резко отличаются от природного аллювия. Так, довольно четко прослеживается тенденция к увеличению доли более тонких частиц, прежде всего грубого алеврита и грубой глины. Это, в частности, находит отражение в своеобразном распределении доли физической глины (рис. 13). Как видим, на участке реки выше города ее доля в среднем составляет около 17%, при входе реки в пределы города увеличивается до 25–30%. По мере удаления вниз по течению вплоть до устья отмечается снижение доли глинистых частиц, причем на отдельных уча-

Т а б л и ц а 42. Гранулометрический состав техногенных илов р.Пахры в зоне влияния г.Подольска

Участок реки	Ф р а к ц и я, м м				
	П е с о к		А л е в р и т	Г л и н а	
	крупный	мелкий			
	1-0,25	0,25-0,1	0,1-0,01	0,01-0,005	<0,005
Выше города	19,8	53,1	26,2	0,5	0,4
Центр города	29	34,9	33,4	1,3	1,4
Ниже города, 3 км	8,7	33,5	49,2	3,8	4,8
Ниже города, 9 км	33,5	32,5	31	1,4	1,6
Ниже города, 25 км	15,7	40,2	40,6	1,6	1,8

ются повышенным содержанием гидроксидов железа, карбонатных минералов. Существенны различия и в химическом составе (табл.43). Характернейшая особенность техногенных илов - чрезвычайно высокое содержание в них техногенной органики (нефтепродуктов, ПАВ, ПХБ и т.п.). Например, содержания битумоидов в отложениях р.Пахры выше г.Подольска колебались в пределах 0,04-0,1 г/кг; ниже города они находились в пределах 0,8-10 г/кг.

Очень интенсивно техногенные илы развиты в р.Инсар в зоне влияния г.Саранска (Мордовия). Если фоновые участки русла выстланы типичным речным аллювием, представляющим собой разновидности песков с обилием более крупного материала и присутствием незначительных количеств глинистых частиц, то в зоне загрязнения, фиксируемой до устья, русло р.Инсар практически полностью сложено техногенными илами мощностью, как правило, до 1-1,2 м, в отдельных случаях до 2,5-3 м. Расчеты показали, что в русле р.Инсар на участке от города до устья (протяженность в 70 км) аккумуляровалось примерно 0,5 млн.м³ илов. По своему гранулометрическому и химическому составу илы резко отличаются от природного аллювия. Так, довольно четко прослеживается тенденция к увеличению доли более тонких частиц, преобладает доля более грубого алеврита и грубой глины. Это, в частности, находит отражение в своеобразном распределении доли физической глины (рис.13). Как видим, на участке реки выше города ее доля в среднем составляет около 17%, при входе реки в пределы города увеличивается до 25-30%. По мере удаления вниз по течению вплоть до устья отмечается снижение доли глинистых частиц, причем на отдельных уча-

89

Техногенные илы принципиально отличаются от фоновых донных отложений и содержанием основных компонентов химического состава (табл.40). Так, донные отложения фоновых участков русла р.Нуры характеризуются преобладанием SiO₂, невысоким содержанием органических веществ, отсутствием серы; их состав довольно стабилен в пространстве. В техногенных илах доля кремния резко снижается (в среднем около 40-55%, иногда снижалась до 26-35%), заметно возрастает практически содержание всех других компонентов, стабильно присутствуют высокие концентрации серы; резко увеличивается содержание органических веществ. Химический состав илов, резко отличаясь от состава коренного аллювия, уже менее выдержан в пространстве. Это наблюдается даже в пределах одного створа наблюдения (табл.41).

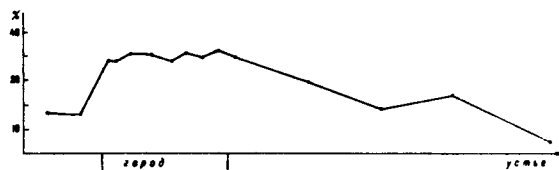
Химический состав техногенных илов на более глубоких горизонтах залегания несколько отличается от верхних слоев, что является следствием его преобразования при консолидации и изменения различными диagenетическими процессами. В частности, увеличивается содержание соединений железа, марганца, магния, натрия, фосфора и уменьшается доля серы, фтора, органических веществ, кальция.

В целом, химическое своеобразие илов выдерживается на значительных расстояниях. Так, даже на удалении в 100 км состав илов практически идентичен составу илов вблизи источника загрязнения. Различия проявляются лишь в уровнях концентрирования поллютантов, прежде всего ртути.

Отмеченные выше характерные литогеохимические особенности техногенных илов фиксируются и при исследованиях в других регионах. Например, участки с развитием техногенных илов прослеживались в руслах многих рек Московской области. В частности, это наиболее резко выражено для участков русла р.Пахры ниже г.Подольска и р.Клязьмы ниже г.Шелково. На отдельных участках русла (в затонах, в местах резкого меандрирования и т.п.) мощность подобных отложений достигала 1-1,5 м. В пространственном отношении они могут занимать заметную часть современной русла. Как известно, сортировка донных наносов по длине русла у типично равнинных малых рек в природных условиях выражена слабо (Маккавеев, 1955). В данном случае в р.Пахре ниже г.Подольска гранулометрическая структура донных отложений резко трансформируется (табл.42). Заметно возрастает доля алевритовой и глинистой фракций (поставка со сточными водами), в меньшей степени фракции крупного песка (поставка с поверхностным стоком с городских территорий). Техногенное воздействие фиксировалось даже в изменении минерального состава отложений. Так, техногенные илы от фоновых донных отложений отлича-

Т а б л и ц а 43. Химический состав (%) техногенных илов
р.Пахры в зоне влияния г.Подольска

Компонент	Ф о н	Техногенный ил ниже города	
		2 км	9 км
SiO ₂	78,5	63,71	69,7
TiO ₂	0,47	0,39	0,22
Al ₂ O ₃	4,58	8,65	7,43
Fe ₂ O ₃ +FeO	2,68	3,93	2,94
MnO	0,07	0,02	0,03
MgO	1,27	0,66	0,5
CaO	3,17	6,09	5,73
Na ₂ O	0,71	0,69	0,57
K ₂ O	1,61	1,63	1,12
P ₂ O ₅	0,27	0,59	0,39
H ₂ O ²	0,82	0,96	0,44
H ₂ O ⁺	2,88	3,72	2,62
Ф т о р	0,2	0,21	0,2
CO ₂	2,06	3,19	1,82
S общая	0,04	0,09	0,06
ППП	2,07	6,78	4,2
С органичес- кий	1,2	4,27	1,97



Р и с. 13. Распределение физической глины
в техногенных илах р.Инсар в зоне влияния г.Саранска

стках в составе илов преобладают либо средние пески, либо грубый
адерит.

В техногенных илах по сравнению с фоновыми отложениями резко

Т а б л и ц а 44. Химический состав (%) техногенных илов
р.Инсар

Компонент	Ф о н	Техногенный ил		
		Центр города	Ниже очистных сооружений	50 км ниже города
SiO ₂	83,63	61,07	55,61	53,42
TiO ₂	0,33	0,53	0,6	0,57
Al ₂ O ₃	5,22	9,1	13,25	10,16
Fe ₂ O ₃	2,03	3,51	6,02	4,75
FeO	0,57	1,94	2,51	2,16
MnO	0,078	0,05	0,057	0,097
CaO	0,78	2,04	1,88	9,43
MgO	0,37	1,21	1,05	1
Na ₂ O	0,56	0,84	0,87	0,97
K ₂ O	1,05	1,68	2,1	1,89
P ₂ O ₅	0,19	0,59	0,4	0,49
H ₂ O	1,37	2,72	1,17	2,4
ППП	3,66	13,52	13,5	14,31
S общая	<0,1	0,42	0,74	0,28
CO ₂	0,5	0,66	0,88	0,86

снижается доля кремния и заметно возрастает содержание практически
всех других компонентов, резко увеличивается количество органичес-
ких веществ, стабильно присутствуют значимые содержания серы. Не-
смотря на то, что химический состав илов, резко отличаясь от соста-
ва коренного аллювия, заметно менее стабилен в пространстве, гео-
химическое своеобразие илов выдерживается на значительных расстоя-
ниях (табл.44).

Таким образом, интенсификация процессов антропогенного лито-
генеза приводит к формированию нового типа геологических образова-
ний – техногенной фации руслового аллювия, то есть техногенных
илов. Именно илы являются ареной развития техногенных потоков рас-
сеяния многих загрязнителей, в том числе ртути.

Обычно потоки рассеяния химических элементов в донных отложениях описываются преимущественно в виде линейных объектов. Это обусловлено существующей технологией опробования русловых наносов — маршрутная съемка с отбором единичной пробы верхнего слоя отложений у уреза воды. Во многих случаях это оправдано и достаточно эффективно. Однако получаемые при этом данные не позволяют в должной мере оценить масштабы, протяженность и интенсивность загрязнения водотоков, а также выявить структурно-морфологические особенности зон загрязнения. В то же время, в экологии речную систему принято рассматривать как трехмерную структуру, в которой значение имеют изменения факторов среды и соответствующих ее параметров по течению водотока, поперек русла и по вертикали. Сказанное полностью относится и к толще донных отложений (техногенных илов), обладающих объемными параметрами. Естественно, что техногенные потоки тоже характеризуются не только протяженностью, но и реальной шириной и вертикальной мощностью. Именно поэтому нами при изучении техногенных потоков рассеяния загрязнителей в илах кроме "стандартного" маршрутного литохимического опробования широко используется новый прием — так называемый метод поперечного створового опробования русла реки.

Суть этого приема, до настоящего времени практически не использующегося при аналогичных работах, заключается в следующем. Поперек русла реки закладывается гидрологический профиль (створ), на котором выполняются детальные промеры глубин. Одновременно проводится морфологическое описание литологии выстилающих русло донных отложений. Это позволяет получить своеобразный поперечный разрез русла реки. Затем специальным пробоотборником с лодки (перемещающейся по тросу, закрепленному поперек русла, что позволяет четко фиксировать точку опробования) проводится отбор донных отложений по так называемым вертикалям (точкам опробования на створе). Количество последних определяется шириной русла, его литологической структурой и гидродинамикой водотока. На каждой вертикали отбирается колонка донных отложений — для техногенных илов, основных носителей ртути, на максимальную их мощность (в отдельных случаях — до 3,5 м), а для собственно руслового аллювия (разновидности песков) — до 20–40 см. Как правило, каждая такая колонка (преимущественно для илов) состоит из нескольких проб, отбираемых по слоям (0–20 см, 20–40 см, 40–60 см и т.д. до коренного аллювия, который

по возможности также опробовался). Таким образом, например при мощности илов в 3 м, отбирается до 15 проб на одной вертикали. В отдельных случаях отбираемые слои могут быть более мощными (по 30, 40 или 60 см).

Кроме того, вблизи каждого створа (в интервале 100–150 м выше и ниже по течению) дополнительно отбираются пробы донных отложений на характерных участках русла. Особенно тщательно опробовываются заливы, затонины, побочки, прирусловые отмели, участки интенсивного развития водной растительности, то есть те места, где реально можно было ожидать аккумуляцию илов.

При всей своей чрезвычайной трудоемкости такое опробование позволяет выявить трехмерную структуру зон загрязнения, формирующихся в русле водотока, практически исключить вероятность ошибки, возникающей при отборе единичной пробы у уреза воды (что, как правило, широко практикуется при оценках степени загрязнения), и объективно оценить уровень загрязнения реки.

В частности, по указанной технологии осуществлялось опробование техногенных илов в р. Нуре. Всего на отрезке реки от Самаркандского водохранилища до п. Самарка (протяженностью около 100–105 км) было заложено 34 таких створа, позволивших в итоге реально оценить интенсивность и масштабы техногенного загрязнения, а также выявить особенности пространственного распределения ртути в илах. Нам представляется интересным и принципиальным рассмотреть полученные результаты более подробно.

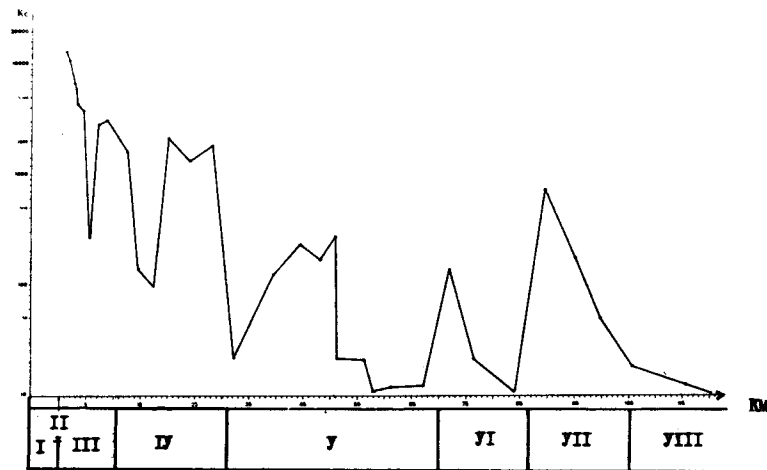
Как уже отмечалось, основными концентраторами ртути в р. Нуре являются техногенные илы, в которых фиксируются ее контрастные и протяженные потоки рассеяния. Практически весь отрезок реки от города Темиртау до п. Самарка характеризуется ярко выраженными и чрезвычайно контрастными техногенными потоками этого металла в илах, которые стабильны по протяженности, площади русла и в толще самих отложений (рис. 14). Интенсивность техногенного воздействия подтверждается и тем, что техногенные аномалии достаточно контрастно проявились не только в илах, но и в песчаных разновидностях отложений.

Анализ геоморфологических особенностей русла реки, характера распределения ртути в русловом аллювии, а также самих илов по площади русла позволяет выделить в структуре фиксируемого потока рассеяния ртути ряд участков с характерным лишь для них распределением ртути: 1 — русло реки от плотины Самаркандского водохранилища до устья Главной канавы сточных вод; 2 — Главная канава сточных

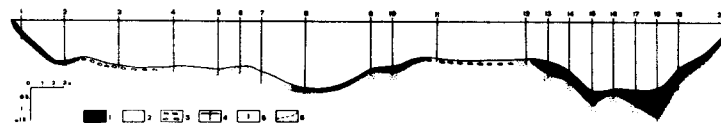
вод; 3 - от устья канавы до с.Гагаринское; 4 - от с.Гагаринское до п.Ростовка; 5 - от п.Ростовка до Интумакского водохранилища; 6 - зона Интумакского водохранилища; 7 - от указанного водохранилища до строящегося Самарского водохранилища; 8 - ниже п.Самарка.

Литохимическое опробование, выполненное на участке реки от плотины Самаркандского водохранилища до устья Главной канавы (участок I), выявило наличие в русле значительных по площади зон скопления техногенных илов, максимальная мощность которых достигает 1,2 м (рис.15). Характерной особенностью русла на данном участке является ярко выраженная пестрота литологического состава выстилающих его отложений. Наблюдается незакономерное чередование песчано-гравийно-галечной массы, разнозернистых песков, илистых песков, техногенного ила. Это связано с чрезвычайно нестабильным гидродинамическим режимом водотока, обусловленного периодическими попусками воды из водохранилища и поступлением поверхностного стока с городской территории. Поступление загрязненных вод из водохранилища и поверхностного стока (дождевого и талого) - основная причина формирования техногенных аномалий ртути. Ее концентрации в илах в среднем в 170 раз выше фона; Кс в отдельных точках достигает 2273 (табл.45). Обращают на себя внимание и достаточно высокие концентрации ртути в песчаных разновидностях аллювия, что, по-видимому, связано с сорбцией ртути на крупных фракциях и наличием илистого наполнителя в песках. Существующая пестрота литологии руслообразующих пород обуславливает и очень высокую вариабельность распределения ртути по площади русла (коэффициент вариации для донных отложений в целом составляет около 330%). Однако, несмотря на это общий уровень загрязнения достаточно высок, о чем свидетельствует и тот факт, что на этом 4-км отрезке русла во всей массе илов и в 0-20 см слое песков присутствует 690 кг ртути.

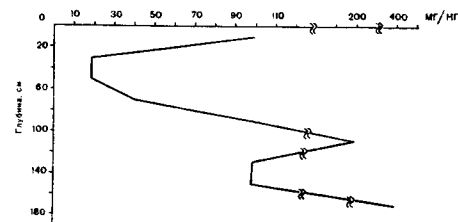
Главная канава сточных вод - основной поставщик ртути в реку Нуру в прошлые годы и один из основных в настоящее время - практически на всем протяжении заполнена техногенными илами. Их мощность в нижней ее части, даже несмотря на сильное течение, достигает в отдельных местах 1,8 м. Уровни содержания ртути в более чем 50% проб находятся в пределах экстремально высоких значений (100-600 мг/кг), превышая фоновый уровень в тысячи раз (табл.46). Как правило, верхние слои (до 20-30 см) донных отложений стабильно характеризуются содержаниями ртути в 100-200 мг/кг на всем протяжении канавы, редко достигая 300-600 мг/кг. Более низкие уровни (7-40 мг/кг) чаще встречаются в слое 30-60 см, а к низу концентрации ртути



Р и с. 14. Ртуть в техногенных илах р.Нуры.
I-VIII - выделяемые участки (см. в тексте)



Р и с. 15. Поперечный разрез русла р.Нуры на участке I
1 - техногенные илы, 2 - пески, 3 - песчано-гравийно-галечные отложения, 4 - вертикали опробования, 5 - номер вертикали, 6 - нижняя граница илов



Р и с. 16. Вертикальное распределение ртути в техногенных илах Главной канавы сточных вод

Т а б л и ц а 45. Параметры распределения ртути в донных отложениях р.Нуры на участке выше Главной канавы стоков

Параметр	Техногенные или	Пески	Донные отложения в целом
Среднее, мг/кг	7,5	1,0	6,8
Пределы, мг/кг	0,5-100	0,3-4	0,3-100
K _c (средний)	170	23	155
K _c (пределы)	11-2273	7-91	7-2273
Доля отложений от площади русла в створе наблюдения, %	48	52	100
Максимальная мощность илов, см	120	-	-
Количество ртути ^I , кг	540	150	690

^IЗдесь и далее для илов с учетом всей их массы, для песков - в верхнем 0-20 см слое; фоновый уровень ртути = 0,044 мг/кг.

ти, достаточно резко и закономерно варьируя, возрастают до 300-600 мг/кг (рис.16). Безусловно, более резкое концентрирование ртути в нижних слоях илов обусловлено тем, что их образование произошло на тот период, когда сброс ртути в водоток был особенно велик (то есть по всей видимости, в 1960-70-е годы).

Участок реки от Главной канавы до с.Гагаринского, протяженностью 9-10 км, отличается максимальным уровнем загрязнения русла ртутью (участок 3). Одновременно это и зона наиболее интенсивного отложения техногенных илов (табл.47, рис.17). Так, илы выстилают от 44% (ярко выраженный перекал) до 98% площади русла. В среднем на участке около 78% площади русла заполнено техногенными илами. Их максимальная мощность колеблется от 60 см до 340 см, составляя в среднем для участка около 184 см. Полученные данные показывают, что средние концентрации ртути в илах на разных створах изменяются от 100 до 560 мг/кг (K_c = 2272-12726!); максимальные уровни достигают значений в 2000-3000 мг/кг, то есть 0,2-0,3%! Интенсивность загрязнения настолько велика, что даже в песчаных разновидностях донных отложений фиксируются чрезвычайно контрастные аномалии ртути (табл.47). По мере удаления от источника при общем высоком уро-

Т а б л и ц а 46. Параметры распределения ртути в донных отложениях Главной канавы сточных вод

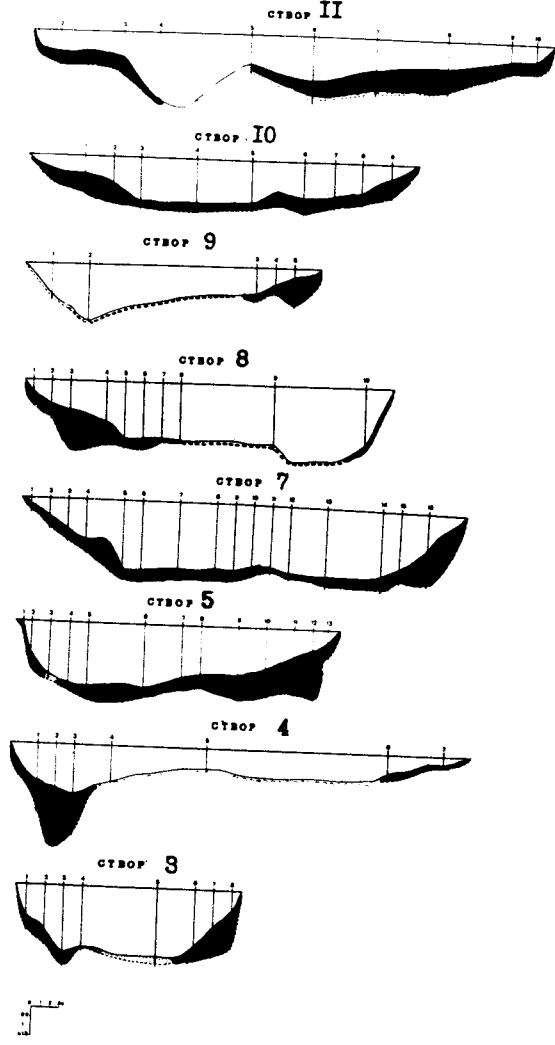
П а р а м е т р	Техногенные или
Среднее, мг/кг	103
Пределы, мг/кг	7-600
K _c (средний)	2341
K _c (пределы)	159-13636
Максимальная мощность илов, см	180
Количество ртути ^I , кг	1180

^I При средней мощности илов в 50 см.

вне и на фоне незакономерной вариации прослеживается тенденция к определенному снижению концентраций как в илах, так и в песках (табл.47, рис.14). Ориентировочно запасы ртути, накопившиеся в донных отложениях на данном участке реки, оцениваются примерно в 84 тонны, причем подавляющая ее часть связана с техногенными илами.

Если мощность илов составляет не более 40-60 см, то пространственное распределение ртути в толще отложений достаточно однородное. При более значительных их мощностях (более 1-1,5 м) вертикальное распределение может быть самым разнообразным. Так, очень часто максимальные уровни (до 1000-2000 мг/кг) могут фиксироваться в слое 60-90 см (рис.18). В других случаях может отмечаться постепенное убывание концентраций ртути от слоя 0-50 см к низу, либо наоборот - резкое увеличение в нижних горизонтах илов. По всей видимости, фиксируемая неоднородность вертикального (как и площадного) распределения ртути в толще илов отражает достаточно сложный процесс их отложения в русле реки, сопровождающийся постоянным переложением, различными диагенетическими процессами и изменениями и т.д. С точки зрения потенциального воздействия илов на водную фазу особую опасность представляет практически повсеместная значительная обогащенность их верхней, наиболее активной части, ртутью, поскольку это не исключает не только выделение растворенных форм ртути в водную толщу при различных физико-химических изменениях, но и при механическом воздействии водного потока на подстилающие русловые отложения. Здесь следует особо отметить, что уровень загрязнения данного участка р.Нуры по своим количественным характеристикам на один-два порядка превышает известные в мире критические

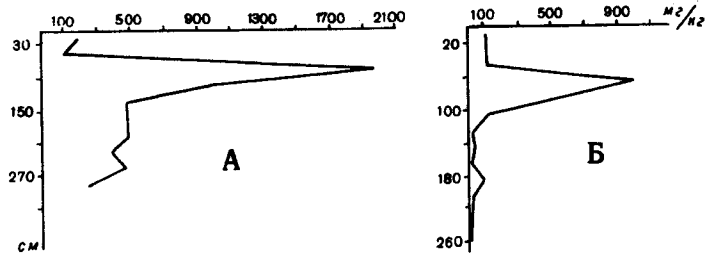
Р в с.17. Поперечные разрез русла р.Нури на участке 3.



Т а б л и ц а 47. Параметры распределения илти в донных отложениях реки Нури на участке 3 (от Главной канавы сточных вод до с.Гагаринского)

Створ № (расстояние от Главной канавы сточных вод, км)	Содержание илти, мг/кг (в скобках Кс)			Среднее для донных отложений в целом	Коэффициент вариации, %	Максимальная мощность илов, см	Доля илов от площади русла, %	Количество илти в донных отложениях, кг
	Техногенные илы		Пески					
	среднее	пределы						
2 (0,5)	129 (2932)	100-300 (2272-6818)	7 (159)	100 (2272)	69	60	62,5	650
3 (1,1)	560 (12727)	100-3000 (2272-68180)	100 (2272)	550 (12500)	195	200	60,4	8100
4 (1,4)	460 (10455)	100-2000 (2272-45455)	10 (227)	440 (10000)	86	150	50	4250
5 (2,6)	293 (6659)	3-3000 (68-68180)	10 (227)	230 (6591)	34,1	340	96	20900
6 (2,9)	250 (5682)	10-2000 (227-45855)	10 (227)	240 (5455)	70	140	98	4900
7 (3,2)	185 (4204)	15-600 (341-13636)	5 (114)	180 (4091)	44	180	98	2900
8 (4,4)	164 (3727)	6-400 (136-9091)	4,3 (98)	140 (3182)	53	200	50	7050
9 (5,4)	111,1 (252)	3-20 (68-454)	2,5 (57)	8,4 (131)	84	145	44	180
10 (7,1)	100 (2272)	4-300 (9-6818)	1 (23)	100 (2773)	74	240	98	20100
II (9,0)	127 (2886)	20-300 (454-6818)	5,3 (120)	97 (2205)	106	180	80	15250
Всего участка	228 (5182)	3-3000 (9-68180)	15,5 (352)	215 (4886)	112	164	78	84280

(84,3 т)



Р и с. 18. Распределение ртути в техногенных илах на створе 4 (А) и на створе 5 (Б).

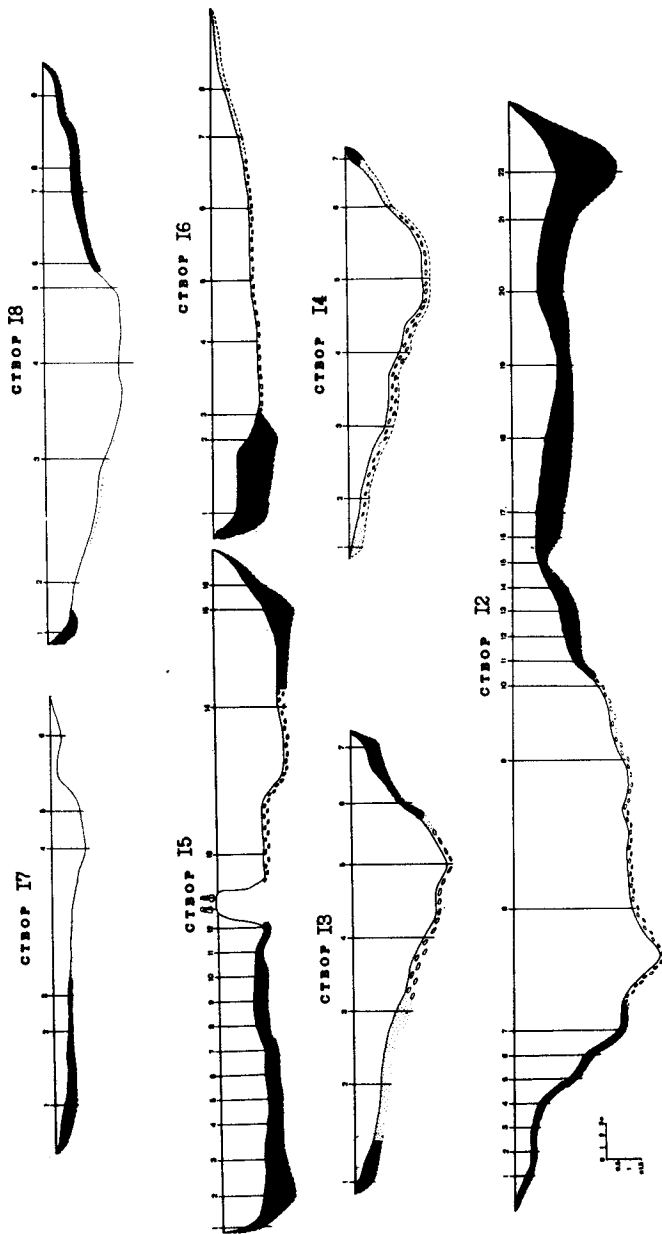
экологические ситуации, связанные с воздействием ртути и описанные в литературе.

В общей структуре руслоформирующих отложений на участке 4 (от с.Гагаринского до п.Ростовка) техногенные илы занимают уже заметно меньшую долю, нежели на предыдущем (табл.48, рис.19). Однако следует отметить, что некоторые створы опробования (№ 14,18) были заложены на типичных перекатах, высланных грубыми песчаными отложениями. В то же время, техногенные аномалии ртути проявились достаточно резко как в илах, так и в песках. Так, даже на удалении от основного источника загрязнения в 20-30 км в донных отложениях фиксируются экстремально высокие уровни этого металла (до 100-200 мг/кг), причем на значительных участках русла. Более того, на данном отрезке реки широко развиты довольно крупные затонины, заполненные мощной (до 1,5 м) толщей техногенных илов. В частности, в районе створа 14 (рис.19), в пределах которого развиты в основном песчаные отложения, а содержания ртути заметно понижены, в одной из таких затонин фиксировались очень высокие концентрации ртути, особенно в верхних 50 см (рис.20).

Заметное, в отдельных случаях преобладающее участие типичных русловых песчаных отложений (хотя и включающих илистый наполнитель) в строении и ярко выраженная литологическая пестрота русла способствуют резкому возрастанию площадной неоднородности в распределении ртути, что подтверждается высокими значениями коэффициентов вариации (табл.48). Еще более резко выражена вертикальная неоднород-

Т а б л и ц а 48. Параметры распределения ртути в донных отложениях реки Нурн на участке 4 (с.Гагаринское - п.Ростовка)

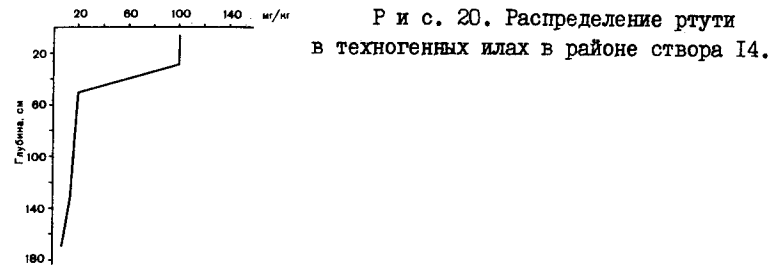
Створ № (расстояние от Главной канавы сточных вод, км)	Содержание ртути, мг/кг (в скобках Кв)				Среднее для донных отложений в целом	Коэффициент вариации	Максимальная мощность илов, см	Доля илов от площади донных отложений, %	Количество ртути в донных отложениях, кг
	Техногенные илы		Пески						
	среднее	пределы	среднее	пределы					
12 (12,5)	65 (1477)	3-200 (68-4545)	1 (23)	0,5-1,5 (12-34)	62 (1409)	129	240	71	21300
13 (14,5)	6,1 (133)	0,6-15 (14-341)	0,5 (12)	0,3-0,6 (7-14)	3,0 (66)	298	60	32	140
14 (17,6)	4,1 (93)	1,5-7 (34-159)	0,5 (12)	0,3-0,7 (7-16)	1,7 (39)	216	20	15	100
15 (20,6)	100 (2272)	80-120 (1818-2727)	0,8 (18)	0,7-4,0 (7-91)	46 (1045)	106	120	64	13600
16 (23,8)	54 (1227)	15-100 (341-2272)	15 (341)	0,5-100 (12-2272)	50 (1136)	87	120	26	4600
17 (28,8)	82 (1863)	25-200 (568-4545)	0,46 (11)	0,3-1,8 (7-41)	41 (932)	314	90	30	3000
18 (31,9)	1 (23)	0,9-1,5(20-11)	0,5 (12)	0,4-0,6 (10-14)	0,7 (16)	22	40	42	100
В целом для всего участка	44,6 (1014)	0,6-200 (14-4545)	2,7 (61)	0,3-100 (7-2272)	29,2 (664)	167	98,6	40	42840 (42,8 т)



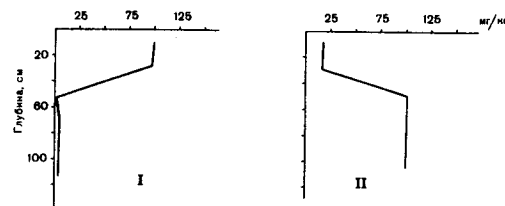
Р и с.19. Поперечные разрезы русла р.Нуры на участке 4.

родность, когда даже в пределах одного створа практически в соседних точках опробования отмечается принципиально разный характер распределения ртути в толще илов (рис.21). Однако, как показывает анализ, на данном участке реки фиксируется тенденция к более значимому обогащению верхних слоев, чем нижних. По крайней мере, такие участки русла преобладают по площади. Запасы ртути, накопившейся преимущественно в илах, на этом отрезке реки оцениваются примерно в 42,8 т. Вероятно, эта цифра может быть увеличена, если учесть, что существенное количество ее находится в илах, аккумулировавшихся в выше названных затонинах.

Участок 5 (от п.Ростовка до верховьев Интумакского водохранилища) по уровням содержания ртути четко разделяется на три характерные зоны, обусловленных особенностями руслового процесса в пределах каждой из них. Это неплохо фиксируется по осредненным данным распределения ртути и илов по руслу (рис.14). Вначале этого участка техногенные илы слагают существенную часть русла (табл.49, рис. 22, створы 19-22), отличаясь контрастными аномалиями ртути (в среднем в десятки и сотни раз выше фона). Следующая зона (створы 23-28) характеризуется явным преобладанием русловых эрозийных процессов, что способствует разубоживанию и выносу техногенного вещества и, соответственно, приводит к "затуханию" техногенных анома-



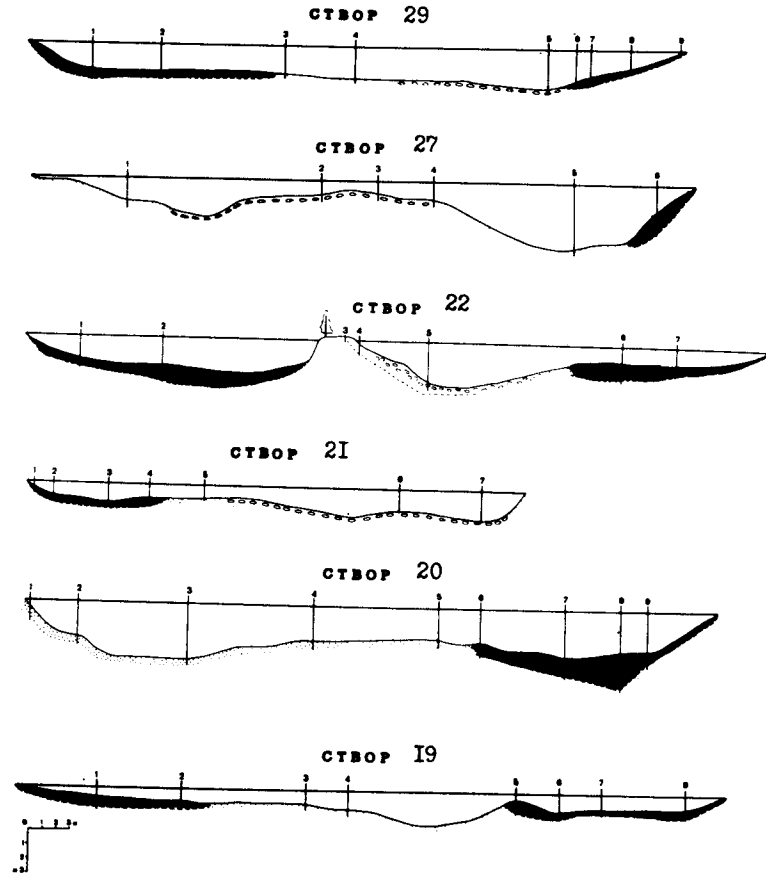
Р и с. 20. Распределение ртути в техногенных илах в районе створа I4.



Р и с.21.Распределение ртути в техногенных илах на створе I6
I - вертикаль I,
II - вертикаль 2
(расстояние между ними - 6 м)

Т а б л и ц а 49. Параметры распределения ругги в донных отложениях реки Нуры на участке 5 (п.Ростовка - Итуманское водохранилище)

Створ # (расстояние от Главной канавы сточных вод, м)	Содержание ругги, мг/кг (в скобках К0)				Среднее для донных отложений в целом	Коэффициент вариации, %	Максимальная мощность илов, см	Доля илов от площади ругги в лонных русла, %	Количество ругги в лонных отложениях, кг
	Технологичные илы		Пески						
	среднее	пределы	среднее	пределы					
Зона 1									
19 (39,4)	57 (130)	1,5-200 (34-4545)	0,90 (20)	0,6-1,2 (14-27)	46 (1045)	213	90	59	4700
20 (44,5)	10,7 (243)	0,5-25 (12-568)	0,40 (9)	0,3-0,5 (7-12)	7,7 (175)	114	120	34	1000
21 (48,2)	7,5 (170)	1,5-20 (34-455)	0,48 (11)	-	5,2 (118)	210	80	27	180
22 (51,2)	13,2 (300)	0,9-40 (20-1010)	0,61 (14)	0,15-1 (3-24)	6,5 (147)	334	60	74	1080
Среднее	21,9 (498)	0,5-200 (12-4545)	0,60 (13,6)	0,15-1,2 (3-27)	16,4 (373)	218	88	49	6960
Зона 2									
23 (51,5)	I (23)	0,7-1,1 (16-25)	0,93 (7,5)	0,08-1,5 (2-34)	0,95 (21)	15	20	4	2
24 (56,6)	I (23)	0,29-2 (6-45)	0,33 (7,5)	0,25-0,48 (6-11)	0,58 (13)	7	10	4	30
25 (устье р.Шербайнура)	I (23)	0,4-0,6 (9-13)	0,37 (8)	0,27-0,48 (6-11)	0,68 (15)	73	30	25	
26 (58)	0,5 (12)	0,4-0,6 (9-13)	0,40 (9)	0,29-0,45 (6-12)	0,41 (9)	8	20	9	5
27 (61,5)	0,6 (14)	0,4-1 (9-23)	0,14 (3)	0,1-0,2 (2-4)	0,34 (8)	88	60	11	15
28 (67,5)	0,6 (14)	0,3-3,5 (7-80)	1,1 (25)	0,17-1,4 (4-31)	1 (23)	130	40	24	100
Среднее	0,78 (18)	0,89-3,5 (6-80)	0,55 (12,5)	0,08-1,5 (2-34)	0,66 (15)	54	30	13	152
Зона 3									
29 (72,5)	2,5 (57)	0,48-5,5 (11-125)	1,6 (36)	1-5,5 (24-125)	2,3 (52)	59	60	56	270
В целом для участка	8,7 (198)	0,29-200 (6-4545)	0,66 (15)	0,08-5,5 (2-125)	6,5	103	54	30	7382 (7,4 т)



Р и с.22. Поперечные разрезы русла р.Нуры на участке 5.

лий. Коэффициенты концентрации ртути составляют в среднем 16-25, причем в песчаных разновидностях аллювия они даже могут быть несколько выше. Последнее объясняется наличием в песках илистого наполнителя. Это, в свою очередь, подтверждает активное размывание техногенных илов и их вторичное перестроение ("рассеивание") по всему руслу реки на рассматриваемом участке. В конце описываемого отрезка реки ее долина заметно расширяется, русло разбивается на две самостоятельные протоки, что отражается в интенсификации процессов аккумуляции переносимых наносов (створ 29). Для этой зоны характерно развитие широкой, болотистой поймы, сложенной с поверхности тонким илистым материалом с концентрациями ртути в среднем в 10-25 раз выше фона. В структуре донных отложений, выстилающих русло реки, заметно преобладают техногенные илы, достигающие мощности до 50-60 см. Заметно увеличены и уровни содержания ртути (табл.49). Общее количество ртути в донных отложениях реки на всем рассмотренном участке оценивается примерно в 7,4 т.

Следующий участок (№ 6) включает в себя Интумакское водохранилище. Верхняя его часть представляет собой сложную систему хаотично чередующихся проток, отмелей и островов, сильно заросших растительностью. Здесь создаются благоприятные условия для аккумуляции переносимых рекой илистых наносов, причем на значительной по площади территории. И действительно, большая часть отмелей и островов сложена с поверхности маломощными наилками и тонкими сильно илистыми песками, в которых фиксируются заметно повышенные концентрации ртути (табл.50). В нижней части водохранилища донные наносы в значительной мере формируются за счет сработки берегов и представляют собой хорошо отмытые пески с фоновыми уровнями ртути. Однако в маломощных наилках (до 5 см), отобранных на прибрежных отмелях, уровни ртути превышают фоновые в 3-10 раз, явно указывая на их техногенное происхождение (табл.50). Интумакское водохранилище, по всей видимости, является одним из главных "перехватчиков" транспортируемого рекой твердого взвешенного материала. Высокие уровни ртути, обнаруживаемые в илистых отложениях, указывают на существенную техногенную нагрузку на данный водоем. Это подтверждается и анализом сухих остатков отмерших планктонных водорослей с прибрежных отмелей, в которых фиксируются очень высокие (в 10-14 раз выше фона) уровни ртути, что указывает на активное биопоглощение этого металла планктонными организмами и не исключает вероятность процессов метилирования, одновременно создавая угрозу накопления ртути в пищевых цепях водохранилища. Общее количество ртути, накопив-

Т а б л и ц а 50. Ртуть в донных отложениях Интумакского водохранилища, мг/кг

Место отбора проб	Литологическая разновидность	Среднее (Кс)	Пределы колебаний (Кс)
Верховья	Наилки	1,13 (26)	1-2 (23-26)
	Пески тонкие илистые	0,66 (15)	0,35-0,90 (8-20)
Нижняя часть	Наилки	0,32 (7)	0,15-0,40 (3-10)
	Пески тонкие	0,046 (1)	0,02-0,08 (0,5-2)
	Сухая корка из водорослей ^I	0,6 (12)	0,5-0,7 (10-14)

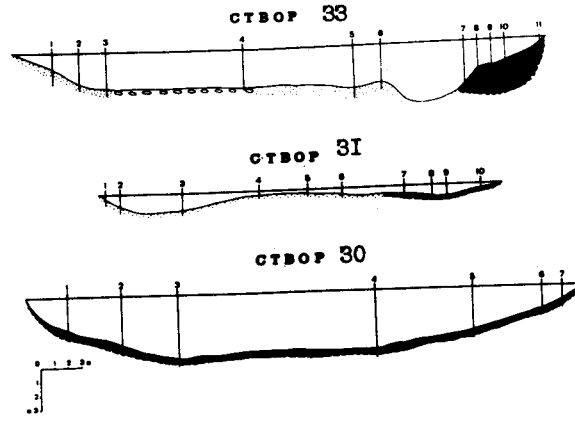
^I Фоновое содержание ртути = 0,05 мг/кг сухой массы.

шееся в донных наносах этого водоема ориентировочно может быть оценено в 0,4-0,5 т.

Особенности распределения ртути в донных отложениях реки в пределах участка 7 (от Интумакского водохранилища до п.Самарка) наглядно свидетельствуют о масштабах загрязнения р.Нуры (табл.51, рис.23). Данный отрезок реки обладает очень сложным геоморфологическим строением, отличаясь наличием многих протоков, стариц, затонин, резких излучин. Все это способствует интенсивной аккумуляции переносимого "техногенного" материала. Встречаются участки русла, где днище более чем на 90% выстлано техногенным илом с содержаниями ртути в сотни раз выше фона (табл.51, рис.23, створ 30). Даже там, где русло практически полностью выстлано типичным речным аллювием, встречаются линзы и скопления илов, в которых концентрации ртути во много раз выше фона. Характерно, что и в песках ее содержания также могут быть велики (табл.51). При небольшой мощности илов (в среднем 20-30 см, реже 70-120 см) какой-либо видимой дифференциации концентраций ртути в их толще не прослеживается. В отдельных случаях может фиксироваться слабо выраженная тенденция к некоторому относительному обогащению ртутью слоя 20-40 см, реже 40-60 см. Количество ртути, содержащееся в отложениях на данном участке реки, может быть оценено очень приблизительно - примерно в 9,3 т. Однако более важен тот факт, что даже на таком значительном удалении от основного источника загрязнения контрастность техногенных аномалий по-прежнему очень велика, а содержание ртути в отдельных случаях,

Т а б л и ц а 51. Параметры распределения ртути в донных отложениях р. Нуры на участке 7 (Итумакское водохранилище - п. Самарка)

Створ # (расстояние от Главной канавы сточных вод, км)	Содержание ртути, мг/кг (в скобках Ко)				Среднее для донных отложений в целом	Коэффициент вариации, %	Максимальная мощность илов, см	Доля илов от площади дна русла, %	Количество ртути в донных отложениях, кг
	Техногенные или		Пески						
	среднее	пределы	среднее	пределы					
30 (90,5)	35 (795)	25-45 (568-1023)	0,4 (9)	-	34 (727)	51	60	9000	
31 (95,5)	7,9 (180)	3-20 (68-454)	0,63 (14)	0,35-1,2 (8-27)	2,9 (66)	361	30	160	
32 (100,5)	2,5 (57)	2,0-3,5 (45-80)	1,2 (27)	0,29-3,5 (7-80)	1,2 (27)	65	20	100	
33 (105,5)	0,8 (18)	0,25-1,5 (6-34)	0,05 (1,1)	0,04-0,06 (1-1,5)	0,47 (11)	115	120	50	
В целом для всего участка	11,6 (26)	0,25-45 (6-1023)	0,57 (13)	0,04-3,5 (1-80)	9,6 (219)	145	58	9310 (9,3т)	



Р и с. 23. Поперечные разрезы русла р. Нуры на участке 7. Усл. обозначения см. рис. 15.

даже выше, нежели на участке реки перед Итумакским водохранилищем. По всей видимости, рассматриваемый отрезок русла представляет собой своеобразную геоморфологическую "ловушку" для значительной части транспортируемого рекой материала, обогащенного ртутью. Следует ожидать, что ниже по течению контрастность аномалий должна заметно снижаться, а в структуре донных наносов будут преобладать песчаные отложения.

Действительно, ниже п. Самарка русло реки в значительной степени сложено песчаными и песчано-гравийно-галечными отложениями с фоновыми концентрациями ртути. Лишь на прирусловых отмелях встречаются маломощные наилки, в которых фиксируются слабоконтрастные аномалии ртути (табл. 52). По мере удаления они постепенно "затухают", а уровни содержания ртути в илистых донных отложениях приближаются к фоновым.

Таким образом, результаты геохимического изучения донных отложений свидетельствуют о чрезвычайно сильном, экстремально высоком и экологически критическом уровне загрязнения водной системы р. Нуры ртутью. Зона влияния города прослеживается более чем на 100 км. Контрастность техногенных аномалий очень велика, а техногенные потоки ртути стабильны по протяженности, площади русла и в толще самих отложений. Структурно-морфологические особенности по-

Т а б л и ц а 52. Ртуть в илистых отложениях р.Нуры на участке ниже п. Самарка

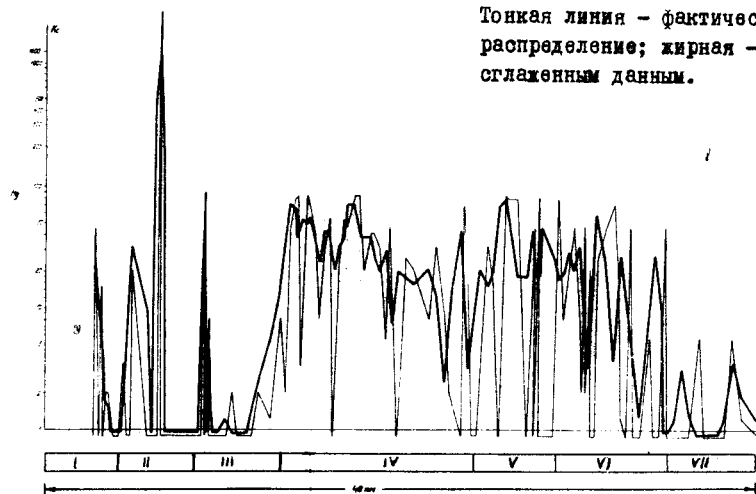
Место отбора проб	мг/кг (в скобках Кс)	
	Среднее	Пределы колебаний
с.Захаровка	0,15 (3,4)	0,03-0,2
п.Казгородок	0,10 (2,3)	0,05-0,2
п.Киевка	0,08 (2)	0,04-0,14
с.Черниговка	0,06 (1,4)	0,03-0,15
п.Энтузиаст	0,045 (1)	0,01-0,05
с.Рождественка	0,04 (1)	0,01-0,05
с.Сабанды	0,035 (1)	0,01-0,05
п.Кургальджинский	0,03 (1)	0,01-0,04

токов рассеяния определяются прежде всего мощностью источника загрязнения и во многом связаны с русловой дифференциацией наносов, что определяет неоднородную структуру техногенных аномалий в водотоке, то есть зон загрязнения, а также обуславливает тот факт, что в строении потоков рассеяния выделяется ряд участков с характерным лишь для них распределением элементов. Это подтверждается особенностями поведения ртути в техногенных илах в зонах влияния многих других источников загрязнения.

Так, рассмотрим морфологические особенности потоков рассеяния в пределах типичного равнинного урбандолафта, представленного средним городом с многопрофильным характером производства и связанной с ним свалкой отходов (р.Пахра, г.Подольск, Щербинская свалка -Московская область). В отличие от ситуации в г.Темиртау, здесь не имеется мощного источника ртути. Как правило, ртуть либо используется незначительно в некоторых технологических процессах, либо входит в виде примесей в состав сырья, топлива и т.п. Результаты литохимической съемки показывают следующее. В данном случае характер распределения ртути в техногенных илах р.Пахры всецело определяется либо типом воздействия, либо особенностями геоморфологического строения русла этой малой реки. Это позволяет выделить в водотоке ряд участков с характерным лишь для них распределением ртути (рис. 24, табл.53).

В пределах участка I (непромышленный пригород г.Подольска) формирование потоков рассеяния связано с влиянием поверхностного стока и сточных вод расположенного здесь поселка. В пределах участка II

Тонкая линия - фактическое распределение; жирная - по сглаженным данным.



Р и с. 24. Ртуть в техногенных илах р.Пахры I-VII - выделяемые участки (см. текст и табл.53)

(новый непромышленный жилой район города) формирование потоков рассеяния обусловлено поступлением по ручью поверхностного стока, состав которого формируется в основном выбросами промышленных предприятий и автотранспорта. В пределах участка III (старая застройка с промышленными предприятиями) формирование потоков связано с влиянием поверхностного стока и сточных вод ряда предприятий (металлообработки и среднего машиностроения), поступающих в реку по ручью. В пределах участка IV, расположенного в промышленной зоне города (тяжелое машиностроение, металлообработка, аккумуляторное, кабельное, химико-металлургическое и другие виды производства), осуществляется сброс основных объемов промышленных и бытовых вод города, также поступающих в реку по ручью. Участок V представляет собой геохимический барьер, обусловленный геоморфологическим строением русла - резкое выполаживание его продольного профиля, наличие островов и затонин, заметное сужение русла реки, что создает определенный подпор речных вод. В пределах зоны влияния крупной свалки бытовых и промышленных отходов (участок VI) ртуть поступает с поверхностным стоком по системе ручьев, а также при разгрузке загрязненных грунтовых вод. Распределение химических элементов в периферийной части потока (участок VII) связано с разубоживанием техно-

Т а б л и ц а 53. Ртуть в техногенных илах р.Пахры в зоне влияния г.Подольска

Участок	П а р а м е т р	
	Среднее значение Kc	Вариация, %
I	7	206
II	11	169
III	76	510
IV	29	91
V	58	66
VI	22	116
VII	3,5	298
Для всего потока в целом	34	560

П р и м е ч а н и е. Фоновое значение ртути = 0,01 мг/кг; выделенные участки соответствуют аналогичным на рис.24.

Ртуть в пределах участка II характеризуется несколько более контрастными аномалиями в донных отложениях реки и таким же неравномерным распределением по потоку. Основное ее поступление связано с водами ручья, принимающего поверхностный сток с территории жилого района, загрязненной выбросами указанных выше заводов. Характерно, что в донных отложениях этого ручья коэффициенты концентрации ртути достигают значений 20-30.

Потоки рассеяния ртути в пределах участка III связаны с влиянием уже не только поверхностного стока, но и сточных вод промзоны механического и электромеханического заводов. Так, в донных отложениях ручья, по которому стоки дренируются в р.Пахру, Kc ртути достигают значений в 400 и более. В донных отложениях реки уровни содержания ртути при резко выраженной пространственной неоднородности заметно снижаются, хотя и достигают в отдельных точках высоких значений (Kc до 2200).

В целом протяженность аномалий в пределах рассмотренных трех участков невелика (несколько километров); содержание ртути резко

генного материала природным и с естественным затуханием аномалий.

Потоки рассеяния ртути в пределах участка I характеризуются в целом невысокими коэффициентами концентрации при резко выраженной неоднородности пространственного распределения. По всей видимости, формирование аномалий связано с поступлением поверхностного стока (талого и дождевого), состав которого обусловлен воздушными выпадениями от промышленной зоны механического и электромеханического заводов.

сходит до фона перед началом следующего участка.

Промышленный район города (участок IV) характеризуется достаточно высокими и главное стабильными в пространстве аномалиями ртути. Так, в отличие от предыдущих участков, в пределах которых содержание даже в соседних точках варьировало от высокоаномальных до фоновых, здесь аномалии ртути в целом очень стабильны, а вариация фиксируется в высоких областях аномальности. Это явно указывает на установившийся режим загрязнения, обусловленного сравнительно продолжительным периодом воздействия и более значимым источником поставки поллютанта.

Отличительной особенностью следующего участка реки (участок V) является заметное возрастание интенсивности проявления техногенных аномалий ртути в илах. Как уже отмечалось, данный участок характеризуется условиями, способствующими аккумуляции переносимых взвешенных и донных наносов, то есть он является своеобразным геохимическим барьером. Характерно, что в пределах этого участка пространственное распределение ртути более однородное, нежели на всех других исследованных отрезках русла реки Пахры.

В пределах участка VI на поток рассеяния города как бы накладывается воздействие свалки отходов. Поэтому, несмотря на то, что значительная часть техногенного материала "перехватывается" предыдущим участком, интенсивность проявления техногенных аномалий достаточно велика (Kc в отдельных точках достигают значений в 50-70).

Непосредственно ниже свалки уровни содержания ртути, резко варьируя, постепенно снижаются до фоновых. Общая протяженность изученного потока рассеяния ртути, связанного с воздействием города и свалки отходов, составляет более 40 км.

Итак, мы видим, что по степени контрастности накопления, особенностям изменения концентраций ртути в строении изученного потока выделяется ряд характерных участков, закономерно связанных со структурой урбандиаффта и геоморфологическим строением русла. Характернейшая особенность пространственного распределения ртути проявляется в резко выраженной вариации, которая в зонах максимального воздействия заметно снижается, а при удалении от источника или при его незначительной мощности резко возрастает. Рассмотренный пример характеризует типичное распределение ртути в донных отложениях рек в зоне воздействия множества пространственно несовместимых источников загрязнения, что в итоге и обуславливает достаточно сложную внутреннюю структуру формирующихся ее потоков рассеяния.

В случае одиночного источника поступление ртути (отдельный

завод, город) наиболее контрастно аномалии, как правило, проявляются либо в пределах городской застройки, либо непосредственно ниже источника, постепенно и закономерно снижаясь по мере удаления. Однако интенсивность концентрирования ртути может усиливаться при наличии геохимических барьеров в русле рек, обусловленных во многом особенностями геоморфологического строения долины и русла. В частности, большое значение имеет характер продольного профиля водотоков. Так, ручьи, выходящие на поймы рек, отличаются резким выполаживанием профиля. Это приводит к изменению гидродинамических параметров водотоков и отражается в формировании на устьевых участках геохимических барьеров.

Приведенные примеры потоков рассеяния ртути в зоне влияния ряда объектов убедительно свидетельствуют о чрезвычайном, многократно более сильном загрязнении р.Нуры ртутью. Безусловно, что из всех описанных в литературе примеров, ситуация, сложившаяся в бассейне р.Нуры, является наиболее экстремальной.

Итак, рассмотренные материалы свидетельствуют о ведущей роли техногенных илов в распределении и концентрировании ртути в водных экосистемах городских агломераций. Потоки рассеяния ртути в илах в условиях воздействия городов характеризуются значительными размерами и высокими ее концентрациями. По контрастности аномалий и характеру изменений концентраций в строении потоков, как правило, достаточно четко проявляется связь с особенностями размещения источников загрязнения, их мощности и специфики, планировочной структуры городов, а также с литолого-геоморфологическим строением русла и долины и гидродинамическими параметрами водотоков. Все это в совокупности с существующей в реках естественной дифференциацией и накоплением речного материала приводит к ярко выраженной неоднородности техногенных аномалий в русле водотоков, проявляющейся в чередовании участков с различной степенью аномальности как в площадном, так и в вертикальном отношении. В критических ситуациях интенсивность концентрирования ртути в илах настолько велика, что это всецело может определять геохимический облик и экологию водной экосистемы в течение длительного периода времени. Единственным способом улучшения ситуации может быть только изъятие техногенных илов и прекращение сброса сточных вод. Естественно, что возникает проблема обезвреживания и утилизации илов. Следует отметить, что в отдельных случаях техногенные илы могут рассматриваться как вторичные источники различных полезных компонентов. Возможно даже, что правомочно ставить вопрос о техногенных илах как своеобразном типе

месторождений. Так, например, на 100-километровом участке русла р.Нуры общее количество ртути, концентрирующейся в илах, оценивается примерно в 150 т, причем около 130 т из них приходится на первые 30 км русла ниже города. По существующей классификации такое "скопление" ртути может быть отнесено к группе небольших месторождений.

Геохимические особенности накопления и формы нахождения ртути в техногенных илах

Вопросы, связанные с изучением механизма аккумуляции и поведения поллютантов в загрязненных донных отложениях, относятся к наименее разработанным в геохимии техногенных процессов. Это связано как с трудоемкостью подобных исследований, так и с отсутствием единых принципов и унифицированных методик изучения и, в частности, прямых методов наблюдения. Данные, получаемые при изучении форм нахождения металлов, носят в большинстве случаев ориентировочный характер. Однако, как показывает опыт, при эколого-геохимических исследованиях депонирующих сред наиболее принципиальное значение имеет выявление потенциальной геохимической и биогеохимической активности поллютанта. При рациональном выборе соответствующих аналитических методик это вполне достижимо. Гранулометрический анализ выполнялся в водной среде без использования "жестких" реагентов. При изучении физико-химических форм нахождения ртути использовался неплохо зарекомендовавший себя фазовый анализ. Для отделения иловых вод использовалось центрифугирование образца илов, которое позволяет отделить наименее связанную в осадке часть воды, то есть ту часть, которая находится в тесном взаимодействии с природными слоями воды и может легко попадать в движущийся водный поток.

Факторы, определяющие накопление и распределение ртути в донных отложениях. В природных условиях механизм накопления и характер распределения ртути в донных отложениях может определяться множеством факторов. Темпы сорбции ртути зависят как от физико-химических характеристик донных отложений, так и от условий водной среды. В натуральных и экспериментальных условиях показана хорошая соосаждаемость ртути с гидроксидами железа и марганца, с алевритами и особенно с глинистым материалом [23]. Наиболее интенсивная адсорбция ртути отмечалась в донных отложениях с высоким (до 10%) содержанием органических веществ [19]. Практически всегда фиксируется четкая взаимосвязь между содержанием органического уг-

лерода в донных отложениях и количеством поглощенной ртути. Детальные исследования, выполненные С.Рамамурти с соавторами [19], показали, что в общем случае интенсивность сорбции ртути донными отложениями коррелировала с такими факторами, как содержание органических веществ > ионообменная способность катионов > размеры частиц, тогда как константа связывания изменялась в ряду: содержание органических веществ > размеры частиц > ионообменная способность катионов. Определенный вклад, как отмечает Т.А.Джексон (1978), в процесс поглощения ртути донными отложениями вносят сульфид-ионы. Связывание ртути в донных отложениях может резко меняться по интенсивности в зависимости от типа химической связи при сорбции, а также при осаждении с железомарганцевыми оксидами и вхождении в кристаллические решетки минералов. Поглощение ртути донными отложениями в значительной степени зависит и от таких параметров водной среды, как pH, Eh, содержание хлорид-ионов, различных хелатирующих агентов. Например, установлено, что с ростом концентрации хлорид-ионов адсорбция неорганических соединений ртути имеет тенденцию к уменьшению, что подтверждается результатами исследования соосаждения Hg²⁺ на гидроксиде железа в отсутствие и в присутствии галогенид-ионов [13]. Естественно, что в условиях загрязнения, особенно сильного, роль и значимость тех или иных названных выше процессов в механизме связывания и накопления ртути в донных отложениях могут быть самыми разнообразными [45]. Возможно, что даже следует ожидать и принципиальные различия в интенсивности проявления тех или иных процессов выведения ртути из раствора вод в условиях техногенеза. Здесь следует отметить следующее. В связи с ультрамалыми концентрациями ртути в растворе фоновых вод многие из выше названных, в первую очередь сорбционные, процессов вряд ли могут протекать с достаточной интенсивностью и быть ответственными за большую часть концентрирующейся в отложениях ртути. Поэтому в фоновых отложениях ртуть концентрируется не только за счет сорбции из водного раствора, а скорее всего в результате осаждения взвешенного вещества (гидравлического выпадания грубых частиц, коагуляции и осаждения тонких частиц и т.п.). В данном случае характер ее концентрирования и распределения будет во многом зависеть от геохимических характеристик материнских, то есть аллювийформирующих пород. В условиях загрязнения при заметно высоких содержаниях ртути в растворе речных вод интенсивность ее адсорбции различными агентами может быть достаточно значима. Однако заметно возрастет и роль взвешенных веществ в ее поставке в техногенные илы. В настоящее вре-

мя существует две противоположных точки зрения на переход находящейся в донных отложениях ртути в водную среду, в той или иной мере подкрепленные фактическими данными. Так, имеется утверждение, что для соединений ртути характерна очень высокая прочность связывания донными отложениями, настолько сильная, что десорбция практически отсутствует [13]. В то же время, значительный массив данных, в том числе экспериментальных, свидетельствует о переходе ртути из донных отложений в водную толщу и биоту [19]. В принципе, данная проблема сводится к оценке загрязненных донных отложений как вторичного источника поступления поллютантов. Для реальной оценки происходящих явлений необходимо детальное исследование концентрирования, распределения и форм нахождения поллютанта в техногенных илах. Выше мы отметили чрезвычайно высокую концентрацию ртути в техногенных илах, что уже само по себе определяет их значимость как вторичного источника загрязнения водной массы. Рассмотрим детальнее особенности распределения и закрепления ртути в толще илов.

Распределение ртути в гранулометрическом спектре донных отложений. В табл.54 приведены данные о распределении ртути в различных гранулометрических фракциях техногенных илов и фоновых осадков. Результаты по фоновым осадкам подтверждают хорошо известный факт - закономерное увеличение абсолютных концентраций ртути от грубых к более тонким фракциям (в десятки раз). Основной концентратор ртути в фоновых аллювиальных отложениях - фракция глины. Основным же носителем является фракция среднего песка, с которой связано в среднем до 40-50% валового содержания ртути в фоновых отложениях. Это обусловлено, в первую очередь, ее высокой долей в общем балансе гранулометрических фракций. Заметное количество ртути (до 25-30%) связано с глинистой фракцией. Это в большей степени обусловлено высокими абсолютными концентрациями металла в данной фракции. Таким образом, понятия "фракция - концентратор" и "фракция - носитель" для фоновых отложений не совпадают. Это свидетельствует о том, что при геохимических оценках следует изучать не только валовое содержание ртути во всей массе речных отложений, но и выяснять фракцию - носитель и фракцию - концентратор.

В условиях загрязнения техногенные аномалии ртути в илах проявились за счет резкого увеличения ее содержания во всех рассматриваемых фракциях и практически на всем изученном отрезке русла р.Нурн (табл.54). Однако характер распределения этого металла в гранулометрическом спектре техногенных илов принципиально иной, чем в фоновых отложениях. Прежде всего, характерным является тот факт,

Т а б л и ц а 54. Распределение ртути в различных гранулометрических фракциях донных отложений р.Нурь

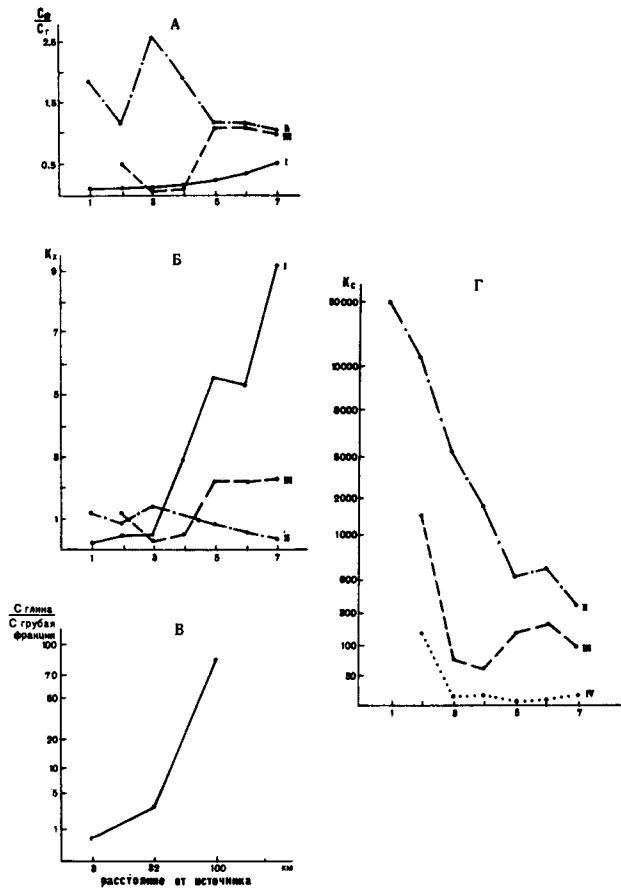
Расстояние от Главной канавы сточных вод; км	Горизонт, см	Вал, мг/кг	Дубоверьястый песок 2-1 мм		Крупный песок 1-0,5 мм		Средний песок 0,5-0,25 мм		Мелкий песок 0,25-0,1 мм		Тонкий песок 0,1-0,063мм		Алеврит 0,063-0,04 мм		Глина < 0,04 мм								
			X	Kx	У%	X	Kx	У%	X	Kx	У%	X	Kx	У%	X	Kx	У%						
																		X	Kx	У%	X	Kx	У%
			100	1000	300	1500	300	10	3	100	400	600	1000	100	300	500	100	300	400				
3	2-20	616	100	0,16	0,4	600	0,97	3,02	1000	1,62	90,10	100	0,16	1,26	100	0,16	2,61	100	0,16	0,61	100	0,16	1,95
	20-40	479	1000	2,09	5,42	500	1,04	3,23	1000	2,08	7,72	400	0,84	4,34	300	0,63	7,95	500	1,04	52,83	400	0,84	18,29
	40-60	508	300	0,89	1,48	600	1,18	3,54	600	1,18	56,30	600	1,18	9,32	300	0,82	9,38	200	0,32	1,53	400	0,79	7,90
9	60-80	302	300	0,99	0,69	100	0,33	0,23	500	1,65	28,11	500	1,65	31,35	300	0,99	20,79	500	0,66	9,92	100	0,33	8,78
	100-120	630	1500	2,38	1,67	1000	1,59	1,11	1000	1,59	45,63	1000	1,59	5,25	500	0,79	39,65	500	0,79	2,61	200	0,32	4,22
	120-140	306	100	0,33	1,86	300	0,38	2,94	300	0,98	3,43	300	12,98	12,94	300	0,98	6,66	300	0,98	49,9	400	1,31	23,36
32	40-60	47	-	-	-	50	1,07	3,64	10	0,21	6,71	20	0,48	13,47	100	2,14	17,92	100	2,14	11,34	100	2,14	49
	80-100	56	-	-	-	4	0,07	0,58	3	0,05	1,35	42	0,76	23,71	50	0,90	10,88	60	1,08	5,5	200	3,60	56,88
	120-140	11	-	-	-	1,2	0,11	2,43	0,5	0,05	1,14	3	0,28	9,0	20	1,84	22,26	42	3,66	5,41	100	9,20	59,80
105	20-60	1,3	-	-	-	1,2	0,93	8,65	0,45	0,35	11,02	0,75	0,58	19,01	1,4	1,08	8,90	1,2	0,93	5,02	5	3,88	47,29
	20-40	3,32	-	-	-	4	1,02	2,20	1,3	0,33	10,26	3,5	0,88	29,87	3,5	0,89	7,83	5	1,51	7,89	8	2,04	46,12
	90-120	0,37	-	-	-	0,35	0,95	25,32	0,28	0,76	27,92	0,29	0,73	20,22	0,9	2,43	5,11	1	2,7	2,16	1	2,7	18,1
Ф о н			0,010	0,11	0,73	0,031	0,35	20,22	0,12	0,36	41,18	0,26	2,84	5,40	0,50	5,68	2,84	10,46	5,23	1,57	0,8	9,09	29,17

Примечания: X - абсолютная концентрация ртути во фракции; Kx - приведенная концентрация ртути во фракции (отношения X : вал); У% - степень изменения ртути во фракции, % (то есть доля ртути от вала, приходящаяся на фракцию, %).

что вблизи основного источника поступления стоков (то есть в зоне максимального загрязнения) основными концентраторами ртути являются, как правило, более грубые фракции отложений. Особенно четко это различие между фоновыми донными отложениями и техногенными илами фиксируется при расчете различных соотношений (рис.25). Графики, приведенные на рис.25 (А, Б и В), убедительно подтверждают значимость более грубых фракций как концентраторов ртути. Характерно, что и контрастность проявления техногенных аномалий для более грубых фракций выражена резко (рис.25, Г).

Сложный характер распределения ртути в гранулометрическом спектре техногенных илов отмечался нами и в близких зонах влияния ряда других источников загрязнения. Так, в техногенных илах р.Пахры в зоне влияния г.Подольска при сравнительно незначительных аномалиях ртути их контрастность наиболее резко проявлялась во фракции крупного песка (табл.55). Аналогичное распределение отмечалось и в техногенных илах р.Инсар в зоне влияния г.Саранска. В обоих случаях в фоновых отложениях фиксировалось закономерное увеличение абсолютных концентраций ртути от грубых фракций к более тонким, тогда как в условиях загрязнения эта закономерность либо нарушалась, либо проявлялась не столь явно.

Такое своеобразие в распределении ртути, казалось бы противоречащее известным фактам, может быть объяснено особенностями структурно-агрегатного состава техногенных илов. В частности, в естественном состоянии на крупных частичках техногенного ила при исследованиях под биноклем наблюдалось присутствие очень тонких илисто-коллоидных частиц, возможно являющихся следствием сорбционных процессов. Не исключено, что эти тонкие частицы, резко обогащенные ртутью, и дают отмеченный эффект. Как отмечалось выше, гранулометрический анализ (правильнее было бы говорить о структурно-агрегатном анализе) осуществлялся так, чтобы не было резкого воздействия на образец в целом, поскольку ставилась цель выяснить реальную структуру техногенных илов. Кроме того, часть более крупных частиц техногенных илов может формироваться при процессах коагуляции и флокуляции, столь характерных для близких зон воздействия источников загрязнения. Ведущая роль этих процессов отмечалась для зон смешанных сточных и речных вод на других объектах [6]. Это способствует образованию более крупных взвешенных частиц, обогащенных ртутью. Последующая седиментация этих частиц приводит к отмеченному эффекту. Следует напомнить, что верхние слои техногенных илов представляют собой сильно насыщенную суспензию, состоящую



Р и с. 25. Особенности распределения ртути в гранулометрическом спектре донных отложений.

I - фон, II - Главная канава сточных вод, III - р.Нура в 9 км ниже, IV - р.Нура в 32 км ниже канавы; I-7 - фракции, мм: I - 2-I, 2 - I-0,5; 3 - 0,5-0,25; 4 - 0,25-0,1; 5 - 0,1-0,063; 6 - 0,063-0,04; 7 - менее 0,04; А - Сф - абсолютная концентрация в конкретной фракции, Сг - абсолютная концентрация в фракции глины, В - Кх - отношение абсолютного содержания во фракции к валовому; В - Сгл. - содержание в глинистой фракции, Сг.ф. - содержание ртути в грубозернистом песке; Г - степень аномальности (K_c) абсолютных концентраций ртути в разных фракциях относительно фонового содержания в соответствующей фракции

Т а б л и ц а 55. Распределение ртути в гранулометрическом спектре техногенных илов р. Пахры (Московская область)

Место опробования	Вал, мг/кг	Фракция, мм											
		I-0,25 мг/кг	Кс	0,25-0,1 мг/кг	Кс	0,1-0,01 мг/кг	Кс	0,01-0,005 мг/кг	Кс	< 0,005 мг/кг	Кс		
Выше города	0,04	0,009	17	0,009	2,2	0,05	4	0,20	1,1	0,20	1,1	< 0,005	Кс
Центр города	0,09	0,160	17	0,020	2,2	0,20	4	0,21	1,1	0,20	1,1	0,22	1,1
Ниже города	0,17	0,083	9,2	0,040	4,4	0,26	5,2	0,22	1,1	0,22	1,1	0,22	1,1

П р и м е ч а н и е. мг/кг - абсолютная концентрация во фракции; Кс - коэффициент концентрации относительно содержания во фракции фоновых отложений.

