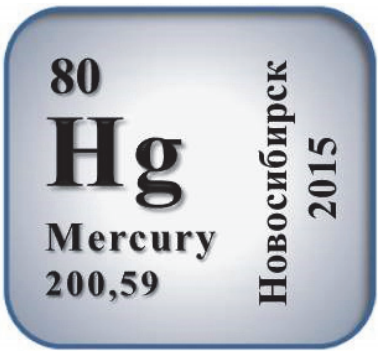
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

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



ВТОРОЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ

РТУТЬ В БИОСФЕРЕ: ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

С Б О Р Н И К Т Р У Д О В

Новосибирск
21 – 25 сентября 2015 года

УДК 546.49 + 553 + 556 + 57.042

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

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

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

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

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

ISBN 978-5-901688-34-2

©Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева
Сибирского отделения РАН, 2015

СПОНСОРЫ МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА

Российский фонд фундаментальных исследований
http://www.rfbr.ru/rffi/ru/

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
РФФИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»
http://www.nsu.ru/



ООО «СибРтуть»
http://www.sibhg.ru/contacts

СИБРТУТЬ HG | Центр по утилизации ртутьсодержащих отходов Сибирского Федерального Округа

ХИММЕД

www.chimmed.ru КОМПЛЕКСНОЕ ОСНАЩЕНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ
Компания «Химмед» предоставляет полный комплекс услуг по проектированию, строительству и оснащению лабораторий различного профиля.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатели

ПОХИЛЕНКО Николай Петрович	академик РАН	ИГМ СО РАН, Новосибирск
ФЕДИН Владимир Петрович	чл.-к. РАН	ИНХ СО РАН, Новосибирск

Члены Оргкомитета

АНОШИН Геннадий Никитович	д.г-м.н.	ИГМ СО РАН, Новосибирск
АРЕВШАТЯН Сергей Генрикович	к.г-м.н.	советник РАЕН, НАН Республики Армения, Ереван
БЕЛОЗЕРОВ Игорь Михайлович	д.ф.-м.н.	АО «ГСПИ» – Новосибирский «ВНИПИЭТ», Новосибирск
ВЛАДИМИРОВ Александр Геннадьевич	д.г-м.н.	ИГМ СО РАН, Новосибирск
ЧЕРНООК Владислав Анатольевич		Директор Новосибирского филиала АО «ГСПИ» – Новосибирский «ВНИПИЭТ»
ДОНСКИХ Дмитрий Константинович	к.т.н.	ООО «Мерком», Московская область
ЕРМАКОВ Вадим Викторович	д.б.н.	ГЕОХИ РАН, Москва
ЕГОРОВ Виктор Николаевич	академик НАНУ	ФГБУН ИМБИ им. А.О. Ковалевского РАН, Севастополь
КОМОВ Виктор Трофимович	д.б.н.	ИБВВ РАН, Борок
МОИСЕЕНКО Татьяна Ивановна	чл.-к. РАН	ГЕОХИ РАН, Москва
НЕМОВА Нина Николаевна	чл.-к. РАН	ИБ КарНЦ РАН, Петрозаводск
ОСТРОВСКИЙ Юрий Владимирович	д.т.н.	АО «ГСПИ» – Новосибирский «ВНИПИЭТ» Новосибирск
РЕВИЧ Борис Александрович	д.м.н.	Институт народнохозяйственного прогнозирования РАН, Москва
РЕЗНИКОВ Владимир Анатольевич	д.х.н.	Декан ФЕН НГУ, Новосибирск
САГАТЕЛЯН Армен Карленович	академик РАЕН, д.г-м.н.	Центр экологоноосферных исследований НАН Республики Армения, Ереван
САПРЫКИН Анатолий Ильич	д.т.н.	ИНХ СО РАН, Новосибирск
ТАЦИЙ Юрий Григорьевич	к.т.н.	ГЕОХИ РАН, Москва
ХОМИЧ Валерий Степанович	д.г.н.	Институт природопользования НАН Республики Беларусь, Минск
ФЕДОРОВ Юрий Александрович	д.г.н.	Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
ЯНИН Евгений Петрович	к.г-м.н.	Ассоциация предприятий по обращению с ртутьсодержащими отходами (НП «АРСО»), Москва

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



Глубокоуважаемые коллеги!

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

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

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

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

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

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

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

Директор ИГМ СО РАН
Академик РАН Н.П. Похиленко

ДОКЛАДЫ

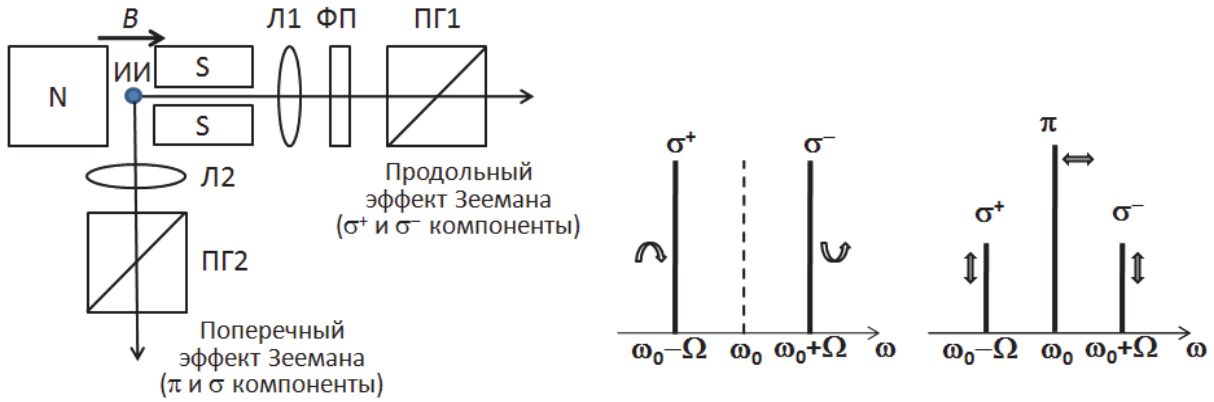
УЧАСТНИКОВ СИМПОЗИУМА

НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ МОБИЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРОВ РТУТИ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Абрамочкин А.И., Мутницкий Н.Г., Татур В.В., Тихомиров А.А.
Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск
tatur@imces.ru

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

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



а *б* *в*

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

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

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

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

Структура газоанализатора паров ртути в воздухе содержит:

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

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

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

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

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

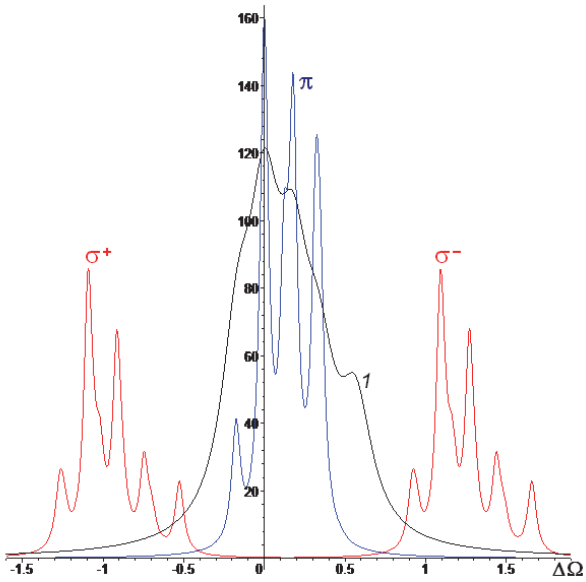


Рис. 2. Спектральные характеристики атомов ртути в области 253,7 нм: *1*– суммарный контур линии поглощения ртути природного состава; π, σ^+ и σ^- – относительные интенсивности зеемановских компонент газоразрядной лампы, рассчитанные для случая поперечного эффекта Зеемана при B = 1,56 Тл.

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

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

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

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

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

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

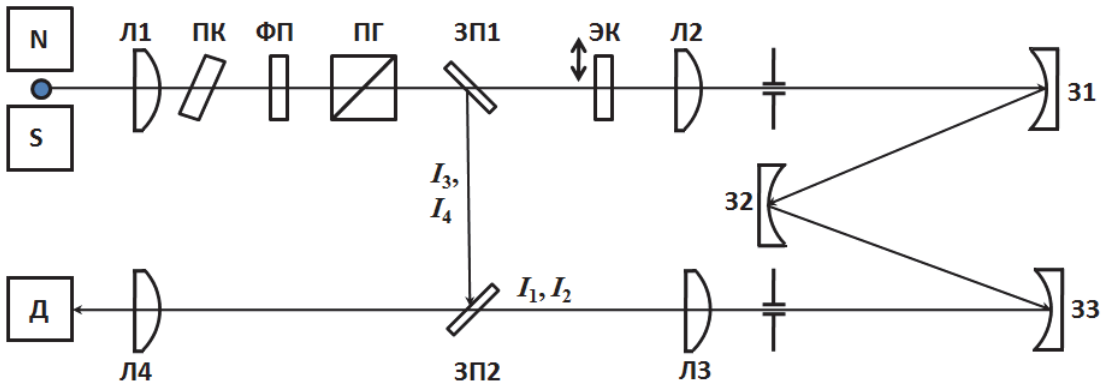


Рис. 3. Оптическая схема прибора. NS – постоянный магнит с ртутной лампой низкого давления; Л1–Л4 – линзы; ЗП1, ЗП2 – поворотные зеркала; ПК – поляризационный компенсатор; ФП – фазовая пластина λ/2; ПГ – призма Глана; ЭК – эталонная кювета с известной концентрацией паров ртути; З1 – З3 – зеркала; 9 –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

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

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

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

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

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

где K – коэффициент пропорциональности.

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

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

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

Отличительной особенностью данной модификаци ртутного газоанализатора является поляризационный компенсатор ПК, который позволяет выравнивать π и сумму σ компонент, а также использование в качестве фотодетектора специализированного на длину волны 253,7 нм (и не чувствительного для видимого диапазона длин волн излучения) фотодиода марки SG01S вместо ранее применяемых фотоэлектронных умножителей. Применение фотодиода позволяет значительно уменьшить габариты устройства, его энергопотребление и повысить надежность газоанализатора. Расчетный диапазон измеряемых концентраций паров ртути (30–30000) нг/м^3.

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

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

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

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

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

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

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

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

[1]Аксентов К.И., [1]Астахов А.С., [2]Калугин И.А.
[1]ТОИ ДВО РАН, Владивосток
aksentov@poi.dvo.ru
[2]ИГМ СО РАН, Новосибирск

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

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

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

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

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

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

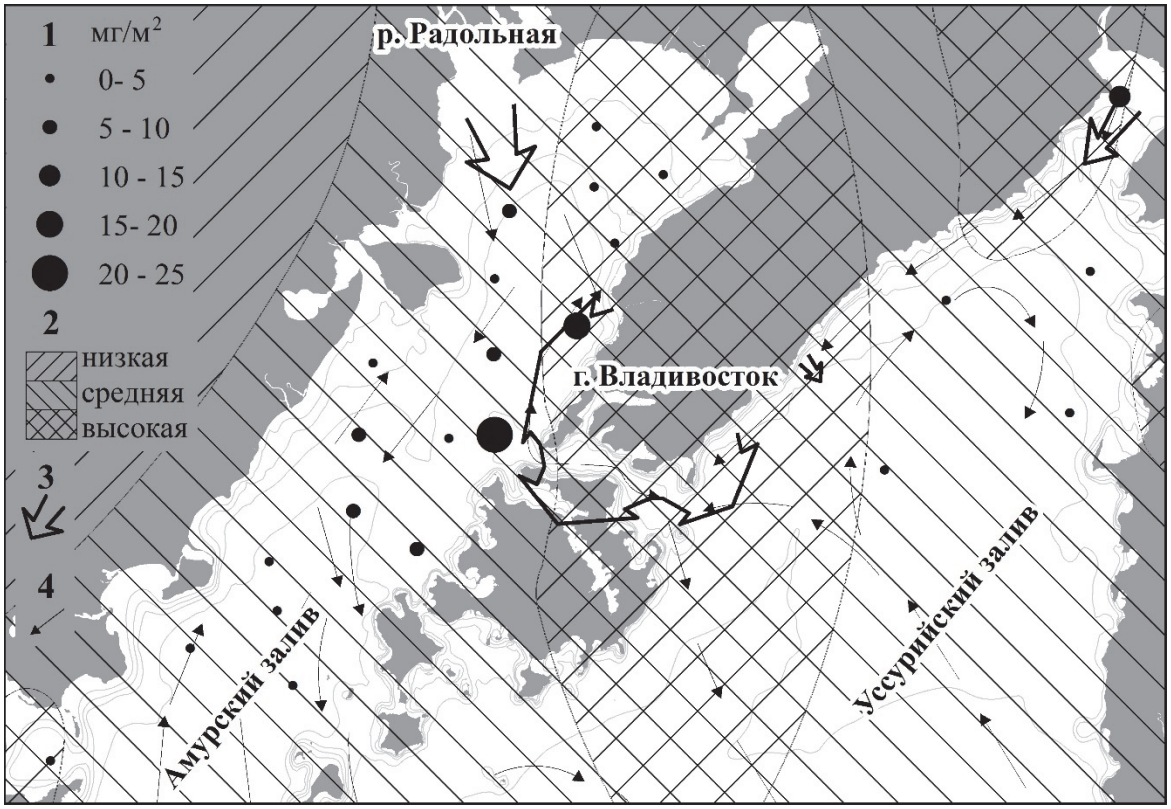


Рис. 1. Распределение избыточной (антропогенной) ртути, накопленной в период индустриального развития региона. 1 – удельное количество ртути; 2 – интенсивность загрязнения воздушного бассейна; 3 – основное поступление загрязняющих веществ; 4 – направление поверхностных течений

Практически на всей акватории Амурского и Уссурийского заливов в донных осадках присутствует "антропогенная" ртуть, вследствие этого увеличение общего содержания ртути в поверхностном слое донных осадков залива Петра Великого является результатом негативного воздействия на акваторию хозяйственной деятельности в современный период. Максимальное количество ртути накоплено в Амурском заливе в восточной его части. На большей части акватории Амурского и Уссурийского заливов удельное количество ртути находится на уровне 0-5 мг/м^2. Основными источниками являются сточные воды г. Владивосток. Ко второму по значимости относится речной сток. К значимым источникам стоит отнести атмосферные выпадения, как от локальных, так и глобальных источников. Однако долю атмосферной ртути трудно оценить в связи с тем, что осаждение из атмосферы идет как непосредственно на акваторию, так и на прилегающую территорию, с которой ртути смывается в акваторию во время тайфунов.

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

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

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

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

4. Schuster P.F., Krabbenhoft D.P., Naftz D.L. et al. Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: a glacial ice core record of natural and anthropogenic sources // Environmental Science & Technology. 2002. V. 36. № 11. P. 2303–2310.

5. Фурсов В.З. Оценочные содержания ртути в атмосфере от кембрия до современной эпохи // Эколого-геохимические проблемы ртути / Отв. Ред. Э.К. Буренков, Е.П. Янин. М.: ИМГРЭ, 2000. С. 4–11.

6. Поляков Д.М., Вирцавс М., Козлова СИ. идр. Содержание ртути в компонентах экосистемы залива Петра Великого // Водные ресурсы. 1991. № 5. С. 101–108.

7. Hong G.H., Park S.K., Chung C.S. et al. Biogenic particulate matter accumulation in Peter the Great Bay, East Sea (Japan Sea) // The Journal of Korean Society of Oceanography. 1996. V. 31. № 3. P. 134–143.

8. Структура осадков и фации Японского моря // Ред. Ф.Р. Лихт, А.С. Астахов, А.И. Боцул и др. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1983. 286 с.

9. Tkalin A.V., Presley B.J., Boothe P.N. Spatial and temporal variations of trace metals in bottom sediments of Peter The Great Bay, The Sea of Japan // Environmental Pollution. 1996. V. 92. № 1. P. 73–78.

10. Иванов М.В., Аксентов К.И., Астахов А.С. Распределение ртути в донных осадках Дальневосточный морей // Дальневосточные моря России. М.: Наука, 2007. Кн. 3. С. 461–481.

11. Аксентов К.И., Астахов А.С. Антропогенное загрязнение ртутью донных осадков залива Петра Великого // Вестник ДВО РАН. 2009. № 4. С. 115–121.

12. Dastoor A.P., Larocque Y. Global circulation of atmospheric mercury: a modeling study // Atmospheric Environment. 2004. V. 38. № 1. P. 147–161.

13. Удачин В.Н., Дерягин В.В., Китагава Р., Аминов П.Г. Изотопная геохимия донных отложений озер Южного Урала для оценки масштабов горнопромышленного техногенеза // Вестник Тюменского государственного университета. 2009. № 3. С. 144–149.

14. Covelli S, Fontolan G, Faganeli J., Ogrinc N. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea) // Marine Geology. 2006. V. 230. № 1-2. P. 29–51.

15. Outridge P.M., Rausch N., Percival J.B. et al. Comparison of mercury and zinc profiles in peat and lake sediment archives with historical changes in emissions from the Flin Flon metal smelter, Manitoba, Canada // Science of the Total Environment. 2011. № 409. P. 548–563.

16. Ridley W.I., Stetson S.I. A review of isotopic composition as an indicator of the natural and anthropogenic behavior of mercury // Applied Geochemistry. 2006. № 21. P. 1889–1890.

17. Sanders C.J., Santos I.R., Silva-Filho E.V., Patchineelam S.R. Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (Guaratuba Bay, Brazil) // Marine Pollution Bulletin. V. 52. № 9. P. 1085–1089.

РТУТЬ В ДОННЫХ ОСАДКАХ БЕРИНГОВА МОРЯ И ПРИКАМЧАТСКОГО СЕКТОРА ТИХОГО ОКЕАНА

Аксентов К.И.
ТОИ ДВО РАН, Владивосток, aksentov@poi.dvo.ru

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

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

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

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

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

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

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

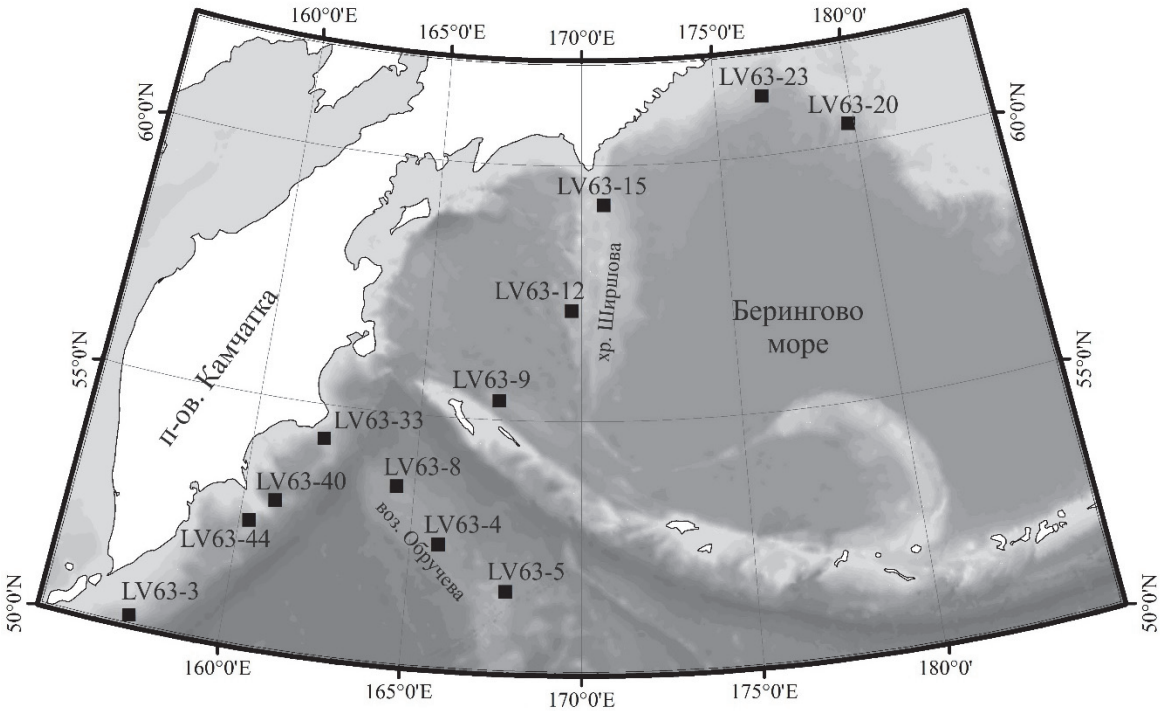


Рис. 1. Карта-схема отбора донных отложений

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

1. Аксентов К.И., Астахов А.С. Антропогенное загрязнение ртутью донных осадков залива Петра Великого // Вестник ДВО РАН. 2009. № 4. С. 115–121.

2. Астахов А.С., Валлман К., Иванов М.В. и др. Распределение ртути и скорость ее накопления в верхнечетвертичных отложениях котловины Дерюгина Охотского моря // Геохимия. 2007. Т. 45. № 1. С. 54–70.

3. Иванов М.В. Ртуть в донных осадках окраинных морей северо-восточной Азии // Тихоокеанская геология. 2014. Т. 33. № 4. С. 63–74.

4. Kot F. S. Mercury in chemical fractions of recent pelagic sediments of the Sea of Japan // Journal of Environmental Monitoring. 2004. V. 6. № 8. P. 689–695.

5. Астахов А.С., Иванов М.В., Ли Б.Я. Гидрохимические и атмохимические ореолы рассеяния ртути над гидротермальными источниками подводного вулкана Пийпа (Берингово море) // Океанология. 2011. Т. 51. № 5. С. 879–888.

6. Nelson C.H., Pierce D.E., Leong K.W. et al. Mercury distribution in ancient and modern sediment of northeastern Bering Sea // Marine Geology. 1975. V. 18. № 3. P. 91–104.

7. Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А. Очерки геохимии ртути. М.: Наука, 1972. 336 с.

8. Wedepohl K.H. The composition of the continental crust // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995. V. 59. № 7. P. 1217–1232.

РТУТЬ В ОТХОДАХ МЕДНОКОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Алампиева Е.В., Панова Е.Г.
Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург
e.alampieva@spbu.ru

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Общая площадь Восточного термального поля (I, II и III участки) близка к 0,3 км^2. Тогда объём пластины толщиной 1 м, к которой приурочено сульфидное рудопроявление, равен $3\cdot10^5$ м^3 и масса её близка $5\cdot10^5$тонн. Из обработки данных [8] по вариациям содержаний ртути следует, что средние близки к 2,34 и 2,26 г/т, соответственно, а оценка количества ртути в пластине мощностью 1 м нас приводит к запасам ртути 1,15 тонны, причём и эта оценка несколько завышена. Подойдём к решению этой проблемы с другой стороны, оценив плотность потока ртути, поступающей из недр кальдеры. У нас, как и у наших предшественников [6, 7, 9–11] не было сомнений, что в недрах геотермальной системы элементарная ртуть как форма переноса доминирует и в целом для кальдеры вынос ртути весьма существенен [9].

Центральной является проблема баланса выноса и поступления ртути с газовой и жидкой фазами. Оценим [1, 5] интегральную плотность потока ртути в зоне разгрузки терм. Рассмотрим три независимых варианта расчёта как крайние случаи: 1. При известной площади рудного поля (II участок Восточного термального поля) 0,5×0,25 км ($1{,}25\cdot10^5$ м^2) и известном

дебите вод этого участка 23,4 л/сек рассчитаем плотность потока с учётом средней концентрации ртути 1,5 мкг/л (1,5 мкг/л × 23,4 л/сек / $1{,}25 \cdot 10^5$ м^2 = 10·нг·м$^{-2}$·ч$^{-1}$). Если произвольно распространить эту весьма значительную оценку плотности потока на площадь всей кальдеры 15 км^2 мы получим значение дебита ртути всего лишь 1,3 кг/год. 2. Используя это же значение средней валовой концентрации ртути 1,5 мкг/л последуем, вслед за В.В. Аверьевым [12], который для всех термопроявлений кальдеры Узон принял дебит термальных вод равным 80 л/сек. Для той же площади 15 км^2 мы получим значение плотности потока 28,8 нг·м$^{-2}$·ч$^{-1}$. В этом случае оценка интегрального дебита ртути составит 3,8 кг/год. 3. Если её основное количество не рассеивается с паром, а аккумулируется в толще гидротермалитов и термальных вод, используем концентрацию ртути в оз. Хлоридное, как максимальную из известных нам на Узоне (10,8 мкг/л). В этом случае при известном общем стоке термальных вод озера 12 л/сек, с площади 150×200 м, при условии стационарности системы, т.е. постоянства состава при равенстве прихода и расхода термальных вод с концентрацией 10,8 мкг/л, мы получим значение интегрального дебита ртути в оз. Хлоридное 4,1 кг/год. Даже, если из этого условия стационарности, но и накопления ртути в недрах геотермальной системы мы проведём пересчёт на всю площадь кальдеры 15 км^2, мы получим значение 205 кг/год. Сравним эти расчёты с величиной сброса ртути в истоке р. Шумная. По нашим данным концентрация ртути в воде истока реки равна 0,5 мкг/л (проба КМЧ-09/48 [8, табл. 3]) при вариациях дебита 4,8-9,6 м^3/сек по количеству метеоосадков. Прямые измерения дебита (А.Ю. Бычков, личное сообщение) летом 1987 года дали 6,7 м^3/сек, что близко к средней оценке 7,2 м^3/сек по данным метеонаблюдений в 2009 г. Если принять величину дебита 7,0 м^3/сек, мы получим величину стока ртути из кальдеры, равную 110 кг/год. Мы можем, используя эту величину, рассчитать максимальную плотность потока глубинной эмиссии ртути с учётом общей площади термопроявлений, оцененной как 1,1 км^2. Это приводит нас к величине плотности потока 100 кг/км^2·год или в среднем 11400 нг·м$^{-2}$·ч$^{-1}$. Эта оценка, конечно, является не столько максимальной, сколько формальной в силу ряда причин. У нас нет никаких данных, которые бы свидетельствовали о том, что в настоящий период не происходит дополнительной экстракции ртути, ранее накопленной и рассеянной в толще отложений кальдеры. Поэтому такая оценка, возможно, завышена, но является вполне реальной. Важно другое: экстраполяция этих данных на параметры глубинного флюида (250 ^{0}C, p (H_2O) = 40 бар) с использованием величины константы Генри нас приведёт к значению мольной доли паров ртути $X_{Hg(0)} = 0{,}0025$ при парциальном давлении Hg^0, равном 10^{-1} бар, что представляется абсолютно нереалистичной величиной. Таким образом, оценка 11400 нг·м$^{-2}$·ч$^{-1}$ вряд ли относится к элементарной ртути как основной форме переноса. Если считать эту оценку реалистичной, мы вынуждены предполагать, что глубинный транспорт ртути с газопаровой фазой происходит в виде других форм с высокой упругостью пара, например, гидратных и хлоридных комплексов.

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

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

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

Нами, с использованием данных по энтальпии и теплоёмкости $HgO_{(г)}$ [16], были выполнены термодинамические расчёты для реакции: $HgO_{(г)} = Hg^0_{(г)}+0{,}5O_{2(г)}$. Нашей задачей было, используя данные по константе этого гомогенного равновесия, показать к каким выводам можно прийти о равновесии валентных форм в газовой фазе и распределении доминирующих форм ртути в жидкой и газовой фазах двухфазных флюидов, используя данные по упругости собственных паров над Hg^0 и HgO. Проблема заключалась в том, что обычно полагают отсутствие паров HgO при термодиссоциации монтроидита – $HgO_{(тв.)}$. Однако такая интерпретация экспериментальных данных в опытах по термодиссоциации этой твёрдой фазы в вакууме [17–20 и др.] – не тот случай, который нам необходимо рассмотреть как функцию упругости пара (летучести) кислорода в природных системах. Для простого равновесия этих газовых форм мы ограничились рассмотрением температур 0; 25 и 100 ^{0}C. При 0 ^{0}C lg K_{273} = –1,935, при 25 ^{0}C lg K_{298} = -1,623 и при 100 ^{0}C lg K_{373} = –0,937. Для интервала температур 0–25 ^{0}C мы используем среднюю летучесть кислорода в атмосферном воздухе ($f_{(O2)}$ = 0.204; lg $f_{(O2)}$= –0.69). Отсюда несложно рассчитать отношение летучестей и долей

паров Hg^0 и HgO при заданной летучести кислорода: $\lg f_{Hg(0)} - \lg f_{HgO} = \lg K - 0.5 \lg f_{(O2)}$. Для 0 ^{0}C $\lg f_{Hg(0)} - \lg f_{HgO} = -1{,}59$ и мольное соотношение $Hg^0/HgO = 0{,}026$ (т.е. доля паров Hg^0 всего лишь 2,6%). Для 25 ^{0}C аналогичный расчет приводит нас уже к мольному соотношению $Hg^0/HgO = 0{,}053$. Несколько сложнее, но более выпукло это отношение изменяется при 100 ^{0}C. Дело в том, что в этом случае мы должны уже учесть возрастающий вклад давления водяного пара в сумму парциальных давлений в газовой фазе. Пусть $f_{(H2O)} = 0.5$, при сохранении пропорций между остальными газами атмосферы. Тогда вклад 20% O_2 при p = 1 будет соответствовать $f_{(O2)} = 0{,}1$, так что при $\lg K = -0{,}937$ ($\lg f_{Hg(0)} - \lg f_{HgO}$) = $\lg K - 0.5 \lg f_{(O2)}$ = = –0,887. В этих условиях отношение мольных количеств соответствует уже 13% Hg^0 в газовой фазе. При более высоких температурах и более низких летучестях кислорода ($\lg f_{(O2)}$ = = –2÷–3) по расчетам в газовой фазе начинают абсолютно доминировать пары Hg^0. Важным является также определение константы Генри газообразной HgO. Нами из собственных и литературных данных по интерпретации растворимости HgO получено значение $\lg K_{H(298)}$ = = $\lg m - \lg f_{(HgO)} = -2{,}61$.

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

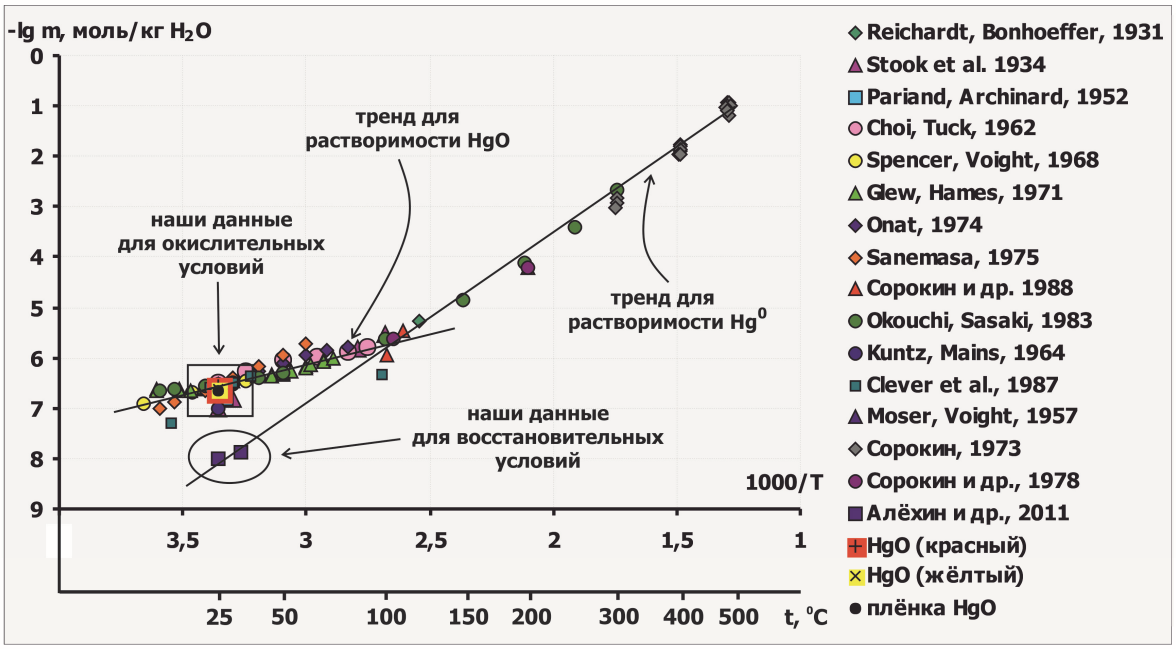


Рис. Данные по совместной растворимости $Hg^0_{(p\text{-}p)}$ и HgO при различных температурах

Это соотношение концентраций и летучестей двух форм, в том числе для достаточно лабильного в воде и в двухфазной газопаровой смеси равновесия $Hg^0_{(г)} + HgO_{(г)} + H_2O = Hg_2^{2+} + 2OH^-$ определяет не только соотношение концентраций Hg^0 и HgO в водной фазе ($\lg m_{Hg(0)} = -8{,}01$ и $\lg m_{HgO} = -6{,}63$), но и в результате гетерофазного процесса редокс-диспропорционирования [24] обеспечивает вымывание окисленных форм из газовой фазы при появлении жидкой воды, что снимает ряд ранее необъясненных противоречий в многочисленных наблюдениях за динамикой изменения концентраций ртути, как в термах Камчатки, так и в воздухе.

1. Мухамадиярова Р.В. Экспериментальные исследования геохимического поведения ртути в процессах межрезервуарного обмена. Автореф. канд. геол.-мин. наук, 2012. - 26 с.

2. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. Новосибирск: Наука, 2000. - 222 с.

3. Лапердина Т.Г. Определение форм ртути в объектах окружающей среды // Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. Сб. научных трудов. М.: ИМГРЭ, 2005. С. 62-97.

4. Алехин Ю.В., Мухамадиярова Р.В., Смирнова А.С. Методические исследования в области геохимии низких содержаний ртути в сопряженных геохимических резервуарах // Материалы Международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». М.: ГЕОХИ РАН. 2010. С. 43-47.

5. Мухамадиярова Р.В. Исследование потоков эмиссии, эвазии и механизмов межрезервуарной миграции ртути // Бюллетень МОИП. Отдел Геологический. М.: МГУ, 2011. Т. 86. Вып. 6. С. 64-71.

6. Бычков А.Ю. Геохимическая модель современного рудообразования в кальдере Узон (Камчатка). М.: ГЕОС, 2009. - 124 с.

7. Алехин Ю.В., Дадзе Т.П., Зотов А.В., Карпов Г.А., Миронова Г.Д., Сорокин В.И. Условия формирования современного сульфидного ртутно-сурьмяно-мышьякового оруденения кальдеры Узон (Камчатка) // Вулканология и сейсмология, 1987. №2. С. 34-43.

8. Фяйзуллина Р.В., Алехин Ю.В. Ртуть в атмосферном воздухе, газопаровых конденсатах и водах терм Камчатки // Материалы II Международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». Новосибирск, 2015. Данный сборник.

9. Озерова Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование. М.: Наука, 1986. – 230 с.

10. Сорокин В.И., Покровский В.А., Дадзе Т.П. Физико-химические условия образования сурьмяно – ртутного оруденения. М., Наука, 1988. - 144 с.

11. Озерова Н.А., Шикина Н.Д., Борисов М.В. и др. Ртуть в современном гидротермальном процессе // Современные гидротермы и минералообразование, М., Наука, 1988. С. 34-49.

12. Аверьев В.В. Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью // Современный вулканизм. Труды Второго всесоюзного вулканологического совещания 3-17 сентября. М.: Наука, 1966. Т. 1. С. 118-128.

13. Алехин Ю.В., Загртденов Н.Р., Мухамадиярова Р.В. Равновесие $Hg^{\circ}_{(ж)}$–$Hg^{\circ}_{(р\text{-}р)}$ и растворимость элементарной ртути в воде // Вестник Московского университета. Сер. Геол. 2011. №6. С. 61-64.

14. Alekhin Yu.V., Zagrtdenov N.R., Mukhamadiyarova R.V. Experimental research of metal mercury solubility in water // Goldschmidt Conference Abstracts. 2011. P. 421.

15. Алехин Ю.В., Карпов Г.А., Лапицкий С.А., Мухамадиярова Р.В., Николаева А.Г. Поведение ртути в Апапельских термальных источниках (Камчатка) // Вулканизм и геодинамика: Материалы IV Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии. Т.2. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН. 2009. С. 688-690.

16. Chase M.W., Jr. NIST-JANAF Thermochemical tables, fourth edition // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1998. Monograph 9. PP. 1-1951.

17. Taylor D. Thermal decomposition of mercury oxide // J. Chem. Soc., 1962. Jan. PP. 1047-1050.

18. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 2008. - 480 с.

19. Горбачева М.В., Майорова А.Ф., Мудрецова С.Н., Рудный Е.Б., Русин А.Д. Термодинамические свойства оксида рути // ЖФХ, 1998. Т. 72. №3. С. 416-420.

20. L'vov B.V. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of mercuric oxide // Thermochimica Acta, 1999. N 333. P. 21-26.

21. Сорокин В. И. Растворимость ртути в воде в интервале температур 300-500 ^{0}C и давлений 500-1000 атм // ДАН СССР, 1973. Т. 213. №4. С. 852-855.

22. Сорокин В. И., Алёхин Ю.В., Дадзе Т.П. Растворимость ртути в системах $Hg\text{-}H_2O$, $HgS\text{-}(Cl)\text{-}H_2O$ и формы ее существования в сульфидообразующих термальных водах Камчатки и о-ва Кунашир // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978. Вып. 8, с. 133-149.

23. Реми Г. Курс неорганической химии. Т.II. М.: Мир, 1974. - 776 с.

24. Alekhin Yu.V., Pokrovsky O.S., Vakulenko A.G. Potentiometric study of thermodynamic properties of mercury ions Hg_2^{2+} and Hg^{2+} at 25-150°C in nonisothermal cell with transference // Experiment in Geosciences. 1992. Vol. 4. N 4. P. 21-22.

ГЕОХИМИЯ РТУТИ В УГЛЯХ СИБИРИ

Арбузов С.И., Осипова Н.А., Зайцева Ю.П., Белая Е.В.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
siarbuzov@mail.ru

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 1. Содержание ртути в угольных бассейнах Сибири

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

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

Таблица 2. Содержание ртути в углях Иркутского бассейна

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

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

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

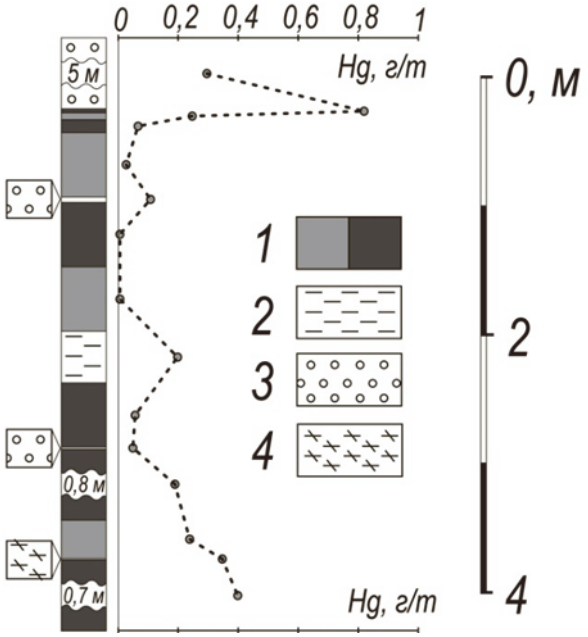


Рис. 1. Распределение ртути в пласте 2 Мугунского месторождения (Иркутский бассейн).
1 – уголь; 2 – аргиллит; 3 – алевролит; 4 –сульфидый горизонт.

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

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

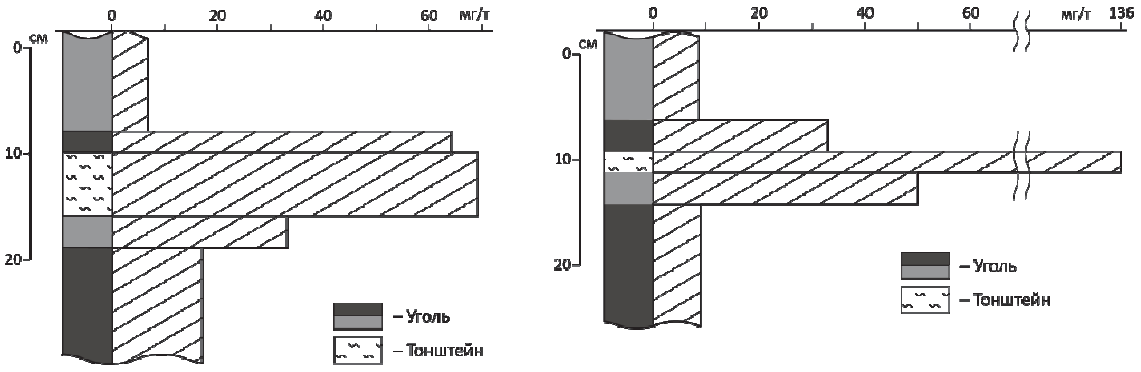


Рис. 2. Распределение ртути в тонштейнах и углях
пласта 15 Бейского месторождения (Минусинский бассейн)

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

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

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

Таблица 3. Выход ртути во фракции группового состава угля

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

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

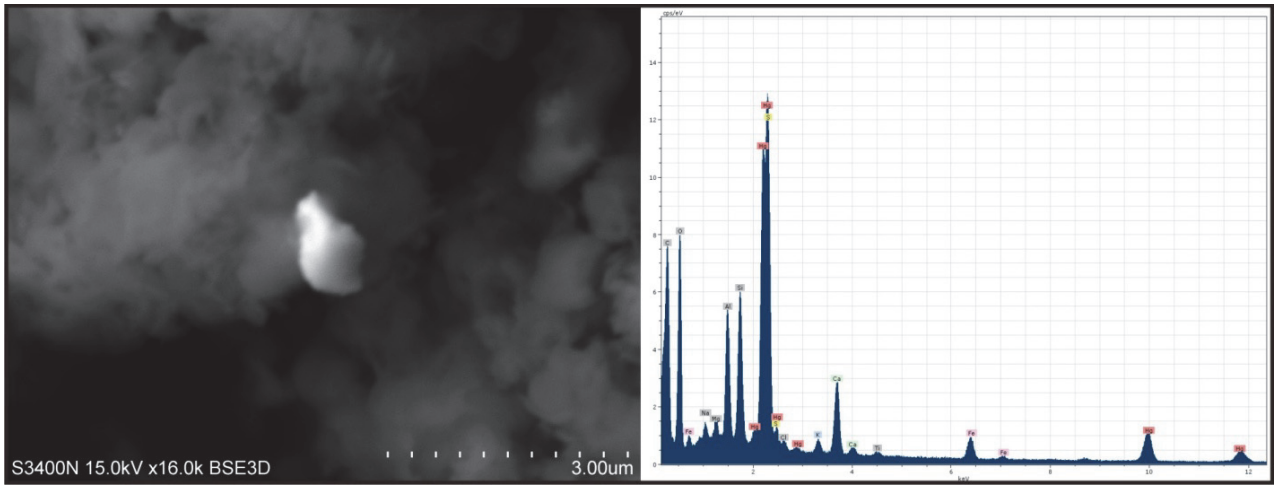


Рис. 3. Киноварь в лабораторной золе угля Азейского месторождения Иркутского бассейна.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[1]Ариунбилэг С., [1]Баттүшэг А., [1]Оюун-Эрдэнэ Б.
[2,3]Владимиров А.Г., [2]Гаськова О.Л., [2]Мороз Е.Н.
[1]*Институт палеотологии и геологии АН Монголии, Улан-Батор, Монголия*
ariunbilegsodov@yahoo.com
[2]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия*
vladimir@igm.nsc.ru, Россия
[3]*Томский государственный университет, Россия*

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

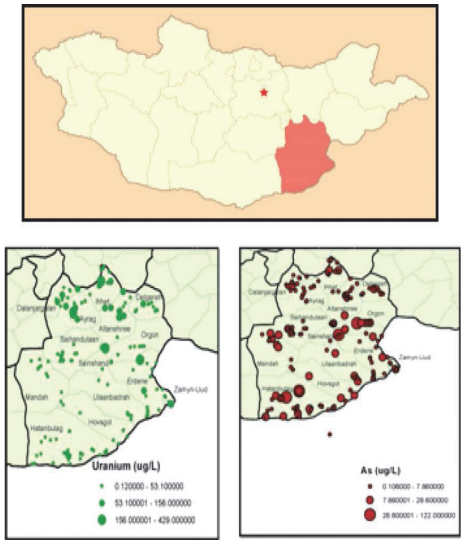


Рис. 1. Дорноговьская урановая провинция Южной Монголии.
Внизу – пространственное распространение урана и мышьяка в этой провинции [2].

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

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

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

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

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

Элементы	Урановые местрождения «Дулаан уул», «Зоовч овоо» Дзунбаянской впадины			Аргалант		Сайншанд		Нормативы ВОЗ (мкг/л)
	Грунтовая*	Дренажная**	Подземная***	Грунтовая*	Дренажная **`	Грунтовая*	Дренажная**	
As	4,22-17	3,47	0,03-38,6	6,99-50,5	0,17	0,39-11,4	0,06-18,8	10
Sb	0,04-0,16	0,02	0,02-1,08	0,01-0,28	0,01	0,09-0,19	0,01-0,12	0,01
Se	0,4-61,3	3	0,2-104	0,8-10,5	3,5	0,2-7,6	0,2-2,5	10
Mo	5,7-23,6	21,1	7,9-51	0,7-46,9	3,2	6,4-39,4	4,3-11,7	70
U	7,88-28,4	23,8	8,02-200	5,12-34,7	4,66	5,9-11	0,315-100	30
Cd	0,022-0,207	0,014	0,021-70,3	0,018-35,9	0,045	0,042-0,043	0,003-0,014	3.0
Hg	<0.2	<0.4	<0.4	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0,6
Ag	0,2-0,4	0,2	0,2-1,3	0,2	0,2	0,2	0,2-0,4	0,2
Zn	7,2-30,5	7,7	22-271	3,6-11,1	12	17-20,6	7,3-1160	10
Pb	0,5-1,25	0,84	0,5-21	0,43-3,17	0,01	0,64-0,71	0,16-0,33	10
Ba	20,2-89,5	17,7	12,1-73,8	33,4-94,8	2,6	29,9-35,4	4-18,5	700
Cu	1,3-3,8	1,2	1,1-9,4	0,3-3,8	0,3	2,4-2,7	1-2,8	1300
Fe	40-440	20	10-2360	10-160	660	100-110	100-1760	300

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

Заключение

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

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

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

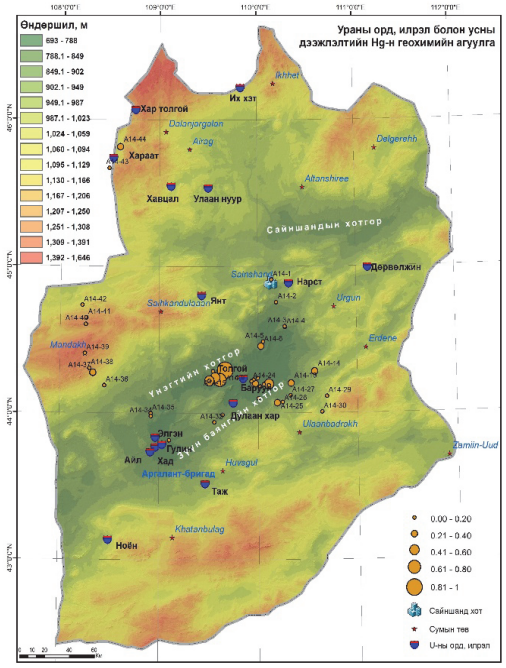


Рис. 2. Содержание и пространственное распределение урана, мышьяка, селена и ртути в природных водах Дорноговьской урановой провинции Южной Монголии.

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

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

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

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

Ашихмина Т.Я., Скугорева С.Г.
Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Сыктывкар
Вятский государственный гуманитарный университет, Сыктывкарский филиал, Сыктывкар
skugoreva@mail.ru

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\alpha\text{-HgS} + 2O_{2aq} \Leftrightarrow Hg^{2+}_{aq} + SO_4^{2-}{}_{aq}\,, \qquad \lg K \approx 90 \qquad (1)$$

$$\alpha\text{-HgS} + 1.5O_{2aq} + H_2O_{aq} \Leftrightarrow Hg^0_{ж} + SO_4^{2-}{}_{aq} + 2H^+_{aq}\,. \qquad \lg K \approx 76 \qquad (2)$$

При таких величинах К киноварь должна бы практически полностью раствориться, а преобладать в растворе (при pH=7 и $[O_2]=10^{-8}$ М) должны формы ртути(II) над Hg^0:

$$Hg^0_{aq} + 0.5O_{2aq} + 2H^+_{aq} = Hg^{2+}_{aq} + H_2O_{aq}\,. \qquad \lg K \approx 21 \qquad (3)$$

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

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

$$Hg^0_{aq} + Hg^{2+}_{aq} \Leftrightarrow Hg_2^{2+}{}_{aq} . \qquad lgK \approx 8.7 \qquad (4)$$

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

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

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

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

$$\Sigma \nu_{ij} B_i = A_j \,, \qquad (5)$$

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

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

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

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

$$H_2CO_3^*{}_{aq} \Leftrightarrow H^+_{aq} + HCO_3^-{}_{aq} \,, \quad pK^o = 6.37(25^oC), \quad 6.52(0^oC)\ [7, 16]. \qquad (6)$$

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

$$CO_{2г} + H_2O_{ж} \Leftrightarrow H_2CO_3^*{}_{aq} \,, \qquad pK_г = 1.46(25^oC), \quad 1.12(0^oC)\ [7, 16]. \qquad (7)$$

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

$$CaCO_{3тв} + H_2CO_3^*{}_{aq} \Leftrightarrow Ca^{2+}_{aq} + 2HCO_3^-{}_{aq}, \quad pK^o = 4.4(25^oC),\ 4.0(0^oC)\ [7, 16]. \qquad (8)$$

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

$$O_{2г} \Leftrightarrow O_{2aq}, \qquad lgK_г^o = 2.96\ (25^oC),\ 2.82\ (0^oC)\ \ [17]. \qquad (9)$$

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

Проделанный анализ (на основе изложенного и материалов [7, 8]) возможных локальных состояний ртути в водах и атмосфере позволил сделать ряд выводов. Во-первых, в подсистеме неорганических комплексов ртути(II) в средних (pH около 7.5) и щелочных водах (pH до 9.2) доминирует *детальный компонент* $Hg(OH)_2$. По этой причине активность Hg^{2+} в этой области pH квадратично уменьшается при увеличениях щелочности. Во-вторых, в кислой среде, особенно вблизи нижних границ pH=6.4, начинают доминировать *детальные компоненты* $Hg(OH)Cl$ и $HgCl_2$. По этой причине концентрации ионов водорода здесь утрачивают свою способность влиять на активность Hg^{2+}, уступая эту роль хлорид-ионам. В-третьих, верхняя граница возможной концентрации *детального компонента* $Hg(OH)_2$ составляет ≈22–44 мгHg/лH_2O (иначе выпадает $HgO_{кр}$). В-четвертых, процесс:

$$Hg^o_{aq} + 0.5\ O_{2\ aq} + H_2O_{ж} \Leftrightarrow Hg(OH)_{2\ aq}, \quad lgK^o = 14.62(25^oC),\ 16.05(0^oC) \quad [7], \quad (10)$$

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

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

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

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РТУТИ СОРБЕНТАМИ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Бобылева А.В., Домрачева В.А.
Национальный исследовательский Иркутский технический университет, Иркутск
Lastochc2009@ yandex.ru

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

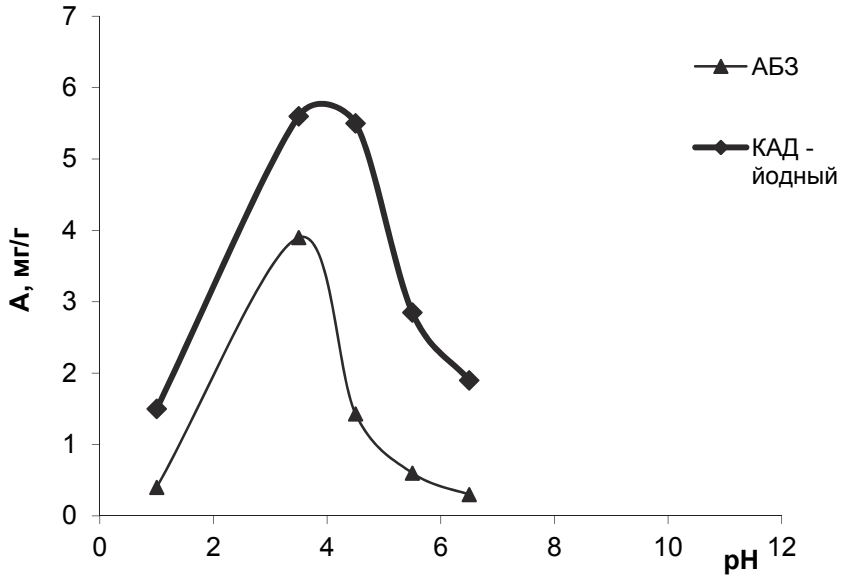


Рис. 1. Зависимость сорбции ионов ртути от pH

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

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

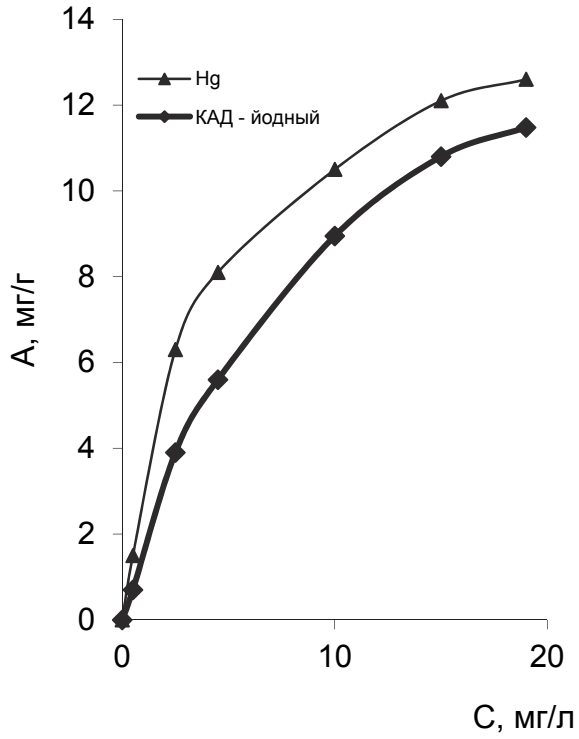


Рис. 2. Изотерма сорбции ртути сорбентами АБЗ и КАД-йодный

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

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

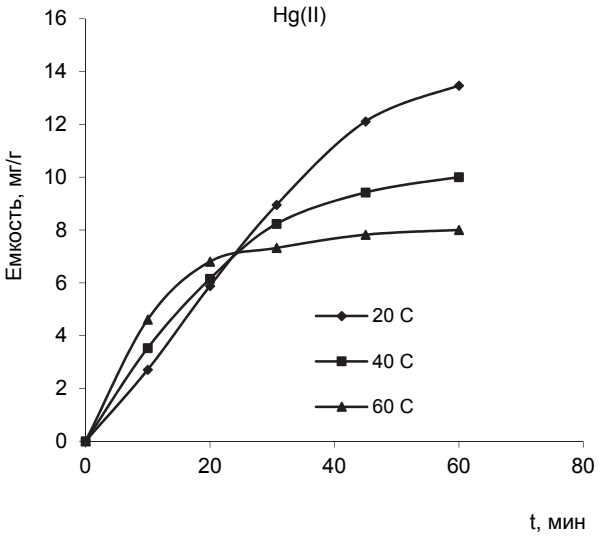


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов ртути(II)
из модельного раствора при различных температурах

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

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

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.

2. Домрачева В.А., Вещева Е.Н., Трусова В.В. Технологические и экологические аспекты переработки техногенного сырья, содержащего тяжелые металлы. / Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения 2010) // матер. междунар. совещ. Казань, 13-18 сент. 2010 г. Москва: 2010. С. 437-440.

3. Домрачева В.А., Шийрав Г. Адсорбционное извлечение ионов тяжелых металлов углеродными сорбентами в статических условиях. Цветные металлы. 2013. №1. С. 35-40.

РТУТЬ И ЕЕ ТЕРМОФОРМЫ В ПОЧВОГРУНТЕ ПРИ ОЦЕНКЕ СОСТОЯНИЯ ГОРОДСКОЙ СРЕДЫ

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

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

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

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

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

Методика работ включала: отбор в полотняные мешочки 35 проб (по 0,3 кг каждая) почвогрунта методом «конверта» из слоя 0-0,1 м с площадок 10-30 м^2 по сети 20-40 х 50-100 м с последующим высушиванием в темном помещении при нормальных условиях. Образцы отобраны в конце засушливого летне-осеннего периода с максимальным в году концентрированием *ЗВ* в природных средах.

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

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

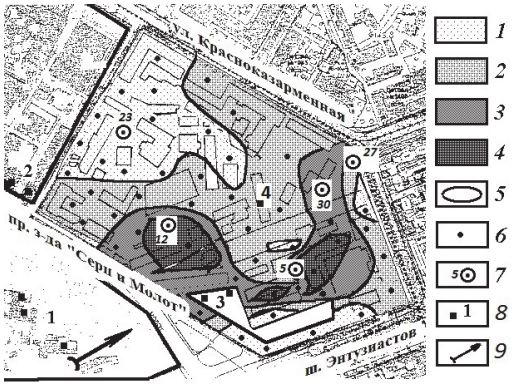


Рис. **Эколого-гигиеническое состояние квартала и воздушного бассейна над ним по концентрации *Hg* в почвогрунте** [7]. ***1, 2, 3*** и ***4*** – кратность содержания *Hg* (*C*) в почве нормативу 0,4 мг/кг [2], соответствующему ПДК$_{с.с.}$ =300 нг/м^3 *Hg* в атмосферном воздухе, ПДК$_{с.с.}$: 0,5-1,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

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

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

Помимо *Hg* анализировались микроэлементы I-III классов опасности, углеводороды, воднорастворимые ионы SO_4^{-2}, NO^-_3, F^-, pH, гумус, P и K.

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

Термоформы (по [4])	**Геохимическая активность форм**	**t°C возгонки**	***АГК, S_1,%**** **(супеси)**		***S_2,%***** **(супеси, суглинки)**		***АГК, Ka_1***	***Ka_2***
СВ	***Мобильные***	**<180**	**25 (21)**	**41 (53)**	**10 (1)**	**30 (91)**	**0,7-1,0 (2,0) при *Кэп* = 0,80**	**0,7 (90) при *Кэп* = 0,13**
ХЛ		**180-250**	**16 (32)**		**20 (90)**			
ФС	***Устойчивые***	**250-360**	**18 (18)**	**20 (20)**	**12 (6)**	**25 (7)**		
ХС		**360-400**	**2 (2)**		**13 (1)**			
СУ	***Инертные***	**400-500**	**15 (11)**	**39 (27)**	**16 (1)**	**45 (2)**		
ИЗ		**500-1100**	**23 (16)**		**29 (1)**			

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

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

$Кэп = \sum_{\text{I проба}} (ИЗ+ХС+СУ+ФС) / \sum_{\text{фон}} (ИЗ+ХС+СУ+ФС)$

Таблица 2. Ртуть в пробах почвогрунта квартала Лефортово, Москва

№ пробы – ситуация	***Hg[вал], мкг/кг***	**Термоформы**	**t°C возгонки**	**Содержание, %**		***Ка***	***$К_{моб}$***	***$К_{уст}$***
27: *жилая зона* – детская площадка, многоэтажные дома, Проезд № 137	**794**	***Мобильные, ХЛ***	***180-210***	***23,8***	**41,3**	***0,56***	***1,35***	***0,84***
			210-260	**17,5**				
		Устойчивые, ФС	**260-280**	**15,9**	**58,7**			
			280-360	***42,8***				
30: *жилая зона* – автостоянка, двор многоэтажных зданий	**1214**	***Мобильные, ХЛ***	***185-210***	***16,7***	**35**	***0,53***	***1,15***	***0,94***
			210-250	**18,3**				
		Устойчивые, ФС	**250-270**	**15,0**	**65**			
			270-310	**18,3**				
			310-360	***31,7***				
5: *рабочая зона* – входящий ЮЗ угол, площадка отдыха сотрудников	**3245**	***Мобильные, ХЛ***	***170-280***	***51,6***	**51,6**	***1,60***	***1,70***	***0,70***
		Устойчивые, ФС	**280-310**	**16,1**	**48,4**			
			310-360	***32,3***				
12: *рабочая зона* – травянистый газон с древесной растительностью в понижении рельефа	**1627**	***Мобильные, ХЛ***	***180-240***	***33,3***	**33,3**	***0,83***	***1,09***	***0,96***
		Устойчивые, ФС	**240-290**	**26,7**	**66,7**			
			290-360	***40,0***				
23: *условный фон* – вне зоны направленного воздействия источников (травянистый газон)	**258**	***Мобильные, ХЛ***	***170-215***	***18,0***	**30,5**	***0,45***	***1,0***	***1,0***
			215-240	**12,5**				
		Устойчивые, ФС+ХС	**240-270**	**13,9**	**69,5**			
			270-310	**15,3**				
			310-400	***40,3***				

Примечания:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4. Таусон В.Л., Гелетий В.Ф., Меньшиков В.И. Уровни содержания, характер распределения и формы нахождения ртути как индикаторы источников ртутного загрязнения природной среды // Химия в интересах устойчивого развития. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1995. № 3. С. 151-159.

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

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

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

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

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

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

При утилизации гильз патронов стрелкового оружия (ПСО) по методу, разработанного в ОАО «Конструкторское бюро автоматических линий имени Льва Николаевича Кошкина», в электропечи барабанного типа ПБВ-5.27/6 происходит нагрев гильз до температуры 500^0С и выдержка в зоне нагрева не менее 5 мин для сжигания ударного состава. Конструкция печи позволяет обеспечить продувку барабана воздухом и имеет со стороны загрузки патрубок $Д_у$ 100 мм для подключения системы удаления газов до 100 м^3/ч при температуре до 300^0С.

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

Среднее количество сжигаемого ударного состава в капсюлях гильз составляет 1344 г/ч, в том числе 336 г/ч гремучей ртути $Hg(ONC)_2$ (таблица 1). Ударный состав самопроизвольно срабатывает при температуре 180 ^{0}С.

Ударный (капсюльный) состав КВ-24 состоит из 25% $Hg(ONC)_2$, 37,5% $KClO_3$, 37,5% Sb_2S_3. Масса состава в одном изделии 0,032±0,002 г.

При объеме технологического газа 100 м^3/ч концентрация хлорида калия KCl превышает предельно-допустимую концентрацию ПДК (ГОСТ 12.1.005-88) в 600 раз, окиси сурьмы Sb_2O_3 – в 3000 раз, окиси серы SO_2 – в 200 раз, ртути – в **350 тысяч раз** ПДК рабочей зоны и **12 миллионов раз** ПДК в атмосфере среднесуточную.

Таблица1 - Состав продуктов, выделяющихся при утилизации гильз ПСО

Вещество	Выделяется при утилизации, г:	
	1000 изделий	На максимальную производительность (42000 шт./ч)
KCl	7,3	306,6
Sb_2O_3	10,31	433,02
SO_2	6,01	252, 42 (88,4 л)
Hg	**5,63**	**236,46**
N_2	0,79	33,18 (26,5 л)
CO	1,58	66,36 (53,0 л)
S	0,38	15,96
	32,0	Σ =1344

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

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

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

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

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

ОПИСАНИЕ И ОБОСНОВАНИЕ ВЫБРАННОЙ КОНСТРУКЦИИ

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

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

В рассматриваемом случае имеем небольшой расход газа – 100 $м^3$/ч. Поэтому подобрать оборудование из каталогов проблематично. Нужно проектировать нестандартное оборудование.

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

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

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

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

Предложена следующая технологическая схема очистки газов производительностью 100 $м^3$/ч (рисунок 1).

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

Ртутьсодержащий газ с высоким содержанием пыли (KCl, Sb_2O_3) при температуре 300-400^{0}С поступает в циклон, где очищается от твердых частиц (~95%, 570г/ч). Доочистка газа от мелкодисперсных твердых частиц происходит в рукавном фильтре (~99%, 29,7 г/ч).

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

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

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

Очищенный газ выбрасывается через высокую дымовую трубу (рассеивание).

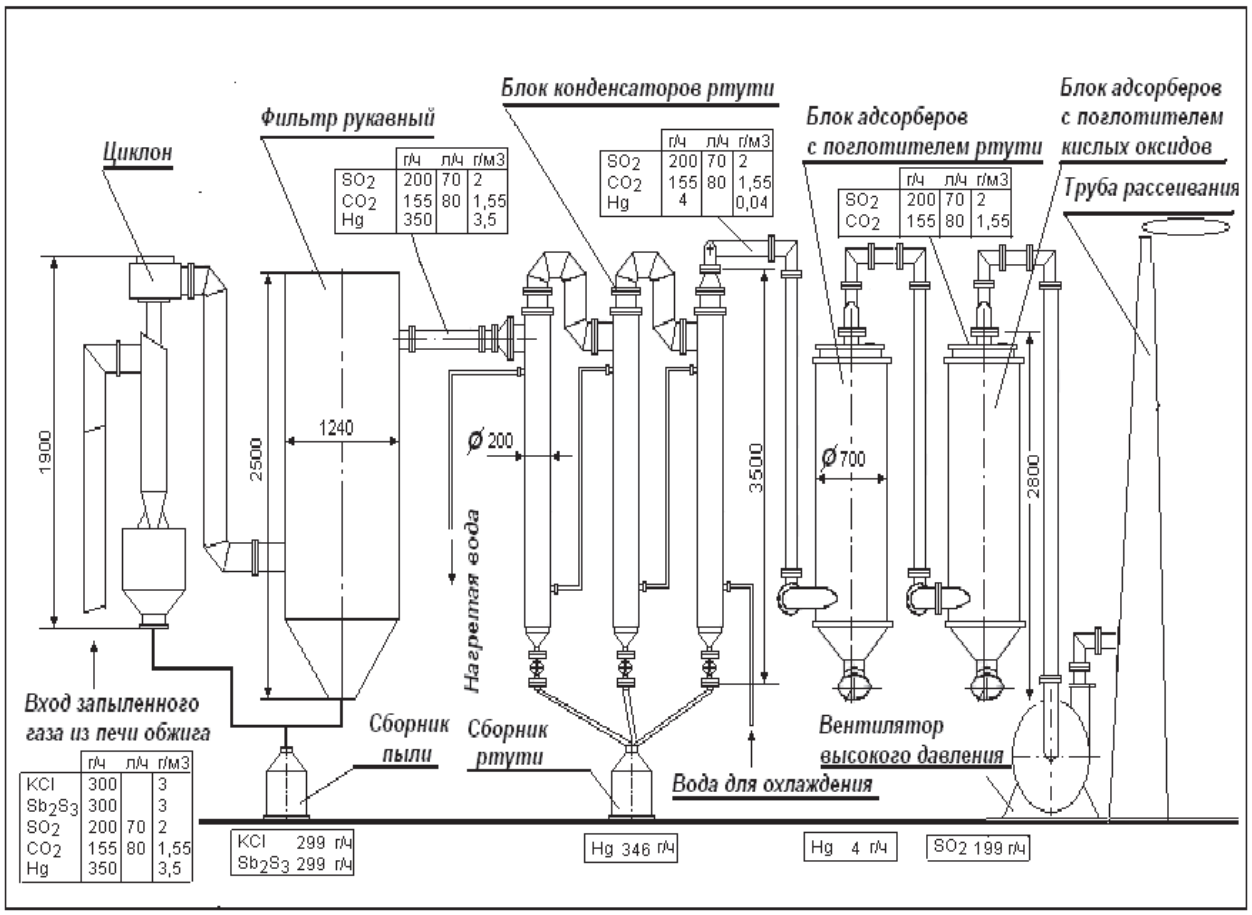


Рис. 1. Технологическая схема очистки газов

Организация технологического процесса осуществляется в соответствии с технологической схемой.

Технологический процесс включает следующие фазы:

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

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

Процесс очистки газов не является взрывопожароопасным.

При разработке технологического оборудования и организации очистки газов следует руководствоваться требованиями [4-7]. Методики расчёта оборудования изложены в монографии [8].

При создании установки очистки газов используются отечественное сырье, материалы и комплектующие.

ВЫВОДЫ

1. В работе рассчитан состав технологических газов при сжигании капсулированных гильз патронов стрелкового оружия (ПСО) в количестве 42000 шт./ч или 350 кг/ч.

Показано, что при объёме технологического газа 100 м^3/ч концентрация хлорида калия KCl превышает предельно-допустимую концентрацию ПДК (ГОСТ 12.1.005-88) в 600 раз, окиси сурьмы Sb_2O_3 – в 3000 раз, окиси серы SO_2 – в 200 раз, ртути – в 350 тысяч раз ПДК рабочей зоны и 12 миллионов раз ПДК в атмосфере среднесуточную.

2. Разработана технологическая схема очистки газов производительностью 100 $м^3$/ч, состоящая из циклона, фильтра рукавного, блока конденсаторов ртути, блока адсорберов с поглотителем ртути, блока адсорберов с поглотителем кислых газов, вентилятора и трубы рассеивания.

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

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

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

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

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

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

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

7. Правила устройства электроустановок. - М., 1989

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

ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ ГАЗОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ БОЕПРИПАСОВ

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

В настоящее время имеется значительное количество малогабаритных элементов боеприпасов, требующих экологически приемлемой утилизации, например, взрыватели авиационные (АМ-А, МДВ-2, МДВ-5 и др.), взрыватели артиллерийские (АР-5, Б37, РГМ и др.), средства воспламенения (КВ-2, КВ-5У, ГУВ-76 и др.), трассеры №1, № 2, № 5 и др.), воспламенители из ДРП 1 и ДРП 2.

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

По одному из методов уничтожение изделий производится в бронепечах при нагреве рабочей зоны до температуры, при которой срабатывают (детонируют, сгорают) элементы боеприпасов. С учётом прочностных характеристик печи суммарная масса ВВ в одновременно уничтожаемых изделиях не должна превышать 500 г. В час можно сделать два подрыва. Таким образом, в час выделяются продукты от уничтожения примерно одного килограмма взрывчатого вещества. Конструкция печи позволяет обеспечить продувку барабана воздухом и имеет со стороны загрузки патрубок для подключения системы удаления газов от 100 до 1000 $м^3$/ч при температуре до 300^0С.

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

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

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

В технологическом газе **первой группы** содержатся продукты детонации промежуточных и основных детонаторов, образующихся при взрыве 1 кг/час ВВ (ТЭН, тетрил), и продукты разложения ударных (капсюльных составов). Объём продуктов взрыва составляет приблизительно 1 $м^3$ в час. Уравнения взрывчатого разложения может быть представлены следующим образом:

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

Тетрил:

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

При другой плотности заряжания

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

Компонентами ударного состава являются: хлорат калия $KClO_3$ (бертолетова соль), гремучая ртуть $Hg(ONC)_2$, трехсернистая сурьма Sb_2S_3 (антимоний) в разных соотношениях как по видам компонентов, так и по их количественному содержанию, а также количество ртути, выделяющейся при массовом уничтожении (таблица 1).

В технологическом газе **второй группы** содержатся продукты горения п**ороха дымного** (селитра калиевая KNO_3 – 75%, сера S 10%, уголь C_6H_2O 15%) и продукты разложения ударных (капсюльных составов).

Таблица 1. Компоненты ударного состава и масса выделяемой ртути

Марка и индекс	Капсюльный состав, %					Масса состава, г	Масса ртути, г в 1000 шт.	Марка патрона взрывателя
	$Hg(ONC)_2$	$KClO_3$	Sb_2S_3	T_c	$T_п$			
КВ-10	-	42	41	15	2	0,019±0,002	-	Пистол., 5,45 мм
КВ-16	-	42	41	15	2	0,028±0,002	-	Автом., 5,45 мм
КВ-26	25	37,5	37,5	-	-	0,021±0,002	**3,695**	Пистол., 7,62 мм
								Пистол., 9,00 мм
КВ-24	25	37,5	37,5	-	-	0,032±0,002	**5,63**	Обр. 1943г.
КВ-27	16	55,5	28,5	-	-	0,030±0,002	**3,380**	Винт., 7,62мм
КВ-25	25	37,5	37,5	-	-	0,11…0,25	**19,35-43,98**	14,5 мм, 12,7 мм
МГ-8 53-КВ-006	15	25	45?			0,03…0,034	**3,17-3,60**	МГ-37, МГ-57, МГЗ-57, Д-1У
КТМ 53-КВ-005М	25	37,5	37,5			0,13…0,14	**22,9-24,6**	КТМЗ-1У Т-7
РГМ 53-КВ-024	50	25	25			0,21±0,10	**35,2-38,7**	В-429, РГМ-2, РГМ-6
МД-5 53-КВ-003	25	37,5	37,5			0,07…0,08	**12,3-14,1**	МД-10, ДБР, ДБР-2, ДБТ
КТД 53-КВ-041	25	37,5	37,5			0,13…0,14	**22,9-24,6**	Т-1

Горение пороха описывается разными уравнениями:

$2KNO_3 + 3C + S \rightarrow K_2S + N_2 + 3CO_2$.

$10KNO_3 + 4C + 12S \rightarrow 8CO_2 + 3CO + 5N_2 + K_2CO_3 + K_2SO_4 + 2K_2S$.

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

$74KNO_3 + 16C_6H_2O + 32S \rightarrow 56CO_2 + 14CO + 3CH_4 + 35N_2 + 10K_2CO_3 + 7K_2SO_4 + 2K_2S + + 8K_2S_2O_3 + 2KCNS + (NH_4)_2CO_3 + C + S$.

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

В технологическом газе **третьей группы** содержатся продукты горения т**рассирующих составов.** Их рецептура аналогична **осветительным и сигнальным составам** на основе нитратов и включает 40-70% окислителя [$Ba(NO_3)_2$ или $NaNO_3$], 30-40% металлического горючего (Mg, Al или их сплав) и 2-10% цементатора (флегматизатора)–идитол ($C_{13}H_{12}O_2$), бакелит, шеллак ($C_6H_{10}O_5$), канифоль($C_{20}H_{30}O_2$).

Состав белого огня: 55% $Ba(NO_3)_2$, 35% Mg, 10% смолы, состав красного огня: 60% $Sr(NO_3)_2$, 30% Mg, 10% резита кальция.

Уравнения горения:

$3Ba(NO_3)_2 + 10Al \rightarrow 3BaO + 3N_2 + 5Al_2O_3 + 1550$ *кал/кг.*

$Ba(NO_3)_2 + 6Mg \rightarrow Ba + N_2 + 6\ MgO$

$Ba(NO_3)_{2(68\%)} + 5Mg_{(32\%)} \rightarrow BaO + N_2 + 5\ MgO$

$Ba(NO_3)_{2(57\%)} + 8Mg_{(43\%)} \rightarrow BaO + N_2 + 5\ MgO + Mg_3N_4$

$5Ba(NO_3)_{2(89\%)} + C_{13}H_{12}O_{2(11\%\ идитол)} \rightarrow 5BaO + 5N_2 + 13CO_2 + 6H_2O$

$14,6Ba(NO_3)_{2(75\%)} + 43,2Mg_{(21\%)} + C_{13}H_{12}O_{2(4\%идитол)} \rightarrow 14,6BaO + 4,6N_2 + 43,2MgO + + 13CO_2 + 6H_2O$.

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

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

Расчёт показывает, что, например, при взрыве 1 кг тетрила выделяется: *CO – 532,7г; CO_2 – 133,408г; H_2 – 7,303г; H_2O – 55,418г; N_2 – 219,573г; NH_3- 5,154г; CH_4 – 8,085г; HCN – 32,743г; C_2N_2- 10,509г; C- 5,6592г,* газообразных продуктов – около 719 л/кг (н.у.).

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

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

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

Ртути выделяется 0,432 г

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

Ртути выделяется 1,62 г

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

Ртути выделяется 2,88 г

Концентрация ртути в исходных продуктах взрыва (объём около 1 м^3/ч) **превышает ПДКсс в 1,44-5,4 (9,6-РГМ) млн. раз, ПДКрз. – в 43,2-162 (288-РГМ) тыс. раз,**

Если объём технологического газа принять 100 м^3, то концентрация ртути превышает ПДКсс в 14,4-54 (96-РГМ) тыс. раз, ПДКрз. – в 432-1620 (2880-РГМ) раз.

Если объём технологического газа принять 1000 м^3, - то концентрация ртути превышает ПДКсс в 1,4-5,4 (9,6-РГМ) тыс. раз, ПДКрз. – в 43-162 (288-РГМ) раз.

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

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

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

В рассматриваемых случаях расход технологического газа – до 1000 м^3/ч. Поэтому подобрать оборудование из каталогов проблематично. Возникает задача проектирования нестандартного оборудования и разработки соответствующего технологического процесса, проведения их сертификации на экологическую безопасность в установленном порядке.

Поставленная задача по очистки газовых выбросов не ограничивается только улавливанием ртути. Продукты разложения, кроме ртути, содержат значительное количество мелкодисперсных твердых веществ (KCl, Sb_2O_3, углерод), окиси углерода, углекислого газа, окиси серы и других газов.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Очистка газов от диоксида углерода (CO_2)

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

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

3. Холодный метанол является хорошим поглотителем CO_2 при 35^0C.

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

Очистка газов от оксида углерода (CO)

1. Дожигание на Pt/Pd-катализаторе.
2. Конверсия (адсорбционный метод).
3. Каталитический дожиг.

Очистка газов от оксидов азота (NO_x)

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

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

окисление озоном в жидкой фазе.

окисление кислородом при высокой температуре.

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

3. Сорбционные методы:

адсорбция оксидов азота водяными растворами щелочей и $CaCO_3$.

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

Очистка газов от диоксида серы (SO_2)

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

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

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

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

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

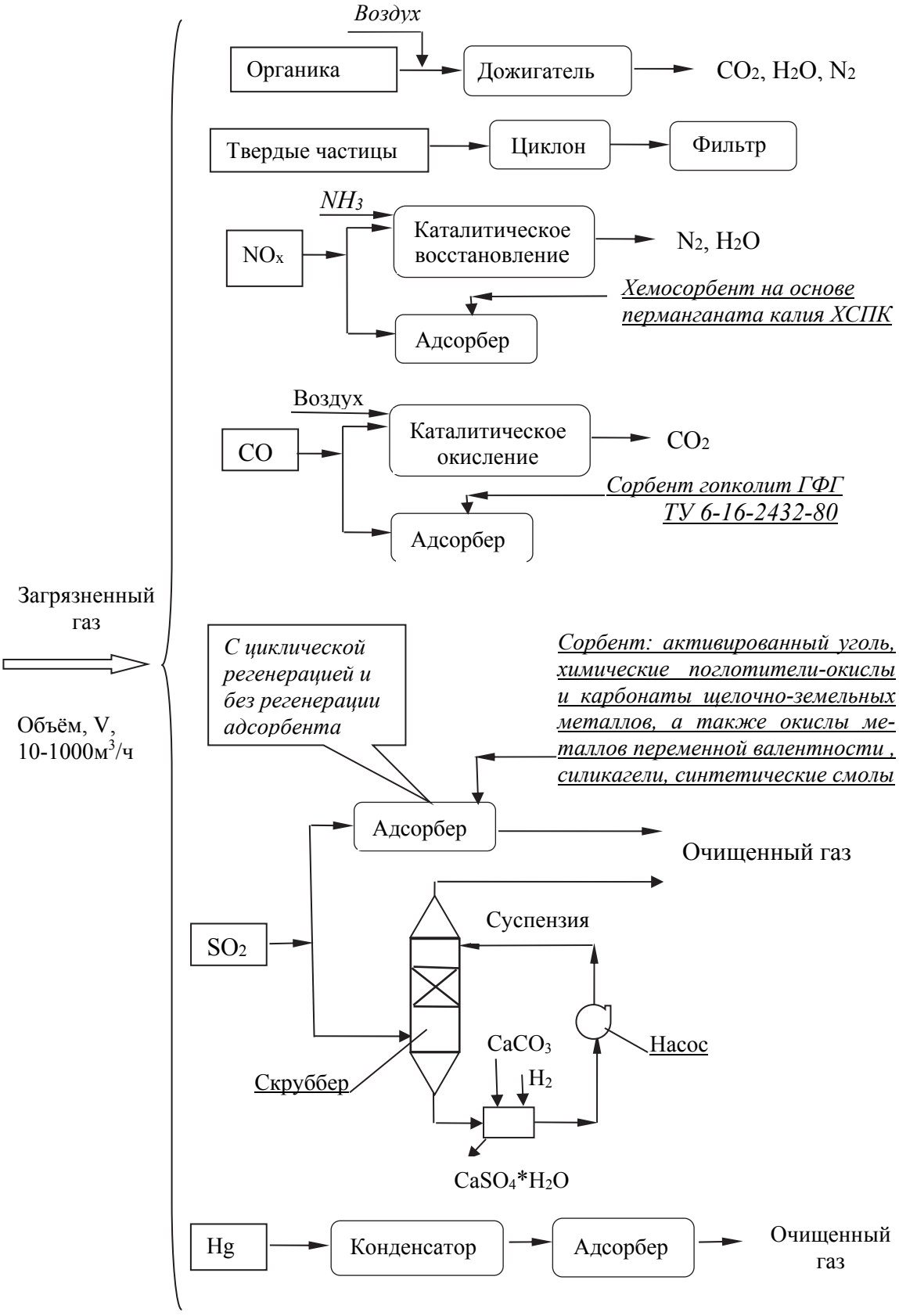


Рис. 1. Принципиальные схемы улавливания

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

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

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

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

Для улавливания кислых газов – абсорбер или зернистый фильтр.

Для санитарной очистки технологического газа от ртути – адсорбер.

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

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

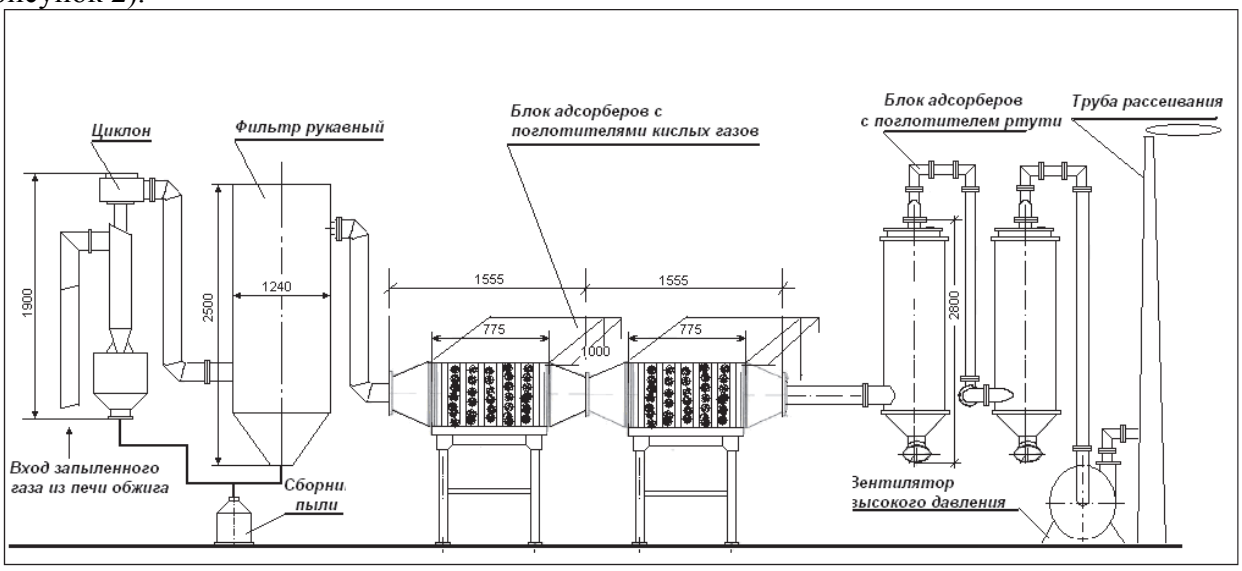


Рис. 2. Технологическая схема очистки газов

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

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

Ртутьсодержащий газ с при температуре около 300 ^{0}C поступает в циклон, где очищается от твёрдых частиц (~95%). Доочистка газа от мелкодисперсных твёрдых частиц происходит в рукавном фильтре(~99%,).

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

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

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

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

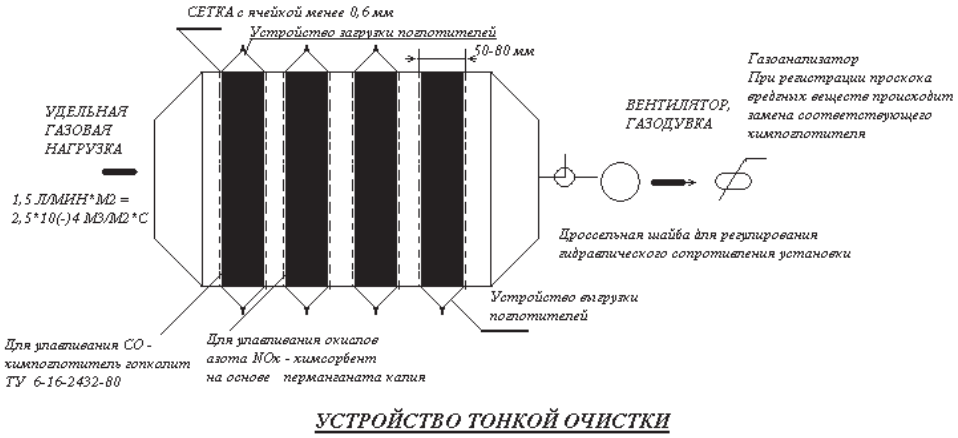


Рис. 3. Устройство «тонкой» очистки

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

Толщина каждого слоя составляет 50-80 мм. Удельная газовая нагрузка каждого из слоев не более 1,5 л/мин·см^2. Устройство для тонкой очистки воздуха снабжено механизмами выгрузки использованных химпоглотителей.

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

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

- гопкалит ГФГ (ТУ-6-16-2432-80) или поглотитель химический известковый ХПИ (ГОСТ 5755-88) – для улавливания окислов углерода СО,

- хемосорбент ХСПК (на основе перманганата калия) – для улавливания окислов азота NO_x,

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

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

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

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

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

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

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

Этапы внедрения разработки:

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

ВЫВОДЫ

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

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

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

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

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

1. Пугачевич П.П. Работа со ртутью в лабораторных и производственных условиях. - М.: Химия, 1972.
2. ГОСТ 12.1.005 «Воздух рабочей зоны».
3. СанПин 2.2.1/2.1.1.567 «Перечень и коды веществ, загрязняющих атмосферу на границе санитарно-защитной зоны (СЗЗ)».
4. Очистка выбросов в атмосферу от примесей (CO, CO_2, NO_x, SO_2). Существующие методы. (http://www.ekokataliz.ru/articles/cleaning-CO-NOx.htm).
5. Каталог. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы. Осушители.- Черкассы: 1996.
6. Борзых М.Н. Проблемы загрязнения окружающей среды ртутью и переработка ртутьсодержащих отходов. В 2 кн. – М., Издательский дом «Оружие и технологии, 2008.

РТУТЬ В МИНЕРАЛЬНОМ МИРЕ

Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
borisov@niic.nsc.ru

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

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

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

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

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

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

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

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

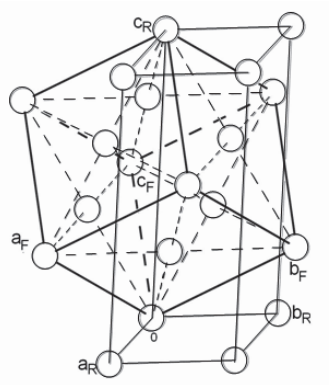


Рис. 1. Катионная псевдокубическая *F*-подъячейка (a_F, b_F, c_F) атомов Hg в структуре киновари; a_R,b_R, c_R – параметры ячейки киновари.

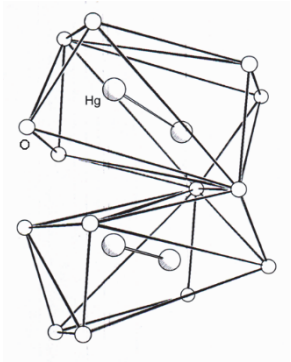


Рис. 2. Окружение "гантели" $[Hg_2]^{2+}$ анионами O^{2-} в структуре минерала чурсинита $Hg_6(AsO_4)_2$.

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

Уникальной особенностью ртути считается образование в природных соединениях "гантельной" пары $[Hg_2]^{2+}$ – двух катионов Hg^{2+}, связанных ковалентной связью с расстоянием ~ 2,5 Å, получивших на эту связь два электрона и превративших таким образом ртуть в формально одновалентную [4]. Оказавшись в паре, ртуть не утрачивает стремления к линейной координации, но теперь она выглядит как линейка O–Hg– Hg–O с теми же расстояниями Hg–O ≈ 2,0 Å и Hg– Hg ≈ 2,5 Å. По формальным соображениям, да и по сути пару $[Hg_2]^{2+}$ можно считать как один катион и соответственно анализировать его координационное окружение (рис. 2). А для характеристики всей структуры важно, что ее основу, ее "скелет" образуют цепочки прочных химических связей, пересекающихся в разных направлениях, как это можно видеть, например, в структуре минерала шиманскиита $Hg_{16}(Ni,Mg)_6(CO_3)_{12}(OH)_{12}(H_3O)_8{\cdot}3H_2O$ (рис. 3а) [4]. В создание опорного "силового" скелета структуры подключаются и другие химические связи, например, в структуре сибирского минерала келянита $[Hg_2]_6[SbO_6]BrCl_2$, где цепочки O–Hg–Hg–O своими концами выходят на прочные связи O–Sb–O, соединяясь в узлы в октаэдрах $[SbO_6]$, и создавая трехмерную сеть-каркас структуры (рис. 3б) [5].

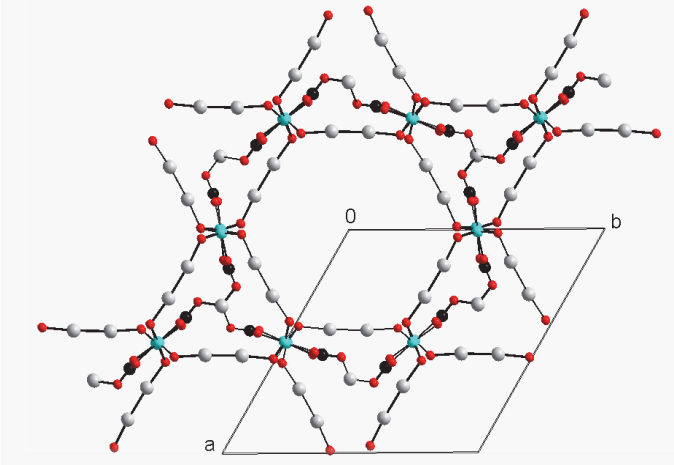


Рис. 3а. "Линейки" O–Hg–Hg–O, связанные в узлах-октаэдрах $[NiO_6]$ в структуре минерала шиманскиита.

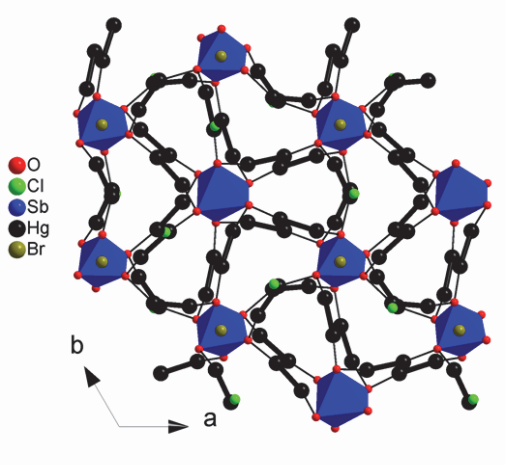


Рис. 3б. Линейки O–Hg–Hg–O, связанные в узлах-октаэдрах $[SbO_6]$ в структуре минерала келянита в проекции вдоль тройной оси.

Процесс образования устойчивых атомных группировок в структурах минералов – процесс атомной грануляции – у катионов ртути идет дальше: в ряде структур обнаружена кластерная группировка $[Hg_3]^{4+}$ с расстояниями Hg–Hg в треугольнике ~ 2,70 Å, ее в кристаллохимическом плане также можно считать за один катион со своим координационным анионным окружением (рис 4). Вслед за минералами кузнецовитом Hg_3AsO_4Cl и терлингуаитом $Hg_4O_2Cl_2$ с треугольниками $[Hg_3]^{4+}$ в структуре минерала тиллмансита $(Ag_3Hg)(V,As)O_4$ найдена тетраэдрическая кластерная катионная группировка $[Ag_3Hg]^{3+}$, которая выполняет функцию единого катиона в окружении 12 анионов кислорода (рис. 5) [6].

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

[Hg_4O]-тетраэдра с общим ребром – так называемый *r*-октаэдр [Hg_6O_8] (рис. 6). Теоретическими расчетами была показана энергетическая выгода такого атомного образования [8], а представление структур в форме комбинаций *r*-октаэдров значительно упростило их описание и прояснило механизм взаимной упаковки (рис. 7).

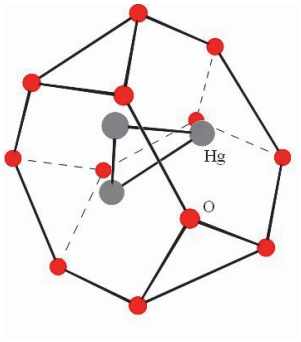


Рис. 4. Окружение кластерного катиона $[Hg_3]^{4+}$ анионами O^{2-} (полиэдр Лавеса) в структуре минерала кузнецовита.

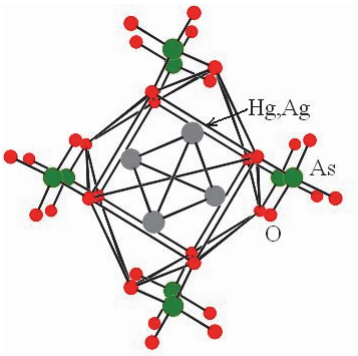


Рис. 5. Полиэдр кластерного катиона $[Ag_3Hg]^{3+}$ с 12-ю анионами O^{2-} из тетраэдров $[(V,As)O_4]$ в минерале тиллмансите.

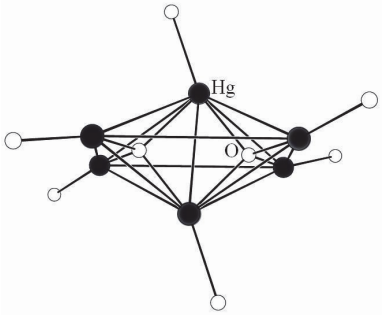


Рис. 6. Стабильная атомная группировка *r*-октаэдр $[Hg_6O_8]^{4-}$ с частично ковалентными связями O–Hg–O и O–Hg–Hg–O.

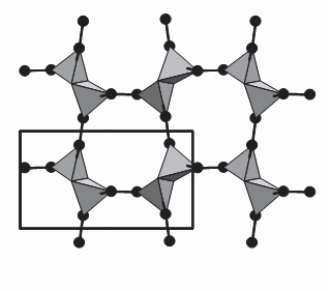


Рис. 7. Модель структуры минерала поярковита Hg_3OCl: *r*-октаэдры, связанные ковалентными Hg–Hg-связями.

В группе минералов и синтетических соединений с общей формулой $Hg_3Y_2X_2$ (Y=S, Se, Te; X=F, Cl, Br, I) был выделен строительный блок-модуль Hg_3YX_8 (рис. 8) – универсальная группировка атомов, из которой, используя принцип шарнирного соединения X_8-кубов, можно получить структуры с изолированными фрагментами, с коленчатыми лентами, слоистые и каркасные. Изолированный фрагмент из 8 кубов атомов X, содержащий замкнутую группировку наиболее прочных в структуре связей Hg-Y, представлен на (рис. 9). Каркасная геометрия связей Hg–Y реализована в структуре минерала кордероита α-$Hg_3S_2Cl_2$, коленчатые ленты – в структуре гречищевита $Hg_3S_2(Br,Cl,I)_2$, слоистая – в радткеите Hg_3S_2ClI [6, 9] (рис. 10).

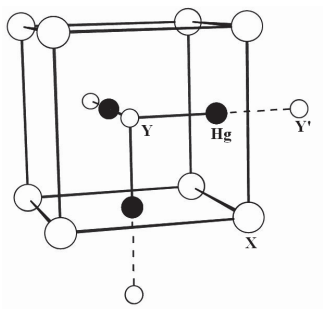


Рис. 8. Идеализированный строительный блок-модуль Hg_3YX_8.

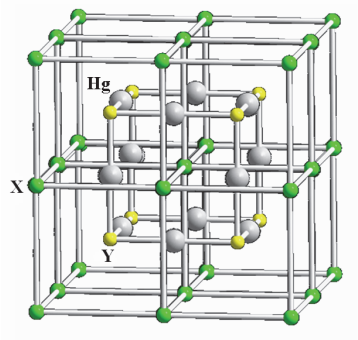


Рис. 9. Замкнутый фрагмент связей Hg-Y в упаковке кубов атомов X.

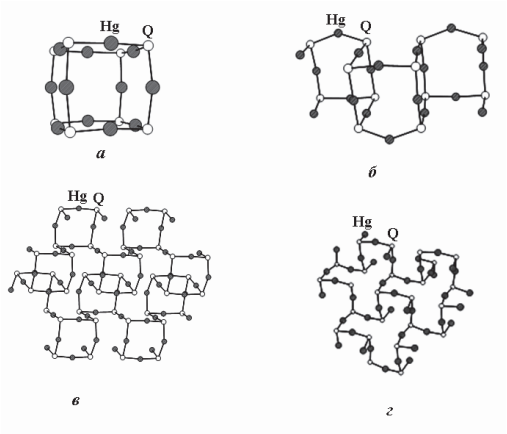


Рис. 10. Варианты сборки из блоков-модулей Hg_3YX_8. структур с изолированными фрагментами связей Hg-Y (*а*), двойными лентами (*б*), слоями (*в*) и каркасами (*г*).

Весьма разнообразно участие ртути в сульфидных минералах, где она входит в состав катионного каркаса структуры вместе с серебром, свинцом, медью, висмутом, мышьяком, сурьмой и другими элементами. Многолетней практикой структурных работ было показано, что в строении сульфидов есть два простых предельных типа, черты строения которых проявляются в сложных структурах [10]. Это кубические структурные типы сфалерита ZnS, где катионы в тетраэдрическом анионном окружении, и галенита PbS (NaCl), в котором катионы в анионных октаэдрах. Наши работы доказывают, что определяющим облик структуры служит взаимное расположение катионов, т.е. геометрия катионного "скелета", особенно если это такие "тяжелые" катионы как Pb, Hg, Bi [11]. Катионные каркасы структурных типов ZnS и PbS обладают высокой стабильностью, сохраняя свою геометрию при вариации составов. Например, относящаяся к структурному типу сфалерита структура галхаита $(Hg,Cu)_6(Cs,Tl)(As,Sb)_4S_{12}$, элементарная ячейка которой включает 8 ячеек сфалерита, имеет 32 позиции катионов, из которых заняты только 20 [12]. Таким образом, в рамках жесткой пространственной геометрии катионной матрицы имеется возможность образования дефектов, возможность заполнения отдельных позиций смесью разных катионов, чем природа успешно пользуется. Минералы в природе живут, меняя свой состав в процессе диффузии отдельных элементов, а затем изменяя и структуру. Известно, что кристаллы ртутных минералов часто покрываются тонкой пленкой металлической ртути, которая выходит на поверхность из внутренних слоев. В лабораторных условиях наблюдалось превращение структуры $[Hg_2]As_2O_6$ в структуру $HgAs_2O_6$ при потере половины катионов Hg [3,13]. В проекции *xy* эти структуры аналогичны, в проекции *xz* место слоя гантелей $[Hg_2]^{2+}$ занимает слой Hg^{2+} (рис. 11). Замена $[Hg_2]^{2+}$ на Hg^{2+} не нарушает баланса зарядов, сокращая параметр *c* элементарной ячейки на длину гантели Hg–Hg (~ 2,5 Å). При этом в результате реакции диспропорционирования $[Hg_2]^{2+} \rightarrow Hg^{2+} + Hg^0$ катион Hg^{2+} занимает позицию центра гантелей. Слоистое строение способствует выходу Hg^0 на поверхность кристалла при минимальной деформации исходной структуры.

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

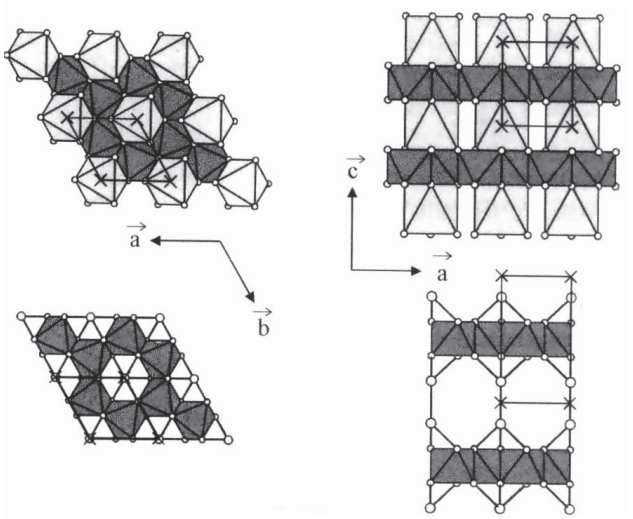


Рис. 11. Сопоставление проекций структур $HgAs_2O_6$ (вверху, крестики – Hg^{2+} в $[HgO_6]$-октаэдрах) и $[Hg_2]As_2O_6$ (внизу, крестики - центры гантелей Hg_2^{2+}).

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

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

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

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

1. В.И. Васильев. Минералогия ртути. Новосибирск, Изд-во СО РАН "ГЕО", 2004, 154 с.

2. С.М. Николаев. Статистика современной минералогической информации. Новосибирск: Изд-во СО РАН "ГЕО". 2009. 128 с.

3. С.А. Магарилл, С.В. Борисов, Н.В. Первухина и др. //Химия в интересах устойчивого развития. 2007. Т. 15, №1. С. 71–84.

4. С.А. Магарилл, Н.В. Первухина, С.В. Борисов и др. Кристаллохимия соединений низковалентной ртути. М: Янус-К». 2001. 167 с.

5. N.V. Pervukhina, S.V.Borisov, S.A. Magarill *et al*. // Am. Mineral. 2008. V. 23. P. 1666–1669.

6. С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина и др. Кристаллохимия и особенности структурообразования оксо- и халькогалогенидов ртути. М: Янус-К». 2007. 230 с.

7. С.В. Кривовичев, С.К. Филатов. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: Изд-во С.Петерб. ун-та. 2001. 200 с.

8. С.В. Борисов, С.Г. Козлова, С.П. Габуда // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. С. 162–165.

9. S.V. Borisov, S.A. Magarill, N.V. Pervukhina *et al*. // Crystallogr. Rev. 2005. V. 11. P. 87–123.

11. С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55 (приложение 1). С. S48-S68.

12 S. V. Borisov, S. A. Magarill, N. V. Pervukhina // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. P. 393–421.

13. M. Weil // *Z. Naturforsch*. 2000. B. 55b. S. 699–706.

14. С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина. Алгоритмы и практика кристаллографического анализа атомных структур. Новосибирск. Изд-во СО РАН. 2012. 111 с.

15. The American Mineralogist Crystal Structure Database/Mineralogical Society of America.+------

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РТУТИ

Бугаева Я.А., Малышев В.П., Макашева А.М.
Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Казахстан
eia_hmi@mail.ru

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

Температурная зависимость испаряемости ртути

В новейшем справочнике [6] со ссылкой на данные [7] приведены табличные значения для давления насыщенного пара ртути, а также необходимые сведения по ее температуре плавления (T_m=234,31 К), кипения (T_b=629,88 К), критической температуре (T_c=1750 К), теплоте кипения (ΔH_b=59110 Дж/моль). При этом в [6] со ссылкой на [8] дана оценка критического значения давления пара ртути $P_c=1{,}72\cdot10^8$ Па.

В соответствии с новой моделью испаряемости (1)

$$p = 101325 \exp \frac{\Delta H_b \left(1 - T_b / T\right)}{R T_b} \qquad (1)$$

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

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

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

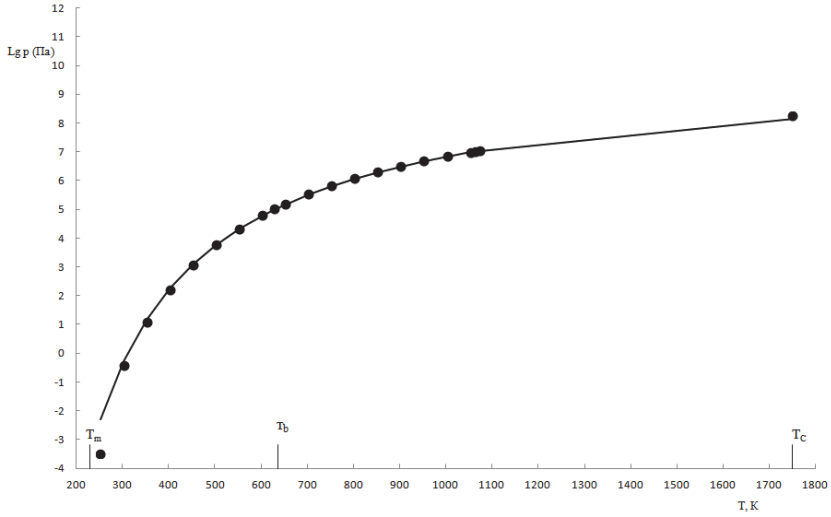


Рис. 1. Зависимость равновесного давления пара ртути от температуры по справочным данным [6] – точки, по модели (2) – линия.

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

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

Температурная зависимость динамической вязкости ртути

Сведения об этой характеристике в справочных изданиях [6] (со ссылкой на [11]), [12] и монографии [13] отрывочны и разрозненны. В этом случае большую ценность представляет сглаженная зависимость, рекомендованная авторами [13] на основе совместной обработки данных, имеющихся в литературе, в том числе в [14-16] и особенно в [15] в которой вязкость ртути изучена при температурах вплоть до 1520 К при давлении 1000 бар (100 МПа). Уравнение считается справедливым в интервале от точки плавления до 600^{0}С (873 К) и имеет вид

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

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

Из сглаженных данных для идентификации новой модели вязкости

$$\eta = \eta_1 \left(T_1/T\right)^{a=a_2(T_2/T)^b}, \qquad (4)$$

выбрали три реперные точки: T_1=273 К, η_1=1,692 мПа·с; T_2=373 К, η_2=1,236 мПа·с; T_3=573 К, η_3=0,898 мПа·с и с помощью формул

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

построили зависимость:

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

Сопоставление всех данных приведено в таблице 1.

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

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

Продолжение таблицы 1

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

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

Температурная зависимость плотности ртути

По плотности жидкой ртути в справочнике [12] и монографии [13] (со ссылкой на [14]) приводятся две краткие сводки, причем так, что по изученным интервалам температур они служат как бы продолжением одна другой. В новейшем справочнике [6] со ссылкой на [17] содержится подробная сводка значений плотности ртути в широком диапазоне температур, из которой, как рекомендуется, взяты реперные точки в начале, середине и конце изученного диапазона температур: T_1=253 К, ρ_1=13644,61 кг/м^3; T_2=413 К, ρ_2=13255,3 кг/м^3; T_3=573 К, ρ_3=12873,6 кг/м^3. По аналогии с расчетом показателей a_2 и b для уравнения вязкости по формулам (5)-(7), использовали подобные же формулы:

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

для идентификации новой температурной зависимости плотности ртути:

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

Сравнение всех данных приведено в таблице 2.

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

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

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

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

Продолжение таблицы 2

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

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

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

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

Выводы

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

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

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

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

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

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

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

B. – 2012. V. 2. № 10. – P. 590-599.

6. Волков А.И., Шарский И.М. Большой химический справочник. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.

7. Varygaftic N.B., Vinogradov Y.K., Yagrin V.S. Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases, 3Ed. – Begell Haus, N.Y., 1996.

8. Ambrose D., Stevenson R.M., Malanowski S. Handbook of Thermodynamic of Organic Compounds. – N.Y.: Elsevier, 1987.

9. Турдукожаева (Макашева) А.М. Температурная зависимость давления насыщенного пара ртути в полном диапазоне ее жидкого состояния // Журнал физической химии. – 2012. – Том 86. – № 4. – С. 785-787.

10. Turdukozhaeva (Makasheva) A.M. Temperature Dependence of the Dynamic Viscosity of Liquid Mercury // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2013. – Vol. 87. – № 9. – P. 1595-1597.

11. Visvanath D.S., Natarajan G. Data Book of the Viscosity of Liquids. - Hemisphere Publishing Corp. – N.Y., 1989.

12. Свойства элементов: Справ. изд. – В 2-х кн. Кн.1 / Под ред. Дрица М.Е. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Руда и металлы, 2003. – 448с.

13. Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Сковородько С.Н., Сокол Г.Ф. Исследования вязкости жидких металлов. – М.: Наука, 1983. – 243с.

14. Olsen D.A., Bunde R.E., Johnson D.C. Viscosity and density of mercury-thallium amalgams // J.Chem.Eng. Data. – 1970. – Vol.15. - №1. – P.190-191.

15. Tippelskirch H.V., Franck E.U., Hensel F., Kestin I. The Viscosity of fluid mercury to 1520 K and 1000 bar // Ber. Bunsenges. Gesel. Phys. Chem. – 1975. – Vol.79. - №10. – P. 889-897.

16. Cronvel I.M., Kestin I., Khalifa H.E. et al. The viscosity of fluid mercury from 20 ^{0}C to 260 ^{0}C along the saturation line // Ber. Bunsenges. Gesel. Phys. Chem. – 1977. – Vol.81. - №3. – P. 338-344.

17. Ambrose D. //Metrologia. – 1990. - №27. – P. 245.

18. Малышев В.П., Бектурганов Н.С., Турдукожаева А.М. Вязкость, текучесть и плотность веществ как мера их хаотизации. – М.: Научный мир, 2012. – 288 с.

19. V.P. Malyshev, A.M. Makasheva, N.S. Bekturganov. Viscosity, fluidity and density of substances. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2013. – 340 p.

РТУТЬ В ФОНОВЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ЛАНДШАФТАХ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРО-ВОСТОКА РОССИИ

Василевич Р.С., Василевич М.И.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН
vasilevich.r.s@ib.komisc.ru

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

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

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

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

Метод измерения массовой доли общей ртути в пробах почв и грунтов (ПНДФ 16.1:2.23-2000), растительных объектов (ФР 1.31.2007.03904) основан на атомизации содержащейся в пробе ртути в двухсекционном пиролизаторе и последующем ее определении методом беспламенной атомной абсорбции на анализаторе ртути РА-915+. Анализ талых образцов снега выполнен с минерализацией пробы бромид-броматной смесью и регистрацией сигнала методом «холодного пара» (ПНДФ 14.1:2:4.243-07).

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

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

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

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

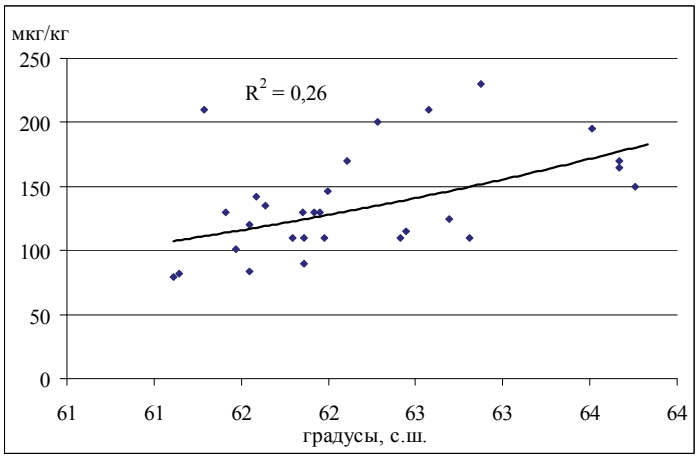


Рис. 1. Экспоненциальная зависимость между содержанием ртути в лишайниках и градусами восточной долготы (*n=29*)

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

Василевич Р.С., Лодыгин Е.Д.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН
vasilevich.r.s@ib.komisc.ru

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

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

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

Определение элементного состава гумусовых кислот выполнено на CHNS-O-элементном анализаторе EA 1110 (Carlo-Erba, Италия) в соответствии с аттестованными методиками. Спектры ^{13}C-ЯМР воздушно-сухих препаратов ГК регистрировали на ЯМР спектрометре JNM-ECA 400 (JEOL, Япония). Аминокислотный состав 6 моль/дм^3 HCl вытяжки выполнен методом жидкостной хроматографии на ионообменных смолах согласно аттестованной методики КХА МВИ № 88-17641-97-2010.

При исследовании сорбционных характеристик навески препаратов обрабатывали растворами нитрата ртути с концентрацией 0.000025-5 ммоль/дм^3. В процессе эксперимента значение pH поддерживали в диапазоне 3.0±0.1. Исследование сорбционных емкостей препаратов ГК к ионам Hg^{2+} в модельном эксперименте проведено в условиях промежуточной прецизионности в составе двух серий измерений. Эффективную сорбцию ртути препаратами ГК определяли по разности исходной и конечной концентрации элемента в растворе. Определение

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

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

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

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

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

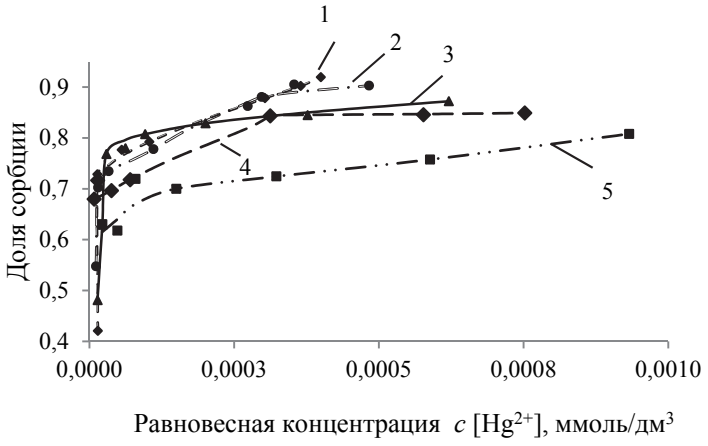


Рис. 1. Изотермы сорбции ртути (II) на ГК. C_0 (Hg^{2+}) 0.025-5.0 мкмоль/дм^3; почва: тундровая поверхностно-глеевая (1), тундровая-торфянисто глеевая (2), тундровая поверхностно-глеевая освоенная (3), тундровая-торфяно глеевая (4), торфянисто-тундровая (гидролизный образец) (5)

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

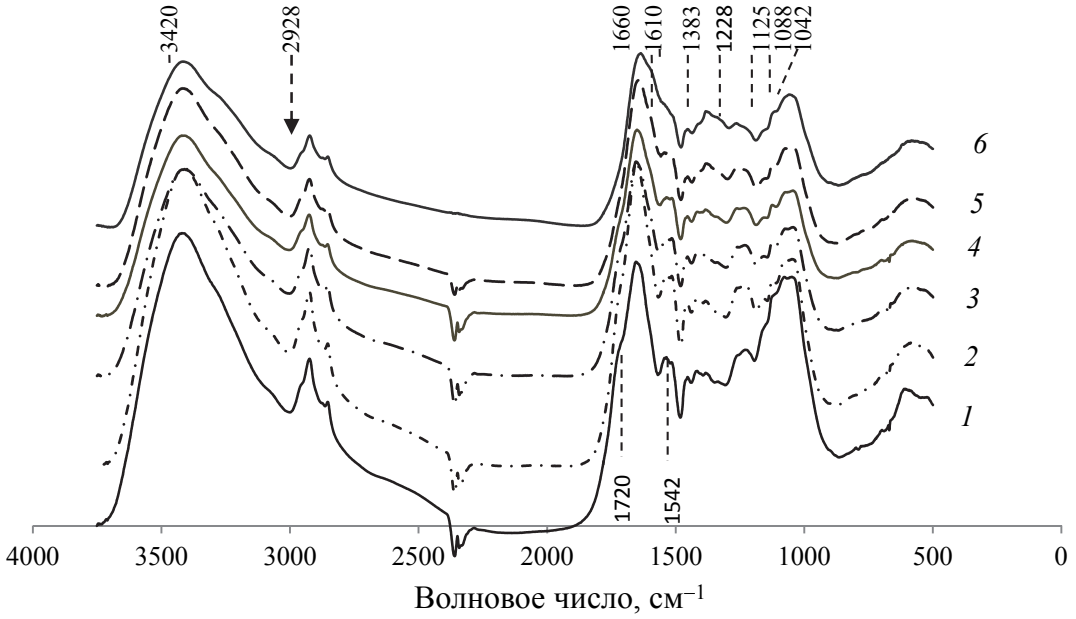


Рис. 2. ИК-спектры поглощения ГК тундровой поверхностно-глеевой освоенной почвы (гор. Адер.) (1); ГК-Hg pH = 3: c_0(Hg^{2+}) = 0.050 ммоль/дм^3 (2), c_0(Hg^{2+}) = 0.125 ммоль/дм^3 (3); c_0(Hg^{2+}) = 0.50 ммоль/дм^3 (4); c_0(Hg^{2+}) = 1.25 ммоль/дм^3 (5); c_0(Hg^{2+}) = 5.0 ммоль/дм^3 (6)

Дальнейшее увеличение исходных концентраций ионов ртути (II), выше произведения растворимости $Hg(OH)_2$ (более 0.2-0.5 ммоль/дм^3), ведет к образованию коллоидной фазы гидроксокомплексов ртути, подверженной физической сорбции поверхностью ГК. Появление

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

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

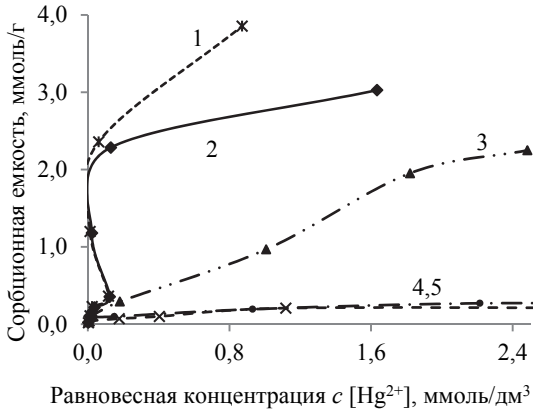


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов ртути (II) на ГК. C_0 (Hg^{2+}) 0.025-5 ммоль/дм^3.
Почва торфянисто- тундровая глеевая. pH 4.0 (1), pH 3.0 (2), pH 3.0 мольное отношение ионов (Hg^{2+}:Cl^-) 1:1 (3), pH 3.0 мольное отношение ионов (Hg^{2+}:Cl) 1:2 (4), pH 3.0 мольное соотношение ионов (Hg^{2+}:Cl^-) 1:4 (5)

Линейность изотерм сорбции Ленгмюра на всем диапазоне исходных концентраций ионов ртути (II), соответствующие добавкам Cl-ионов в мольном соотношении 1:2 и 1:4, свидетельствует об отсутствии сорбции поверхностью препарата. Схожие угол наклона изотерм и сорбционные характеристики, показывают, что ртуть в составе хлоридных комплексов находится преимущественно с координационым числом 4. В системе с преобладанием комплексов состава $[HgCl_4]^{2-}$ процесс перехода ионов ртути в гуматный комплекс сильно затруднен.

Выводы. Анализ полученных данных позволил выяснить, что эффективность гуминовых кислот тундровых почв в качестве геохимического барьера на пути миграции ионов Hg^{2+} зависит от исходных концентраций элемента, молекулярной структуры ГК и доли гидролизных форм элемента. Связывание Hg^{2+} в природных концентрациях осуществляется преимущественно –COOH группами аминокислотных фрагментов гидролизной части ГК. Необходимо отметить, что несмотря на высокие константы устойчивости аминокислотных комплексов ртути, эти соединения могут быть подвержены значительной трансформации вследствие высокой изменчивости групп олиго- и полипептидов на изменение условий окружающей среды. В условиях техногенного загрязнения способность к связыванию поллютанта ГК достигает высоких значений (до 0.49 ммоль/г) и в лучшей степени проявляется у препаратов с большей долей конденсированных структур. Образование гидролизных форм ртути в значительной степени подавляет химическое связывание поллютанта. Процессы засоления почв, приводящие к увеличению доли хлорид-ионов, уменьшают протекторные функции гуминовых кислот по отношению к Hg^{2+} в 1.5-2.5 раза. Такие условия, например, сопровождают процесс нефтедобычи.

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

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

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

[1,2,3]Владимиров А.Г., [4]Бабушкин А.В., [1]Минин В.А., [5]Белозёров И.М.,
[5]Островский Ю.В., [6]Левченко Л.М., [6]Галицкий А.А., [7]Косенко В.В.
[1]ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск
vladimir@igm.nsc.ru
[2]Томский государственный университет, Томск
[3]Новосибирский государственный университет, Новосибирск
[4]ПАО «Новосибирский завод химконцентратов», Новосибирск
[5]Новосибирский филиал ОАО «Государственный специализированный проектный институт» Новосибирский «ВНИПИЭТ», Новосибирск
[6]ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
[7]ООО «СибРтуть», Новосибирск

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

«Литий России: Минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность». Новосибирск: Сибирское отделение РАН. 2011. С.178.

2. Узбеков А.А., Ноэль А.Ю. Аналитический обзор методов санитарной демеркуризации объектов техногенного происхождения//ООО “Квинтел”. Киев. 2003.

3. Янин Е.П. Технологии очистки ртутьсодержащих почв и грунтов (зарубежный опыт)// Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. Материалы международного симпозиума (Россия, Москва, ГЕОХИ РАН, 7-9 сентября 2010 г.) 2010. С. 466-471.

4. Бабушкин А.В., Белозеров И.М., Владимиров А.Г., Минин В.А., Подлипский М.Ю., Кривенко А.П., Айриянц А.А. Низкотемпературный механохимический способ реабилитации ртутьсодержащих грунтов и строительных отходов // Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Литий России: Минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность». Новосибирск: Сибирское отделение РАН. 2011. С. 171-175.

5. Бабушкин А.В., Белозеров И.М., Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Кривенко А.П., Владимиров А.Г. Иммобилизация металлической ртути // Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Литий России: Минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность». Новосибирск: Сибирское отделение РАН. 2011. С.176-177.

6. Чапаев И.Г., Бабушкин А.В. , Белозеров И.М., Владимиров А.Г., Заборцев Г.М., Кривенко А.П., Островский Ю.В., Степанов В.И., Ткаченко В.В., Шпак А.А. Способ обезвреживания металлической ртути иммобилизацией». РОСПАТЕНТ № 2342449 27 декабря 2008 г. (Входящий ОАО «НЗХК» от 28 мая 2008 г. № 3289/30).

7. Левченко Л.М., Косенко В.В., Галицкий А.А., Митькин В.Н. Способ утилизации ртутьсодержащих отходов / Патент RU 2400 545. Опубл. 27.09.2010. Бюл. № 27.

8. Левченко Л.М., В.В. Косенко, А.А. Галицкий, А.К. Сагидуллин, О.В. Шуваева Процессы демеркуризации твердых отходов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012.– Т. 20.– № 1. – С.125-132.

9. Левченко Л.М., Галицкий А.А., Сагидуллин А.К., Косенко В.В. Разработка технологии демеркуризации ртутьсодержащих отходов // Materialy IX Miedzynarodowej naukowi-praktycznej konferencji «Perspektywiczne opracowania sa nauka I technikami- 2013»- 2013. V.31. P.71-76.

10. Левченко Л.М., Косенко В.В., Галицкий А.А., Сагидуллин А.К. «Способ утилизации твердых ртутьсодержащих отходов и устройство для его осуществления» Патент № 2522676 . Опубл.20.07.2014 г. Бюл. № 20.

11. Oda, Keigo; Shiromaru, Nobuhiko; Ando, Hiroki; Aoyama, Kotaro (Hitachi Plant Technologies Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Apparatus and method for waste gas treatment with improved mercury removal efficiency. JP 2009291734 A 17 Dec 2009. 9pp.

12. Zhu, Jianzhong; Deng, Baolin; Yang, John; Gang, Dianchen Modifying activated carbon with hybrid ligands for enhancing aqueous mercury removal. (USA). Carbon, 47(8), 2014-2025 (English) 2009 Elsevier Ltd. CODEN: CRBNAH. ISSN: 0008-6223.

ВЛИЯНИЕ РТУТНОЙ ИНТОКСИКАЦИИ НА ПОТОМСТВО САМЦОВ БЕЛЫХ КРЫС

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

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

Материалы и методы

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

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

Полученные материалы исследований обработаны методами непараметрической (*U*-критерии Манна-Уитни) статистики с использованием ППП *Statistica* 6.0. (*StatSoft*) (лиц № AXXR004E642326FA). Нулевые гипотезы об отсутствии различий между группами отвергали при достигнутом уровне значимости соответствующего статистического критерия $p \leq 0,05$. Результаты представлены в виде медианы и интерквартильного интервала *Me(IQR)*.

Результаты и их обсуждение

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

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

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

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

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

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

Таблица 2. Показатели поведения в «открытом поле» крыс-самцов половозрелого потомства F1, полученных от самцов с интоксикацией сулемой

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

РТУТЬ В ВОЗДУХЕ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

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

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

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

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

В Приморском районе (рис. 1), застройка и промышленное использование которого началось лишь в середине XX века, южная часть изученной территории является районом относительно недавней застройки с нарушенным слоем почво-грунтов. Ртутное загрязнение здесь значительно менее выражено, чем в северной части района, но и здесь присутствуют отдельные участки с повышенными значениями содержания ртути (до 50 нг/м^3). Северная часть территории представляет собой парковую зону и резко отличается от застроенной южной части. Анализируя полученную карту, хорошо заметно соответствие границ неза-



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

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

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

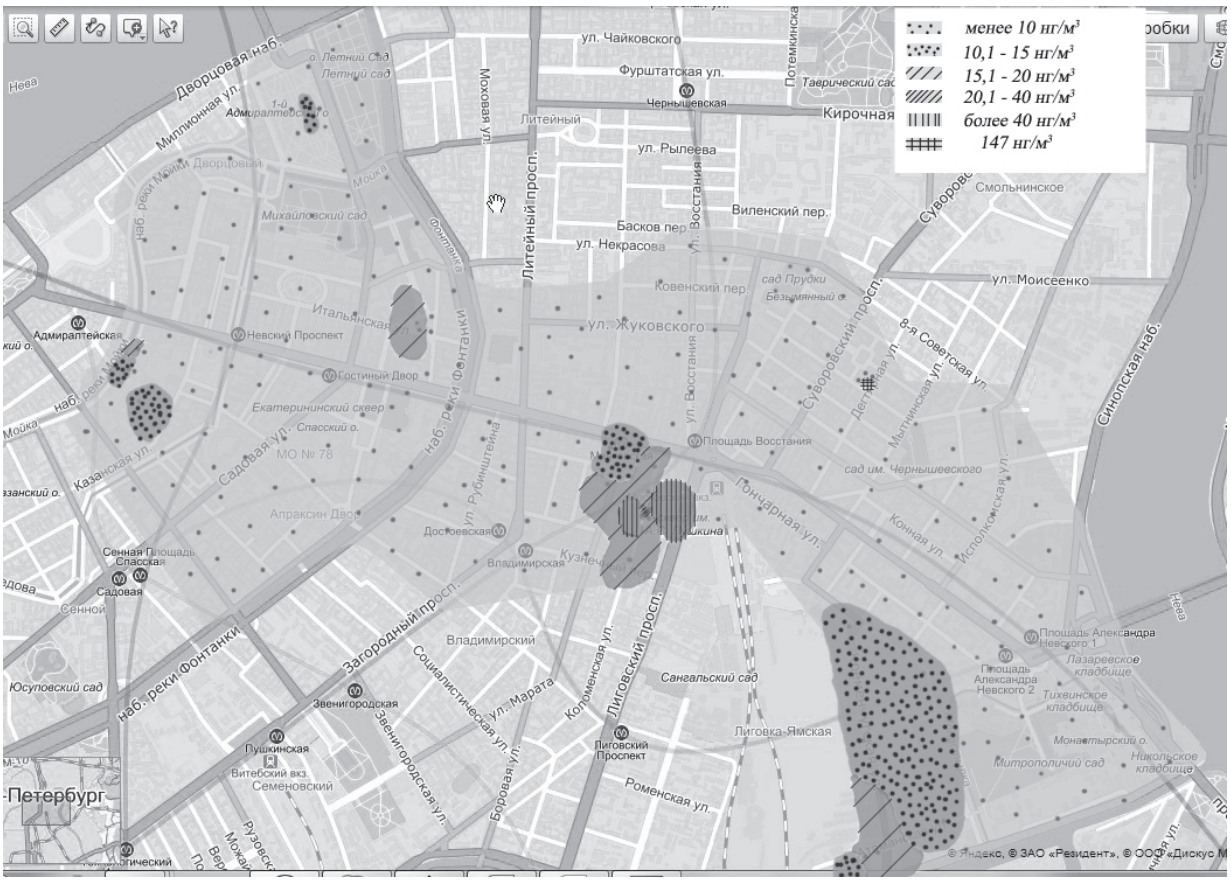


Рис. 2. Карта распределения ртути в воздухе Центрального района.

а носят более локализованный характер. На этой территории в районе Пушкинской улицы, улицы Марата и Лиговского проспекта (значения в этой области варьируют от 11 нг/м^3 до 51 нг/м^3, значения достигают своего пика в районе памятника Пушкина на Пушкинской улице). На Манежной площади показатели концентраций ртути составляли 18 нг/м^3, в районе Кременчугской и Атаманской улиц наблюдается значительная площадь с показателями от 11 до 18 нг/м^3.

В районе РГПУ им. А.И. Герцена повышенные значения колеблются от 13 нг/м^3 до 19 нг/м^3; на 5 советской улице наблюдается точечная аномалия с концентрацией ртути 147 нг/м^3, что является самым высоким показателем по изученным районам.

Однако стоит отметить, что в обоих районах значение концентраций ртути в воздухе не превышает ПДК (300 нг/м^3), откуда следует, что на рассматриваемых участках, ртуть, как отдельно взятый металл, не представляет особой опасности для здоровья населения.

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

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

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

ВЛИЯНИЕ РТУТИ НА ПЕРЕВАРИВАНИЕ УГЛЕВОДОВ У РЫБ РАЗНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ГРУПП

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РТУТИ С ИОДОМ

[1,2,3,4,@]Горшков-Кантакузен В.А., [3]Цыганков В.Н., [5]Исхакова Л.Д., [1,3]Жуперин С.Е.
[1]Американское общество инженеров-механиков (ASME)
[2]Отдел Прикладной механики, Московский Государственный Университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
[3]Кафедра Общей химической технологии
[4]Кафедра Прикладной механики и основ конструирования
[5]Аналитический центр Научного центра волоконной оптики Российской Академии Наук
vladimir-gorsh@mail.ru

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

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

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

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

Объяснить образование связи Hg–Hg можно перекрыванием 6s-орбиталей с небольшим участием 6p-орбиталей или заполнением d^{10}-оболочки каждого атома [2, 4]. При этом стоит отметить, что разрушение d^{10}-оболочки приводит к образованию малоустойчивых соединений Hg^{4+}. Так, при взаимодействии атомов ртути и смеси Ne + F_2 при температуре -269,15°C (4K) образуется HgF_4 [6].

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

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

$$Hg^0 + I_2 = \alpha - HgI_2 + Hg_2I_2$$

При этом, дииодид диртути диспропорционирует:

$$Hg_2I_2 \xrightarrow{h\nu} \alpha - HgI_2 + Hg^0$$

Таким образом, конечными продуктами взаимодействия металлической ртути с иодом являются альфа- и бета- (красная и желтая) модификации дииодида ртути. Также могут присутствовать не прореагировавшие продукты – ртуть и иод – и промежуточный продукт – дииодид диртути (желтый[1]).

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

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

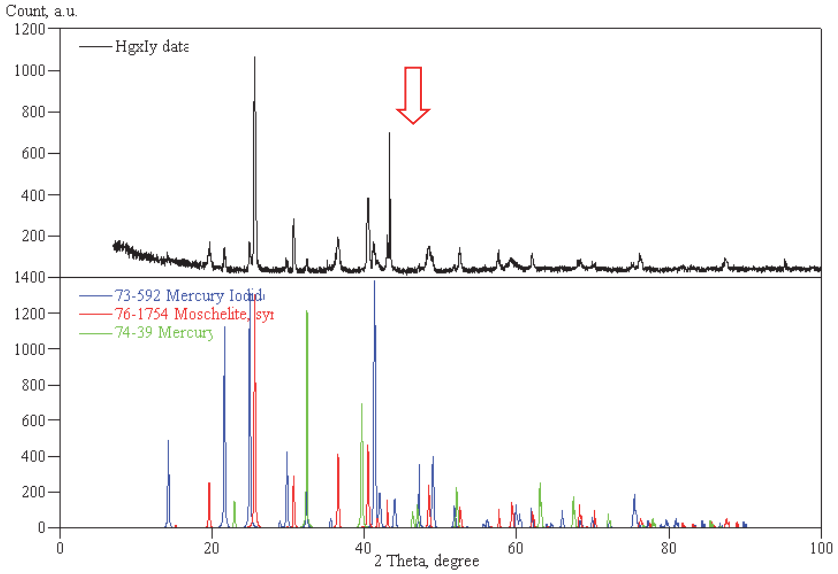


Рис. 1

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

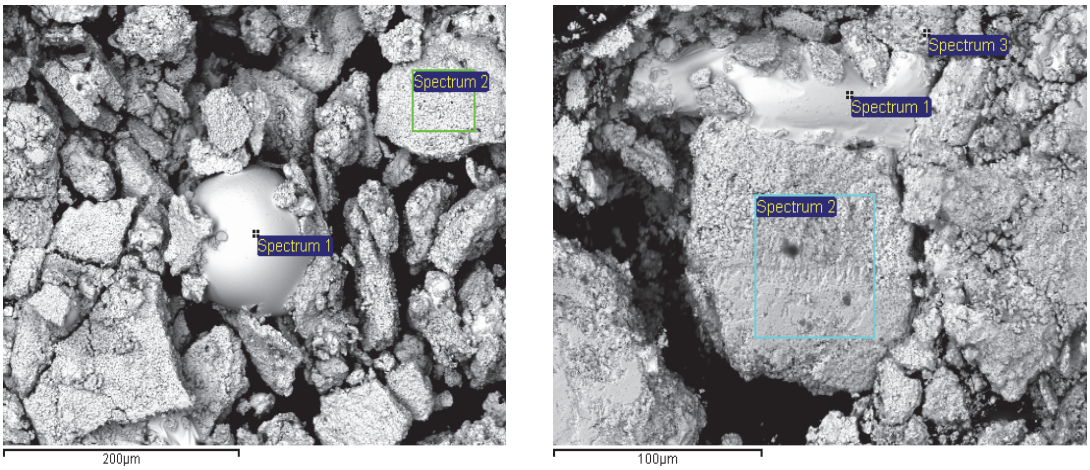


Рис. 2

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

Таким образом, взаимодействие ртути с иодом протекает по механизму:

$$Hg^0 + I_2 \xrightarrow{[0]} \alpha - HgI_2 + HgIO_2 + Hg_2I_2\ [+ Hg^0] \xrightarrow{h\nu} \alpha - HgI_2 + HgIO_2\ [+ Hg^0 + Hg_2I_2\ ]$$

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

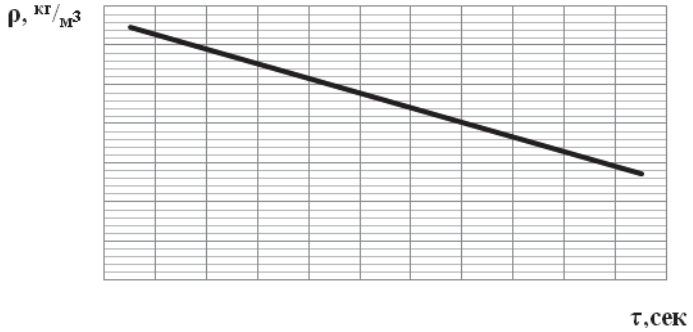


Рис. 3. Зависимость плотности от времени контактирования

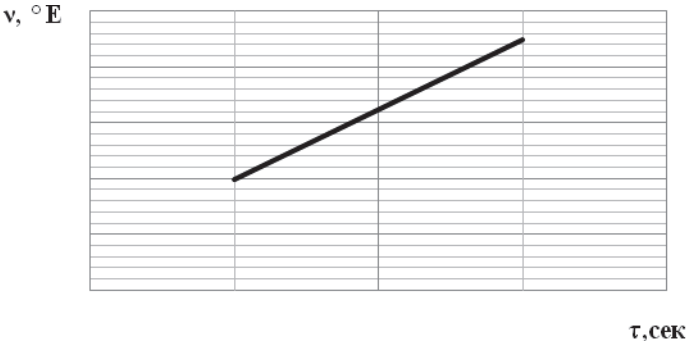


Рис. 4. Зависимость вязкости от времени контактирования

К сожалению, расшифровка структуры оксоиодида ртути по методу Ритвельда требует получения гомогенного однофазного образца, что пока не представляется возможным. Однако, для дальнейшего изучения, на данном этапе, было проведено сравнение свойств продуктов взаимодействия (т.е. HgI_2+$HgIO_2$) и непосредственно HgI_2.

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

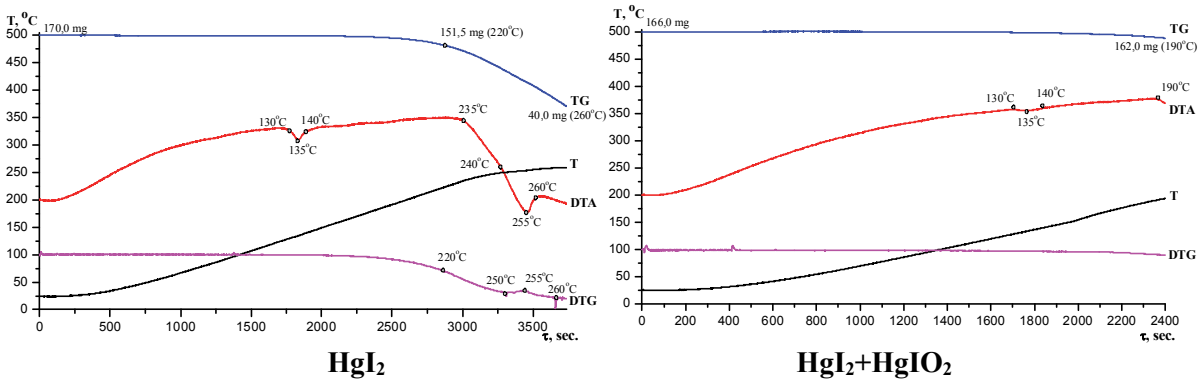
Был проведен дифференциально-термический анализ образцов на воздухе на дериватографе Q-1500 D с одновременной записью четырех кривых (Рис. 5): дифференциальной (DTA), температурной (T), дифференциально-термогравиметрической (DTG) и интергральной прямой изменения массы (TG) с использованием программно-аппаратного комплекса, разработанного ООО ИП «Тетран», в среде Lab VIEW 8.21 (National Instruments, Остин, Техас, США). Температуру измеряли термопарой платина-платинородий (ПП-1) с погрешностью ±5°C в интервале температур 20-250°C при скорости нагрева $5^{°C}/_{мин}$, используя в качестве стандарта α-Al_2O_3. Градуировку термопар проводили по реперным веществам (Pd, Zn, Al, NaCl).

Как отчетливо видно из Рис. 5, образец HgI_2+$HgIO_2$ теряет массу в районе 30-40°C (DTG), что не происходит с образцом HgI_2.

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

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

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



HgI_2 **HgI_2+$HgIO_2$**

Рис. 5

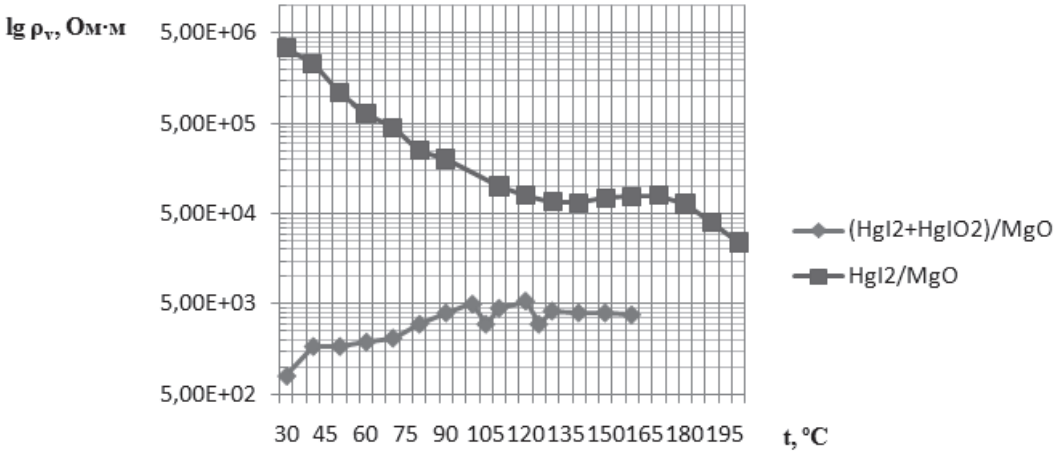


Рис. 6

На Рис. 6 показаны диапазоны изменения зависимостей $\rho_v = f(T)$ между (HgI_2+$HgIO_2$)/MgO (50:50 %, масс.) и HgI_2/MgO (50:50 %, масс.).

Резкое повышение электросопротивления в районе 130-150 °C обусловлено фазовым переходом[3] α-HgI_2 → β-HgI_2, что подтверждается данными [2, 4, 7, 8]. Прочие скачкообразные изменения электросопротивления в случае (HgI_2+$HgIO_2$)/MgO (50:50 %, масс.) говорят об электрофизических свойствах оксоиодида. Вполне возможно, что он также склонен к фазовому переходу.

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

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

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

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

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

Градов О.В.
ИНЭПХФ РАН, Москва

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

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

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

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

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

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

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

Hg_2SO_4 и обратимую реакцию, по крайней мере – в реальных парагенетических условиях, правильнее говорить о хемосорбции, при которой силы приповерхностной фиксации адсорбата приобретают характер химической связи на локальном масштабе времен, обеспечиваемом обратимостью процесса. Если говорить об образовании пленок Hg_2SO_4, принимая во внимание общеизвестные данные о том, что в процессе окисления сульфид-аниона до сульфата полисерные кислоты могут являться интермедиатами, при рассмотрении капель самородной ртути в природной среде следует учитывать, что восстановление таких устойчивых анионов, как $S_4O_6^{2-}$, $S_5O_6^{2-}$и $S_4O_8^{2-}$ всегда протекает необратимо. Так как в кислых растворах образование полисульфидов не является возможным, а обратимость реакции восстановления зависит от стехиометрии и pH [11], осцилляции данных параметров при сорбции-десорбции могут являться одним из типов регуляции в системе петель обратной связи данного процесса, следовательно, любой из сдвигающих их факторов также будет влиять на динамическую устойчивость, стехиометрию и химизм колебательного хемомеханического процесса в локальных точках.

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

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

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

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

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

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

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

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

Градов О.В.
ИНЭПХФ РАН, Москва

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[1] Rytuba J.J. Mercury from mineral deposits and potential environmental impact // *Environ. Geol.*, Vol. 43, Issue 3, pp. 326-338 (2003).

[2] Astakhov A.S., Ivanov M.V., Li B.Y. Hydrochemical and atmochemical mercury dispersion zones over hydrothermal vents of the submarine Piip Volcano in the Bering Sea // *Oceanology*, Vol. 51, Issue 5, pp. 826-835 (2011).

[3] Fisher J.A., Jacob D.J., Soerensen A.L., Amos H.M., Steffen A., Sunderland E.M. Riverine source of Arctic Ocean mercury inferred from atmospheric observations // *Nature Geoscience*, Vol. 5, pp. 499–504 (2012).

[4] Koretsky C.M., Haas J.R., Ndenga N.T., Miller D. Seasonal Variations in Vertical Redox Stratification and Potential Influence on Trace Metal Speciation in Minerotrophic Peat Sediments // *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 173, pp. 373-403 (2006).

[5] Anjum N.A., Ahmad I., Válega M., Pacheco M., Figueira E., Duarte A.C., Pereira E. Impact of Seasonal Fluctuations on the Sediment-Mercury, its Accumulation and Partitioning in Halimione portulacoidesand Juncus maritimus Collected from Ria de Aveiro Coastal Lagoon (Portugal) // *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 222, pp. 1-15 (2011).

[6] Bisinoti M.C., Júnior E.S., Jardim W.F. Seasonal behavior of mercury species in waters and sediments from the Negro River Basin, Amazon, Brazil // *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol.18, Issue 3, pp. 544-553 (2007).

[7] Bouchet S., Bridou R., Tessier E., Rodriguez-Gonzalez P., Monperrus M., Abril G., Amouroux D. An experimental approach to investigate mercury species transformations under redox oscillations in coastal sediments // *Mar. Envir. Res.*, Vol. 71, Issue 1, pp. 1-9 (2011).

[8] Рыжов В.В., Машьянов Н.Р., Озерова Н.А. Первая регистрация периодических вариаций содержания ртути в природном углеводородном газе // *Вопросы геофизики*, Вып. 35, сс. 309-316 (1998).

[9] Avnir D. Chemically induced pulsations of interfaces: The mercury beating heart // *J. Chem. Ed.*, Vol. 66, Issue 3, pp. 211-212 (1989).

[10] Castillo-Rojas S., Burillo G., Vicente L. Complex oscillatory behavior of the mercury beating heart system // *The Chemical Educator*, Vol. 7, Issue 3, pp. 159-165 (2002).

[11] Demiri S., Najdoski M., Mirceski V., Petruševski V.M. Mercury beating heart: modifications to the classical demonstration // *J. Chem. Ed.*, 2007, Vol. 84, Issue 8, pp.1292-1295 (2007).

[12] Möllencamp H., Flintjer B., Jansen W. 200 Jahre „Pulsierendes Quecksilberherz" Zur Geschichte und Theorie eines faszinierenden elektrochemischen Versuchs // "*CHEMKON"*, No. 1, pp. 117-125 (1994).

[13] Lin S.W., Keizer J., Rock P.A., Stenschke H. On the mechanism of oscillations in the "beating mercury heart" // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, Vol. 71, Issue 11, pp. 4477-4481 (1974).

[14] Kim C.W., Yeo I.-H., Paik W.K. Mechanism of the mercury beating heart: An experimental study of the electrochemical-mechanical oscillator // *Electrochimica Acta*, Vol. 41, Issue 18, pp. 2829-2836 (1996).

[15] Gorzkowski M.T., Jurczakowski R., Orlik M. Electrochemical oscillations and bistability in the redox processes of mercury ions, coupled with the self-induced convection of Hg surface // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 615, Issue 2, pp. 135–144 (2008).

[16] Ramírez-Álvarez E., Ocampo-Espindola J.L., Montoya F., Yousif F., Vázquez F., Rivera M. Extensive study of shape and surface structure formation in the mercury beating heart system // *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 118, Issue 45, pp. 10673-10678 (2014).

[17] Verma D.K., Contractor A.Q., Parmananda P. Potential-dependent topological modes in the mercury beating heart system // *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 117, Issue 2, pp. 267-274 (2013).

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

СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ В МЫШЦАХ РЕЧНОГО ОКУНЯ ИЗ НЕКОТОРЫХ КРУПНЫХ ОЗЁР РОССИИ

Гремячих В.А., Комов В.Т.
Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН, пос. Борок
vkomov@ibiw.yaroslavl.ru

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

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

Целью настоящей работы было установление связи между содержанием ртути в мышечной ткани окуня и географическими, морфометрическими и гидрологическими, гидрохимическими и биотическими параметрами крупных (площадь водного зеркала более 30 км^2) озёр России.

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

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

Содержание ртути в мышцах окуня варьировало в широких пределах: 0,01–0,93 мг/кг сырой массы (табл. 1). Максимальные значения показателя (0,43–0,93 мг/кг) отмечены для рыбы из озер Вологодской (Вожже, Кубенское), Новгородской (Ильмень) и Псковской областей (Полисто). Минимальные (0.01–0.02 мг/кг сырой массы) – в окуне из оз. Чухломское (Костромская обл.) и озёр Неро и Плещеево (Ярославская обл.).

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

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

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

Продолжение таблицы 1

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

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

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

	Широта	Долгота	pH	$K_{удельного\ водосбора}$	Цветность	$Log_{10}\ N_{общий}$, мг/л	$Log_{10}\ P_{общий}$, мг/л	$Log_{10}\ B_{фитопланктона}$, мг/л	$Log_{10}\ N_{зоопланктона}$, тыс. экз./м^3	$Log_{10}\ B_{зоопланктона}$, г/ м^3
r	0,47	–0,34	**–0,65**	**0,65**	**0,54**	**–0,65**	–0,43	0,11	**–0,60**	–0,05
R^2	22,0	11,5	**41,9**	**42,8**	**29,3**	**42,9**	18,2	1,2	**36,5**	0,3
p	0,08	0,22	**0,01**	**0,01**	**0,0045**	**0,02**	0,11	0,71	**0,049**	0,85

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

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

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

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

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

1. МоисеенкоТ.И. Водная токсикология. Теоретические и прикладные аспекты. М.: Наука. 2009. 400 с

2. Степанова И.К., Комов В.Т. Ртуть в абиотических и биотических компонентах озер Северо-Запада России // Экология. 1996. Т. 27. N 3. С. 198–203.

3. Kidd K., Clayden M., and Jardine T. Bioaccumulation and biomagnifications of mercury through food webs// Environmental chemistry and toxicology of mercury. Edds. Liu G., Y. Cai, N. O'Driscoll. John Wiley & Sons, Inc. 2012. pp. 455–500.

4. Chen C., Folt C. High Plankton Densities Reduce Mercury Biomagnification. Environ. Sci. Technol. 2005. V.39, PP115–121.

5. Озёра Лача и Воже. Л. Наука. 1975 .36 с.

6. Кубенское озеро. Материалы комплексных исследований. Л., 1974. 31 с.

7. Заходнова Т.А. Фитопланктон и содержание хлорофилла «а» в озере Белом (Вологодская обл.) в 1986 г. Сб. тр. ГосНИОРХ. 1988. в.283. С.25–27.

8. Пихтова Т.С. Влияние антропогенных факторов на зоопланктон озера Белое / Проблемы исследования крупных озёр СССР. 1985. Л. С.148-151.

9. Ильмень 6. Дружинина Г.В., Короткевич О.Е., Смирнова Т.С О связи развития зоопланктона с распределением водных масс в оз. Ильмень / БВВ инф. Бюлл. № 57 СПб. Наука. 1983. С.15–19.

10. Авинская Е.В. Продукция фитопланктона озера Ильмень / Гидробиологическая характеристика рыбохозяйственных водоёмов европейской части РСФСР. Сб. тр. ГосНИОРХ.1981. в.162. С.120–133.

11. Чудско-Псковское озеро. Л. Гидрометиздат, 1983.160 с.

12. Ястремский В.В. Первичная продукция планктона Псковско-Чудского озера // Сб. Науч. Трудов ГосНИОРХ 1983. Ленинград. вып.209. С.3–17.

13. Черевичко А.В. Особенности сезонной динамики зоопланктона Псковского озера в открытый период 2003–2004 г.г. // Северо-западная Россия: проблемы экологии и социально-экономического развития. Псков, 2004. С.160–166.

14. Лесненко В.К. Псковские озера. Лениздат,1988. 110 с.

15. Летопись природы за 2006 год. Книга 7. Псков. ФГУ ГПЗ «Полистовский» 2008. (Рукопись.) 111 с.

16. Судницына Д.Н. Фитопланктон озер различных ландшафтов Псковской области // Растительный покров Псковской области и вопросы его охраны. Л. 1983. С. 16–25.

17. Баранов И.В., Терешин А.Б.Гидрохимический режим Галичского и Чухломского озёр (Костромская обл.) по результатам исследований 1979г. / Биопродукционные факторы абиотической среды в водоёмах разного трофического типа. Сб. тр. ГосНИОРХ. 1981. в. 164. С.38–67.

18. Петров В.С. Кормовая база Галичского и Чухломского озёр и использование её рыбами / Биопродукционные факторы абиотической среды в водоёмах разного трофического типа. Сб. тр. ГосНИОРХ. 1981. в. 164. С.68–74.

19. Озеро Селигер и его рыбные ресурсы. Труды осташковского отделения государственного научно-исследовательского института озёрного и речного рыбного хозяйства 1963. Калининское книжное из-во. Т. 1. 206 с.

20. Фортунатов М.А., Московский Б.Д. Озера Ярославской области // Озера Ярославской области и перспективы их хозяйственного использования. Ярославль, 1970. С. 3–182.

21. Столбунова В.Н. Зоопланктон оз. Плещеево // Ин-т биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН. М. Наука. 2006. 152 с.

22. Состояние экосистемы озера Неро в начале XXI века / Ин-т биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН. М.: Наука. 2008. 406 с.

23. Вотинцев К.К. Основные черты гидрохимии озера Байкал / Водные ресурсы. 1985. № 2. С. 43–55.

24. Бондаренко Н.А. Структура и продукционные характеристики фитопланктона озера Байкал / Диссертация на соискание учёной степени к.б.н. Борок. 1997.

25. Шевелёва Н.Г., Пенькова О.Г. Зоопланктон южной части пролива Малое море (оз. Байкал) / Биология внутр. вод. 2005. №4. С. 42–49.

26. Борисенко И.М., Пронин Н.М., Шайбонов Б.Б. и др. Экология озера Гусиное Улан-Уде. БНЦ СО РАН. 1994.199 с.

27. Пидгайко М.Л. Зоопланктон водоемов Европейской части СССР. М., Наука, 1984, 206 с.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ФОРМ РТУТИ В ПОТОКЕ РАССЕЯНИЯ ВЫСОКОСУЛЬФИДНОГО ХВОСТОХРАНИЛИЩА

[1]Густайтис М.А., [1]Мягкая И.Н., [1]Лазарева Е.В., [2]Шуваева О.В.
[1]Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск
[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

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

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

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

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

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

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

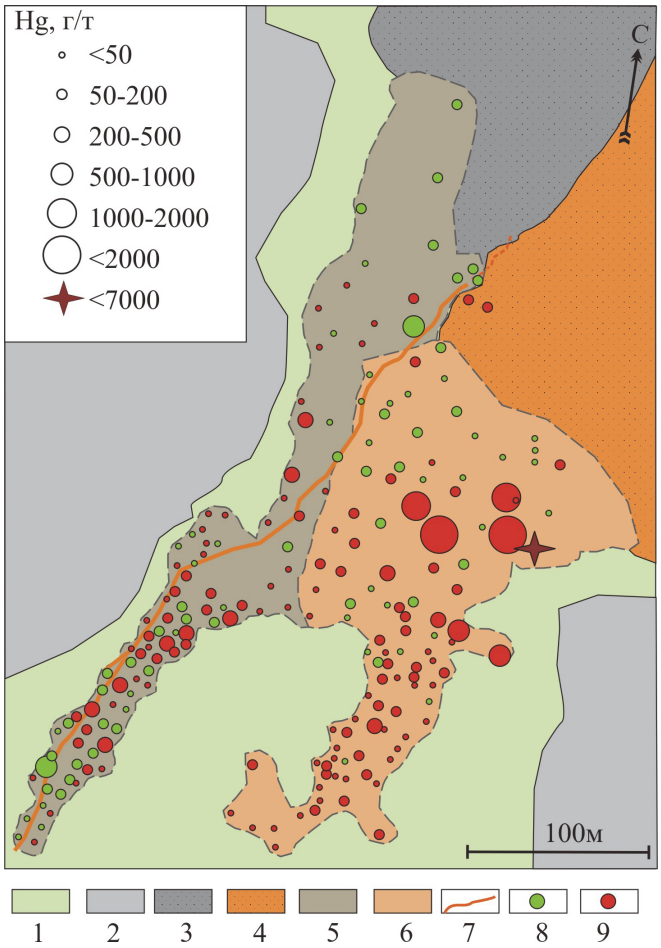


Рис. 1. Распределение ртути в снесенных отходах и торфяном веществе потока рассеяния Урского хвостохранилища: 1 – лесная зона, 2 – жилые кварталы, 3 – отходы первичных руд, 4 – отходы руд зоны окисления, 5 – снесенные отходы первичных руд, 6 – снесенные отходы руд зоны окисления, 7 – дренажный ручей,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

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

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

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

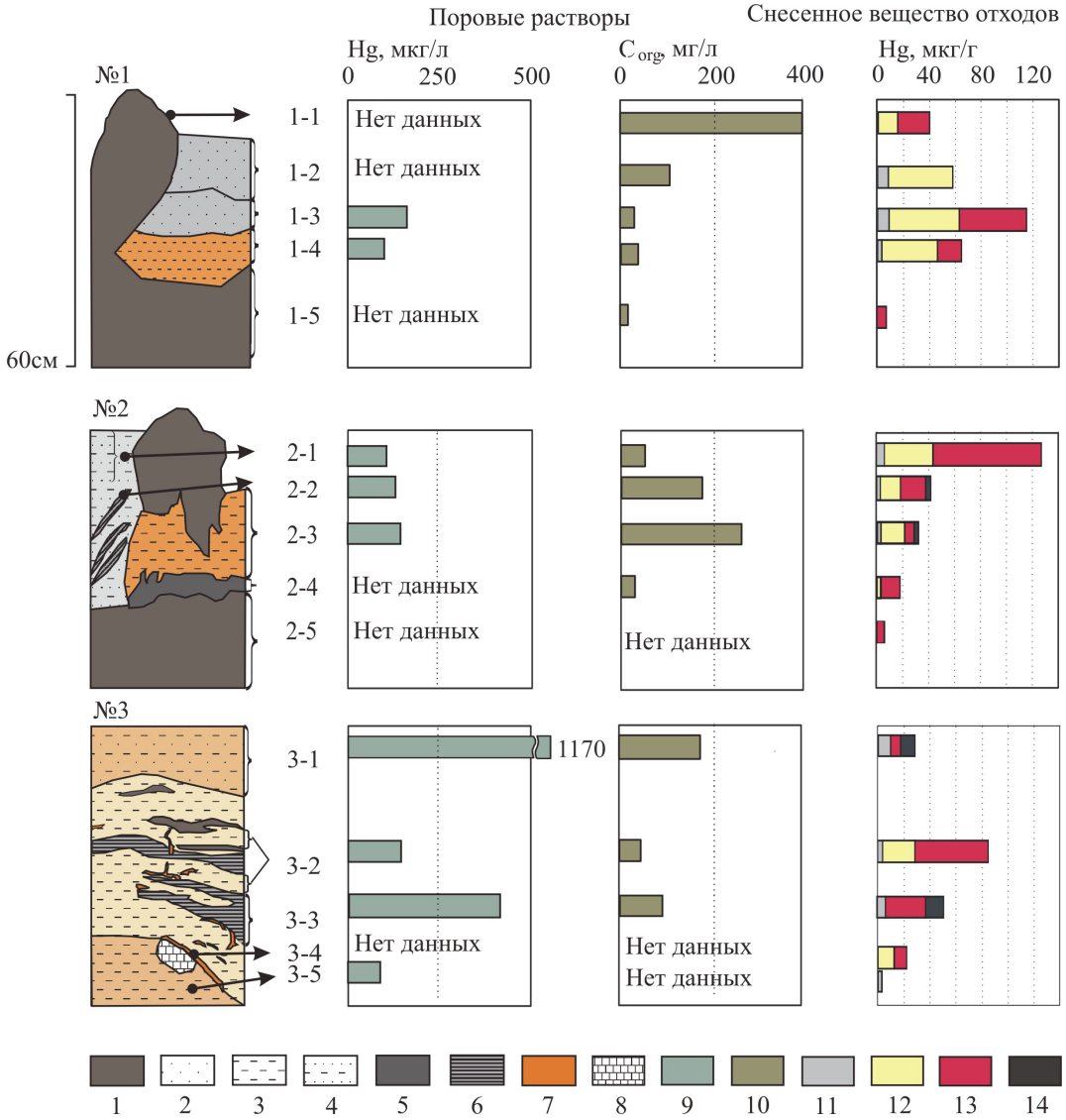


Рис. 2. Распределение химических соединений ртути в потоке рассеяния Урского хвостохранилища, в зависимости от удаления складированных отходов: 1 – органическое вещество заболоченного лога, 2 – песчаное вещество, 3 – илистое вещество, 4 – песчано-илистое вещество, 5 – захороненная почва, 6 – илистое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

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

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

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

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

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

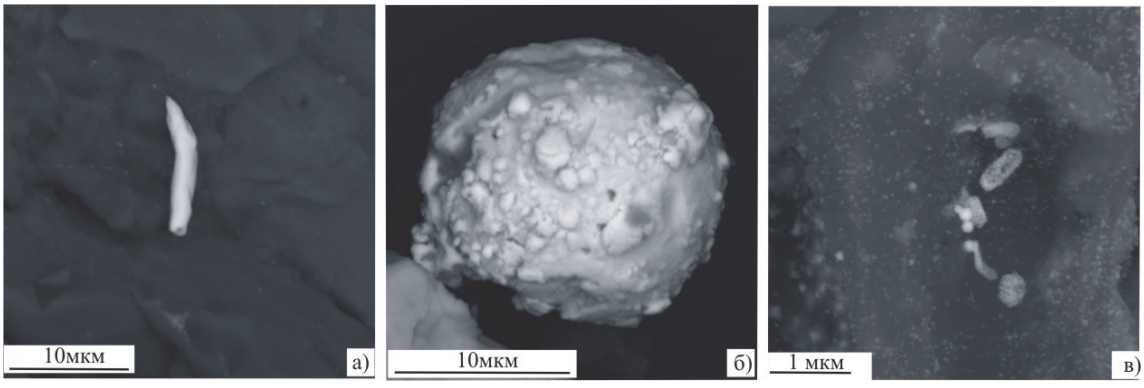


Рис. 3. СЕМ-снимки тиманнита: а – полая трубочка селенида ртути в торфяном веществе;
б – тиманнит в виде глобулы; в – минеральные выделения селенсодержащего сульфида ртути с Cu, Ag и I

Сульфиды ртути, обнаруженные в торфяном веществе, могут быть образованы при участии сульфатредуцирующих бактерий, восстанавливающих серу и фиксирующих ртуть в виде сульфидов. Известно существование реакции образования сульфида ртути за счет сульфатредуцирующих бактерий: $Hg^{2+} \rightarrow CH_3Hg^+ + H_2S \rightarrow (CH_3Hg)_2S \rightarrow (CH_3)_2Hg + HgS$. Процесс сульфатредукции протекает в анаэробной среде при pH от 4.5 до 8, при наличии $H_2S_{газ}$, образующийся из SO_4^{2-} при трансформации сульфатредуцирующими бактериями [6]. Данные условия, как раз достигаются в торфянике, расположенном в потоке рассеяния Урского хвостохрнилища. Аналогично сульфидам Hg возможно предположить подобный процесс для формирования селенидов Hg.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

РТУТЬ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕРА ИМАНДРА, МУРМАНСКАЯ ОБЛАСТЬ

Даувальтер В.А., Кашулин Н.А.
Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН
vladimir@inep.ksc.ru

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

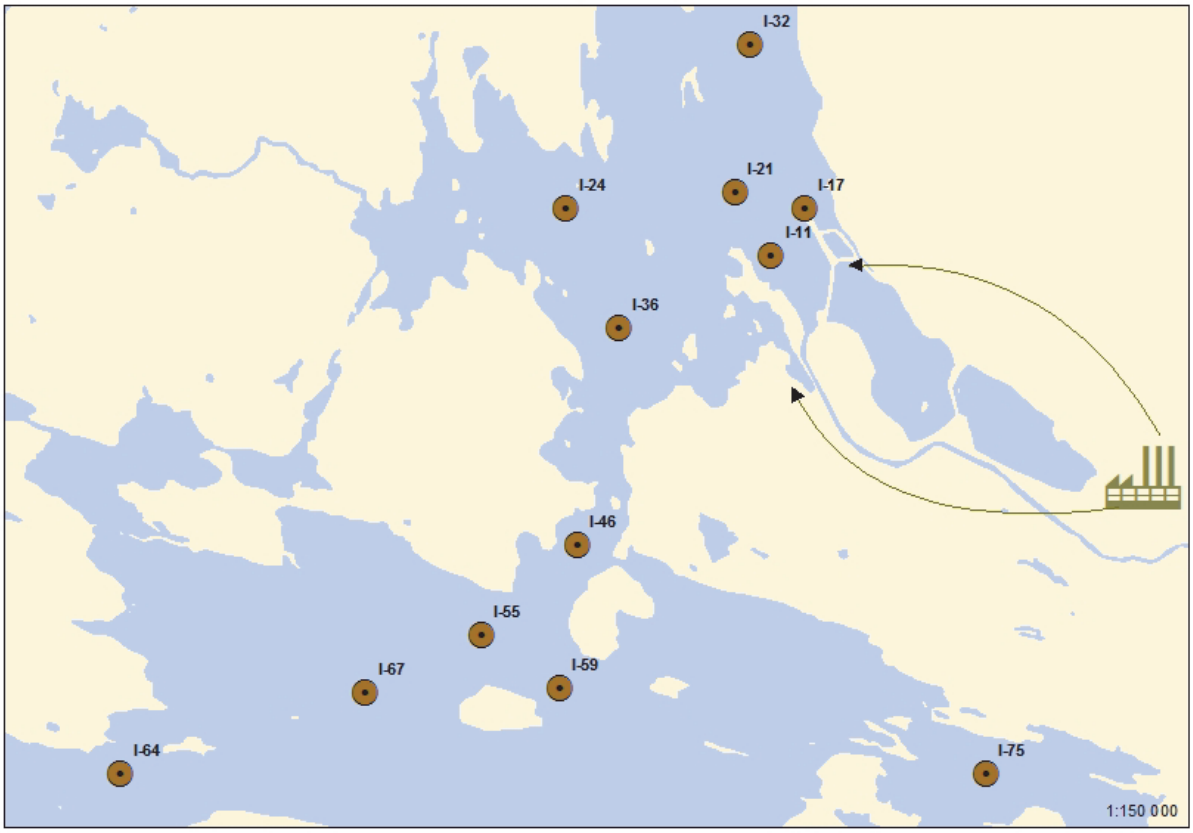


Рис. 1. Схема станций отбора проб ДО на оз. Имандра

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

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

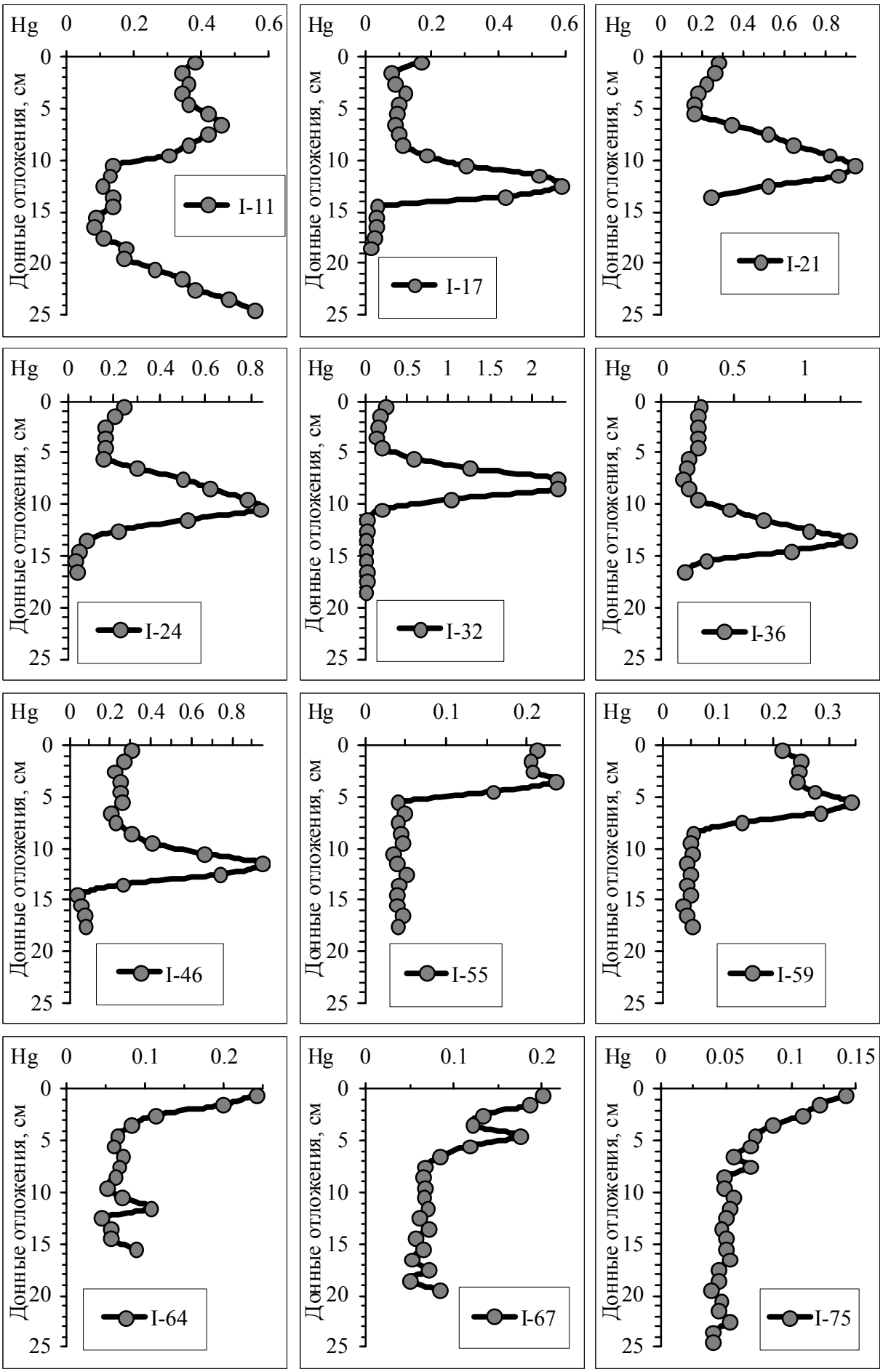


Рис. 2. Распределение Hg (мкг/г сух. веса) в толще ДО исследуемых станций оз. Имандра

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

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

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

Концентрации Hg в поверхностном 1-см слое ДО выше в плесе Большая Имандра, чем в Йокостровской Имандре (рис. 3). На исследуемых станциях содержание Hg находится в диапазоне от 0.14 до 0. 38 мкг/г. В Большой Имандре происходит уменьшение содержания Hg по направлению распространения потока загрязнения от главного источника загрязнения на этой акватории оз. Имандра – ОАО «Апатит», что говорит в пользу того, что именно сточные воды объединения являются причиной увеличения содержания Hg в ДО озера. Минимальные содержания Hg отмечаются на станциях Йокостровской Имандры, где происходит разбавление загрязненных вод, поступающих из Большой Имандры, с самым малым содержанием на станции I-75, которая лежит за пределами потока распространения загрязняющих веществ. Небольшое содержание Hg зафиксировано также и в поверхностном слое ДО станции I-17, что связано, вероятно, с плохими сорбционными способностями довольно крупнозернистых частиц ДО, накапливающихся вблизи поступления взвешенного вещества от апатитонефелинового производства.

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



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

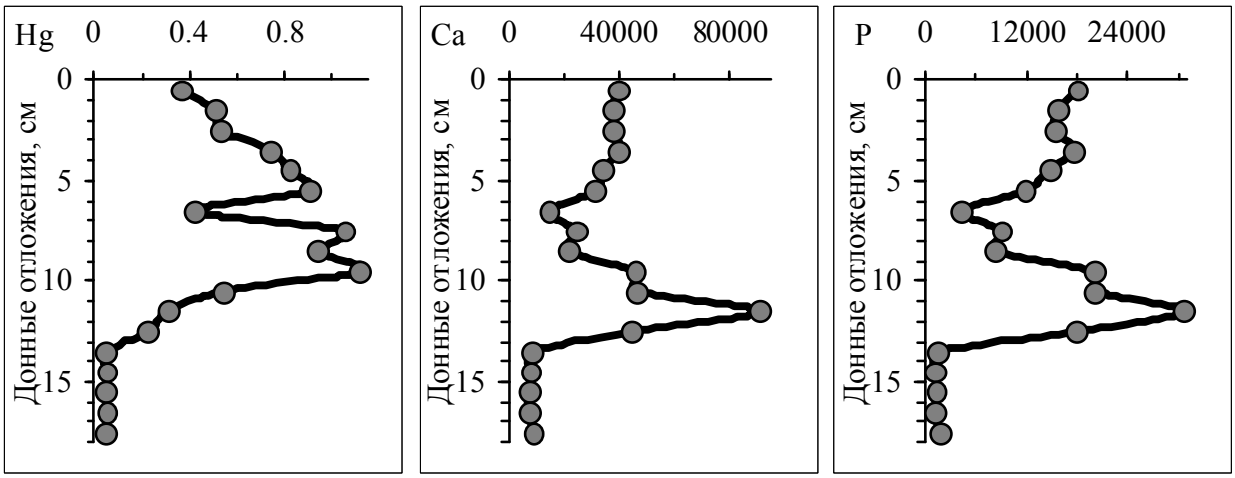


Рис. 4. Распределение Hg (мкг/г сух. веса) в толще ДО оз. Б. Вудъявр

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

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

В результате расчетов было установлено, что масса накопленной Hg составляет более 2.2 т. Более половины этого количества Hg (около 1.3 т) накоплено в южной части плеса Большая Имандра, а в северной части плеса – около полутонны. Таким образом, в плесе Большая Имандра в ДО накопилось более ¾ от общего количества накопленного высокотоксичного металла. В Йокостровской и Бабинской Имандре накопилось значительно меньшее количество Hg – 0.29 и 0.20 т соответственно. Такое распределение этого высокотоксичного металла, накопленного в ДО отдельных плесов озера, обусловлено расположением основных источников загрязнения – предприятий горно-металлургического комплекса, а основной вклад вносит, как выяснилось, разработка апатитонефелиновых месторождений, а не горно-металлургическая, как это можно было предполагать.

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

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

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

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

Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Денисов Д.Б.
Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН
vladimir@inep.ksc.ru

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

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

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

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

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

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



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

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

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

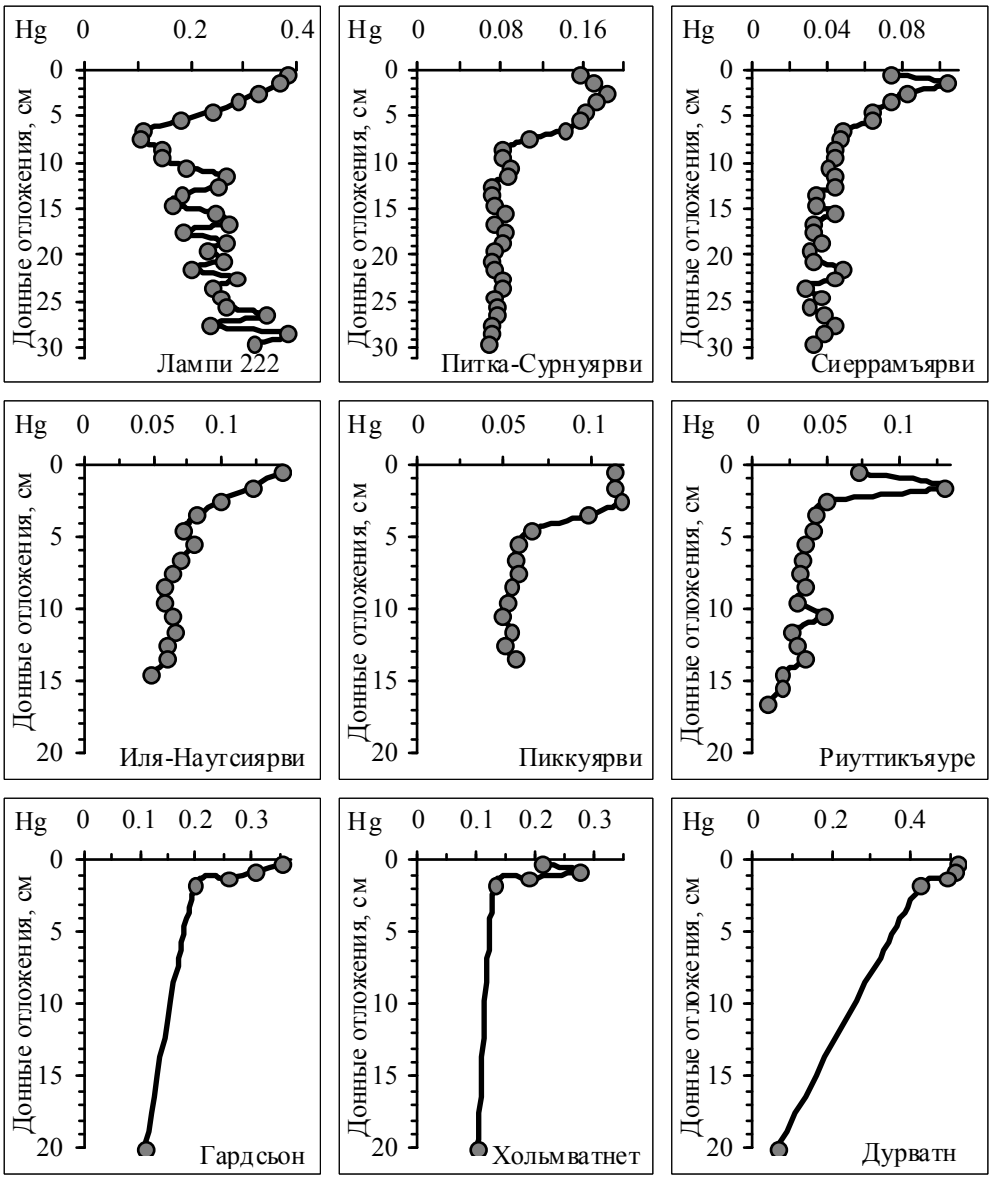


Рис. 2. Вертикальное распределение концентраций Hg (мкг/г сухого веса) в недатируемых ДО исследуемых озер

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

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

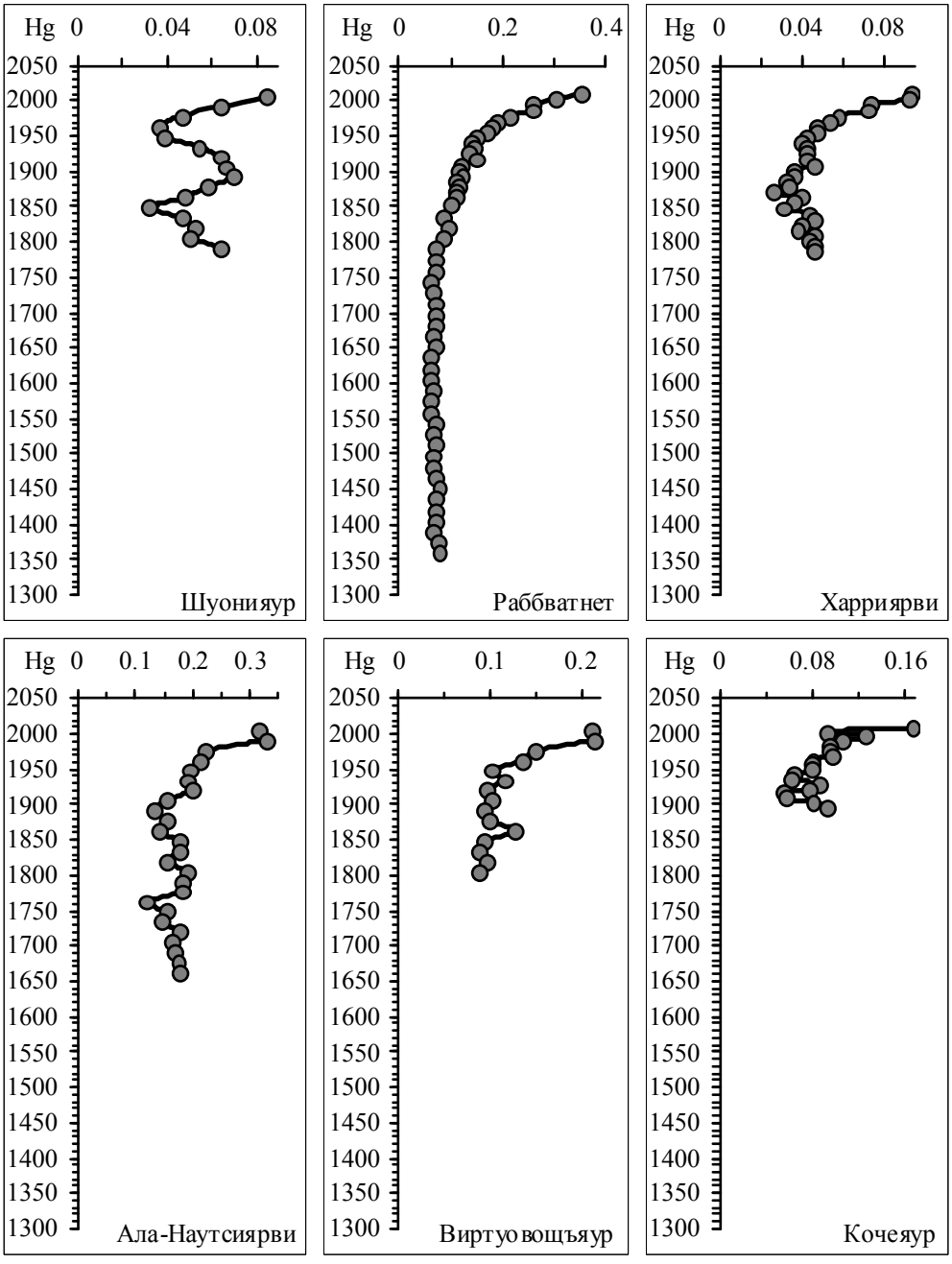


Рис. 3. Вертикальное распределение концентраций Hg (мкг/г сухого веса) в датируемых ДО исследуемых озер

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

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

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

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

Дженбаев Б.М., Иматали кызы К.
Биолого-почвенный институт НАН КР, Бишкек, Киргизия
Ошский гуманитарно-педагогический институт, Ош, Киргизия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Экспериментальная часть.

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

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

Таблица 1. Оптимальные параметры микроволнового разложения донных отложений

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

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

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

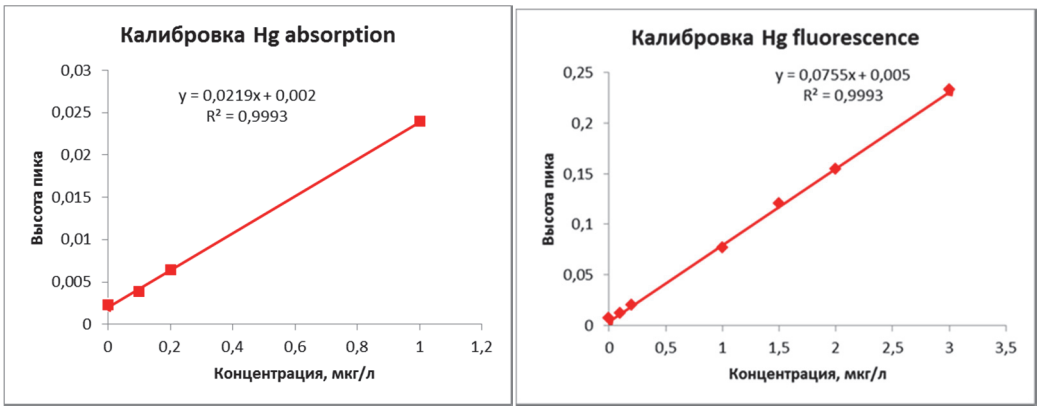
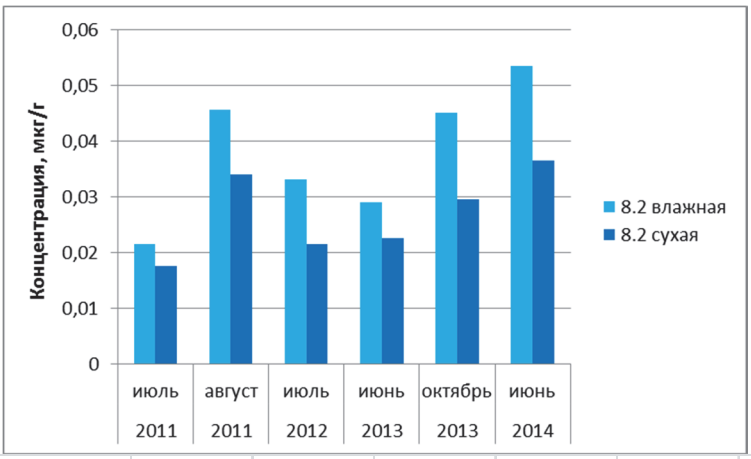


Рис. 1. Калибровка анализатора Mercur Duo Plus
в режиме атомно-абсорбционного и атомно-флуоресцентного анализа донных отложений

Результаты и обсуждение

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

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



	2011	2011	2012	2013	2013	2014
конц-я, мкг/г	июль	август	июль	июнь	октябрь	июнь
8.2 (влажная проба)	0,0215	0,0455	0,033	0,029	0,045	0,0535
8.2 (сухая проба)	0,0175	0,034	0,0215	0,0225	0,0295	0,0365

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

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

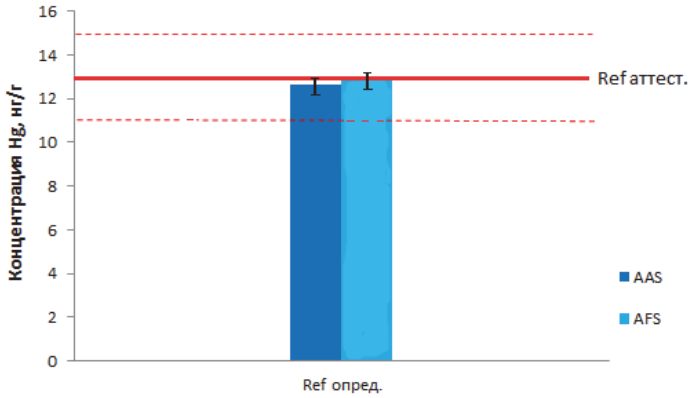
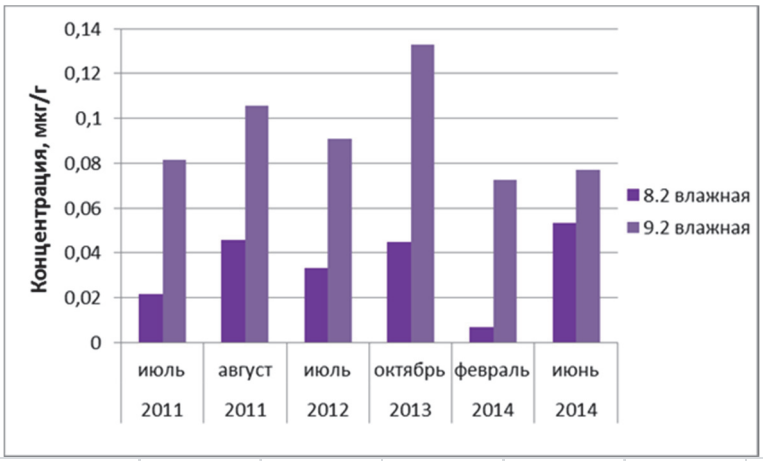


Рис. 3. Содержание ртути в образце состава СДПС-1, определяемое атомно-абсорбционным и атомно-флуоресцентным методами

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

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

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



	2011	2011	2012	2013	2014	2014
конц-я, мкг/г	июль	август	июль	октябрь	февраль	июнь
8.2 (влажная проба)	0,0215	0,0455	0,033	0,045	0,007	0,0535
9.2 (влажная проба)	0,0815	0,1055	0,091	0,133	0,0725	0,077

Рис. 4. Временная динамика содержания ртути
в донных отложениях Новосибирского водохранилища

Оценка загрязнения донных отложений различными веществами, включая тяжелые металлы, затруднена, так как отсутствуют утвержденные нормативы. Оценивать донные отложения по нормативам, разработанным для почв, не вполне корректно, поскольку почвы и донные отложения отличаются по условиям формирования, накопления и миграции.

Типичные фоновые уровни валовой ртути в донных отложениях рек и пресноводных водоемов и водотоков составляют 0,004 – 0,051 мкг/г [6]. Можно сделать вывод, что в настоящее время содержание ртути в ДО Бердского залива не превышает фоновых значений и в разные гидрологические периоды не достигает пороговой величины TEL=0,17 мкг/г (Threshold Effects Level) [6]. Следует отметить, что максимальная концентрация ртути наблюдается в октябре в точке отбора 9.2, расположенной на выходе из Бердского залива, ниже п. Речкуновка. Вероятнее всего это связано с интенсивным поступлением в донные отложения детрита бентосных организмов, накопивших ртуть в течение летнего вегетационного периода. В работе [7] было показано, что максимальные концентрации ртути на взвешенном веществе по всем створам р. Катунь и Чемальского водохранилища приходились на период осенне-зимней межени (октябрь-ноябрь), что связано с отмиранием и попуском по реке в составе взвешенного вещества детрита бентосных организмов, которые, участвуя в процессе перевода ртути в органические формы, достигают максимума своей численности в сентябре месяце.

В связи с этим, даже при невысоком содержании общей ртути в донных отложениях Бердского залива, существуют предпосылки накопления ртути по трофической цепи

Выводы

1. Выбраны оптимальные условия пробоподготовки для разложения проб донных отложений в микроволновой печи MARS-5. Правильность результатов определения подтверждена анализом ГСО СДПС-1.

2. Установлено, что определение ртути в донных отложениях в атомно-абсорбционном режиме происходит с завышением результатов и при данных условиях микроволнового разложения и параметрах инструментального определения атомно-флуоресцентная спектрометрия является предпочтительным методом определения ртути.

3. Выявление значительного матричного влияния при определении ртути в иловых пробах донных отложений указывает на необходимость использования стадии концентрирования на золотом сорбенте для проб с высоким содержанием органического вещества, независимо от концентрации ртути в пробах. Для проб песка, взвешенного вещества и твердых частиц снежного покрова с меньшим содержанием органической составляющей дополнительное концентрирование не требуется.

4. Уровни содержания ртути в донных отложениях Бердского залива не превышали фоновых значений для пресноводных водоемов, максимальные концентрации (0,045 мкг/г) наблюдались в октябре в точке отбора проб на выходе из Бердского залива. Необходима современная оценка уровня содержания ртути в бентосных организмах и рыбе Новосибирского водохранилища и риска накопления ртути по трофической цепи.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность всем членам экспедиционной команды, участвовавших в получении натурных данных.

1. Ecology of technology economy [Электронный ресурс]. URL: http://www.ecoteco.ru/id718/ (дата обращения: 12.05.2014).
2. Лапердина Т. Г. Определение ртути в природных водах. Новосибирск: Наука, 2000. с. 13-15.
3. Pracheil B. M., Snow D. D., Pegg M. A. Distribution of Selenium, Mercury, and Methylmercury in Surficial Missouri River Sediments // Bull Environ Contam Toxicol. 2010. Vol. 84. P. 331 – 335.
4. Berghof [Электронный ресурс]. URL: http://www.berghof.com/produkte/laborgeraete/aufschlusstechnik/mikrowellenaufschluss/speedwave-four/ (дата обращения: 12.05.14).
5. Analytik Jena [Электронный ресурс]. URL: http://www.analytik-jena.de/ru/analiticheskoe-oborudovanie/produkcija/analizatory-rtuti-mercur.html (дата обращения: 12.05.14).
6. NOAA SQuiRTs. Screening Quick Reference Tables // Hazmat report 99-1. P. 1–12.
7. Эйрих С. С. Особенности распределения и миграции ртути в водных экосистемах бассейнов рек Катуни и Томи: дис. канд. хим. наук: 05.21.03. Барнаул, 1999.143 с.

ЧАГАН-УЗУНСКОЕ РТУТНОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ (РЕСПУБЛИКА АЛТАЙ) И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО РАЗРАБОТКИ

Дудукин В.В.[1], Белозеров И.М.[2], Чаганаков А.К.[3], Муратов Е.П.[1]
[1]ПАО «Новосибирский завод химконцентратов», Новосибирск
[2]НФ ОАО «ГСПИ» – Новосибирский «ВНИПИЭТ»
[3]ОАО Производственное объединение «Республика Алтай»

Чаган-Узунское ртутное месторождение расположено в юго-восточной части республики Алтай на восточном завершении Северо-Чуйского хребта на границе с Чуйской межгорной впадиной. Высотные отметки: 2500-3000 м. над уровнем моря. Расстояния до федеральной автотрассы М-52 (Чуйский тракт) – 10 км, до ближайшей железнодорожной станции (г. Бийск) – 550 км.

В геологическом отношении месторождение является типичным представителем телетермальных ртутно-рудных образований с относительно простыми структурными особенностями, типичными для подобных рудных объектов Курайской ртутной зоны.

Геологическое строение курайской ртутной зоны и закономерности размещения ртутных месторождений

Курайская ртутная зона расположена в высокогорной ЮВ части Горного Алтая, в 450-500 км от железной дороги, но в сравнительно легкодоступном районе, прилегающим к Чуйскому автомобильному тракту. Она ориентирована согласно с тектоническими структурами в запад-северо-западном направлении вдоль южного склона Курайского хребта и протягивается более чем на 150 км. Курайская ртутная зона пространственно совпадает с зоной одноименного глубинного разлома и характеризуется исключительно сложным геологическим строением и историей развития, обусловленным тем, что в её пределах сопрягаются три крупные разновозрастные структурно-фациальные зоны Горного Алтая-Западно-Саянская, Бийско-Катунская и Ануйско-Чуйская, образуя сложный тектонический узел, являющийся одновременно рудным узлом Геологические образования, слагающие Курайскую зону разделяются на три структурных этажа. Нижний структурный этаж сложен мраморизованными, битуминозными известняками баратальской свиты сияния, диабазовым порфиритами, их туфами, сланцами и амфиболитами сияния – нижнего кембрия – и эффузивно-осадочными отложениями, предположительно, среднего кембрия. К среднему структурному этажу относятся метаморфизованные флишоидные толщи среднего девона, пестроцветными и осадками верхнего девона и угленосными отложениями пермо-карбона.

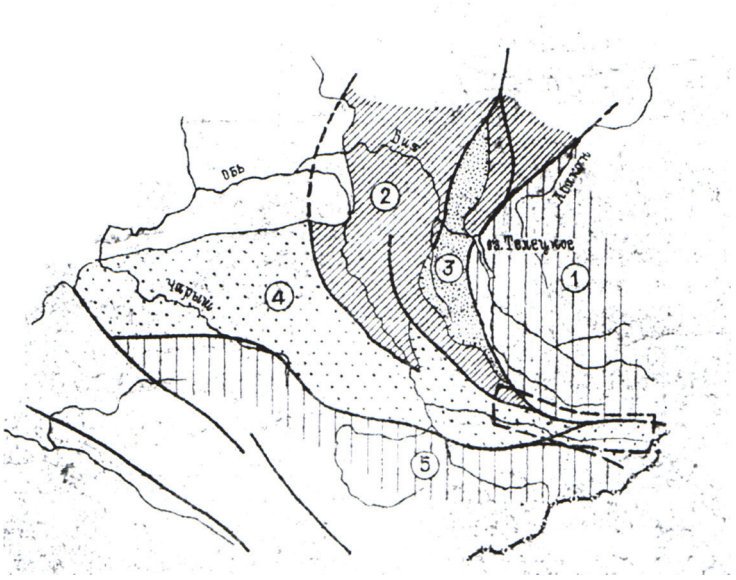


Рис. 1. Чаган-Узунское ртутное месторождение

Впадины Курайской и Чуйской степей выполнены угленосными отложениями третичного возраста и четвертичными образованиями. Имеются многочисленные проявления разновозрастного магнетизма: раннекембрийская спилит-кератофировая формация, кембрийская гипербазитовая интрузия основных и кислых лав и субвулканические интрузии, наконец, – герцинские гранитные интрузии. Ртутное оруденение (рис. 1). проявлено во всех трех структурных этажах, что, с одной стороны подчеркивает значительный размах оруденения по вертикали, а с другой подтверждает молодой возраст ртутного оруденения. Решающее значение в размещении ртутного оруденения в Курайской зоне имеют тектонические факторы. Литологические факторы также оказывают влияние на локализацию оруденения, в связи с чем необходимо охарактеризовать основные тектонические структуры и рудовмещающие породы ртутной зоны. Основные тектонические единицы Курайской зоны разграничены крупными разломами, которые являются важнейшим элементом современной её структуры. Время заложения структур Курайской зоны относится, по-видимому, к началу палеозоя. Возраст разломов оформивших современную структуру зоны следует считать герцинским, поскольку в ней учавствуют тектонические блоки дислоцированных верхнедевонских и каменноугольных отложений. Отмечаются новейшие послетретичные глыбовые подвижки, подновления древних разломов, оказавшие большое влияние, в частности, на формирование Курайской и Чуйской впадины в новейшем этапе, после ртутного оруденения. Это обстоятельство указывает на возможность обнаружения закрытых ртутных месторождений. Ведущим киновареносными структурами Курайской зоны являются Акташская и Чаган-Узунская рудные кулисы, представленные согласными взбросами и глыбовыми надвигами. Отмечается сложное строение ряда разломов, наличие ответвлений типа «конского хвоста» и развитие сопряженных субпараллельных структур. В пределах Чаган-Узунской кулисы ртутное оруденение локализуется непосредственно в зоне регионального разлома, в Акташской кулисе оно распределяется как вдоль зоны регионального Кыскыштубекского разлома, проходящего севернее Акташского надвига, так и в лежачем боку самого надвига, причем здесь сосредоточены основные рудные скопления. В пределах Акташской и Чаган-Узунской кулисе сосредоточено подавляющее большинство месторождений и рудопроявлений ртути. За пределами этих кулис расположены Кызыл-Чинское, Кызкыноркское и Кок-Саирское рудопроявление. Два первых приурочены к разлому, ограничивающему с юга баратальский выступ и локализуются в брекчированных известняках синия. Кок-Саирское рудопроявление располагается на восточном продолжении структуры Курайской ртутной зоны, но в несколько отличных структурно-литологических условиях. Вмещающими оруденение, здесь являются эффузивно-осадочные отложения среднего девона, выполняющие синклинальный прогиб, южное крыло которого осложнено разломом. Ртутное оруденение Курайской зоны является типичным гидротермальным низкотемпературным образованием, не связанным с вскрытыми на поверхности денудации интрузиями и приуроченным к разломам. Все месторождения однотипны и относятся к монометальной киноварной рудной формации. Согласно существующей классификации ртутных месторождений (В.И. Смирнов, 1947) месторождения Курайской зоны делятся на поднадвиговые, гнездовые и простые трещинные жилы. Наиболее крупными и интересными в промышленном отношении являются поднадвиговые месторождения. По структурным особенностям и литологическому составу вмещающих пород известные месторождения могут быть разделены на следующие группы:

1. Месторождения в зоне регионального разлома; рудами являются минерализованные тектониты, известняки, лиственити Чаган-Узунское, Красногорское месторождения.

2. Месторождения в зоне регионального разлома связанные с надвиговыми нарушениями, сопряженными с последним обычно лежачем крыле Акташское, Западное, Чубек-Кульское - руды известняки или песчаники - Таджелинское, Курайское месторождения.

3. Месторождения, связанные с пологопадающими трещинными структурами, оперяющими разлом месторождения в метаморфических сланцах-Курумдинское, Кыскыштубекское, Кубадринское, Рыжий Лог.

4. Месторождения, связанные с трещинными зонами в туфах и песчаниках девона Кок-Саирское месторождение.

Большое значение для локализации и концентрации оруденения имеет литология вмещающих пород-коллекторов оруденения и наличие экранов. Состав тех и других в Курайской зоне разнообразен. Вмещающими ртутное оруденение являются: известняки, песчаники, туфы, эффузивы, кварциты, метаморфические сланцы, серпентиниты, метасоматические лиственитыи граниты. Однако, наиболее крупные промышленные ценные, месторождения приурочены к известнякам Акташское, большая часть рудных тел Чаган-Узуна. Роль экранов выполняют серпентиниты, метаморфические сланцы, глинка трения, развивающаяся в крупных нарушениях, наконец, плоскости самих нарушений и т.д.

Помимо этих основных факторов, имеющих решающее значение для размещения и концентрации оруденения, имеется ряд дополнительных факторов, влияющих на формирование месторождений непосредственно в пределах региональных рудоносных структур. Это, прежде всего, наличие волнообразных или флексурных изгибов поверхности сместителей региональных разломов, в которых образуются полости, выполненные интенсивно брекчированными породами, трещинные зоны, являющиеся хорошими коллекторами оруденения, вылаживание поверхностей, развитие оперяющих сопряженных трещинных структур, которые чаще развиваются при сдвиговых и надвиго-сдвиговых перемещениях блоков. Значение для локализации оруденения складчатых структур менее ясно, этот вопрос требует дальнейшего изучения.

В пределах Курайской ртутной зоны сосредоточено наибольшее количество известных в Горном Алтае ртутных месторождений и наиболее крупные из них. В настоящее время известно 22 месторождения и рудных участка, одно из которых, Акташское и ряд других, находится в стадии разведки и предварительной оценки. Опыт изучения ртутных месторождений и данные проведенных геологоразведочных работ позволяют оценить перспективы известных месторождений Курайской зоны и, в первую очередь, эксплуатируемого Акташского и подготавливаемого разведкой-Чаган-Узунского.

Месторождения и рудные участки Курайской зоны

Месторождения		Рудные участки
Учтенные в балансе	Неучтенные в балансе	Киноварь в коренном залегании
1. Акташское 2. Чаган-Узунское 3. Западное 4. Красногорское	5 .Таджелинское 6. Курайское	7. Кадринский 8. Есконго 9. Чубек-Кульский 10. Красноворотский 11. Кыскыштубекский 12. Курумдинский 13 .Зап.Кубадринский 14. Вост.Кубадринский 15. Рыжий Лог 16. СЗЧаган-Узунский 17. Талды-Дюргунский 18. Дженишке-Терекский 19. Кок-Саирский 20. Кызыл-Чинский 21. Чуйский 22. Кызкынорский

Состояние разведанных балансовых запасов руды и ртути на месторождениях Курайской зоны по состоянию на 01.01.1959 характеризуется следующими цифрами:

№ п/п	Наименование месторождений	Запасы руды т.т Запасы ртути т. по категориям		
1.	Акташское Ср. содержание ртути в руде 0,38 %	B 174,7 522,68	C_1 212,1 986,3	C_2 136 470
2.	Западное Ср. содержание ртути в руде 0,3 %	 3 15	 52 179	 13 15
3.	Чаган-Узунское Ср. содержание ртути в руде 0,17 %	 110 230	 260,5 488	 665 1132
4.	Красногорское Ср. содержание ртути в руде 0,38 %	 –	 267 203,5	 203 164

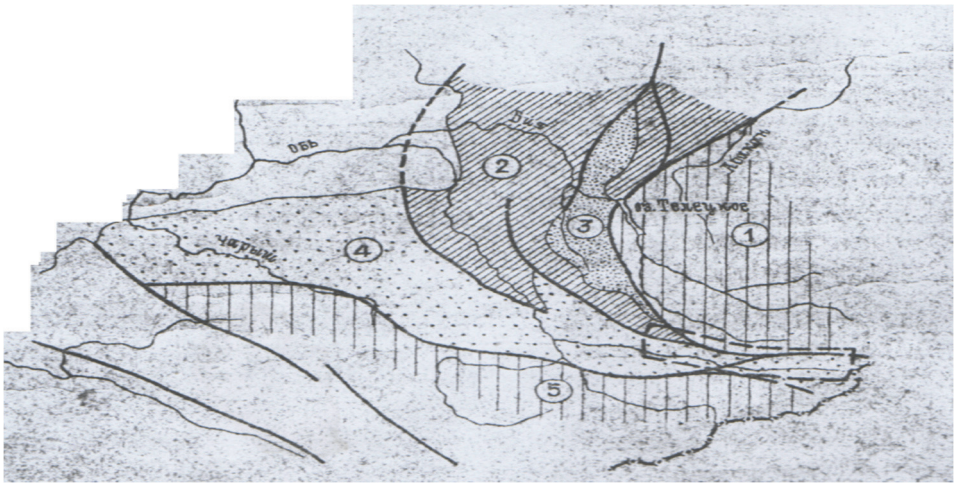


Рис. 2. Положение Курайской ртутной зоны в тектонических структурах Алтая
1. Западно-Саянская зона; 2. Бийско-Катунская зона; 3. Уйменско-Лебедская зона; 4. Ануйско-Чуйская зона; 5. Чарышско-Теректинская зона; Курайска рудная зона

Чаган-узунское ртутное месторождение и его перспективы

Чаган-Узунское месторождение расположено на вершине горной гряды на левобережье р. Чуи, на абсолютной высоте около 3000 м, в 6-7 км по прямой от Чуйского автомобильного тракта. Оно локолизуется в зоне крупного регионального разлома и отличается от Акташского линейной формой и относительно простой структурой. Чаган-Узунский разлом имеет субширотной простирание и слабо выраженную дугообразную форму, прослеженная длина его около 20-25 км. Отрезок разлома от Чаган-Узунсого до Красногорского месторождения может рассматриваться как единое рудное поле с прерывистым характером оруднения. В восточной части, в районе Красногорского месторожения разлом представляет собой зону интенсивного дробления на контакте кембрийских зеленокаменных пород серпентинитов с пестроцветными девонскими песчаниками и мергелями. Сместитель имеет крутое падение. В западной части, в районе Чаган-Узунского месторождение, разлом ветвиться на три-четыре субпараллельных ветви, выкраивающих блоки кембрийских, ордовикских и девонских пород. Наиболее отчетливо выраженный главный сместитель разлома сопровождается затертыми в зоне разлома

линзовидными телами серпентинитов и имеет падение на север под углом 50-60°. Горными работами установлено выполаживание главного сместителя с глубиной до 40-50°, что подчеркивает подвиговый характер этого нарушения и создает весьма благоприятный характер этого нарушения и создает весьма благоприятные условия для концентрации оруднения. Особенности Чаган-Узунского рудного поля заключается в том, что оруднение локализуется практически в самой зоне регионального разлома, который в этом случае служит не только рудоподводящей, но и рудовмещающей структурой. Чаган-Узунское месторождение приурочено к участку разветвления разлома, где он приобретает характер согласного крутопадающего глыбового надвига, изменяя вместе с тем, простирание с около-широтного на северо-западное. Оруднение локализуется вдоль главного сместителя этого сложного надвига; в висячем крыле которого развиты кембрийские зеленокаменные эффузивы, сланцы и известняки, а также рассланцованные серпентиниты, а в лежачем крыле – песчаники и известняки кембро-ордовика.

Серпентиниты висячего крыла в участках сравнительно пологого падения поверхности, служат стуктурно-литологическим экраном. В меньшей степени оруднение концентрируется в сопряженных с основным разломом трещинных структурах, трещинах скола и разрыва в породах лежачего крыла надвига, ориентированных под углом к последнему. Имеются и сходные черты с Акташским месторождения: здесь также наблюдается концентрация наиболее богатых рудных тел в участках флексурных перегибов рудоконтролирующего разлома, где имеет место наличие столбового оруднения. На концентрацию оруднения оказывает влияние наличие в зоне разлома тектонических блоков брекчированных окремененных известняков и диабазовых порфиритов висячего крыла надвига. Породы в зоне разлома подверглись гидротермально-метасоматическим изменениям, выразившимся в лиственитизации. К околорудным изменениям относятся окварцевание и карбонатизация. По текстуре выделяются вкрапленные, прожилковые, прожилково-вкрапленные, пленочные и брекчиевидные руды. Рудные тела имеют линзовидную форму и выдерживаются по простиранию и падению на десятки метров. Распределение киноварной минерализации в рудной зоне более равномерное, но менее насыщенное, чем на Акташском месторождении. Содержание ртути в рудных телах изменяется от 0,1 до 1,68% при среднем по месторождению 0,17%^{X}. Мощности рудных тел меняются от 0,7 до 4,2 м, составляя в среднем около 2 м.

Подсчитанные и утвержденные в 1945 г. ВКЗ запасы на Чаган-Узунском месторождении сосредоточены в пределах, так называемого, Главного рудного поля, изученного, в основном, с поверхности и при протяженности 1150 м, вскрытого на глубину 60-80 м отдельными штольнями. Учитывая слабую разведанность Чаган-Узунского месторождения как на глубину, так и на флангах, а также значительные его перспективы, в 1958 году на нем были возобновлены разведочные работы, предусматривающие вскрытие месторождение тремя штольневыми горизонтами горизонтами через 60 м на глубину 180 м от поверхности с подбуркой рудной зоны на 120 м от нижнего горизонта. Таким образом, месторождение предусматривается изучить до глубины 300 м от поверхности. Только в этом контуре запасы ртути составят около 5-6 тыс. тонн, основываясь на подсчитанных линейных запасах по Чаган-Узунскому месторождению равных 20 тыс. тоннам.

Анализ структуры месторождения и данные разведочных работ подтверждают наличие столбового оруднения и вероятность распространения промышленного оруднения на значительную глубину. Так, промышленные руды встречены и прослежены штольнями № 11, 13 и 16 на горизонте 2744 м и штольней № 14 на горизонте 2684 м /см.черт. 6/. Общая протяженность рудной зоны существенно увеличена за счет обнаружения промышленного оруднения на северо-западном фланге месторождения на участке длинной 500 м и выявления богатых руд на новом участке 900 м на прямом продолжении рудной зоны к востоку. Таким образом, общая протяженность рудной зоны Чаган-Узунского месторождения составляет сейчас около 4 км, причем на глубину она изучена еще крайне недостаточно и лишь в центральной части месторождения. Приведенные данные говорят о существенном увеличении масштаба Чаган-Узунского месторождения. Перспективные запасы Чаган-Узунского месторождения, учитывая приуроченность его в выдержанной глубинной структуре, размах

оруденения по вертикали и его интенсивность, могут быть оценены до вполне возможной глубины распространение руд - 600 м цифрой 12-14 тыс. тонн ртути. При этом следует иметь в виду, что в пределах рудной зоны месторождение могут быть выделены участки с повышенным /0,3-0,4%/ содержанием ртути, причем запасы таких руд составят не менее 60% от общего количества.

Киноварь HgS (Hg 86,2 %). Название происходит от арабского слова «кинобари» – кровь дракона.

Сингония тригональная. Встречается главным образом в виде зернистых вкрапленников, а также сплошных масс, налетов и примазок.

Цвет – яркий темно-красный. Черта красная. В тонких обломках прозрачна. Блеск алмазный, иногда со слабой свинцово-серой побежалостью. Твердость 2-2,5. Плотность 8.

Происхождение. Киноварь характерна для низкотемпературного гидротермального процесса; она обычно встречается совместно с антимонитом, флюоритом, баритом и халцедоном. Находится в карбонатных породах, иногда в песчаниках и сланцах, образуя неправильную вкрапленность прожилки.

Месторождения. В СССР: Хайдарканское и Чаувайское в Киргизии, Никитовка в Донбассе, Акташское и Чаган-Узун на Алтае, Пламенное на Чукотке и др. За границей: Альмаден (Испания), Монте-Амиата (Италия), а также в Югославии, Китае и США.

Применение. Киноварь является единственной рудой на ртуть и ценной природной краской.

Местонахождение в полной мере исследовано на стадиях поисковых, поисково-оценочных работ и детальной разведки с использованием горных работ, включая подземных, и большого объема опробования. Произведенная по результатам детальных разведочных работ геолого-экономическая оценка позволяет относить месторождение, как объект для промышленного производства ртути мирового масштаба. Следует иметь в виду, что зарубежные предприятия по производству ртути — Альмаден (Испания), Монте-Амиата (Италия), Лайдаркан (Киргизия) не являются серьезными конкурентами из-за высокой цены товарной ртути и низких объемов производства.

Таким образом, достаточно убедительная информация о достоверности запасов и качестве полезного ископаемого, непосредственная близость к международным транспортным маршрутам России, отсутствие в стране других, подготовленных к эксплуатации ртутно-рудных объектов, характеризует Чаган-Узунское ртутное месторождение, как наиболее перспективное.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ РТУТЬЮ ЧЕРНОГО МОРЯ

[1]Егоров В.Н., [1]Гулин С.Б., [2]Игнатов Е.И., [1]Поповичев В.Н., [1]Малахова Л.В.,
[1]Плотицына О.В., [1]Стецюк А.П., [1]Артемов Ю.Г.
[1]ФГБУН Институт морских биологических исследований им. А.О. Ковалевского РАН, Севастополь
[2]Филиал МГУ, Севастополь
egorov.ibss@yandex.ru

По оценке экспертов Программы ООН по проблемам окружающей среды (ЮНЕП) среди тяжелых металлов ртуть представляет наибольшую опасность для морских экосистем [1]. Ртуть в морских экосистемах обладает высокой способностью сорбироваться на коллоидных и взвешенных частицах, участвует в процессах миграции и седиментации.

Предпринятый в данной работе анализ биогеохимических и геоэкологических аспектов загрязнения Черного моря ртутью может послужить основой для разработки методов экологического контроля морской среды в отношении этого высокотоксичного тяжелого металла. В работе проанализированы материалы по загрязнению ртутью компонентов экосистемы Черного моря, полученные в отделе радиационной и химической биологии Института биологии южных морей в течение последних трех десятилетий. Датировку донных осадков для определения скорости седиментационной элиминации ртути проводили с использованием радиотрассерных технологий [2].

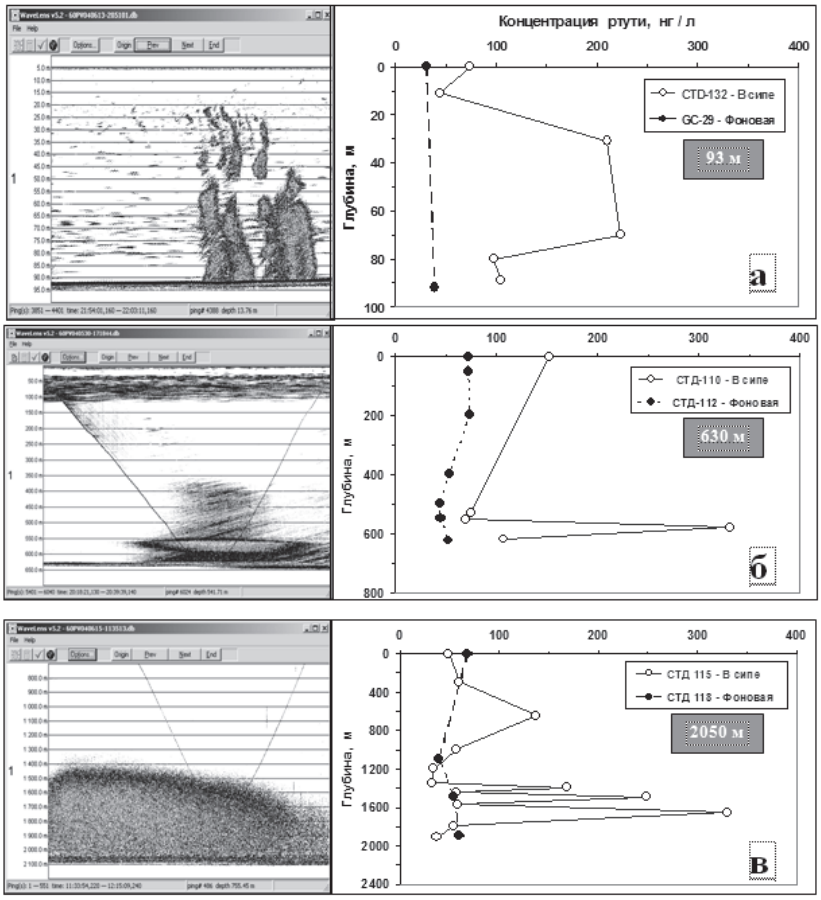


Рис. 1. Эхограммы струйных газовыделений (слева) и вертикальное распределение общей ртути в водной толще Черного моря (справа) в пределах метановых сипов (сплошная линия) и вне их (пунктирная линия) на глубине 93 м (а); на глубине 630 м; (б) и в районе расположения грязевого вулкана Двуреченский на глубине 2050 м (в).

В исследованиях экологической и средообразующей роли струйных метановых газовыделений со дна Черного моря было обнаружено, что поступление ртути в черноморскую среду сопутствует большинству площадок пузырьковой метановой разгрузки дна, независимо от их привязки к грязевым вулканам, геологическим разломам или динамически устойчивым структурам локализации слоев донных отложений [7]. Повышенные концентрации Hg в воде регистрировались над площадками метановой разгрузки дна как в местах локализации грязевых вулканов, так и вне их (рис. 1).

Аналогичная ситуация наблюдалась и в толще донных осадков. На рис. 2 видно, что в районах локализации грязевых вулканов концентрация ртути в толще донных осадков на площадках метановой разгрузки дна была выше, чем в смежных акваториях. Следует отметить, что в настоящее время зарегистрировано свыше 4 тыс. площадок струйных метановых газовыделений со дна различных глубин Черного моря [7, 8]. Интегральный поток ртути в морскую среду еще предстоит оценить, но уже сейчас ясно, что геоэкологический аспект загрязнению ртутью акватории Черного моря следует признать значимым фактором.

По современным представлениям, ртуть в Черное море поступает в основном с аэрозольными выпадениями [3] и со стоком рек. Так, с водами Дуная поступление ртути в Черное море составляло 48,7–58,9 $т \cdot год^{-1}$ [4]. В целом, со стоком рек этот поток оценивается в 80 $т \cdot год^{-1}$ [5]. В течение последних десятилетий также было установлено, что ртуть поступает в черноморские воды при проявлениях грязевого вулканизма [6].

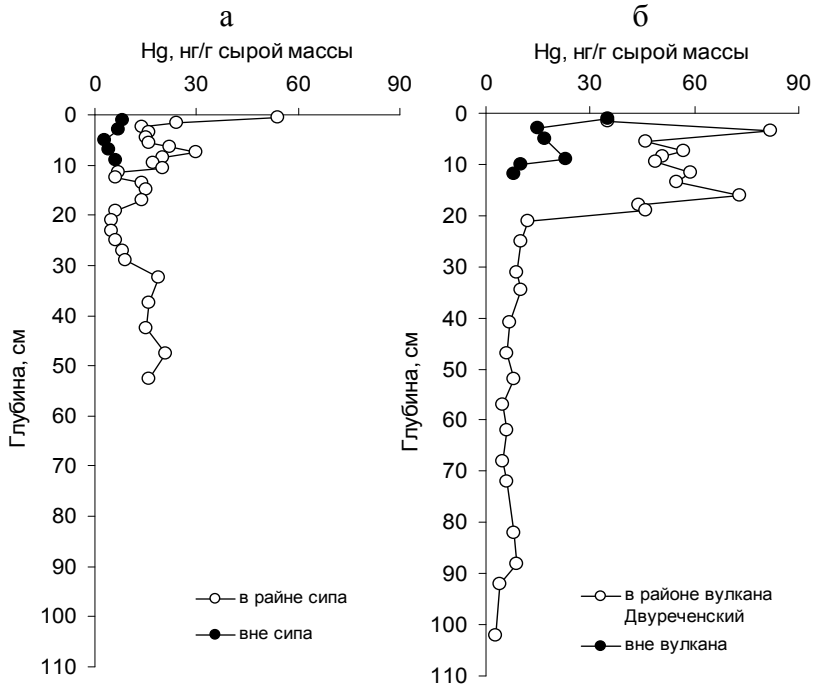


Рис. 2. Профили вертикального распределения ртути в толще донных отложений Черного моря на глубине 183 м в месте локализации сипа (а) и на глубине 2050 м (б) на площадке струйных газовыделений в районе грязевого вулкана «Двуреченский». Смежные акватории по отношению к площадкам метановой разгрузки дна располагались на расстоянии 300 м от сипов.

Хемоэкологические исследования показали, что ртуть может в значительной степени концентрироваться черноморскими организмами. Коэффициенты накопления ртути моллюсками фильтраторами *Modiolus phaseolinus* достигали 800 единиц [9]. Наряду с высокими уровнями концентрирования ртути на организменном уровне, было также отмечено, что в отдельных органах и тканях, концентрация ртути часто превышала предельно допустимую концентрацию (ПДК). Особенно высокие концентрации ртути были зарегистрированы в печени рыб и особенно дельфинов (рис. 3).

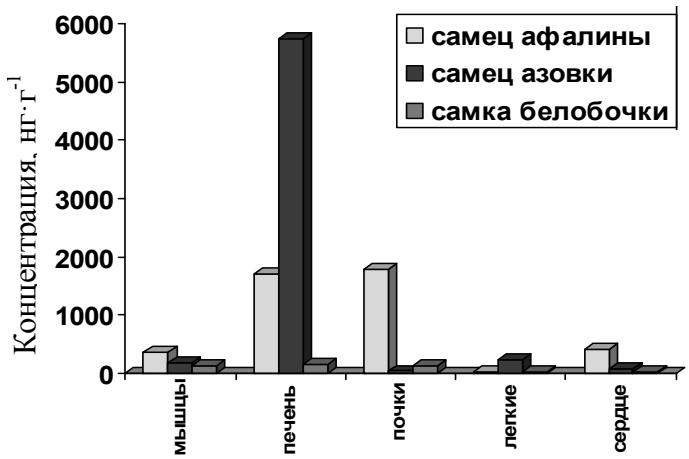


Рис. 3. Распределение концентрации ртути в органах афалины (*Tursiops truncatus*), азовки (*Phocoena phocoena relicta*) и белобочки (*Delphinus delphis ponticus*) в 2004–2005 гг.

Поэтому наиболее опасным является концентрирование ртути в критических органах морских организмов, а также миграция ртути по трофическим цепям от объектов промысла до человека.

Следует отметить, что степень загрязненности компонентов морской экосистемы ртутью определяется соотношением потоков ее поступления в акватории и их самоочищения в результате комплексного воздействия физических и биогеохимических процессов. Параметр ПДК является лишь диагностическим показателем загрязненности компонентов экосистемы ртутью. Очевидно, что для нормирования предельно допустимой антропогенной нагрузки необходимо изучать как потоки поступления загрязняющих веществ в акватории, так и закономерности их элиминации за счет поступления в водные и геологические депо [10].

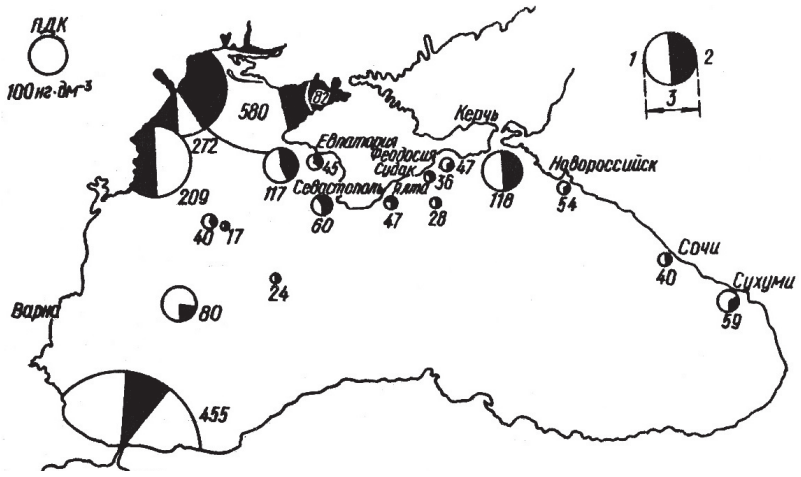


Рис. 4. Распределение растворенной (светлый фон кружков) и взвешенной (темный фон) форм ртути (нг/л) в поверхностных водах Черного моря [11]

Ртуть в поверхностных водах Черного моря распределена весьма неравномерно (рис. 4). В открытых акваториях моря отмечались низкие концентрации, а в районах, примыкающих к черноморским проливам, к приустьевым зонам рек, а также в бухтах и прибрежных зонах с интенсивной хозяйственной деятельностью концентрации ртути в воде была значительно выше и часто превышала ПДК. Эти районы с повышенным содержанием ртути в воде были отнесены к критическим зонам Черного моря [12]. Поэтому именно критические зоны должны подлежать особому экологическому и гигиеническому контролю [10].



Рис. 5. Распределение общей ртути в поверхностном слое донных отложений Черного моря[11].

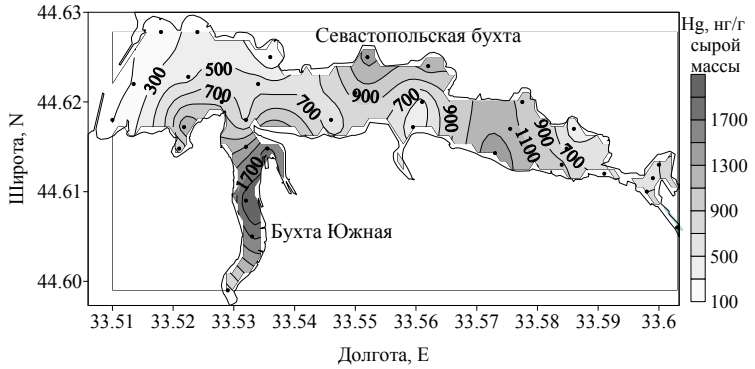


Рис. 6. Распределение общей ртути в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты [13].

В донных отложениях Черного моря повышенная концентрация ртути также наблюдались в критических зонах (рис. 5). Известно, что закономерности поступления загрязняющих веществ в такие геологические депо, как донные осадки, в основном определяются воздействием седиментационных процессов, которые, в свою очередь, являются биогеохимическим фактором самоочищения вод. В наших исследованиях потоки седиментационного депонирования ртути в толщу донных отложений в зонах с повышенным содержанием ртути в воде зависели как от интенсивности седиментации, так и от способности седиментов накапливать и сорбировать ртуть. В свою очередь, эти потоки определяли способность морской среды к самоочищению, так как превышение потоков поступления ртути в результате антропогенного пресса определяло тренд повышения концентрации ртути в воде, а снижение – к уменьшению [10].

Процедуру нормирования предельно допустимых потоков ртутного загрязнения рассмотрим на примере Севастопольской бухты, распределение ртути в донных осадках которой показано на рис. 6. Было установлено, что в бухте поля с повышенной концентрацией ртути составляют критические зоны, которые приурочены к акваториям поступления бытовых стоков и к районам с интенсивной техногенной деятельностью. Многолетние наблюдения показали, что в периоды повышенной техногенной деятельности концентрация растворенной ртути в воде Севастопольской бухты превышала ПДК, а в последние годы в связи с произошедшими политическими процессами, концентрация ртути в воде была более низкой (рис. 7). На этом рисунке видно, что синхронно с изменением концентрации ртути в воде

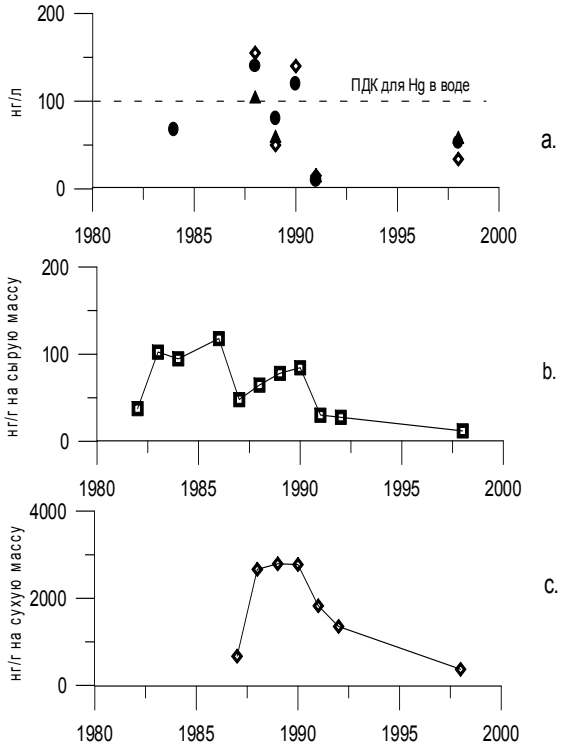


Рис. 7. Изменение концентрации ртути в воде (a), мидиях (b), донных осадках (c) Севастопольских бухт в 1980–2000 гг.

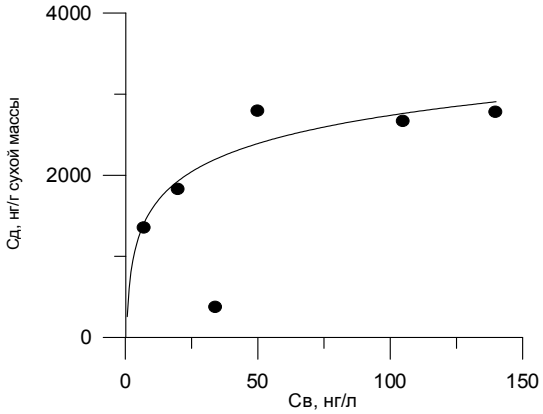


Рис. 8. Зависимость между концентрацией ртути в донных осадках (Сд) и в воде (Св) в Севастопольских бухтах.

в целом менялась и ее концентрация в донных осадках. Однако, при наиболее высоких, превышающих ПДК, концентрациях ртути в воде наблюдалось сорбционное насыщение по ртути донных осадков (рис. 8). Геохронологические исследования, связанные с датировкой донных осадков [2], показали, что в толще донных осадков также наблюдалось их сорбционное насыщение по ртути. Профили вертикального распределения ртути в толще донных отложений западной халистатической зоны Черного моря показали, что загрязнение донных осадков ртутью было практически на два порядка величин ниже, чем в центральной части Севастопольской бухты (рис. 9). Они также показали, что в наиболее глубоких слоях донных осадков, относящихся по возрасту к периоду повышенной техногенной деятельности в акватории

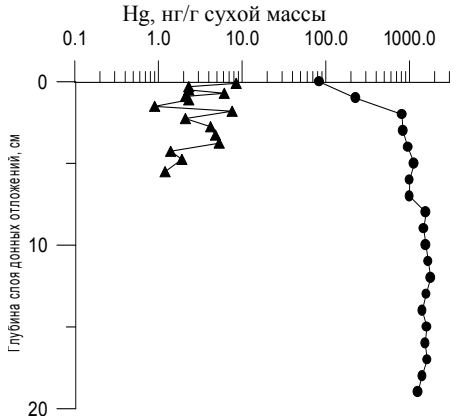


Рис. 9. Распределение Hg в толще осадков:
▲ – в центре западной халистатики Черного моря;
● – в б. Севастопольской.

бухты, содержание ртути в донных отложениях было максимальным, совпадающим по уровню с сорбционным насыщением (рис. 8). В то же время, соответствующие по возрасту периоду снижения техногенной деятельности поверхностные слои донных отложений бухты содержали более низкие уровни ртутного загрязнения. Легко заметить, что геохронологические исследования позволили определить потоки элиминации ртути из водной среды в толщу

донных отложений, которые как раз и соответствовали биогеохимическому самоочищению вод Севастопольской бухты на разных этапах техногенной деятельности, интенсивности протекания продукционных процессов органического загрязнения вод со сточными водами.

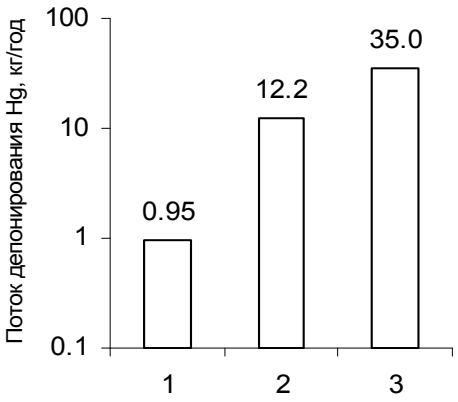


Рис. 10. Потоки седиментационного депонирования ртути в донные отложения Севастопольской бухтые:
1 – в результате современной интенсивности биопродукционных процессов;
2 – суммарно за счет биогенного и аллохтонного взвешенного вещества;
3 – биогеохимический предел седиментационного самоочищения вод.

Результаты изучения различных механизмов биогеохимического самоочищения вод бухты от ртути приведены на рис. 10. На нем видно, что максимальная способность к биогеохимическому самоочищению бухты от ртути составляет 35,0 кг/год (рис. 10, 3), ее экологическая емкость, обусловленная современной интенсивностью протекания продукционных процессов, равна 0,95 кг/год (рис. 10, 1), а современная ассимиляционная способность за счет седиментационных процессов оценивается в 12,2 кг/год (рис. 10, 2). В отличие от ПДК, характеристики самоочищения вод имеют размерность потоков. Поэтому они могут использоваться для санитарно гигиенического нормирования акваторий.

1. IMCO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN Joint group of experts on the scientific aspects of marine pollution (GESAMP). Reports and studies, № 7. Scientific aspects of pollution arising from the exploration of the seabed. United Nation, 1977. 35 p.

2. Гулин С.Б., Егоров В.Н., Стокозов Н.А.и др. Определение возраста донных отложений и оценка скорости осадконакопления в прибрежных и глубоководных акваториях Черного моря с использованием природных и антропогенных трассеров // Радиоэкологический отклик Черного моря на чернобыльскую аварию / Под ред. Г. Г. Поликарпова и В. Н. Егорова. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008. С. 499–502.

3. Ильин Ю.П., Рябинин А.И., Мальченко Ю.А. и др. Состояние загрязнения атмосферных осадков г. Севастополя в1997-2006 годах // Тр. Украинского научно-исследовательского гидрометеорологического института. 2006. № 255. С. 165–183.

4. Polikarpov G.G., Egorov V.N., Kulebakina L.G. et al. Contamination Hg dinamics of the Danube River ecosystem components // Intern.Conf. on Water Pollution Control in the basin of the River Danube: Proc.[Novi Sad Yugoslavia]. 1989. P. 67–71.

5. Зайцев Ю.П. Введение в экологию Черного моря. Одесса: Эвен. 2006. 224 с.

6. Шнюков Е.Ф., Гнатенко Г.И., Нестеровский В.А. и др. Грязевой вулканизм Керченско-Таманского региона. К.: Наук. Думка. 1992. 200 с.

7. Егоров В.Н., Поликарпов Г.Г., Гулин С.Б. и др. Современные представления о средообразующей и экологической роли струйных метановых газовыделений со дна Черного моря // Морской экологический журнал. 2003. Том 2, № 3. С. 5–26.

8. Костова С.К., Поповичев В.Н., Егоров В.Н. и др. Распределение ртути в воде и донных отложениях в местах локализации струйных метановых газовыделений со дна Черного моря // Морской экологический журнал. 2006. Том 5, № 2. С. 47–56.

9. Терещенко Н. Н., Поликарпов Г. Г., Костова С. К. Хемоэкологический мониторинг загрязнения ртутью поселений фазеолины в Черном море у юго-западных берегов Крыма // Морской экологический журнал. 2004. Том 3, № 2. С. 84-90.

10. Егоров В.Н., Гулин С.Б., Поповичев В.Н. и др. Биогеохимические механизмы формирования критических зон в Чёрном море в отношении загрязняющих веществ // Морской экологический журнал. 2013. Том 12, № 4. С. 5–26.

11. Светашева С.К., Егоров В.Н., Гулин М.Б. и др. Трансформация физико-химических форм ртути и её распределение в аэробной и анаэробной зонах Черного моря // Молисмология Черного моря. Киев: Наукова думка. 1992. С. 108–122.

12. Зайцев Ю. П., Поликарпов Г. Г. Экологические процессы в критических зонах Черного моря // Морской экологический журнал. 2002. Том 1, № 1. С. 35–55.

13. Костова С.К. Распределение ртути в поверхностном слое донных отложений Севастопольской бухты (Черное море) // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон. 2005. Выпуск 12. С. 273–279.

РЕЗУЛЬТАТЫ МНОГОЛЕТНЕЙ ПРОСПЕКТИВНОЙ ОЦЕНКИ РТУТНОЙ ОПАСНОСТИ ДЛЯ НАСЕЛЕНИЯ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ

Ефимова Н.В., Дьякович М.П., Лисецкая Л.Г., Мыльникова И.В.
ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», Ангарск
medecolab@inbox.ru

Иркутская область является одним из ведущих промышленных центров России, использовавших ртуть в технологическом процессе [1, 2]. Утилизация промышленных отходов электролизных предприятий ОАО «Химпром» городов Усолье-Сибирского и Саянска сводилась к сбросу остатков ртутного электролиза вблизи действующих предприятий, что привело к накоплению металла в р. Ангаре с последующим распространением в бассейне Братского водохранилища. Прекращение использования металлической ртути в технологическом процессе на ОАО «Усольехимпром» произошло в 1998 году.

Циркуляция ртути в природе и поступление ее из антропогенных источников приводит к накоплению токсиканта в продуктах питания. Наиболее высокие уровни содержания ртути отмечены в рыбе и морепродуктах, молоке, мясе [3–5]. Установлено, что в рыбе ртуть находится преимущественно в наиболее опасной метилированной форме [5, 6]. Воздействие ртути на население и работающих приводит к выраженным нарушениям здоровья, даже при малых дозах [3, 7, 8].

Цель исследования – дать оценку динамики состояния здоровья населения, подвергающегося длительному воздействию ртути в Иркутской области.

Анализ загрязнения ртутью объектов окружающей среды (атмосферного воздуха, воды поверхностных водоемов), населенных пунктов, расположенных в зоне влияния ООО «Усольехимпром» за последние 15 лет проведен по собственным данным и материалам ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Иркутской области». По результатам анализа выявлены зоны потенциального риска. Для характеристики ртутной нагрузки были отобраны пробы атмосферного воздуха в поселках; питьевой воды. продуктов питания, произведенных в Балаганском и Усольском районах. Кроме того, для оценки риска здоровью использовали данные Института Геохимии им. А.П. Виноградова по содержанию ртути в рыбе Братского водохранилища [1]. В 1998–2000, 2004–05 и 2013–14 годах проводились скрининговые обследования, включающие опрос населения и медицинский осмотр выборочных групп, основанные на "гнездовом" методе. В работе соблюдались этические принципы, предъявляемые Хельсинкской Декларацией Всемирной медицинской ассоциации (World Medical Association Declaration of Helsinki; 1964, 2000).

Респонденты на доврачебном этапе заполняли анкету, включающую анамнез жизни, оценку питания, признаки синдрома вегетативной дисфункции (СВД). Методом анкетирования опрошено 1076 человек в экспонированной группе и 409 – в неэкспонированной. В скрининговом медицинском осмотре принимали участие специалисты: терапевт, невролог, психолог, врач функциональной диагностики. Для оценки состояния щитовидной железы у исследуемого населения использовался метод ультразвукового сканирования. Исследования проводились по общепринятой методике с определением объема щитовидной железы, согласно принятым нормативам и половозрастным критериям. Определяли содержание гормонов в сыворотке крови радиоиммунным методом (T_3, T_4, и антител к тиреоглобулину).

Для подтверждения ртутной нагрузки на население в лаборатории физико-химических методов исследования проведен химический анализ биосубстратов (мочи, крови и волос) на содержание ртути методом атомно-абсорбционного анализа холодного пара. Общую ртутную нагрузку оценивали по хронической экспозиции, обусловленной пероральным поступлением ртути с пищей – для сельского населения; пероральным и ингаляционным – для жителей Усолья-Сибирского и работников цехов ртутного электролиза (в последнем случае с учетом загрязнения воздуха рабочей зоны).

По результатам скрининга и осмотра была отобрана группа риска, критериями формирования которой являлись: постоянное проживание на экспонированной территории, употребление в пищу местных продуктов (в том числе, рыбы), признаки СВД, наличие ртути в моче свыше допустимого уровня. Группу для апробации реабилитационного комплекса составили подростки 12–15 лет, которые были дважды обследованы скрининговым методом в 1998–1999 и 2003 годах. Критериями формирования группы служили: постоянное проживание на экспонированной территории; стойкие признаки вегетативной дисфункции; выделение ртути с мочой в количествах более 5 мкг/л и/или содержание ртути в волосах более 2 мкг/г; особенности семейного анамнеза (родители входили в группу высокого риска и проходили стационарное обследование; постоянное употребление в пищу рыбы, выловленной в Братском водохранилище; низкий среднедушевой доход).

Реабилитационные мероприятия проводились на базе санатория-профилактория «Родник» ОАО АНХК города Ангарска. В процессе лечебно-оздоровительных мероприятий, включавших в себя медикаментозное (препараты, улучшающие микроциркуляцию и кровоток, а также коррекцию общемозговых нарушений) и немедикаментозное лечение (лечебно-диетическое питание, прием селенсодержащей минеральной воды, ЛФК, массаж, психотерапию, гидро- и бальнеотерапию, термотерапию, инфитотерапию, аэроионотерапию), определяли состояние сердечно-сосудистой системы в состоянии покоя, после дозированной физической нагрузки и в процессе восстановления. Медикаментозное лечение было направлено, в первую очередь, на выведение соединений ртути из организма. Для этих целей использовался унитиол (5% раствор, 5 мл внутримышечно). При наличии сопутствующей патологии применялось дополнительно индивидуальное лечение.

Статистическая обработка результатов проведена согласно общепринятым методикам. Влияние фактора (проведенного лечения) оценивали с применением показателя отношения шансов (OR), его 95% доверительных интервалов (ДИ), достоверность различий подтверждена критерием χ^2. Изменения экскреции ртути в когорте детей, прошедших лечение, выявлено с помощью Т-критерия Вилкоксона. Изучение факторов, влияющих на формирование меркуриализма, проведено с помощью факторного анализа (метод главных компонент).

В ходе исследований, выполненных в течение трех лет после прекращения использования ртути в технологическом процессе на ОАО «Усольехимпром» было установлено, что источниками ртутной опасности для сельского населения Иркутской области служили очаги вторичного загрязнения в зоне влияния ртутьсодержащих сточных вод: донные отложения Братского водохранилища на участке от спуска сточных вод до Балаганского расширения. Основной маршрут поступления ртути в организм населения, проживающего в зоне влияния сточных вод ООО «Усольехимпром», представлен цепью: вода Братского водохранилища – донные отложения – рыба – человек; вспомогательным маршрутом, действующим для детского населения, является: вода Братского водохранилища – продукты питания (молоко) – ребенок.

Группами высокого риска развития меркуриализма являлись дети, женщины детородного возраста, а также новорожденные. Доза поступления токсиканта в организм составляла соответственно 2,4; 1,9; 0,7 мкг/кг массы тела в сутки. Риск развития меркуриализма связан с циркуляцией ртути в организме, что подтверждалось превышением фонового содержания ртути в моче у 83,3% обследованных, 10% – допустимого уровня, 2% – нейротоксического уровня. Были выявлены специфические нарушения среди населения экспонированной группы: нервной системы (вегетативная дисфункция, неврозоподобные нарушения, неврозы) у 61,4%, эндокринной (повышение уровней гормонов T_3, антител к тиреоглобулину, понижение уровней гормонов T_4; гипоплазия железы, диффузный зоб I-II и II степени) у 57,6%, иммунной систем (отклонение от нормы 2–3 и более иммунологических показателей в фагоцитарном и клеточном звене) у 88%, психоэмоциональной сферы у 71% обследованных. Анализируя индивидуальные показатели здоровья у лиц группы риска, выявлены индексные случаи заболевания, которое можно расценивать как меркуриализм.

Для выявления наиболее информативных признаков, характерных при воздействии ртути, полученные исходные переменные были представлены в виде матрицы размером mxn, где m – количество исходных переменных, n – количество лиц, подвергшихся воздействию ртути. В результате вычисления главных компонент выделена компактная система из трех основных факторов, отражающих 86% дисперсии объектов-показателей. Использовался варимаксный метод вращения факторов, как обеспечивающий лучшее разделение факторов за счет уменьшения числа переменных, связанных с каждым фактором. Наиболее значимыми были признаны следующие факторы (табл. 1).

Таблица 1. Группировка клинических и параклинических показателей у пациентов с меркуриализмом

№	Наименование факторов	Наименование наиболее значимых показателей	Факторная нагрузка
1.	Циркуляция ртути в организме	концентрация ртути в моче	0,81
		концентрация ртути в крови	0,75
2.	Эндокринная патология и риск развития атеросклероза	наличие эндокринной патологии	0,86
		коэффициент атерогенности	0,65
3.	Патология центральной нервной системы (ЦНС)	наличие психоорганических изменений	0,52

Значимость первого фактора не вызывает сомнений, так как группа формировалась именно по признаку циркуляции ртути в биосубстратах. В ходе факторного анализа были выявлены также 2 других фактора, на наш взгляд, объясняющие данную совокупность признаков, наблюдаемых у лиц с подозрением на ртутную интоксикацию (об этом говорят факторные нагрузки). Ко второму фактору отнесены ряд клинических и лабораторных показателей здоровья, из которых объединяющими всех лиц в одну группу выбраны: во-первых, наличие патологии щитовидной железы; во-вторых, коэффициент атерогенности. Третьим фактором является фактор патологии ЦНС, которая выявлена у большинства обследованных (психоорганическая патология, неврозы и неврозоподобные состояния).

Своевременное применение комплекса профилактических и реабилитационных мероприятий в условиях специализированных медицинских учреждений позволяет добиться стойкого положительного эффекта. Сравнение результатов тестирования детей при поступлении в санаторий и через 6 месяцев после лечения свидетельствовало эффективности лечения: достоверном улучшении функциональных возможностей сердечно-сосудистой системы, OR = 4,3 (ДИ 1,6–13,4; $\chi^2 = 6,4$, $p < 0,01$); снижении риска СВД OR = 11,9 (ДИ 3,4–42,1; $\chi^2 = 14,2$, $p < 0,01$); улучшении функции почек OR = 7,4 (ДИ 1,6–21,2; $\chi^2 = 7,4$, $p < 0,01$); улучшении концентрации внимания и темпа выполнения задания, показателей памяти: образной, кратковременной и долговременной OR = 3,5 (ДИ 1,2–4,2; $\chi^2 = 5,3$, $p < 0,05$). После проведенных реабилитационных мероприятий, по данным медицинских осмотров и обращаемости через 1,5 года после реабилитации, отмечалась положительная динамика. Среди реабилитированных детей индекс здоровья составил 28,3% (против 3,1%; $p < 0,01$).

Материалы исследований использовались при подготовке проекта работ по прекращению загрязнения Братского водохранилища с промышленных площадок и металлонакопителей ООО «Усольехимпром» и ОАО «Саянскхимпласт», утвержденного Государственной Думой РФ (№ 71-37-526/7) и региональных целевых программ, после реализации которых проведены специализированные медико-экологические исследования в 2013–14 годах. Установлено, что в зоне влияния ОАО «Усольехимпром» реализованный риск (оцененный по показателям заболеваемости) для населения г. Усолье-Сибирское находится на низком уровне. Показатели заболеваемости не имеют значимых различий, либо находятся ниже, чем в среднеобластные по классам болезней, которые можно считать критериальными для воздействия ртути. Оценка потенциального риска, связанного с алиментарной ртутной нагруз-

кой, показала, что для населения города Усолье-Сибирское ртуть не представляет опасности для здоровья, для сельских групп населения, проживающего вблизи Братского водохранилища, риск выше критериального уровня (> 1), однако относительно 1998–2005 года он сократился в 2–2,5 раза и может рассматриваться как умеренный.

В биосубстратах жителей Усольского района отмечено снижение концентрации ртути по сравнению с данными 1998–2005 годов. Анализ волос и мочи свидетельствует о том, что в организме большей части детей Иркутской области содержится ртуть в физиологических пределах (табл. 2).

Таблица 2. Содержание ртути в биосредах детей Иркутской области, результаты 2013–2014гг

группы обследования	волосы, мкг/г		моча, мкг/дм^3	
	M±m	количество проб	M±m	количество проб
г. Саянск	0,47±0,07	36	0,94±0,54	34
г. Иркутск	0,59±0,08	23	0,45±0,12	23
г. Усолье Сибирское	0,67±0,09	15	0,97±0,09	42
Заларинский район	0,45±0,05	39	0,46±0,15	28
Усть-Удинский район	0,91±0,19	36	2,54±0,36	38
Усольский район	1,20±0,60	17	0,46±0,32	16
Пациенты с профессиональной ртутной интоксикацией	н/д		0,26 ±0,11	51

Примечания:
н/д – нет данных

Индивидуальный анализ показал, что содержание ртути выше регионального фонового уровня у 3,0±2,8% детей г. Саянска, у 10,0±1,6% детей Заларинского района и города Иркутска и 24±7,1% детей Усть-Удинского районов. Более значительно распространено носительство ртути у детей в Балаганском районе, где концентрация ртути выше фоновой у 50 % обследованных. Кроме того, у 2,5±2,5% детей Усть-Удинского и 17±5,9% – Балаганского районов содержание ртути в волосах выше допустимого по критериям ВОЗ, в отдельных пробах превышение достигало 2-х раз, что отражает длительное поступление металла в организм. В настоящее время ртуть в моче не обнаружена у 30% обследованных детей Балаганского района и не превышает фонового уровня – у 40%. Выявлено, что распространенность носительства ртути и ее средние уровни в биосубстратах детей городов Иркутской области ниже, чем в таких районах как Балаганский, Усольский. У большинства детей Усолья-Сибирского ртуть в моче не обнаружена, но 7±1,9% детей являются носителями ртути в пределах фонового уровня.

Анализ содержания ртути в моче и крови пациентов с отдаленными последствиями профессиональной ртутной интоксикацией (бывших работников ОАО «Усольехимпром» со средним сроком после прекращения контакта с ртутью – 13,1±2,1г, стажем работы с ртутью – 9,5±1,0 лет) показал статистически значимое снижение концентрации токсиканта по сравнению с данными исследований 1998–2005 годов. Концентрация ртути в моче обследованных в настоящий период – 0,26±0,11 (максимальное значение 3,1 мкг/дм^3), в 2000 году у лиц со сроком окончания контакта более 10 лет концентрация ртути составляла 2,59±0,98, в лиц с давностью прекращения контакта 5–9 лет – 4,11±1,37 мкг/дм^3. Концентрация ртути в крови по данным 2014 года составила 0,05±0,03 мкг/дм^3, что достоверно ниже, чем в 2000 году (2,2±0,09мкг/дм^3).

Психофизиологическое тестирование квотированных групп населения не выявило отклонений, которые можно связать с действием токсиканта. Можно отметить улучшение показателей кратковременной и долговременной памяти у детей, родившихся в 2000–2001 годах, по сравнению с данными обследования детей, родившихся в 1988–1990 годах. При оценке качества жизни, связанного со здоровьем бывших работников цеха ртутного

электролиза ООО «Усольехимпром» отмечены низкие показатели шкал, касающиеся общего состояния здоровья, боли, психического состояния, социальной активности, что свидетельствуют о формировании стойкой потери здоровья и пролонгированном действии психотравмирующего опыта.

Опыт мониторинга ртутной опасности для различных групп населения Иркутской области позволяет рекомендовать на территориях, экспонированных ртутью, следующие мероприятия:

– усиление контроля за содержанием ртути в продуктах питания, производимых на экспонированных территориях: материнском и грудном молоке, рыбе местного улова;

– предоставление безопасного искусственного питания, централизованное обеспечение детским питанием для новорожденных и детей в возрасте до 3-х лет;

– скрининговое обследование жителей прибрежных районов, особенно лиц группы повышенного риска (беременные женщины, дети).

– организация оздоровительных сезонов в санаториях для детей группы повышенного риска;

– диспансерное наблюдение соответственно методическим указаниям Минздрава РФ при определенной органной патологии должно дополнятся исследованием концентрации ртути
в порциях суточной мочи 1 раз в месяц;

– дети, подвергшиеся экспозиции парами ртути, без наличия симптомов отравления и меркурурии, должны находятся под наблюдением в течение 2 лет.

Исследования проводились при финансовой поддержке Администрации Иркутской области 1997–2000, 2014г. гг., гранта РГНФ № 05-06-06111а, ROLL № 1267GR10/ISC-2003, научно-технической программы «Здоровье человека в Сибири». Авторы благодарны коллега из ВСИМЭИ, принимавшим участие в экспедиционных исследованиях и многолетнем динамическом наблюдении за работниками цехов ртутного электролиза.

1. Koval P.V., Kalmichkov G.V., Gelety V.F. et all. Correlation of natural and technogenic mercury sources in the Baikal poligon, Russia // J. of geochem. explor. 1999. № 66. P. 277–289.

2. Рукавишников В.С., Ефимова Н.В., Коваль П.В. и др. Медико-биологические проблемы ртутного загрязнения территории Иркутской области // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 1998. № 2 (8). С.l7–l8.

3. Takizawa Y. Minamata disease in retrospect // World Resource Rev. 2000. Vol. 12. № 1. P. 211–223.

4. Selin N.E. Science and strategies to reduce mercury risks: A critical review// Journal of Environmental Monitoring, 2011.Vol. 13. P. 2389–2399.

5. Mirlean N., Larned S.T., Nikora V., Tavares K. V. Mercury in lakes and lake fishes on a conservation-industry gradient in Brazil // Chemosphere. 2005. Vol. 60 (2). P. 226–236.

6. Perrot V., Epov V.N., Pastukhov M.V.et all. Tracing sources and bioaccumulation of mercury in fish of Lake Baikal − Angara river using Hg isotopic composition // Environmental Science & Technology, American Chemical Society, 2010, 21. P. 8030–8037.

7. Дьякович М.П., Ефимова Н.В. Некоторые психологические особенности лиц, подвергающихся воздействию малых уровней метилированной ртути // Гигиена и санитария. 2007. № 2. С.66–68.

8. Karagas M.R., Choi A.L., Oken E. et all. Evidence on the human health effects of low-level methylmercury exposure // Environ Health Perspect. 2012. 120(6). P. 799–806.

УРОВЕНЬ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В ПОЧВАХ, ИСПЫТЫВАЮЩИХ АНТРОПОГЕННУЮ НАГРУЗКУ

Зайцев В.Ф., Гундорева А.Н., Жителева А.Н.
ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань

Астраханская область является территорией с интенсивной добычей углеводородного сырья.

В настоящее время эксплуатация крупнейших нефтегазовых комплексов приводит к различным негативным воздействиям на окружающую среду. Астраханский газовый комплекс (АГК), созданный на базе Астраханского газоконденсатного месторождения (АГКМ) располагается северо-восточнее Астрахани, в районе Волго-Уральских песков. Площадь территории в границах санитарно-защитной зоны составляет 68176 га [1].

Сложившаяся промышленно-хозяйственная структура и особенности размещения населенных пунктов создают повышенный уровень антропогенной нагрузки на природные объекты региона.

Проблема устойчивости экологических систем к воздействиям газо-химической промышленности требует к себе пристального внимания, т.к. в углеводородных газах и нефтяных продуктах содержатся значимые концентрации ртути [5].

Ртуть является одним из приоритетных токсических элементов в биосфере, и относится к первому классу опасности [2].

Становится очевидным, что изучение геохимического поведения токсичных элементов, в частности ртути, в компонентах биосферы является одной из актуальных задач современной экологии.

Из большого количества программ, которые направлены на улучшение экологической ситуации в России, одно из главных мест занимает мониторинг окружающей среды, который призван, в частности, следить за изменениями концентрации тяжелых металлов в экосистемах.

Целью данного исследования явилось изучение наземных экосистем в зоне влияния АГПЗ, в частности исследование почвенного покрова для определения в нем валовых форм ртути. Мониторинговые исследования проводились методом пробных площадей (размером 100 м^2). Площадки располагались в районе населенных пунктов Досанг и Лапас, а также вблизи озер Карасор и Айдик.

Исследования проводились в течение 2006–2014 гг.

Ртуть является подвижным элементом, это и обуславливает ее неоднородность распределения в почвах [6]. Однако, по мнению некоторых авторов [4], она относительно малоподвижна при выветривании, так как образует слабоподвижные органические комплексы и другие соединения. Но в то же время, некоторые соединения ртути летучи и растворимы, это и объясняется ее наличием в самых различных лито и биосубстратах. Ионы Hg^{2+} и Hg^{1+} могут присутствовать в минералах как часть их кристаллической решетки: они могут быть адсорбированы на поверхности глинистых частиц, а также могут быть связаны с органическими компонентами почвы.

Доказано, что при низких значениях pH большая часть ртути сорбируется органическим веществом, а по мере увеличения pH возрастает количество ртути, связанной с почвенными минералами. [6]

Средняя валовая концентрация ртути в почвах исследуемого района за годы исследования представлена на рисунке 1.

Реакция почвенной среды, исследуемой на территории АГК щелочная. Концентрация ионов водорода находится в пределах от 8,2 до 9,5 единиц. Так как в нашем случае мы определяли валовые формы ртути, можно предположить, что большая ее часть, будет связана с почвенными минералами, и не будет оказывать на растения негативного влияния.

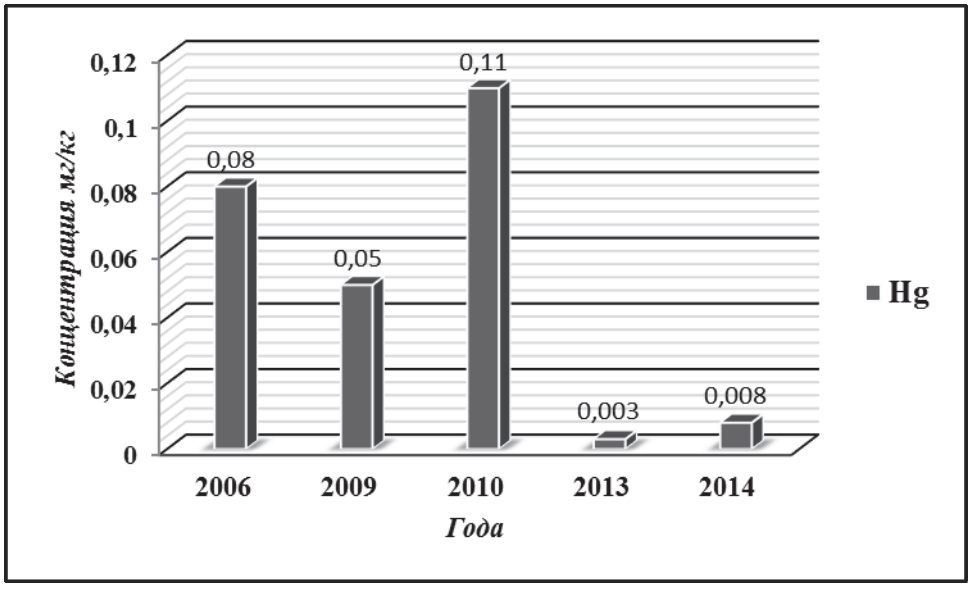


Рис. 1. Среднее количество валовых форм ртути в почвах в зоне влияния АГПЗ.

Так как поступающая в почву ртуть связывается в виде катионных или анионных комплексов, а главным образом, в форме слабоподвижных органических соединений, то именно в таком виде она и будет легко поглощаться корневой системой и переносится в растения [3].

На подтверждение всего выше сказанного указывает и тот факт, что почвы исследуемой территории по большей своей части песчаные и супесчаные и как следствие слабо обогащены органическим веществом. Тогда как почвы, обогащенные органикой, характеризуются максимальными уровнями содержания ртути [9].

Богданов (2005), установил величину фонового содержание ртути в почвах Астраханской области в пределах 0,018 мг/кг. При сравнении наших данных с этими значениями, видно, что только показатели 2013 и 2014 гг. характеризуются, по содержанию ртути, как значения ниже фоновых. Тогда как предыдущие исследованные годы характеризуются, по содержанию ртути в почвах, как превышающие фоновые в 6 раз (рис. 1). Однако они не выходят за рамки ПДК.

Так как концентрация этого металла, за годы исследования, изменялась от аналитического нуля до 0,4 мг/кг, что ниже уровня ПДК практически в 5 раз (ПДК – 2,1 мг/кг) [7], то можно предположить, что негативного влияния на окружающую среду элемент не оказывал.

Таким образом, почвы исследуемой территории, не испытывают сильной техногенной нагрузки и геохимической аномалий, и аналогичны уровню концентрации ртути в поверхностном слое почв мира (среднее (пределы) – 0,06 (0,01–0,5) мг/кг) [8].

Техногенная нагрузка и геохимическая аномалия на исследуемой территории может носит локальный характер. А ведущим фактором внутрипрофильного распределения ртути будет являться процесс фиксации элемента органическим веществом почвы.

Опасность загрязнения почвы как фактора риска для здоровья населения определяется ее функциональным использованием. В городах эта проблема связана с загрязнением почв тяжелыми металлами. Почва обладает высокой сорбционной и аккумулирующей способностью, может как накапливать, так и нарушать геохимическую информацию, заложенную природой.

Поэтому особое значение приобретают изучение природных уровней содержания ртути в различных объектах окружающей среды и оценка интенсивности техногенного загрязнения.

Без оценки загрязнения почвы, растительности и воды тяжелыми металлами невозможно получить общую картину техногенной нагрузки на окружающую среду. При этом необходимо учитывать их поведение в экосистеме. Следовательно, влияние АГК на окружающую среду можно оценить только по материалам комплексного мониторинга компонентов природной среды и отходов производства.

1. Андрианов В.А., Лапаева И.В. Растительный и животный мир Волго-Уральских песков в условиях динамики техногенных ландшафтов// Экологические системы и приборы. М. 2004. № 5. С. 32–35.

2. Богданов Н.А. Экологическое зонирование: научно-методические приемы (Астраханская область). М.: Едиториал УРСС, 2005. 176 с.

3. Давыдова С.Л., Никонорова Е.В. // Экология и промышленность России, 1997. с 28.

4. Зырин Н.Г. Обуховская Т.Д. Ртуть в почвах и растениях // Агрохимия, 1980. № 7. С. 126–140.

5. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Справочник. Книга 5. Редкие d-элементы / В.В. Иванов. М.: Экология, 1997. 576 с.

6. Мельников Е.С., Вейсман Л.И., Москаленко Н.Г. и др. Ландшафты криолитозоны Западно-Сибирской газоносной провинции. Новосибирск: Наука, 1983. 164 с.

7. Роева Н.Н. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различных природных средах / Н.Н. Роева, Ф.Я. Ровинский, Э.Я. Кононов // Журнал аналитической химии. 1996. Т.51. № 4. С. 384–397.

8. Сокирко Г.И., Осипов Б.Е. Способы понижения предела обнаружения ртути в почвенных образцах на анализаторе РА-915^{+}. Разведка и освоение нефтяных и газоконденсатных месторождений. Науч. труды АстраханьНИПИгаз. Выпуск 6, 2004. С. 254–255.

9. Bowen H.J.M. Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press. Inc., London, 1979. 333 p.

10. Westling O. Mercury in runoff from drained and undrained peatlands in Sweden // Water, Air, and Soil Pollut., 1991, 56, Special vol. P. 419–426.

РТУТЬ В СИСТЕМЕ АТМОСФЕРНЫЕ ОСАДКИ – ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ

Злобина В.Л.
Институт водных проблем РАН, Москва
Zlobina45@mail.ru

Многообразие хозяйственно деятельности способствует широкому распространению микроэлементов в окружающей среде [1,2,3]. Несмотря на несопоставимо малые концентрации микроэлементов по сравнению с распределением макроэлементов в природной среде, опасность появления первых в окружающей среде слишком велика.

Значительный риск распространения (Hg^{2+}) обусловлен активным участием этого токсиканта в процессах метаболизма и его распространению по пищевой цепи с высокой аккумуляцией в живых организмах [4,5]. При этом соединения ртути не подвергаются биохимической деструкции.

По существующим классификациям ртуть (Hg^{2+}) и ее соединения по степени их токсичности на экосистемы относятся к первому классу опасности [1, 4, 5]. Распространение Hg^{2+} в природных и техногенных системах широко изучается в различных регионах мира [1, 2, 3, 5]. Многолетние исследования в нашей стране и за рубежом установили два основных источника поступления Hg^{2+} в природные воды: природные и антропогенные.

Количественные оценки показали, что привнос Hg^{2+}за счет природных факторов (вулканическая деятельность, выветривание пород и др.) составляет до $170x10^3$ т/год [2]. За счет антропогенного воздействия в окружающую среду поступает до$15x10^3$ т/год. Вероятно, многолетнее непрекращающееся антропогенное воздействие существенно изменило объемы поступления Hg^{2+} в природные экосистемы.

Особенности загрязнения ртутью более детально изучены в атмосферных выпадениях и поверхностных водах (озерные, речные). Значительная информация имеется по содержанию Hg^{2+} в стоках промышленных и коммунальных стоках.

Весьма ограниченное количество исследований выполнено для подземной гидросферы и особенно в системе атмосферные осадки – подземные воды.

Актуальность рассматриваемой проблемы обусловлена тем, что в условиях интенсивного водоотбора усиливаются гидравлические взаимосвязи эксплуатируемых водоносных горизонтов с поверхностными водоемами и водотоками.

При загрязнении атмосферных выпадений областями риска для подземных вод становятся безнапорные водоносные горизонты, для которых атмосферные осадки являются основным источником их восполнения. При этом особенно уязвимыми являются области питания подземных вод. Таким образом, к основным источникам поступления Hg^{2+} в подземную гидросферу являются: атмосферные осадки, загрязненные поверхностные водоемы и водотоки, включая донные отложения.

Атмосферные выпадения.

Для Европейской части России характерно существенное загрязнение атмосферных осадков [2]. Концентрации Hg^{2+} по площади в снеговых водах изменяются в широко диапазоне (от 0,07 до 0,48мкг/л), что определяет годовой объем поступления этого элемента в природную среду до 0,5мг/ $м^3$.

Многолетние исследования ИМГРЭ установили, что значительный привнос Hg^{2+} обусловлен аэрозольными выпадениями. При этом с уменьшением аэрозольных частиц от 12 до 0,4 мкм, содержание этого элемента возрастает до 80%.

Многолетние и широкомасштабные наблюдения выявили значительную роль промышленных зон в поступлении Hg^{2+} в окружающую среду [1, 2]. В промышленных зонах по данным снегомерной съемки концентрации этого токсиканта возрастают в 20–30 раз по сравнению с селитебными зонами, что способствует увеличению антропогенной нагрузки только по Hg^{2+} до 100–150г/$км^2$.

Поверхностные воды и донные отложения.

В условиях техногенеза отмечается повсеместное загрязнение поверхностных водоемов и водотоков [1, 3, 4]. В результате загрязнения поверхностных вод малых, средних и больших рек Hg^{2+} находится в растворенном и взвешенном состоянии, а также аккумулируется в донных отложениях речной системы. По данным ИМГРЭ для одной из малых рек содержание ртути составляет от 0,6 до 1,7мкг/л, а во взвесях – до 2,4мкг/л.

Определение коэффициентов концентрации (Кс) по Hg^{2+}, отражающих соотношение наблюдаемых концентраций к фоновым установило значительные вариации этого параметра в зависимости от гидрологического режима реки и степени ее загрязнения. Значение этого коэффициента указывает на превышение концентраций Hg^2 над фоновыми значениями. Для некоторых коммунально-селитебных стоков значение Кс изменялось 28–67. При этом высокие значения параметра Кс могут наблюдаться по всему руслу реки, что свидетельствует о высоком содержании Hg^{2+} в поверхностных водах.

В донных отложениях малых рек лесопарка «Лосиный Остров» коэффициенты концентрации изменялись от 1,8 до 7,3, хотя явных источников локального загрязнения на территории водосбора не имелось.

Наряду с промышленными и коммунальными стоками, существенное загрязнение Hg^2 вносит использование ртутьсодержащих удобрений и пестицидов [3]. Их применение является дополнительным источником загрязнения поверхностных вод, включая подземную гидросферу.

Значительным источником загрязнения грунтовых и поверхностных вод являются животноводческие комплексы. В стоках свиноферм содержание Hg^{2+}достигает до 2–3 мкг/л, что способствует загрязнению поверхностных вод. Содержание Hg^{2+} незначительно уменьшается в поверхностных водах около свинокомплексов, что свидетельствует об активной миграции этого элемента в рыхлых отложениях четвертичного возраста.

Многими исследователями установлено влияние различных видов промышленного производства на загрязнение окружающей среды Hg^{2+}. В водных системах оз.Байкал содержание Hg^{2+}составляет 0,1–0,2мкг/л за счет поступления сточных вод от бумажно-целлюлозного комбината. Наряду с содержанием Hg^{2+}, в поверхностных водах выявлены $HgCI_2$ и $HgCI_4$.

В поверхностных водах Кольского региона также установлено появление Hg^{2+} и ее соединений. Содержание этого элемента изменяется от 0,03 до 0,11 мкг/л при пороге токсичности Hg^{2+}, равном 0,01мкг/л.

Исследования на водохранилищах установили, что загрязнение Hg^{2+} может сохраняться в течение длительного времени. Загрязнение поверхностных вод ртутью способствует аккумуляции этого элемента в донных отложениях. [4]. Для Углического и Иваньковского водохранилищ концентрации Hg^{2+} в 90-х годах прошлого века составляли 0,2–0,7 мг/кг [4].

Почвенный покров.

Аккумуляция Hg^{2+} в почвенном покрове водосбора происходит весьма неравномерно. При этом только влияние только трансграничного и региональных атмосферных потоков способствует распространению этого элемента по всему водосбору. Данные районирования для Национального парка» Лосиный Остров» установили несколько типов зон по содержанию Hg^2 в почвенном покрове (от 0,01 до 0,1 мг/кг). Таким образом, в процессе инфильтрации атмосферных осадков грунтовые воды будут обогащаться этим токсикантом.

Факторы трансформации Hg^2 в водной среде.

По существующей классификации компонентов Hg^{2+} к гетерофазным элементам, так как в процессе трансформации за счет комплекса различных физико-химических процессов образует легкорастворимые соединения. По некоторым оценкам в водной среде преобладают ионы ртути и содержание метил-ртути ($HgCH_3$) не превышает 8–17%. Кроме метил-ртути в поверхностных водах, выявлена демитил-ртуть[$Hg(CH_3)_2$], относящаяся также

к весьма токсичному соединению и образующаяся за счет процессов комплексообразования с органическими кислотами [5].

Обобщение результатов лабораторных и полевых исследований показало, что миграция Hg^{2+} в системе вода-порода обусловлена комплексом факторов (окислительно-восстановительные условия, химический состав водной фазы, содержание органических кислот, водовмещающая среда и др.).

Влияние окислительных условий способствует значительной аккумуляции Hg^{2+} в водной среде. При восстановительных условиях отмечается снижение ее концентраций за счет различных физико-химических взаимодействий.

Хорошие коррелятивные взаимосвязи установлены при изменении pH и содержанием Hg $(CH_3)_2$. При этом наиболее активно процессы комплексообразования Hg^{2+} с органическими кислотами происходят в широком диапазоне pH – от сильнокислой до нейтральной.

Данные полевых наблюдений установили значительную миграционную способность Hg^{2+} в зависимости от концентраций Ca^{2+} и Cl^{-}. Наибольшая миграционная способность Hg^{2+} наблюдалась при содержании Ca^{2+} от 135 до 150 мг/л [3].

Степень трансформации Hg^2 в различных типах водовмещающей среды исследована недостаточно. Роль водовмещающей среды имеет значение на процессы сорбции этого элемента.

Процессы трансформации Hg^2 в подземной гидросфере также определяются геолого-гидрогеологическими условиями изучаемой территории. Особое значение при этом имеет глубина залегания подземных вод.

Методы определения.

При определении *к*онцентраций Hg^{2+} в пробах воды применяются различные химико-аналитические методы (атомно-эмиссионная спектрометрия, нейтронно-активационный и атомно-адсорбционный анализ). Каждый из перечисленных методов имеет разные пределы чувствительности при определении концентраций Hg^{2+}.

При изучении содержания Hg^2 в составе подземных вод применялся ICAP Thermo Jarrrel Ash.

Преимущество метода состояло в небольшом объеме пробы. Порог обнаружения составлял 0,01мкг/л. Определения выполнялись Карандышевым В.К.

Отбор проб воды выполнялся из наблюдательных скважин режимной гидрогеологической сети в центрально части Московского артезианского бассейна. Диапазон изменения концентраций Hg^{2+}в четвертичной толще рыхлых песчано-глинистых отложений составлял от 0,01 до 0,04мкг/л. С глубиной опробования прослеживалось некоторое уменьшение концентраций Hg^{2+}. В области питания окско-днепровского водоносного горизонта концентрации Hg^{2+} возрастали в 3.5 раза, по сравнению с содержанием этого элемента в области транзита и разгрузки.

В эксплуатируемых водоносных горизонтах среднекаменноугольного возраста концентрации Hg^2 оказались ниже порога аналитического обнаружения.

Выводы.

Выполненные исследования выявили возможность загрязнения подземных вод на водозаборах берегового типа. Поэтому при проведении мониторинга на водозаборах инфильтрационного типа следует включить определение концентраций Hg^{2+}, как специального показателя.

1. Петрухин, Бурцева Л.В. и др. Фоновое содержание микроэлементов в природных средах (по мировым данным) // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Л.: Гидрометеоиздат. 1989.вып. 5. С. 4–30.

2. Swain E.B., Engstrom D.R. et.al. Increasing rates of atmospheric mercury deposition in midcontinental North America // Science. 1992. vol. 257. P. 784–787.

3. Ли Цзюьюань Оценка загрязнения подземных вод в пределах орошаемого района провинции Шэнси (С-З КНР). // Изв вузов.Геология и разведка. 2012. № 4. С. 13–17.

4. Шестаков В.М., Невечеря И.К. Методы оценки ресурсов подземных вод на участках береговых водозаборов. М. 2009. 192 с.

5. Gochfeld M. Case of mercury exposure, biovailability and absorption // Ecotoxicol and Environ. Safety. 2003. vol. 56. P. 174–179.

РТУТЬ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЛАБОПРОТОЧНЫХ ВОДОЕМОВ ЮГА ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

Иванов А.Ю., Губина К.А.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск
Ivanov-13@mail.ru

Ртуть, являясь опасным загрязнителем окружающей среды, особенно вредна при поступлении в воду, поскольку в результате деятельности населяющих дно микроорганизмов происходит образование растворимых в воде токсичных органических соединений. Они в свою очередь сорбируются на взвешенных частицах и накапливаются в донных отложениях. Типичные содержания ртути в донных осадках на 3–4 порядка выше, чем в воде [6]. Таким образом, донные отложения (ДО) являются информативной частью водных систем с позиции оценки степени их устойчивого загрязнения. Исследования вертикального распределения данного элемента в толще донных отложений позволяют определить периоды наиболее интенсивного поступления ртути в окружающую среду, которые могут быть связаны как с природными условиями, так и с повышением уровня антропогенной нагрузки на изучаемой территории.

Для проведения исследований были выбраны три слабопроточных водоема разнотипных по характеру поступления и накопления ртути. Они расположены на юге Томского района и характеризуются разной удалённостью относительно источников антропогенного воздействия города Томска, представленных предприятием ЯТЦ (ядерный топливный цикл), нефтехимической, радиотехнической и другими видами промышленности [4].

Черное озеро располагается к северо-востоку от города Томска на реке Песочка и характеризуется высоким уровнем антропогенного поступления в силу своего нахождения непосредственно в зоне влияния Томск – Северской промышленной агломерации.

Озеро в с. Тимирязевское расположено в пойме р. Томи, примерно в 3 км от города Томска, по своему происхождению является старичным.

Озеро Ларино (Ум) находится на юго-западе от города, на расстоянии 40 км, в связи с чем в проведенных исследованиях рассматривается как фоновый объект, так как испытывает минимальное воздействие от промышленных предприятий.

В каждом водоеме проводили зондирование и опробование донных отложений при помощи сапропелевого бура БС–1 с пробоотборочным челноком длинной 1 метр. Опробование проводилось на глубину 36 см с интервалом от 1 до 10 см.

В качестве аналитического метода использовался атомно-абсорбционный метод с использованием программного обеспечения РА915Р. Определение содержания ртути в донных отложениях проводили на ртутном газоанализаторе РА 915+ с приставкой Пиро – 915+. Метод основан на восстановлении до атомарного состояния содержащейся в пробе связанной ртути методом пиролиза и последующем переносе воздухом из атомизатора в аналитическую кювету. В качестве стандарта использовали дерново-подзолистую супесчаную почву СДПС-3, сертификат утверждения типа № 3095 [2].

Содержание ртути в изучаемых водоемах составляет от 0,04, 0,066 и 0,2 г/т, что свидетельствует о неравномерном характере ее распределение. В оз. Ларино оно существенно превышает среднее содержание ртути в осадочных породах (0,068 г/т) практически в 3 раза [3]. Томский район в целом характеризуется повышенным и крайне неравномерным содержанием ртути, что согласуется с ее повышенным региональным фоном, выражающемся в наличии на территории многочисленных ртутных и сурьмяно-ртутных проявлений [1].

Характер вертикального распределения ртути в колонке донных отложений рассматриваемых слабопроточных водоемов отражен на диаграммах (рис.1.), построенных на основе данных результатов анализа, учитывающих глубину залегания отложений и соответствующую ей концентрацию ртути.

Анализ вертикального распределения ртути в колонке донных отложений Томской области, позволил выделить три типа ее распределения [4]:

1 – тип нормального распределения без явно выраженных локальных аномалий. Изменчивость содержания ртути здесь обусловлена постепенным (эволюционным) изменением состава донных отложений и обусловлена преимущественно природными факторами (озеро Ларино (Ум));

2 – тип слабо дифференцированного распределения с проявлением слабовыраженных аномалий в различных частях донных отложений. Может быть обусловлен как природными, так и антропогенными факторами (озеро в с. Тимирязевское);

3 – тип резко дифференцированного распределения с контрастными аномалиями, в верхней части разреза, сформировавшимися под воздействием интенсивного изменения окружающей среды, главным образом под влиянием техногенной нагрузки (озеро Черное).

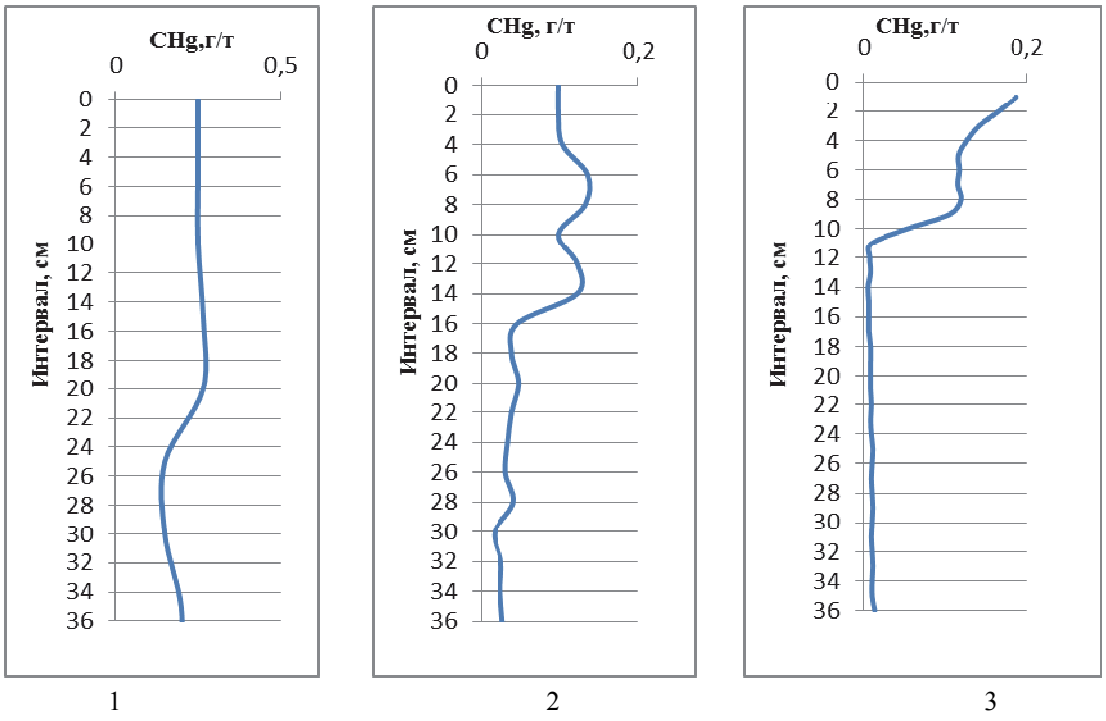


Рис. 1. Основные типы распределения ртути в донных отложениях: 1 – тип равномерного распределения со слабо проявленными аномалиями (оз. Ларино (Ум)); 2 –тип слабо дифференцированного распределения с проявлением слабовыраженных аномалий в верхней части (оз. в с. Тимирязевское); 3 – тип резко дифференцированного распределения с контрастными аномалиями (оз. Черное).

Распределение ртути в озере Ларино (Ум) соответствует региональному фону и является равномерным на протяжении всего разреза, в вертикальном профиле не наблюдаются явно выраженные локальные аномалии. Изменение состава донных отложений во времени обусловлено природными факторами.

В отличие от озера Ларино (Ум), озеро, расположенное в селе Тимирязевское, характеризуется наличием слабовыраженных аномалий в верхней части колонки донных отложений. Причина проявления данных аномалий может заключаться как в природных, так и в антропогенных факторах, и быть связана с периодическим и неравномерным привнесением загрязняющих веществ в водоем, например, в результате половодья.

Чёрное озеро имеет контрастные аномалии распределения ртути в верхней части разреза, формирование которых можно объяснить его расположением в зоне влияния Томск – Северской промышленной агломерации, и, соответственно, высоким уровнем техногенной нагрузки. Накопление ртути в верхней части колонки донных отложений озера начинается с глубины 10–11 сантиметров.

Методом датирования с использованием изотопа ^{210}Pb, был сопоставлен возраст донных отложений с событиями техногенного характера, происходившими в районе расположения озера (рис. 1.) [5].

Данная отметка 10-11 см. соответствует 1955 году, поэтому резкая смена геохимической обстановки может быть связана с началом строительства СХК (Сибирский химический комбинат) в 1951 г., с запуском Северской ТЭЦ на угольном топливе в 1953–1961 гг. и первого атомного реактора И-1 в 1955г. СХК [8].

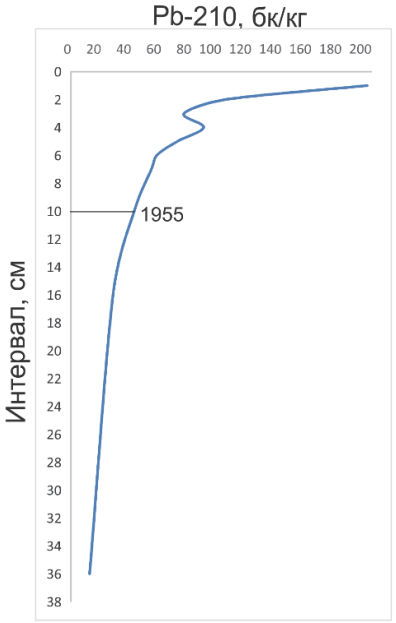


Рис. 2. Вертикальное распределение концентрации ^{210}Pb в разрезе донных отложений озера Черное.

Аналогичный характер распределения ртути описан в США в осадках оз. Мичиган, расположенного в густонаселенном индустриальном районе, где содержание ртути в колонке донных отложений увеличивается снизу вверх, отражая увеличивающийся со временем уровень техногенного загрязнения: от 0,03–0,06 г/т в нижних горизонтах до 0,38 г/т в поверхностном слое [7].

Таким образом, проведенные исследования показывают зависимость распределения ртути в донных отложениях Томского района как от природных факторов, так и от техногенных. Природные факторы определяют региональный фон ртути в донных отложениях, в то время как техногенные факторы свидетельствуют об интенсивности воздействия антропогенных источников на изучаемые объекты. Резкие смены геохимической обстановки позволяют выявить временной период начала изменения окружающей среды, отследить динамику промышленного развития района, оценить интенсивность антропогенного поступления, выявить предполагаемые источники поступления ртути в донные отложения слабопроточных водоемов Томского района.

1. Ахмадщин Н.Ю., Дубинскайте О.А., Капишникова О.П., Скогорева А.С., Рубцов А.Ф., Уткин Ю.В., Черникова Т.И., Черняева Е.И., Черняев Е.В., Шамахов А.Ф., Домаренко В.А., Янкович Е.П. // Государственная геологическая карта Российской федерации масштаба 1: 200000. Издание второе. Серия кузбасская. Лист О-45-XXXII (тайга). Томск, 2007.
2. Волостнов А.В., Арбузов С.И., Осипова Н.А., Ильенок С.С., Купреева Н.В. Ртуть в углях Сибири // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты: Материалы Международного симпозиума - Москва, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 7-9 сент. 2010. М.: ГЕОХИ РАН, 2010. с. 99–104.
3. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия. 2003. № 7. С. 785–792.
4. Иванов А.Ю. Уран и торий в донных отложениях непроточных водоемов юга томской области // Известия Томского политехнического университета, 2011 - т. 318, № 1. с. 159–165.
5. Титаева, Н.А. Ядерная геохимия: учебник / Н.А. Титаева. – 2-е изд., испр. и доп. М.: Изд-во МГУ, 2000. 336 с.
6. Химическая энциклопедия: / Под ред. Н.С. Зефирова. Москва: Советская энциклопедия, 1995. Т. 4. С. 278–639 с.
7. Kennedy E.J., Ruch R.R., Gluskoter H.J., Shimp N.F. Environmental studies of mercury and other elements in coal and lake sediments as determined by neutron activation analysis // Nucl. Methods Environ. Res. Amer. Nucl. Soc. Top. Meet, Columbia, 1971. P. 205–215.
8. Сибирский химический комбинат: [Электронный ресурс]. Т., 1998-2014. URL: http://atomsib.ru/ru/история-схк (Дата обращения: 23.03.2015).

ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ РТУТИ В ДОННЫХ ОСАДКАХ АРКТИЧЕСКИХ И ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ МОРЕЙ

Иванов М.В.
Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Владивосток
kirov-max@mail.ru
ivanov_m@poi.dvo.ru

Наиболее информативной частью водных систем с позицией оценки степени их устойчивого загрязнения являются донные осадки, несомненно, связанные со всеми другими компонентами и способные аккумулировать вклады различных источников. Типичные содержания ртути в донных осадках на 3–4 порядка выше, чем в воде. Это снимает многие аналитические трудности и делает, как правило, оценку картины загрязнения бассейна по донным осадкам существенно более надежной, чем по воде.

Для сравнений исследований были выбраны три морских полигона разнотипных по характеру поступления и накопления ртути [1]. Один в Арктической части России и США (Чукотское море и прилегающая часть Северного Ледовитого океана), два в Дальневосточной части России (Охотское море, котловина Дерюгина, Японское море, Амурский залив). Чукотское и Охотское моря являются в определенной мере эталонными объектами для изучения процессов поступления и накопления ртути в донных осадках практически без влияния техногенной составляющей. Так, в водосборных бассейнах рек, впадающих в Чукотское море, нет средних и крупных промышленных предприятий. Котловина Дерюгина специфична также современными газо-гидротермальными проявлениями, из которых ртуть и другие химические элементы поступают в морскую воду и осадки. Амурский залив выступает объектом, который находится в зоне атмосферного разноса антропогенной ртути из стран юго-восточной Азии. Но более всего он примечателен поступлением в течение многих десятилетий неочищенных сточных вод “Большого Владивостока” (рис. 1).

В работе использованы пробы донных осадков, отобранные в экспедициях на НИС «Малахит», НИС «Импульс» в 2004-2014 г. г., НИС «Профессор Хромов» в 2002, 2004, 2009 г.г., ГИСУ «Север» в 2006 г., МБ «Шуя» в 2006 г., НИС «Академик М.А. Лаврентьев» в 1996, 2002, 2008–2014 г.г., а также из коллекции лаборатории морского рудообразования ТОИ ДВО РАН. Пробы отбирались дночерпателями, бокс-кореромы, гравитационными и гидростатическими трубками. На содержание Hg проанализировано около 5200 проб донных осадков. Использовался анализатор ртути РА-915+ с приставками РП-91С, ПИРО-915. Нижний предел обнаружения – 0,5 нг/г. Стандартными образцами на ртуть служили ГСО 7183-95, СПДС-1,2,3. Внешний контроль ежегодно выполнялся в лаборатории фирмы-производителя (ООО Люмэкс, г. Санкт-Петербург).

Гранулометрический анализ части проб (n = 98) выполнялся с помощью сканирующего лазерного анализатора размерности частиц Analizette («Fritch», Германия). Типизация осадков основывалась на принципе трехкомпонентной классификации по соотношению осадкообразующих фракций псаммита Ps (1–01 мм), алеврита А (0,1–0,01 мм) и пелита Pl (< 0,01 мм).

Статистические параметры распределения были рассчитаны с помощью программы GeoStat (версия 7.06).

Типичный уровень содержания химического элемента, в данном случаи Hg считается среднефоновым содержанием – Сф. Его еще называют фоновым содержанием т.е. Сф = Сме. При его оценке аномальные и ураганные содержания не принимались во внимание.

Статистические параметры распределения содержаний ртути и химических элементов поверхностных донных осадках рассматриваемых районов приведены в табл. 1, 2. Сопоставление с кларком для осадочных пород показывает, что в целом средние значения для всех элементов близки, за исключением Pb, Se и Sn для которых зафиксированы более низкие значения и для Mn, характеризующегося более высокими значениями (табл. 2.).

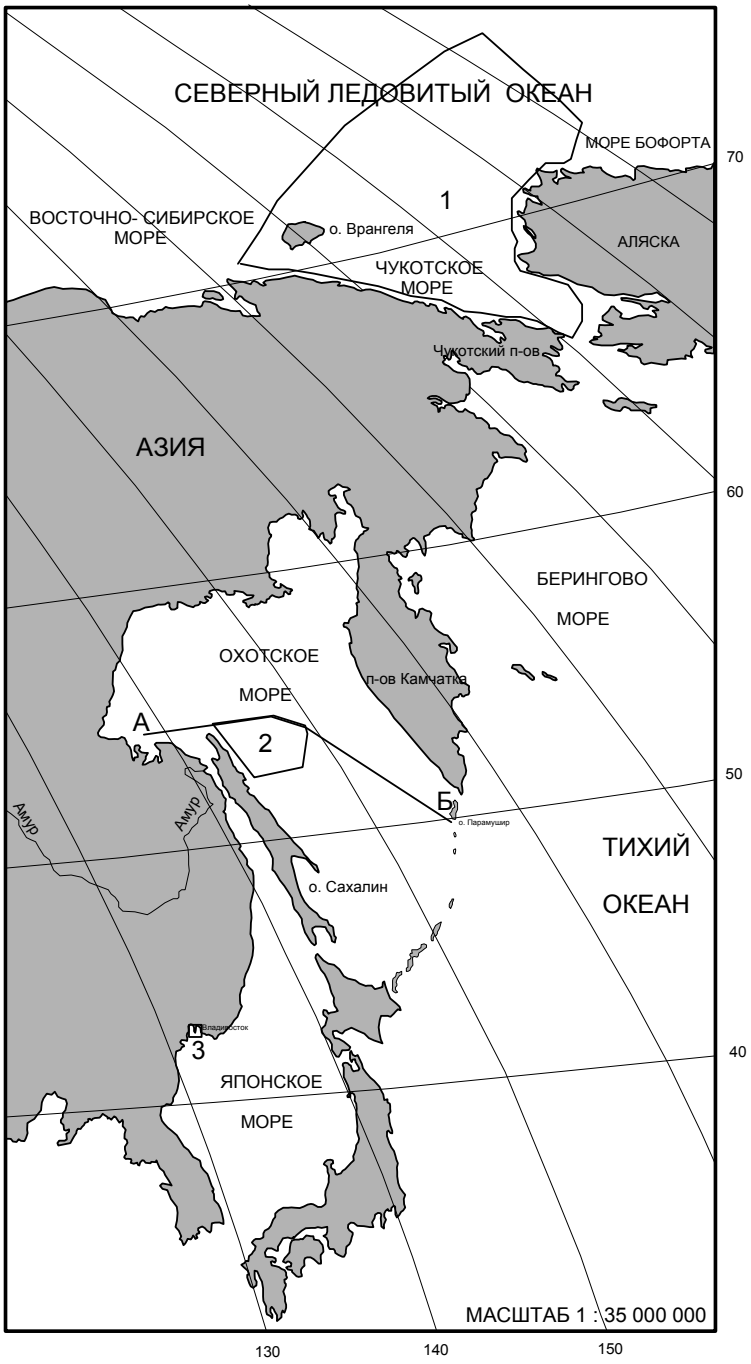


Рис. 1. Районы работ.
1 – Чукотское море и прилегающая часть Северного Ледовитого океана,
2 – котловина Дерюгина Охотского моря,
3 – Амурский залив Японского моря,
Профиль А-Б (Шантарские острова – о. Парамушир).

Таблица 1. Статистические параметры распределения концентраций ртути в поверхностных донных осадках арктических и дальневосточных морей

Объект	N	S_{Hg}	Фон	Размах	Аномально высокие содержания	Ед.изм.
Арктический полигон	263	36	26	7–92	146	нг/г
Охотский полигон	51	61	29	6–197	371	нг/г
Японский полигон	119	50	13	12–198	550	нг/г

Примечание:
N – количество проб, S – среднее значения. При расчете аномальные и ураганные значения не принимались во внимание.

Таблица 2. Среднее содержание химических элементов и Сорг в донных осадках арктических и дальневосточных морей

Элемент	S Чукотское море N = 57	S Охотское море N = 94	S Японское море N = 28	Ед. изм.
Hg (45)	36	61	50	нг/г
Al (10,45)	6,3	6,9	7,9	%
Ca (2,53)	1,6	–	1,32	%
Fe (3,33)	4	3,73	3,62	%
Mg (1,34)	1,4	–	0,83	%
Si (23,8)	29,3	27,8	27,8	%
As (6,6)	3,02	–	0,9	10^{-4}%
Ba (0,08)	0,07	0,07	–	%
Co (0,002)	0,003	0,002	0,0008	%
Cu (0,0057)	0,026	0,004	0,002	%
Mn (0,067)	0,19	0,29	0,024	%
Ni (0,0095)	0,004	0,006	0,003	%
Se (60)	0,238	–	0,231	10^{-4}%
Sn (0,001)	2,57	–	0,72	%
Pb (0,002)	0,0009	0,002	0,002	%
Ti (0,45)	0,39	0,37	0,35	%
Zn (0,008)	0,01	0,01	0,01	%
Сорг	1,12	2,41	2,14	%

Примечание:
В скобках показан кларк для осадочных пород по Виноградову А.П. (1962).

В окраинных морях северо-восточной Азии, рассмотренных в данной работе, присутствуют антропогенные и природные источники ртути, оказывающие влияние на содержания ртути в донных осадках.

Содержания ртути в донных осадках Чукотского моря и прилегающей части Северного Ледовитого океана варьирует от 12 до 102 нг/г. Максимальные содержания для этого района приурочены к глубоководных районам Северного Ледовитого океана. Минимальные – характерны для Берингово пролива.

Концентрации Hg в донных осадках котловины Дерюгина Охотского моря находятся в интервале 15–600 нг/г. Минимальные содержания характерны для восточного шельфа о. Сахалин. Максимальные характерны для района “Баритовых гор” и факела “Обжирова”. Распределение ртути по колонкам донных осадков неравномерно для этих районов. В районе склона о. Сахалин содержания ртути не превышают фоновые (около 50 нг/г).

Содержания ртути в поверхностных донных осадках по профилю А-Б (Шантарские острова – о. Парамушир), находятся в интервале 8–100 нг/г, при среднем содержании 29 нг/г (n = 60). Это намного меньше, чем в районе котловины Дерюгина, что еще раз доказывает влияние известных эндогенных источников на содержание Hg.

Максимальные содержания ртути в донных осадках Амурского залива определяются антропогенным характером поступления от г. Владивостока. Распределение содержания ртути в донных осадках неравномерно и изменяется в диапазоне 15 до 550 нг/г. Повышенные содержания характерны для акватории, прилегающей к г. Владивостоку. Относительно низкие содержания получены для южной части Амурского залива. Установлен приповерхностный максимум в колонках донных осадков, прилегающих к г. Владивосток.

Hg в донных осадках исследуемых морей присутствует в сульфидной форме. Только в колонке донных осадках станции Ge99-29 (котловина Дерюгина) ртуть может находиться не только в сульфидной, но физически сорбированной и хемосорбированной форме.

Ртуть в донных осадках коррелирует с другими химическими элементами. В Амурском заливе хорошие корреляционные связи ее с такими тяжелыми металлами как Co, Cu, Pb.

В Чукотском море и прилегающей части Северного Ледовитого океана ртуть коррелирует Co, Cu, Ni, V, Mn. В котловине Дерюгина Hg коррелирует с Mn, Zn, Ni, Cu, Ba.

Значительный вклад в загрязнение ртутью донных осадков Амурского залива вносят неочищенные сточные воды г. Владивостока.

Влияние вещественного состава донных осадков на содержания ртути выражается в приуроченности минимальных содержаний к песчаным осадкам. По мере увеличения содержаний в донных осадках глинистого материала концентрации ртути возрастают. Илы по сравнению с песчаными осадками содержат в 2-6 раза больше ртути.

Автор благодарит своего научного руководителя д.г.-м.н. Астахова А.С. за помощь в выполнении аналитических работ и подготовке тезисов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ДВО РАН (15-II-1-002) и Российского географического общества (РГО).

1. Иванов М.В. Ртуть в донных осадках окраинных морей северо-восточной Азии // Тихоокеанская геология, 2014, № 4, с. 63–74.

РТУТНАЯ ПРОБЛЕМА ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ СТРОИТЕЛЬСТВА КАТУНСКОЙ ГЭС

Ивашов П.В.
Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Владивосток
ivep@ivep.as.khb.ru

При проектировании строительства Катунской ГЭС на Алтае возникла ртутная проблема, которую решил академик РАН И.П. Дружинин

Академик И.П. Дружинин известен не только как выдающийся учёный в области географии, водных проблем и энергетики [1–3], но и как основатель нового научного направления в геоэкологии, а именно: организация и проведение независимых экологических экспертиз проектов хозяйственной деятельности. Экологические экспертизы таких объектов проводились и раньше, но это были или заказные экспертизы, или экспертизы заинтересованных организаций. Словом, полная объективность в экологических экспертизах почти отсутствовала. Кроме того, зачастую даже известные учёные и знающие специалисты не могли проводить такие экспертизы по простой формальной причине – они принимали участие в выполнении хоздоговорных работ по тематике экспертируемых проектов, поэтому заранее считалось, что они не могут быть объективными в решении такой проблемы.

И.П. Дружинин высказал и обосновал собственную идею проведения независимых экологических экспертиз проектов хозяйственной деятельности, которую он блестяще осуществил в 1991 году на примере проекта строительства Катунской ГЭС. Этот проект еще в 80-ых годах XX века был разработан Проектно-изыскательским и научно-исследовательским объединением «Гидропроект» им. С.Я. Жука (г. Москва). Необходимость целесообразности реализации проекта строительства Катунской ГЭС мотивировалась дефицитом электроэнергии в Алтайском крае, в частности в Горно-Алтайской автономной области (сейчас Республика Алтай), напряженным положением в объединенной энергосистеме Сибири и в электроэнергетике Советского Союза в целом. Предполагалось, что выработанная электроэнергия будет использоваться для нужд Алтайского края, и это должно оказать существенное положительное влияние на развитие производительных сил региона и жизненный уровень местного населения, особенно Горно-Алтайской области.

Однако в связи с начавшейся в стране с 1985 года так называемой перестройкой, гласностью и демократизацией, а также движением «зелёных», проект Катунской ГЭС стал объектом многочисленных острых дискуссий с точки зрения экологических последствий его реализации. Особенно жесткая полемика шла в двух направлениях: 1) загрязнением ртутью и другими тяжелыми металлами ландшафтов, экосистем и в целом окружающей среды в зоне проектируемого гидроузла, 2) изменение природной ситуации в бассейне р. Катунь и Верхней Оби в случае строительства этой ГЭС.

Эколого-экономическая экспертиза проекта, выполненная учеными Сибирского отделения Академии наук СССР (СО АН СССР) в 1987 году, подтвердила экономическую эффективность Катунской ГЭС и целесообразность её строительства с энергетической точки зрения. Однако отмечалось, что строительство ГЭС допустимо только при условии её эксплуатации в режиме комплексного, т.е. не только энергетического, но и водохозяйственного регулирования стока реки водохранилищем, направленного на минимальный ущерб пойменным землям Верхней Оби – одной из главных речных артерий Западной Сибири. Другим «слабым звеном» в проекте, по мнению экспертов, оказалась проблема ртути, т.е. накопление этого тяжелого металла первого класса токсичности в воде и донных осадках водохранилища. Также было обращено внимание на ожидаемое изменение местного климата при создании крупного искусственного водохранилища с учётом влияния незамерзающих участков р. Катунь ниже плотины. Дискуссии продолжались как в средствах массовой информации, так и в научных журналах. Замечания экспертов и рецензентов учитывались, вносились в проект, т.е. каждый раз после очередной дискуссии проект строительства Катунской ГЭС дорабатывался и совершенствовался.

В апреле 1990 года в г. Новосибирске под эгидой СО АН СССР провела работу фактически Всесоюзная общественно-научная конференция по теме: «Катунский проект: проблемы экспертизы». К открытию конференции был опубликован том материалов объёмом 212 страниц – докладов ученых, специалистов, экспертов и других заинтересованных лиц из многочисленных академических и проектных НИИ, вузов, а также «зелёных», относившихся крайне негативно к этой проблеме.

Однако и эта представительная конференция не решила проблему проекта строительства Катунской ГЭС. Остался открытым вопрос по загрязнению воды водохранилища ртутью и изменению ландшафтов и экосистем под влиянием будущего гидроузла. Поэтому Руководство Совета народных депутатов области (г. Горно-Алтайск) обратилось в 1991 году к И.П. Дружинину с вопросом о возможности организации и проведения независимой экологической экспертизы проекта Катунской ГЭС. Игорь Петрович был тогда директором Института водных и экологических проблем (ИВЭП) ДВО РАН (г. Хабаровск) еще в ранге члена-корреспондента АН СССР (он академик РАН с 1994 года), но уже широко известным крупнейшим специалистом в области водных ресурсов и гидроэнергетики. Он собрал «команду» экспертов, фактически «сборную Советского Союза», т.е. Комиссию для проведения независимой экологической экспертизы проекта строительства Катунской ГЭС, руководствуясь тремя принципами: 1) чтобы эксперты были крупными учёными и специалистами в своих областям знаний, 2) чтобы они имели статус независимых экспертов, т.е. не входили в какие-либо многочисленные тогда общества «экологического движения», в том числе и «зелёных», 3) чтобы не принимали в прошлом участия в хоздоговорных работах по тематике проекта.

Экспертная комиссия для проведения независимой экологической экспертизы проекта состояла из 24 человек. Из этого количества экспертов было организовано шесть специализированных групп: 1) группа координации и руководства – И.П. Дружинин, руководитель группы и одновременно председатель Экспертной комиссии; А.Н. Алчубаев, заместитель председателя Экспертной комиссии, заместитель председателя Исполкома Совета народных депутатов Горно-Алтайской автономной области, кандидат экономических наук; Ю.В. Секачев, учёный секретарь Экспертной комиссии, главный экономист планово-экономического управления (ПЭУ) Горно-Алтайской области; 2) группа по оценке сейсмичности района и влияния водохранилища на сейсмичный режим во главе с Г.А. Соболевым, доктором физико-математических наук, профессором, заместителем директора Института физики Земли АН СССР; 3) группа по оценке влияния водохранилища на пойму Нижней Катуни и Верхней Оби во главе с И.П. Айдаровым, доктором технических наук, профессором, проректором Московского гидромелиоративного института и его заместителем Ю.Н. Никольским, доктором технических наук, профессором, заведующим кафедрой сельскохозяйственной мелиорации этого же института; 4) группа по оценке поведения ртути и других тяжелых металлов в водохранилище во главе с автором этих строк, доктором геолого-минералогических наук; 5) группа по экономическим и энергетическим оценкам во главе с В.А. Разыковым, доктором экономических наук, профессором, заведующим отделом Института экономики АН Таджикской ССР (г. Душанбе); 6) группа по этно-социологическим, демографическим и правовым проблемам во главе с В.А. Тураевым, кандидатом исторических наук, старшим научным сотрудником Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО АН СССР (г. Владивосток).

12 апреля 1991 года Президиум Совета народных депутатов Горно-Алтайской области утвердил состав Экспертной комиссии, и она приступила к работе.

Когда Игорь Петрович Дружинин предложил мне возглавить в составе Комиссии по независимой экологической экспертизе проекта строительства Катунской ГЭС группу по оценке поведения ртути и других тяжелых металлов в воде будущего водохранилища, я не стал отказываться, поскольку имею большой опыт изучения процессов миграции ртути и других тяжелых металлов, начиная с 1958 года [4]. Между тем даже учёные из СО АН СССР (гг. Новосибирск, Иркутск, Томск и др.) не смогли однозначно решить «ртутную проблему» проекта Катунской ГЭС. И эта неоднозначность порождала «зеленными» слухи, что

водохранилище будущей ГЭС будет не только загрязнено, но и заражено ртутью.

Ознакомившись с геологией района по материалам проекта, я убедился, что р. Катунь дренирует киноварные жилы (минерала ртути) только в верхнем течении, т.е. за пределами будущего гидроузла, и киноварь – минерал ртути – красного цвета («красная ртуть») – это единственная в данном случае форма нахождения этого тяжелого металла при полном отсутствии других форм, в частности самородной ртути. Фактически речь должна идти не о ртути, а о ртутьсодержащем минерале, практически нерастворимом в воде. Поэтому не случайно вода р. Катунь и в районе предполагаемого водохранилища, и ниже его по течению по содержанию ртути экологически чистая. Для этого минерала характерна исключительно высокая хрупкость, т.е. минерал легко крошится на мельчайшие частицы до микронного размера, которые переносятся в водном потоке в виде киноварной взвеси. Частично киноварные частицы в составе взвеси будут переходить в донные осадки водохранилища и полностью исключаться из дальнейшего цикла миграции, поскольку скорость обновления воды в водохранилище почти каньонного типа будет намного больше, чем скорость трансформации (растворения) частиц киноварной взвеси. Поэтому вода в будущем водохранилище будет экологически чистая в отношении ртути, т.е. аналогична исходной воде р. Катунь. Количество ртути в виде киноварной взвеси в воде будущего водоёма будет на уровне норм ПДК как и в современной воде р. Катунь.

Между тем все предыдущие эксперты по поводу поведения ртути в воде будущего водохранилища «строили» свои прогнозы, исходя из представления миграции самородной ртути – жидкого металла, который токсичен для гидробионтов и человека.

В мае 1991 года в полном составе во главе с И.П. Дружининым Экспертная комиссия собралась в г. Горно-Алтайске. Предварительно с помощью вертолёта по маршруту г. Барнаул – г. Горно-Алтайск – Верховья р. Катунь, т.е. на территории бассейнов рек Оби и Катунь, члены Экспертной комиссии ознакомились с районом будущего гидроузла и его возможным влиянием на природную среду. Вертолет делал несколько посадок для осмотра названных рек и непосредственно на месте предполагаемого строительства. В течение нескольких дней Экспертная комиссия заседала под председательством И.И. Дружинина. Руководители вышеназванных групп доложили общественности Горно-Алтайской области, в том числе и «зеленым», т.е. при полной гласности, предварительные экспертные заключения по существу дискуссионных в проекте вопросов. Я делал доклад по проблеме ртути при полном «аншлаге» в зале заседаний, поскольку эта проблема была главным препятствием строительства Катунской ГЭС. Мои доводы оказались убедительными и вопрос о ртути был снят и больше не возникал. Были сняты вопросы и по другим спорным аспектам. Так, к примеру, было доказано, что влияние Катунской ГЭС на пойму не приведёт к заметному ухудшению гидротермического и солевого режима почв и их плодородия, а затопление пойм рек Оби и Катуни будет минимальным, так как водохранилище будет долинного типа, т.е. близко к каньонному, исходя из особенностей горного рельефа в районе будущего гидроузла.

Обменявшись мнениями, Экспертная комиссия решила, что в течение лета 1991 года будут доработаны экспертные заключения по возникшим вопросам. В ноябре 1991 года Экспертная комиссия во главе с И.П. Дружининым вновь собралась в Горно-Алтайске и также в духе гласности и в присутствии «зеленых» было выработано, согласовано и составлено Заключение независимой экспертизы проекта Катунской ГЭС. В окончательном тексте Заключения отмечалось, что проведенный независимой Экспертной комиссией анализ представленных для рассмотрения материалов проекта Катунской ГЭС позволяет считать проект соответствующим современным требованиям. Противопоказаний для реализации этого проекта по условиям миграции тяжелых металлов в водохранилище, влияния последнего на поймы Нижней Катуни и Верхней Оби, сейсмичности района строительства, энергоэкономическим характеристикам, социально-правовым вопросам и другим причинам не установлено.

Таким образом, независимая экологическая экспертиза дала положительное заключение по проекту строительства Катунской ГЭС, сняла практически все дискуссионные вопро-

сы. Однако после разрушения в декабре 1991 года Советского Союза, в том числе и Министерства энергетики и электрификации СССР, строить Катунскую ГЭС стало некому, не на что и нечем, т.е. не было ни рабочей силы, ни денежных средств, ни материалов, ни оборудования, ни строительной техники. Нет Катунской ГЭС и сейчас, т.е. 24 годя спустя, и вряд ли она будет построена в ближайшее время, несмотря на положительное заключение ее проекта независимой экологической экспертизой, проведенной под руководством академика РАН И.П. Дружинина.

1. Ивашов П.В. Памяти И.П. Дружинина (к 80-летию со дня рождения) // Изв. Русск. географ. общ-ва. 2009. Т. 141. Вып. 4. С. 89–90.

2. Ивашов П.В. Учёный, прогнозист, организатор науки (об академике И.П. Дружинине) // Вестник ДВО РАН. 2009. № 1. С. 118–124.

3. Ивашов П.В. Академик И.П. Дружинин - выдающийся учёный и организатор науки // Научные основы экологического мониторинга водохранилищ: материалы Всерос. науч.- практ. конф., Хабаровск, 26–29 октября 2010 г. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2010. С. 5–9. (Дружининские чтения; Вып. 4).

4. Ивашов П.В. К методике поисков ртутных месторождений в горно-таёжных условиях // Разведка и охрана недр. 1961. № 6. С. 38–39

ОСОБЕННОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМАРНОЙ РТУТИ В ПРИВОДНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ НАД ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫМИ МОРЯМИ РОССИИ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЙ ЗА 2010-2013 ГГ.)

Калинчук В.В.
Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, Владивосток
viktor_v@poi.dvo.ru

На сегодняшний день изучение особенностей распределения ртути в окружающей среде, процессов, происходящих с ней и механизмов, в которые она включена, обусловлено двумя факторами. Первый – «экологический», вызван необходимостью контроля концентрации ртути в компонентах окружающей среды, в связи с высокой токсичностью почти всех ее форм и соединений, особенно органических, и усугубляющей это свойство способностью ртути к биоаккумуляции и биомагнификации. Второй – «геологический» фактор, связан с поступлением ртути из недр Земли, и особыми физико-химическими свойствами этого элемента, благодаря которым в районе обогащенных ртутью геологических объектов и структур образуются более или менее контрастные био- и геохимические ореолы ее рассеяния, что может быть использовано при решении прогнозно-поисковых и геологических задач [1, 2, 3]. Сюда же можно отнести возможность использования факта присутствия той или иной формы ртути и/или ее повышенного содержания в горных породах, минералах и полезных ископаемых для определения их генезиса, а также изучение распределения ртути в депонирующих компонентах природной среды с целью реконструкции ее состояния в прошлом [4].

Необходимость изучения ртути в атмосфере обусловлена специфическими свойствами данной среды. Во-первых, атмосфера является важной частью биосферы, от ее состояния прямо либо опосредованно зависят все организмы. Во-вторых, только в этой среде могут происходить самые быстрые миграции вещества на дальние расстояния. В-третьих, именно в атмосфере, в приземном слое могут образовываться контрастные атмохимические ореолы рассеяния ртути над источниками ее поступления (как природными, так и антропогенными), в результате чего они успешно идентифицируются и оконтуриваются.

К настоящему моменту на суши проведено относительно большое количество ртутометрических исследований атмосферного воздуха. Однако на морских акваториях число подобных исследований весьма ограничено, хотя стоит отметить, что оно растет с каждым годом и соответственно все более увеличивается объем знаний об источниках поступления ртути в атмосферу над морями и процессах, которые происходят с этим элементом в системе море-атмосфера. Тем не менее, на сегодняшний день, все же остаются недостаточно изучены особенности пространственно-временного распределения ртути в атмосфере над дальневосточными морями России. Существует лишь небольшое число публикаций, в которых частично рассматривается данный регион. А между тем эти моря обладают важным рыболовным значением, именно здесь ведется один из самых результативных промыслов в мире.

Таким образом, принимая во внимание все вышеизложенное, в теплые периоды года с 2010 по 2013 год включительно на НИС «Академик М.А. Лаврентьев», «Академик Опарин», «Луговое» в Японском, Охотском, Беринговом морях и северо-западной части Тихого океана в районе Курило-Камчатского желоба были проведены ртутометрические исследования (рис. 1) с целью выявления особенностей пространственно-временного распределения содержания атомарной ртути (Hg^0) в приводном слое атмосферы над дальневосточными морями России и установления причин, обуславливающих эти особенности.

Содержание Hg^0 в воздухе измерялось с помощью современного, отечественного анализатора ртути РА 915+ (ООО «Люмэкс», г. Санкт-Петербург), с нижним пределом обнаружения 0,3 нг/м^3 [5]. Одновременно с измерением содержания ртути определялись различные метеопараметры.

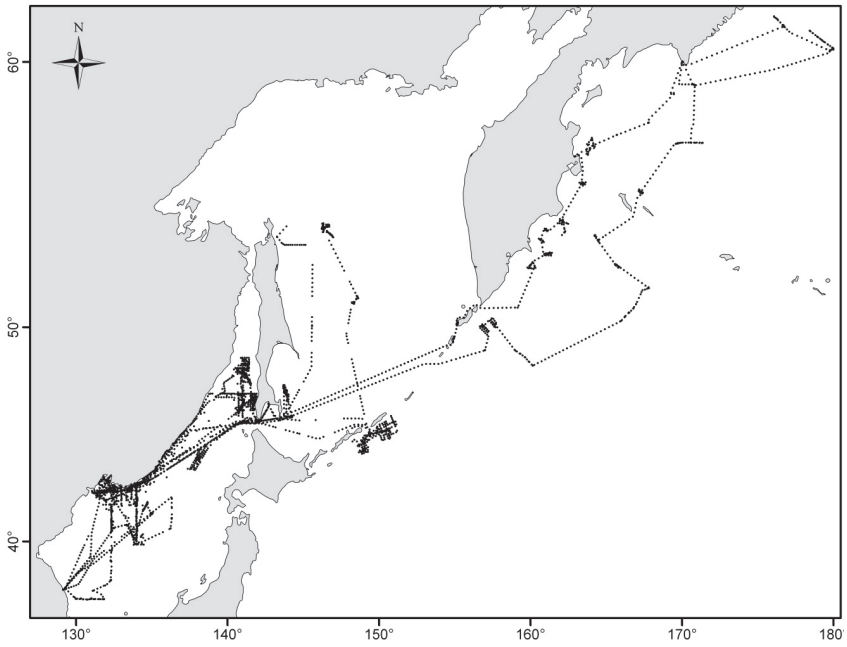


Рис. 1. Точки измерения содержания Hg^0 в приводном слое атмосферы в Дальневосточных морях России (осредненные за 1 час), по результатам исследований с 2010 по 2013 год.

Измерения содержания ртути в воздухе всегда проводились одним способом. Анализируемый воздух со скоростью 15 л/мин закачивался в анализатор встроенным в него компрессором с носовой части судна по шлангу длиной 20 м. Расстояние между воздухозаборным концом шланга и поверхностью воды было около 1,5 м. Во избежание искажения результатов исследования в сторону увеличения значений концентрации ртути в атмосферном воздухе, из-за влияния выхлопных газов судна на него, при обработке данных были исключены те значения, которые были получены при попутном ветре большем скорости судна, а также на стоянках при ветре в корму судна.

В результате проведенных замеров концентрации Hg^0 в воздухе и последующего анализа полученных данных, было выявлено весьма неоднородное пространственное и временное распределение концентрации Hg^0 в приводном слое атмосферы над дальневосточными морями России. Содержание Hg^0 в воздухе изменялось от 0,3 до 5,1 нг/м^3 и в среднем составило 1,5±0,5 нг/м^3. Для сравнения, среднее содержание Hg^0 в приземном слое атмосферы северного полушария составляет 1,5-1,7 нг/м^3 [6]. Из графика (рис. 2) и таблицы 1 видно, что содержание Hg^0 постепенно с юга на север и с запада на восток.

Таблица 1. Сопоставление установленных в ходе исследований средних содержаний Hg^0 (нг/м^3) в приводном слое атмосферы над дальневосточными морями России

Район	Кол-во измерений	Мин.–макс.	Ср±σ
Японское море и Татарский пролив	21600	0,3–5,1	1,7±0,5
Охотское море и пролив Лаперуза	7204	0,3–2,8	1,5±0,4
Берингово море	4773	0,3–2,0	1,1±0,3
СЗ часть Тихого океана (район Курило-Камчатского желоба)	7548	0,3–2,9	1,4±0,4
Всего	41125	0,3–5,1	1,5±0,5

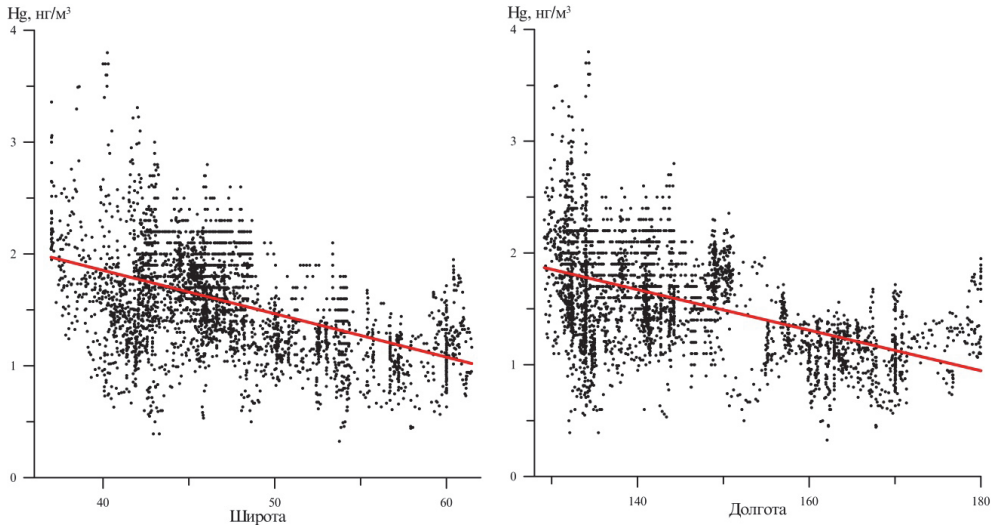


Рис. 2. Изменение содержания Hg^0 в приводном слое атмосферы дальневосточных морей России с широтой и долготой (красная линия – линия тренда).

Установлено, что содержание Hg^0 в приводном слое атмосферы над дальневосточными морями России контролируется двумя основными факторами: 1) глобальным переносом воздушных масс; 2) поступлением ртути от активных геологических источников, расположенных на суше и на дне моря. Эмпирического подтверждения существования суточной вариации содержания Hg^0 в приводном слое атмосферы найдено не было. Возможно, эти изменения происходят в диапазоне, лежащем ниже предела обнаружения анализатора ртути, использованного в исследованиях, или же они нивелируются влиянием основных факторов, либо в результате взаимной компенсации между одновременно протекающими и противоположно направленными суточными цикличными процессами.

Выявленная географическая зональность, заключающаяся в уменьшении содержания Hg^0 с юга на север и с запада на восток обусловлена высокой эмиссией ртути из стран юго-восточной Азии, по большей части из Китая, и в частности переносом ртути воздушными массами из высоко индустриализированного Желтоморского региона [7, 8]. В среднем с приходом воздушных масс из этого региона концентрация Hg^0 в приводном слое атмосферы над Японским морем увеличивается на 40%, а над Охотским на 30%, относительно среднего содержания для дальневосточных морей России (1,5 нг/м^3).

Перенос воздушных масс от активных вулканов, выбрасывающих различные вещества, в том числе и ртуть, также приводит к увеличению содержания последней в приводном слое атмосферы над дальневосточными морями России. Так, например, в результате перемещения обогащенных атомарной ртутью воздушных масс от извергавшегося камчатского вулкана Плоский Толбачик, было зафиксировано увеличение ее содержания в приводном слое атмосферы над Охотским морем и северо-западной частью Тихого океана, в среднем до 1,7 нг/м^3. Это значение соответствует верхней границе фона для Северного полушария и на 13% превышает среднее значение для дальневосточных морей России. Между тем, относительно среднего значения (1,1 нг/м^3) характерного для периодов, когда воздушные массы приходили из районов без активных и мощных источников поступления ртути в атмосферу, содержание Hg^0 в приводном слое атмосферы с приходом воздушных масс от извергающегося вулкана увеличилось в среднем на 54%.

В дальневосточных морях России, являющихся активными континентальными окраинами, характерной особенностью которых является интенсивная сейсмичность и магматические (вулканические) процессы, возможно поступление ртути в атмосферу через водную толщу от подводных активных эндогенных геологических объектов. К примеру, в приводном слое атмосферы в районе сопряжения Центральной глубоководной котловины Японского моря с впадиной Татарского пролива над рифтогенными структурами были обнаружены контрастные ореолы рассеяния атомарной ртути [9]. В среднем концентрации Hg^0 образующие

ореолы были на 35% выше относительно среднего содержания Hg^0 в воздухе, окружавшем ореолы и на 53% выше относительно среднего содержания Hg^0 в приводном слое атмосферы над Дальневосточными морями России.

Также в результате проведенных исследований была подтверждена гипотеза о том, что летом воздушный бассейн центральной части Арктики является экспортером ртути. В Беринговом море было зафиксировано несколько эпизодов увеличения содержания Hg^0 в приводном слое атмосферы обусловленных приходом арктического воздуха из центральной части Северного Ледовитого океана. Средняя концентрация Hg^0 (1,5±0,2 нг/м^3) в эти периоды не превышала фоновый диапазон для Северного полушария и была немного выше среднего для Дальневосточных морей. Однако относительно среднего значения (1,0 нг/м^3) установленного для периодов, когда воздушные массы приходили в этот регион из других районов, концентрация ртути была выше в среднем на 50%. По-видимому, в летний период года в покрытой льдами части Северного Ледовитого океана происходят некие процессы, прямо и/или опосредованно контролируемые энергией Солнца, в результате действия которых ртуть в атомарной форме поступает в прилегающую атмосферу, создавая в ней повышенные относительно фона концентрации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №14-05-00723).

1. Машьянов Н.Р. Газортутная съемка в приземном слое атмосферы при поисках рудных месторождений // Автореф. дис. к.г.-м.н., Ленинград: ЛГУ, 1985. 25 с.

2. Озерова Н.А. Ртутная дегазация земли: геолого-экологические следствия // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. Мат-лы Междунар. симп. М.: ГЕОХИ РАН. 2010. С. 24–31.

3. Фурсов В.З. Ртутометрические методы при геологическом картировании и экологических исследованиях: Методическое руководство. М.: ГЕОКАРТ: ГЕОС, 2006. 315 с.

4. Гелетий В. Ф., Калмычков Г. В., Пархоменко И.Ю. Ртуть в осадочной толще озера Байкал // Геохимия. 2007. № 2. С. 199–207.

5. Sholupov S., Pogarev S., Ryzhov V., Mashyanov N., Stroganov A. Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples // Fuel Processing Technology. 2004. V. 85. P. 473–485.

6. Lindberg S., Bullock R., Ebinghaus R., Engstrom D., Feng X., Fitzgerald W., Pirrone N., Prestbo E., Seigneur C. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. Ambio. 2007. № 36(1). P. 19–32.

7. Аксентов К.И., Калинчук В.В. Особенности распределения атомарной ртути в приводном слое атмосферного воздуха Японского моря осенью 2010 г. // Метеорология и гидрология. 2012. № 10. С. 44–51.

8. Калинчук В.В., Астахов А.С., Мишуков В Ф., Аксентов К.И. Изменение концентрации атомарной ртути в приводном слое атмосферы над акваторией Уссурийского залива Японского моря во время прохождения тайфуна Болавен в 2012 г. // Метеорология и гидрология. 2013. № 5. С. 26–35.

9. Калинчук В.В., Астахов А.С. Атмохимические ореолы рассеяния ртути над активными геологическими структурами северной части Японского моря // Геология и геофизика. 2014. № 12. С. 1728–1737.

ТРАНСГЕНЕРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ХЛОРИДА РТУТИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА САМОК БЕЛЫХ КРЫС

Капустина Е.А.
ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», Ангарск
kapustinkaE@yandex.ru

Согласно определению ВОЗ, ртуть относится к тяжелым металлам, которые представляют большую опасность для живых организмов. Основное количество элементарной ртути содержится в земной коре и водах Мирового океана. Окисляясь на воздухе, элементарная ртуть образует неорганические соединения, которые попадают в водоемы и почву с дождем, снегом, индустриальным и бытовым мусором. Модифицируясь под воздействием бактерий, фитопланктона и грибов, неорганическая ртуть переходит в органические формы, которые накапливаются при прохождении по пищевым цепям и попадают в организм человека с рыбой, морепродуктами и другими продуктами питания. Из неорганических соединений ртути наиболее распространена сулема (хлорид ртути) [1].

Ртуть обладает кумулятивными свойствами. Наиболее выражено накопление вещества в почках, головном мозге, печени [2]. Также известно, что ртуть способна вызывать мутации у эукариота. В экспериментах на культурах клеток млекопитающих выявлены хромосомные аберрации и сестринские хроматидные обмены, одноцепочечные разрывы ДНК в фибробластах крыс и мышей [3]. В эксперименте установлено, что хлорид ртути обладает и гонадотропными эффектами, вызывая изменения в течении эстрального цикла у самок хомяка, такие как прекращение развития фолликулов, колебания уровня половых гормонов [4].

Таким образом, показано, что ртуть обладает кумулятивным, мутагенным и действием на организм млекопитающих. Данный факт указывает на возможность появления эффектов воздействия ртути на потомков, чьи родители контактировали с данным токсикантом.

Цель работы: изучение воздействия сулемы на развитие потомства первого и второго поколений, полученного от самок аутбредных крыс, подвергавшихся воздействию данным веществом.

Материалы и методы

В течение шести недель 10 опытным самкам белых крыс подкожно вводили раствор сулемы (0,05 мг ртути на 100 г веса животного). Контрольным особям подкожно вводили физиологический раствор. После окончания инъекций белые крысы опытной и контрольной групп были спарены с интактными самцами для получения потомства первого поколения (F1). После достижения F1 половозрелого возраста данные особи спаривались с интактными для получения второго поколения животных (F2). Крысята, полученные от самок белых крыс контрольной группы, служили группой сравнения для особей, полученных от самок, подвергавшихся воздействию сулемы.

Животных обследовали в половозрелом возрасте (3 месяца), измеряли массу тела, как интегральный показатель состояния организма, а также изучали поведение в тестах «открытое поле» и «чужак-резидент». Исследования проводились в соответствии с «Правилами лабораторной практики» (приказ МЗСР РФ № 708М от 23.08.2010 г.).

Полученные материалы экспериментов обрабатывали с использованием методов параметрической (критерий Стьюдента) и непараметрической (критерий Манна-Уитни) статистики с применением ППП «STATISTICA 6.1» (StatSoft). Нулевые гипотезы об отсутствии различий между группами отвергали при достигнутом уровне значимости соответствующего статистического критерия $p < 0,05$. Для принятия решения о виде распределения признаков использовали критерий Шапиро-Уилка.

Результаты

Обследование потомства F1, полученного от самок, перенесших интоксикацию хлоридом ртути до наступления беременности, выявило влияние токсиканта на потомство.

Взвешивание экспериментальных животных обнаружило значимое возрастание массы тела у особей опытной группы по сравнению с контролем: у самцов – 165,0(153–185) г и 155,0(140–170) г соответственно; у самок – 165,0(150–170) г и 145,0(140–155) г соответственно.

Изучение поведения в открытом поле выявило ряд отличий в активности животных. Так, меньшее суммарное количество поведенческих актов – 69,0(63,0–77,5) в опытной и 83,0(67,0-91,0) в контрольной группе – и большее количество и «сидит» – 2,0(1,0–3,0) и 0(0–1,0) соответственно – свидетельствовали о снижении двигательной активности мужских особей опытной группы. Также у них наблюдалось меньшее количество обнюхиваний – 23,0(20,5–25,0) и 29,0(25,0–35,0) соответственно, что демонстрировало снижение ориентировочно-исследовательской активности данных животных.

В поведении белых крыс-самок опытной группы F1, наоборот, выявлено усиление ориентировочно-исследовательской активности, что отражено в большом количестве вертикальных стоек по сравнению с контролем – 1,2(0,4–1,7) и 0(0–1,3) соответственно. Показатели двигательной активности не отличались у женских особей опытной и контрольной групп.

Зоосоциальное поведение, оцениваемое тестом «чужак-резидент», не имело статистически значимых отличий у животных F1.

Результаты обследования белых крыс F2 обнаружили значимое уменьшение массы тела у самок опытной группы – 145,0(115,0–150,0) г – по сравнению с контролем – 155,0(145,0–170,0) г. Данный показатель среди мужских особей не имел статистически значимых отличий – 160,0(135,0–185,0) г и 155,0(145,0–170,0) г соответственно.

Активность самцов опытной группы в открытом поле характеризовалась повышенным уровнем тревожности, что подтверждалось большим количеством движений на месте при сравнении с контролем – 2,0(0–3,0) и 0,9(0–1,0) соответственно. Вместе с тем меньшая длительность обнюхиваний – 3,6(2,9–4,6) сек и 4,7(3,3–6,2) сек соответственно – свидетельствовала о снижении ориентировочно-исследовательского поведения у данных особей по сравнению с контролем.

В поведении белых крыс-самок опытной группы отмечено возрастание длительности локомоций – 3,0(2,5–3,4) сек и 2,5(2,2–2,9) сек соответственно, что свидетельствовало об усилении двигательной активности. Также наблюдалось и возрастание уровня исследовательского поведения, что подтверждалось большим количеством норок у опытной группы – 2,2(1,9–2,8) и 1,7(1,5–2,4) соответственно.

Зоосоциальное поведение самцов опытной группы F2 отличалось повышенной агрессивностью по сравнению с контролем, что подтверждалось большим количеством стоек – 1,0(0–3,0) и 0(0–1,0) – и атак на чужака – 1,0(0–2,0) и 0 соответственно. Активность самок в данном тесте не имела статистически значимых отличий.

Обсуждение

По результатам представленного исследования можно заключить, что хлорид ртути оказывает воздействие на развитие потомства первого и второго поколений самок аутбредных крыс, подвергавшихся воздействию токсиканта до наступления беременности. Выше было сказано, что сулема обладает кумулятивными свойствами и, таким образом, при беременности выход сулемы из депо может способствовать непосредственному влиянию токсиканта на развивающийся плод. Rudge C.V. с соавторами установили, что концентрация ртути в пуповинной крови была в два раза выше, чем в материнской [5], что подтверждает возможность выхода ртути из депо и непосредственное воздействие токсиканта на развивающийся организм, последствия чего были выявлены у потомства F1 в данном эксперименте.

В представленных результатах также показано и нарушение развития у потомства F2, что невозможно объяснить непосредственным воздействием на эмбрионы депонированной ртути. Возможно, мутагенный эффект токсиканта проявился изменением генетического материала в половых клетках родителей, что повлияло на развитие организма потомков F2. Поставленная проблема о воздействии ртути на потомство аутбредных крыс, подвергавших-

ся воздействию токсиканта до наступления беременности, требует дальнейшего изучения для уточнения механизмов данного явления.

Выводы:

1. Сулема оказывает воздействие на развитие потомства F1 и F2 поколений, полученных от самок аутбредных крыс, подвергавшихся воздействию токсиканта до наступления беременности.

2. У половозрелых особей отмечено изменения массы тела и нарушения двигательной, ориентировочно-исследовательской и зоосоциальной активности.

1. Арефьева А.С. Современные представления о влиянии ртути на клеточном и системном уровне / А.С. Арефьева, В.В. Барыгина, О.В. Зацепина // Экология человека. 2010. –№ 8. С. 35–41.

2. Ефимова Н.В. Проблемы, связанные с загрязнением ртутью объектов окружающей среды / Н.В. Ефимова // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 2005. №1 (39). С. 127–133.

3. Bonacker D. Genotoxicity of inorganic mercury salts based on disturbed microtubule function / D. Bonacker // Archeves of toxicology. 2004. Vol. 68, № 10. P. 575–583.

4. Lamperti A.A. Localization, accumulation and toxic effects of mercuric chloride on the reproductive axis of the female hamster / A.A. Lamperti, R.H. Printz // Biology of reproduction. 1974. № 11. P. 180–186.

5. Rudge C.V. The placenta as a barrier for toxic and essential elements in paired maternal and cord blood samples of South African delivering women / C.V. Rudge // Journal of environmental monitoring. 2009. Vol. 11, № 7. P. 1322–1330.

ПРЕДПОСЫЛКИ МЕТИЛИРОВАНИЯ РТУТИ ВО ЛЬДАХ РЕКИ АМУР

[1]Кипер Р.А., [1]Кондратьева Л.М., [2]Голубева Е.М.
[1]Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск
burewestnik@mail.ru
[2]Институт тектоники и геофизики ДВО РАН, Хабаровск
evg8302@ya.ru

Ранее проблема ртутного загрязнения р. Амур обсуждалась в связи с работой Амурского ЦКК и скоплением ртуть содержащих отходов. В 90-е годы сотрудниками ИВЭП ДВО РАН были проведены подробные исследования геохимического фона и загрязнения территории бассейна р. Амур тяжелыми металлами. К источникам ртутного загрязнения были отнесены: промышленные центры (города Хабаровск, Амурск, Комсомольск-на-Амуре) и р. Сунгари. Были представлены усредненные данные по содержанию ртути в донных отложениях для Среднего и Нижнего Амура – 0,20 (0,10–0,46 мг/кг). В рыбе, выловленной в тот период, также фиксировали повышенное содержание ртути (без указания концентраций). Значительное накопление тяжелых металлов и ртути было зарегистрировано в поверхностном слое донных отложений устьевой зоны р. Амур, где происходит активная седиментация взвешенных веществ [0]. Вновь с ртутным загрязнением р. Амур столкнулись в 2010–2014 годы, когда государственные службы, осуществляющие мониторинг состояния р. Амур обнаружили в довольно высокие концентрации ртути (в пределах 10–20 ПДК).

Несмотря на многолетние исследования, остаются нерешенными множество вопросов связанных с метилированием ртути [0]: неизвестен способ транспортирования ртути в клетки (предполагается активный или облегченный транспорт); не установлено, каким именно химическим механизмом передается метильная группа на ртуть; какой вклад вносит синтрофия в процесс метилирования ртути; неполно исследовано влияние веществ, содержащихся в окружающей среде, неизвестен механизм окислительного разложения метилртути микроорганизмами. Микробиологическая трансформация играет ключевую роль в геохимических циклах большинства элементов, изменяя их степень окисления и распределение между органическими и неорганическими формами. Как следствие, изменяются физические и химические свойства элементов, что влияет на их подвижность и распределение в различных природных средах.

Скорость микробного метилирования ртути зависит от ряда экологических факторов, которые могут влиять на биодоступность ртути и структуру микробного сообщества: температура, pH, окислительно-восстановительный потенциал, доступность питательных веществ и акцепторов электронов, а также присутствие лигандов и адсорбирующих поверхностей. Тем не менее, эти параметры не могут рассматриваться независимо друг от друга, так как они часто взаимодействуют, в результате чего образуется сложная система синергических и антагонистических эффектов.

Проведенные ранее исследования свидетельствуют о ртутном загрязнении разных компонентов экосистемы р. Амур, в том числе воды, донных отложений и льда [0, 0]. Исследования льдов рек Амур и Сунгари после техногенной аварии в Китае в ноябре 2005 г. показали, что численность микроорганизмов существенно увеличивалась в присутствии разнообразных органических веществ, которые аккумулировались в толще льда [0, 0].

Многие сведения говорят о возросшей миграционной способности ртути, которая обусловлена микробиологической активностью в присутствии органических веществ. Метилированию ртути в зимний период могут способствовать лимит кислорода, сброс недостаточно очищенных сточных вод, питание подземными железосодержащими водами, активизация процессов сульфатредукции в донных отложениях. Новое звучание приобретает ртутная проблема в масштабах всего бассейна вследствие трансграничного загрязнения р. Амур и при весеннем выносе льдов в прибрежные акватории Японского моря.

В статье представлены результаты послойного исследования льда по химическим и микробиологическим показателям в зимний период 2011–2012 гг. в основном русле р. Амур и Пемзенской протоке в районе города Хабаровска.

Объекты и методы исследования

Керны льда были отобраны в марте 2012 гг. во время зимней экспедиции сотрудников Института водных и экологических проблем под руководством А.Н. Махинова. Керны льда отбирали по поперечному профилю (от левого к правому берегу) в основном русле р. Амур и Пемзенской протоке. Для анализа были использованы расплавы проб льда из разных слоев. Определение численности культивируемых гетеротрофных бактерий (КГБ) проводили путем посева 0,1 мл расплава льда на агаризованные селективные среды методом предельных разведений с последующим пересчетом на 1 мл талой воды и выражали в колониеобразующих единицах (КОЕ/мл). Содержание этилацетата определяли методом газовой хроматографии (газовый хроматограф Shimadzu GC-2010) согласно ISO 11423-1. Определение ртути проводили на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS Elan DRC II PerkinElmer (США).

Результаты и обсуждение

Микробиологическая трансформация является важным фактором, определяющим форму существования ртути. Растворимые органические вещества обычно стимулируют микробную активность, и тем самым могут способствовать синтезу метилртути. Так микробиологические исследования проб льда, показали, что высокая численность культивируемых гетеротрофных бактерий отмечена в основном русле р. Амур у левого и правого берега (рис. 1). Максимальная численность установлена у левого берега в 30–40 см слое льда. В расплаве этого слоя льда присутствовал детрит. Численность КГБ у правого берега была ниже и постепенно увеличивалась по направлению к нижним слоям льда. Согласно микробиологическим данным качество воды в Пемзенской протоке в период формирования ледового покрова было существенно выше, это нашло отражение в более низкой численности бактерий в разных слоях льда, по сравнению с основным руслом р. Амур. Характерный профиль распределения численности микроорганизмов по слоям льда может быть связан со спецификой поступления органических веществ с водными массами в период формирования конкретного слоя льда.

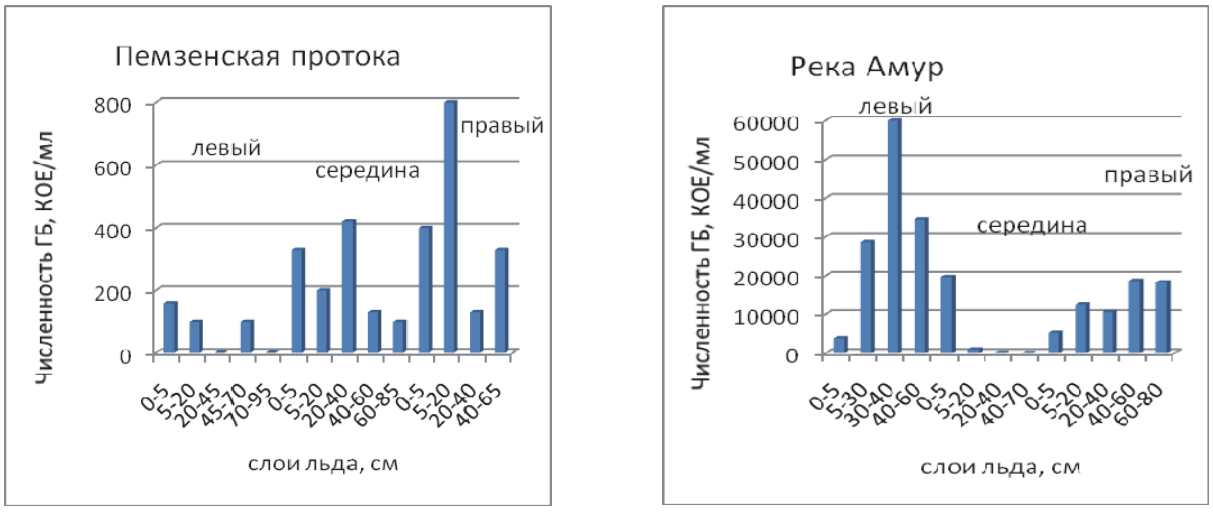


Рис. 1. Послойное изменение численности КГБ в разных слоях льда р. Амур и Пемзенской протоки (март, 2012 г.) по направлению: левый берег, середина, правый берег.

Так высокая численность КГБ в 30–40 см слоем льда может быть связана с техническими выпусками через платины из Бурейского и Зейского водохранилищ, расположенных на левобережной территории бассейна р. Амур. Ранее неоднократно отмечалось, что вдоль левого берега в осенний период перемещались водные массы с высоким содержанием орга-

нических веществ (ОВ), особенно во время паводков в бассейнах рек Зея и Бурея [0]. Численность гетеротрофных бактерий в разных слоях льда отражает содержание азотсодержащих и ароматических органических соединений, поступивших в водотоки в период формирования ледового покрова.

Согласно исследованиям, проведенным на Амуре в 2011–2012 гг., качественный и количественный состав летучих компонентов в подледной воде и в нижних слоях льда существенно отличались. Доминирующим компонентом по поперечному реки и в протоке был этилацетат. Причем, в нижних слоях льдах установлены более высокие концентрации этилацетата, чем в подледной воде (табл. 1). Можно предположить, что этот широко распространенный во льдах компонент является продуктом микробиологического разложения высокомолекулярных органических веществ различного генезиса.

Таблица 1. Содержание летучих органических веществ (мг/л) в нижнем слое льда и подледной воде р. Амур в районе г. Хабаровска (март 2012 г.)

Компоненты	Левый берег		Середина		Правый берег	
	Вода	Лед	Вода	Лед	Вода	Лед
Гексан	4,6	нпо	16,8	3,0	6,4	3,2
Этилацетат	1,9	3,3	4,2	18,2	2,8	9,9
Стирол	7,4	3,6	6,1	3,7	5,3	1,7

Нпо – ниже пределов обнаружения.

При послойном исследовании ледового покрова высокие концентрации этилацетата были определены в основном русле р. Амур на середине и у правого берега (рис. 2). Максимальная концентрация (18,2 мг/л) была зарегистрирована на середине в нижнем 40–70 см слое льда. Высокие концентрации этилацетата (8,0–11,1 мг/л) также были установлены на середине Пемзенской протоки по всей толще льда. У берегов в слоях льдах, формирующихся в начале ледостава его концентрации, были ниже в 2–3 раза. Кроме того, у правого берега был обнаружен слой льда (20–30 см), в котором присутствовали ацетальдегид (4,1 мг/л), бензол (0,5 мг/л) и стирол (2,0 мг/л). У левого берега в слое льда 30–45 см кроме этилацетата были идентифицированы акрилонитрил, встречающийся в сточных водах текстильной промышленности, а также гексан и стирол. Можно предположить, что в период ледостава из основного русла р. Амур в Пемзенскую протоку поступали компоненты сточных вод химических предприятий.

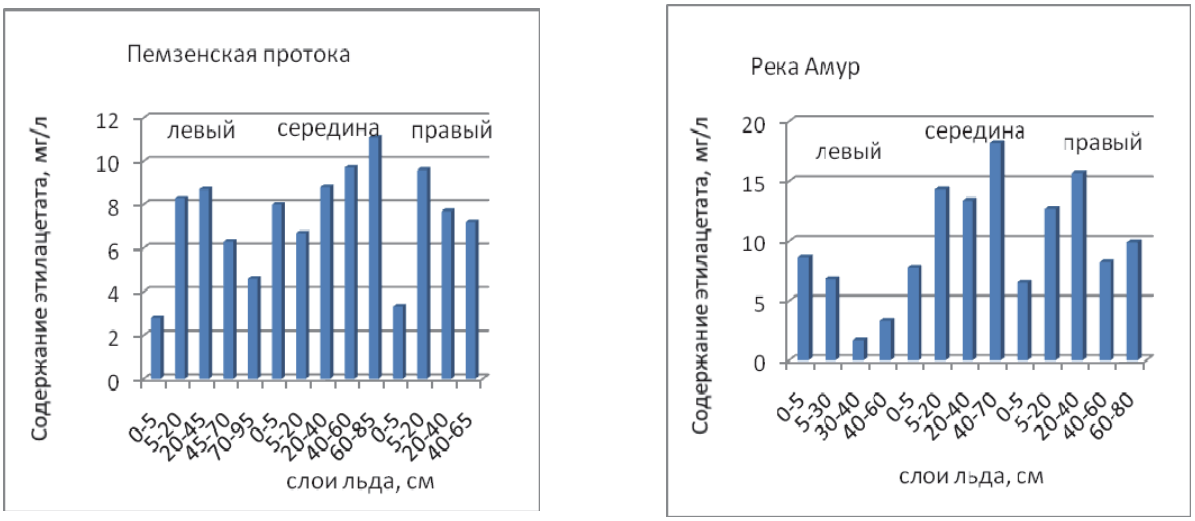


Рис. 2. Послойное изменение содержания этилацетата в разных слоях льда р. Амур и Пемзенской протоки (март, 2012 г.) по направлению: левый берег, середина, правый берег.

Согласно литературным данным, этилацетат может образовываться в результате микробиологической трансформации природных органических веществ при участии дрожжей

[0] или сахаромицетов [0]. Однако выявленный нами в речном льду этилацетат может быть, как антропогенного происхождения (входил в состав сточных вод), так и микробиологического происхождения. Отмечено, что при высокой численности микроорганизмов в образцах льда, концентрация этилацетата была заметно ниже. Это может быть связано с микробиологическим потреблением этилацетата в условиях отсутствия поступления других органических веществ в толщу льда.

Исследования льда в 2012 году показали, что наибольшая концентрация ртути (0,13 мкг/дм^3) содержится в верхних слоях льда у правого берега реки Амур и у левого берега Пемзенской протоки (0,14 мкг/дм^3). На середине исследуемых водотоков концентрация ртути во всех слоях льда была минимальной (ниже предела обнаружения и 0,01–0,02 мкг/дм^3 соответственно). При анализе разных слоев льда наблюдается постепенное снижение концентрации ртути от верхнего слоя к нижнему. Что может быть объяснено поверхностным стоком соединений ртути с берегов водотоков, который уменьшается в процессе ледостава.

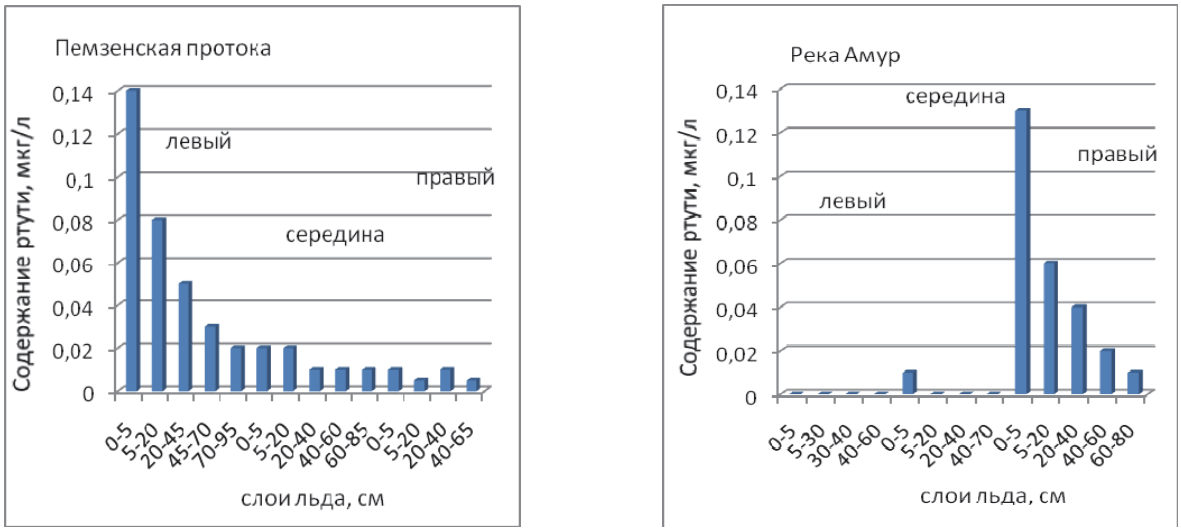


Рис. 3. Послойное изменение содержания ртути в разных слоях льда р. Амур и Пемзенской протоки (март, 2012 г.) по направлению: левый берег, середина, правый берег.

Источниками ртути также может быть трансграничное поступление ртути с территории КНР с водами р. Сунгари, в которой, согласно данным китайских исследователей, содержание ртути составляло 0,009-0,069 мкг/дм^3 [0]. Согласно последним исследованиям, основными метиляторами ртути могут выступать железоредуцирующие и сульфатредуцирующие бактерии, которые способны окислять различные источники углерода [0, 0, 0]. Интенсивность метилирования зависит от содержания органических веществ, в том числе гумусовых кислот, неорганических анионов (хлоридов, сульфатов), содержания кислорода, температуры и кислотности воды [0, 0, 0]. Ранее было показано, что в устьевых зонах крупных притоков р. Амур (Зея и Бурея), с которыми поступают гумифицированные воды, активно развиваются сульфатредуцирующие бактерии [0].

Выводы

В процессе исследования, было установлено, что в р. Амур в зимний период во льдах аккумулируются органические вещества и ртуть, которые при формировании анаэробных условий в толще льда могут вовлекаться в микробиологические процессы метилирования. При замерзании льда образуются микролинзы с повышенной концентрацией солей и органических веществ, которые имеют более низкую температуру замерзания. В этих микролинзах развиваются микробные сообщества, которые используя органические и неорганические вещества, способны участвовать в метилировании ртути. Учитывая региональную специфику сезонного изменения содержания гуминовых веществ в амурской воде, низкие концентрации доступных органических веществ во льдах, возможно разрушение ртуть-гуматных комплексов и вовлечение ртути в биогеохимические циклы. При весеннем ледоходе и таянии льда

метилированная ртуть, обладающая повышенной биодоступностью, может включаться в трофические сети р. Амур, а также выноситься в прибрежные акватории Японского моря.

1. Кот Ф.С. Тяжелые металлы в донных отложениях Среднего и Нижнего Амура // Биогеохимические и экологические оценки техногенных экосистем бассейна реки Амур. Владивосток: Дальнаука. 1994. С. 123–135.

2. Liu G., Cai Y., O'Driscoll N. Environmental chemistry and toxicology of mercury. Hoboken: John Wiley and Sons, Inc. 2012. 596 p.

3. Кондратьева Л.М., Андреева Д.В., Голубева Е.М. Влияние крупных притоков на биогеохимические процессы в реке Амур // География и природные ресурсы. 2013. № 2. С. 36–46.

4. Kondratyeva L.M., Pan E.V., Zhukov A.G. Pollution of the Amur River during an Ice cover: Primary Factors of Ecological Risk // Proceedings of the 2nd Intern. Meeting of Amur-Okhotsk Consortium // Published by Amur-Okhotsk Consortium. Sapporo. 2012. P. 35–41.

5. Кондратьева Л.М., Бардюк В.В., Жуков А.Г. Аккумуляция и трансформация токсичных веществ во льдах рек Амур и Сунгари после техногенной аварии в Китае в 2005 г // Лед и снег. 2011. № 4. С. 118–124.

6. Кондратьева Л.М., Фишер Н.К. Микробиологические исследования льдов рек Амур и Сунгари // Криосфера земли. 2012. Т. XVI. № 1. С. 82–93.

7. Il'chenko A.P., Shcherbakova V.A. Effect of Vitamin Concentration on the Synthesis of Lactate, Ethanol, Pyruvate, and Ethyl Acetate in Cells of the Yeast Dipodascus magnusii / Microbiology. 2008. V. 77. No. 4. P. 430–435.

8. Plata C., Mauricio J.C., Millan C., Ortega J.M. Influence of glucose and oxygen on the production of ethyl acetate and isoamyl acetate by a Saccharomyces cerevisiae strain during alcoholic fermentation / World Journal of Microbiology and Biotechnology. 2005. V. 21. P. 115–121.

9. Zhang Z. S., Sun X. J., Wang Q. C., Zheng D. M., Zheng N., Lv X. G. Recovery from Mercury Contamination in the Second Songhua River, China // Water, Air and Soil Pollution. 2010. V. 211. P. 219–229.

10. Wasik J. K. C. et al. Methylmercury Declines in a Boreal Peatland When Experimental Sulfate Deposition Decreases / Environ. Sci. Technol. 2012. V. 46. P. 6663−6671.

11. Kerin E.J., Gilmour C.C., Roden E., Suzuki M.T., Coates J.D., Mason R.P. Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria // Appl Environ Microbiol. 2006. V. 72. P. 7919–7921.

12. Моисеенко Т.И. Ртуть в гидросфере // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. Материалы Международного симпозиума (Москва, 7-9 сентября 2010 г.). М.: ГЕО-ХИ РАН. 2010. С. 19–24

13. Ермаков В.В. Биогенная миграция и детоксикация ртути // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. Материалы Международного симпозиума (Москва, 7-9 сентября 2010 г.). М.: ГЕО-ХИ РАН, 2010. С. 5–14

14. Gilmour C.C., Henry E.A., Mitchell R. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments / Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26. P. 2281–2287.

15. Кондратьева Л.М., Шунькова Н.Н., Андреева Д.В. Влияние ионов тяжелых металлов на структуру бактериобентоса из различных местообитаний в реке Амур // Чтения памяти Владимира Яковлевича Леванидова. 2011. Вып. 5. С. 239–246.

РТУТЬ В СРЕДЕ И ПРОМЫСЛОВЫХ ОРГАНИЗМАХ ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ МОРЕЙ

[1,2]Ковековдова Л.Т., [1]Кику Д.П.
[1]Тихоокеанский научно-исследовательский рыбохозяйственный центр
[2]Дальневосточный федеральный университет

Загрязнение морей ртутью обычно связывают с антропогенной деятельностью. Тем не менее, в морских районах мсталлогснических и нефтегазоносных провинций нередко встречаются повышенные концентрации ртути природного происхождения. Их возникновение обусловлено активным участием ртути во всех стадиях глубинных геологических процессов. Известно, что ртуть один из самых токсичных металлов. Ртуть и её соединения по степени токсичности относятся к I классу опасности, представляя собой, вещества, способные длительное время оказывать негативное влияние на состояние компонентов среды и биоты.

В лаборатории прикладной экологии и токсикологии ФГБНУ «ТИНРО-Центр» в течение последних четырёх лет проводится мониторинг содержания металлов, в том числе и ртути в морской воде и промысловых организмах дальневосточных морей.

Цели работы:

1. Оценка уровней содержания общей ртути в поверхностных водах дальневосточных морей в районах промысла.

2. Оценка безопасности промысловых гидробионтов из акваторий Дальневосточного бассейна по содержанию ртути.

Карты-схемы мест обора проб воды представлены на рис. 1–4.

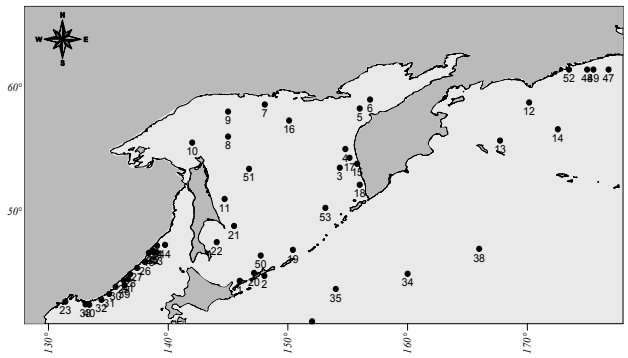


Рис. 1. Карта-схема отбора проб морской воды, 2011 г.

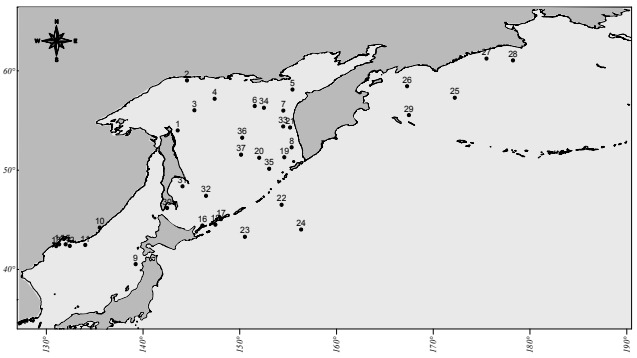


Рис. 2. Карта-схема отбора проб морской воды, 2012 г.

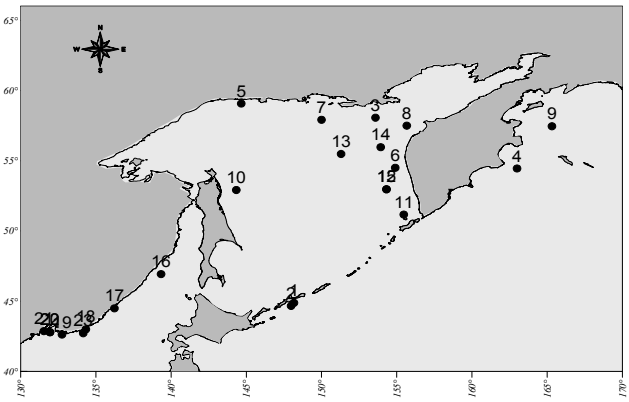


Рис. 3. Карта-схема отбора проб морской воды, 2013 г.

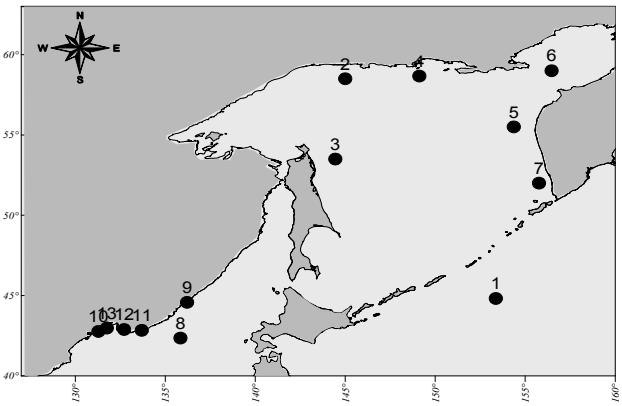


Рис. 4. Карта-схема отбора проб морской воды, 2014 г.

Концентрации ртути в исследуемых образцах гидробионтов определяли беспламенным атомно-абсорбционным методом на прямом анализаторе ртути DMA – 80, в пробах воды на микроанализаторе фирмы «Hiranuma» Hg–1.

В качестве стандартных образцов использовали государственные стандартные образцы растворов металлов – ГСОРМ.

Таблица 1. Диапазоны концентраций ртути в морской воде, мкг/л

Район	Год	Hg
Охотское море	2011	0,03–0,70
	2012	0,02–9,00
	2013	0,045-0,250
	2014	0,030–0,320
Японское море	2011	0,03–0,25
	2012	0,04–0,07
	2013	0,02–0,20
	2014	0,020–0,078
Северо-Западная часть Тихого Океана	2011	0,03–0,04
	2012	0,03–0,04
	2013	0,035–0,050
	2014	0,030–0,035
Берингово море	2011	Измерения не проводились
	2012	0,03–4,50
	2013	0,03–0,05
	2014	Измерения не проводились

Мониторинговые исследования предполагают сравнение многолетних результатов содержания токсичных элементов в компонентах среды и гидробионтах.

Повышенные концентрации, относительно ПДК ртути в морской воде были отмечены на единичных станциях.

В поверхностных водах Охотского моря в 2011–2014 гг. на единичных станциях отмечали повышенные содержания ртути относительно ПДК. Выявлено превышение ПДК ртути в морской воде Берингова моря на трёх станциях в 2012 г. и на одной станции в морской воде открытой части залива Петра Великого в 2013 г.

В распределении различных форм ртути в океанской экосистеме имеются некоторые закономерности. Например, концентрации растворенной ртути в прибрежных зонах океана значительно выше, чем в открытых частях. Также высоки они и в глубоководных зонах с недостатком кислорода, где процессы аккумуляции ртути идут более интенсивно за счет растворения частиц взвеси. Метилированные формы ртути были обнаружены в глубинных слоях открытых частей океана, в продуктивных зонах – там наблюдались самые высокие концентрации монометилртути и диметилртути. В общем метилированные формы ртути составляют 10% от общего объема ртути в природной среде. Элементарная ртуть обнаружена в активном слое и в более глубоких слоях океана [1, 2].

Выявленное превышение предельно допустимых концентраций ртути в поверхностных водах Охотского моря, происходит в связи с поступлением элемента из атмосферы, в которую ртуть вносится в результате техногенного воздействия.

Ртуть в гидробионтах

Мониторинговые исследования содержания ртути проводились в органах рыб, доставленных в разное время из отдельных районов ДВ морей, на основании полученных данных, возможно, было провести только их оценку на соответствие существующих нормативов содержания ртути (табл. 2).

Содержание токсичных элементов в тканях обследованных рыб не превышало предельно допустимых уровней концентрации ртути равной 0,5 мг/кг [3].

Таблица 2. Средние концентрации ртути в мышцах промысловых рыб, мг/кг сыр. массы

Вид	Район	2011	2012	2013	2014
		Концентрация			
Минтай (*Theragra chalcogramma)*	Японское море	0,037±0,010	0,040±0,012	0,040±0,010	0,029±0,08
Камбала жёлтопёрая *(Limanda aspera)*	Японское море	0,040±0,015	0,029±0,006	0,030±0,010	0,034±0,07
Терпуг (*Hexagrammos octogrammus*)	Японское море	0,040±0,014	0,042±0,010	0,040±0,012	0,019±0,05
Камбала колючая (*Pleuronectes (Limanda) asperPallas*)	Японское море	0,023±0,009	0,032±0,013	0,034±0,012	0,030±0,010
Камбала малоротая (*Microstomus stelleri*)	Японское море	0,040±0,016	0,029±0,008	0,027±0,09	0,030±0,010
Горбуша (*Oncorhynchu sgorbuscha)*	ПЗЮКТО	0,039±0,010	0,040±0,010	0,036±0,09	0,042±0,014
Горбуша (*Oncorhynchus gorbuscha)*	ПЗЮКТО	0,018±0,007	0,040±0,010	0,040±0,012	0,029±0,012
Сельдь тихоокеанская (*Clupea pallasii)*	Охотское море	0,025±0,008	0,045±0,012	0,040±0,012	0,038±0,012

Морские ракообразные являются одним из важных объектов промысла в дальневосточном рыбопромысловом бассейне. Ареал обитания ракообразных в дальневосточных морях довольно широк. В подзоне Приморья добывается до 15 тыс. т. крабов. Мониторингу содержания токсичных элементов в ракообразных в мире придается особое значение, особенно в таких странах, как Италия, Франция, Испания, Греция и Португалия. [4]. В таблице представлены диапазоны концентраций ртути в ракообразных из Японского моря, выловленных в 2013–2014 гг.

Таблица 3. Диапазоны концентрации ртути в мягких тканях ракообразных из Японского моря, мкг/г сыр. массы

Вид	Орган	Hg
Креветка северная (*Pandalus borealis)*	Брюхо	0,023–0,039
Креветка гребенчатая (*Panndalus hipsinotus*)	Брюхо	0,025–0,032
Шримс медвежонок (*Sclerocrangon salebrosa*)	Брюхо	0,024–0,033
Краб стригун (*Chionoecetes opilio*)	Фаланга	0,020–0,029
	Клешня	0,04–0,30
Краб камчатский (*Paralithodes camtschatica*)	Фаланга	0,020–0,025
	Клешня	0,030–0,060

Выявленно повышенное содержание ртути в мягких тканях краба (*Paralithodes camtschatica*).

В 2012 году было отмечено превышение ПДУ концентрации ртути в камчатском крабе из залива Петра Великого, а в 2011 единичные случаи превышения ПДУ этого элемента в крабе-стригуне [5]. В СанПиН 2.3.2.1078-01 [3] указаны ПДУ общего содержания ртути в тканях рыб, моллюсков и водорослей, однако логичнее было бы определять количество органических и минеральных форм этого элемента. Метилированная форма ртути из-за большей растворимости в липидах легче проходит через биологические мембраны, чем неорганическая ртуть. Этот факт, а также высокая чувствительность центральной нервной систе-

мы к метилртути во многом объясняют большую чувствительность человека и животных к токсическому действию метилртути по сравнению с хлоридом ртути. Поэтому необходимо совершенствование существующих подходов к нормированию этого токсичного элемента в продуктах питания.

1. Fitzgerald W. F and Mason R. P. The global mercury cycle: oceanic and antropogenic aspects //In Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances, 1996. P. 85–108. Ed. By W. Baeyerns, K. Ebinghaus and O. Vasiliev. Kluver Academic Publishers, Dordrecht.

2. Mason R. P., Fitzgerald W.F., and Morel F. M. Biogeochemical cucling of elemental mercury: antropogenic influences // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994. 58. 3191–3198.

3 СанПиН 2.3.2.1078-01 Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. М.: Госкомсанэпиднадзор России, 2002. 156 с.

4. Laurent Noel, Claude Chafey, Christian Testu, Jer rermy Pinte, Pierre Velge, Thierry Guerrin. Contamination levels of lead, cadmium and mercury in imported and domestic lobsters and large crab species consumed in France: Differences between white and brown meat // Journal of Food Composition and Analysis 24 (2011) 368–375.

5. Ковековдова Л.Т., Кику Д.П., Касьяненко И.С. Оценка содержания токсичных элементов в промысловых видах крабов Японского моря. Мат. III Межд. Научн-техн конференции «Актуальные проблемы освоения биологических ресурсов мирового океана», Владивосток, Дальрыбвтуз, 2014. С. 126–129.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ПО ПИКАМ СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ РТУТИ ИЗ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ

Колпакова Н.А., Дьяченко Е.Н., Оськина Ю.А.
Томский политехнический университет, Томск
nak@ tpu.ru

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) относится к высокочувствительным инструментальным методам анализа. Он давно используется для определения следов ртути и ртутных соединений в природных водах, почвах [1, 2]. Известны интерметаллические соединения (ИМС) ртути с рядом металлов платиновой группы, которые существуют при высоких температурах [3]. В работах [4,5] показано, что ИМС ртути с платиной и ртути с родием могут быть получены электролизом из водных растворов на поверхности графитовых электродов (ГЭ).

Целью данной работы было показать возможность использования пиков селективного электроокисления ртути из различных интерметаллических соединений, полученных на поверхности графитового электрода на стадии предварительного электролиза, для аналитического определения платины и родия методом инверсионной вольтамперометрии в различных объектах.

Экспериментальная часть.

Все измерения проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА-4 производства НПП «Томьаналит» (г. Томск) в комплекте с IBM. Для измерения тока использовали трехэлектродную ячейку, в которой рабочий электрод представлял собой импрегнированный полиэтиленом ГЭ, электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. вспомогательный электрод- платиновый. Перемешивание растворов осуществлялось путем вибрирования индикаторного электрода. Частота колебаний электрода составляла 40 Гц, амплитуда вибрирования рабочей поверхности электрода (кончика электрода) – ±3 мм. Электрохимическая очистка поверхности ГЭ проводилась в течении минуты при потенциале +1,2 *В.* Обновление рабочей поверхности электрода осуществлялось срезанием тонкого слоя графита (0,3–0,5 мм).

Электроосаждение компонентов бинарных сплавов Hg—Pt и Hg—Rh производилось из растворов с различными соотношениями концентраций ионов комплексного хлорида платины (IV), родия (III) и ионов ртути (II) в режиме *"in situ"* при потенциале предельного тока ртути ($E_э$ = –0,8 В). В качестве фонового электролита использовались растворы! М HCl. Стандартный раствор ртути(II) готовили из соли $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, растворы хлоридных комплексов платины(IV) и родия(III) готовили из стандартных образцов растворением в 1М HCl. Анодное растворение бинарного осадка проводилось при линейно меняющемся потенциале от –0,4 до +0,8 В с одновременной регистрацией вольтамперной кривой.

Обсуждение результатов

Для обратимого процесса электроокисления ртути в хлоридных средах потенциалопределяющая реакция имеет вид: $Hg_2^{2+} + 2Cl^- + 2\bar{e} \rightleftarrows Hg_2Cl_{2тв}$, а равновесный потенциал равен 0,28 *В* н.в.э. = 0,0612 *В* х.с.э. [6]. На рис. 1 и 2 приведены вольтамперные кривые элекроокисления осадка ртуть-платина и ртуть-родий, которые получены на поверхности графитового электрода (ГЭ) на стадии предварительного электролиза, как видно из рисунков, наблюдаемый на анодных вольтамперных кривых пик при потенциале 0,06 В является пиком электроокисления ртути с поверхности ГЭ. С увеличением содержания платины или родия в электролитическом осадке этот пик сначала увеличивается, а затем уменьшается экспоненциально (рис. 3 и рис. 4). При этом на вольтамперной кривой появляются один (для родия) или два (для платины) дополнительных анодных пика при более электроположительных потенциалах. При постоянной концентрации ртути в осадке токи дополнительных анодных

пиков увеличиваются с увеличением концентрации платины или родия в осадке, затем выходят на предел. Увеличение содержания ртути в осадке приводит к увеличению токов электроокисления и ртути и дополнительных анодных пиков.

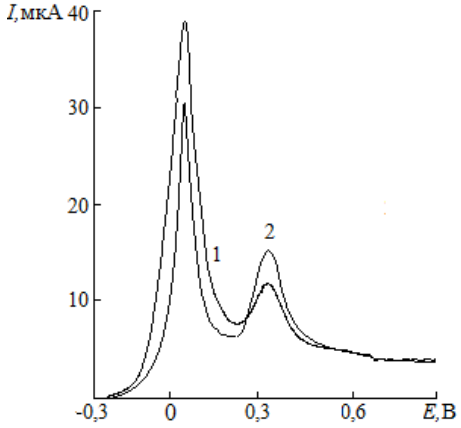


Рис. 1. Вольтамперные кривые электроокисления осадка ртуть-родий с поверхности графитового электрода.
Условия опытов: фон 1 М HCl, Eэ = –0,8 В; $\tau_э$ = 60 с, v = 80 мВ/с, $C_{Hg^{2+}}$ = 100 мг/дм^3; 1) $C_{Rh^{3+}}$ = 0,1 мг/дм^3; 2) $C_{Rh^{3+}}$ = 0,2 мг/дм^3.

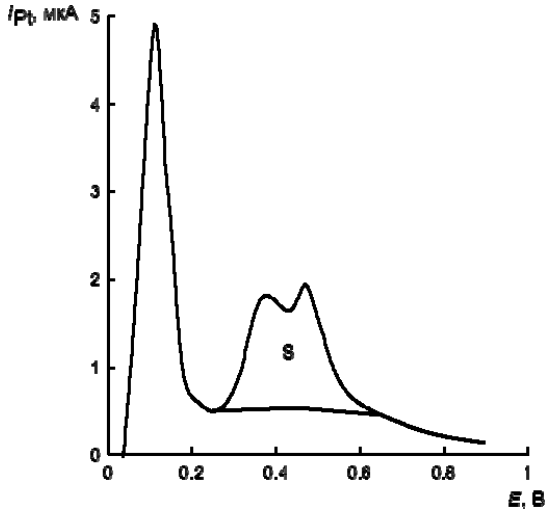


Рис. 2. Вольтамперные кривые электроокисления осадка ртуть-платина с поверхности графитового электрода.
Условия опытов: фон 1 М HCl, Eэ =–0,8 В, $\tau_э$ = 120 с, v = 80 мВ/с; $C_{Hg^{2+}}$ =10 мг/дм^3; C_{Pt} = 0,04 мг/дм^3.

Известно, что электроокисление компонентов бинарного сплава может происходить равномерно или селективно [7]. Кулонометрический анализ вольтамперограмм показал, что сумма количества электричества под всеми наблюдаемыми анодными пиками остается постоянной. Этот факт указывает на то, что наблюдаемые анодные пики обусловлены процессом электроокисления только ртути, которая может находиться на поверхности ГЭ как в свободном состоянии (Hg^0), так и в составе интерметаллических соединений (ИМС) с платиной или родием. В работах [4, 5] показано, что электроокисление ртути из ИМС с платиной или родием происходит селективно. При этом платина или родий остаются на поверхности ГЭ. Пики электроокисления самих платины или родия наблюдать на вольтамперограммах не удается, так как эти процессы происходят при потенциалах очистки электрода (+1,2 В) и маскируются процессом разложения воды (+1 В).

Уменьшение токов электроокисления ртути связано с химическим взаимодействием ртути и одного из платиновых металлов на поверхности электрода. Оно может быть описано общей формулой:

$$I = I_0 e^{-kC_{Me}}, \qquad (1)$$

где I_0 и I – токи электроокисления ртути в отсутствии платины или родия в электролитическом осадке; k – константа скорости химической реакции между ртутью и благородным металлом на поверхности электрода; C_{Me} – концентрация платины или родия в электролитическом осадке. Некоторое начальное увеличение тока электроокисления ртути при введении платины или родия в электролитический осадок связано с тем, что с поверхности ГЭ ртуть окисляется не полно.

Это связано с образованием на поверхности ГЭ слоя C—Hg—Hg(I)—Cl с аномальными электрохимическими свойствами, который препятствует полному электроокислению ртути с поверхности электрода [8]. Электровосстановление ионов платины(IV) или родия(III) всегда сопровождается появлением каталитического тока водорода, который восстанавливает ртуть из ртутно-органических соединений на электроде и ее окисление в присутствии платины или родия происходит полнее.

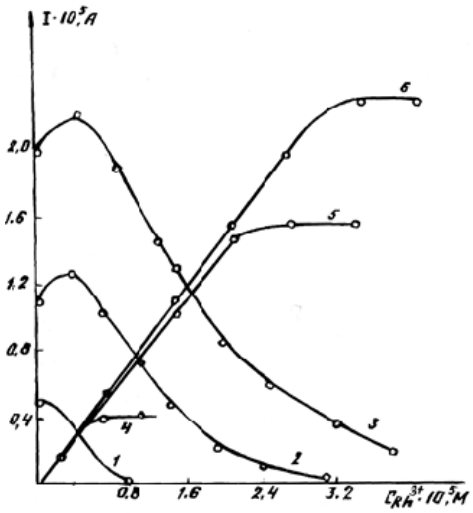


Рис. 3. Зависимость токов анодных пиков ртути (1–3) и пиков при потенциале 0,32 В (4–6) от концентрации ионов родия (III) в растворе. Фон HC1 – 1 моль/л; $E_э$ = –0,8 В; $t_э$ = 120 с; C_{Hg}^{2+}, моль/л: (1,4) – $1{,}6 \cdot 10^{-5}$; (2,5) – $4{,}8 \cdot 10^{-5}$; (3,6) –$8 \cdot 10^{-5}$.

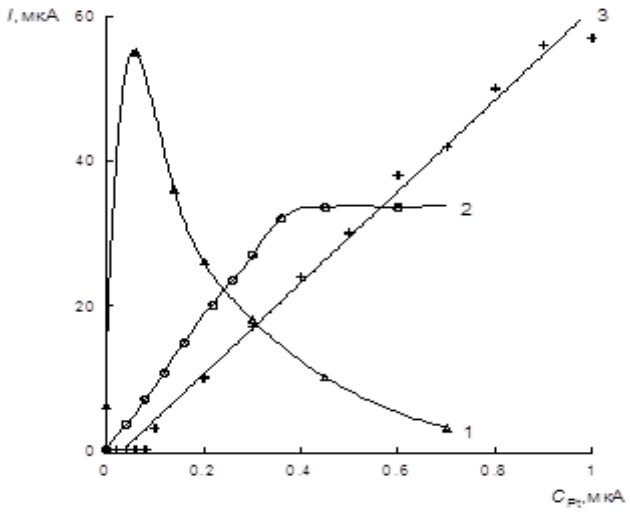


Рис. 4. График зависимости тока электроокисления ртути из сплава Pt—Hg на поверхности ГЭ от концентрации ионов $PtCl_6^{2-}$ в растворе. C_{Hg}^{2+} = 1,34 мг/л Кривая 1-ток пика, при E = 0,35 В, кривая 2 - ток пика, при E_3 = 0,43 В, кривая 3-ток пика фазовой ртути.

В работе [4] показано, что на стадии предварительного электролиза на поверхности ГЭ образуется ИМС состава Hg_4Pt. Селективное электроокисление ртути из которого происходит при потенциале +0,4 В (рис. 2). По мере уменьшения ртути в электролитическом осадке на поверхности ГЭ формируется новая фазовая структура Hg_2Pt, селективное электроокисление ртути из которой наблюдается уже при потенциале 0,5 В.

Так как при селективном электроокислении ртути из сплава с платиной наблюдаются два пика, зависящих от концентрации ионов платины, то определение платины методом инверсионной вольтамперометрии необходимо проводить по площади под пиками (рис. 5).

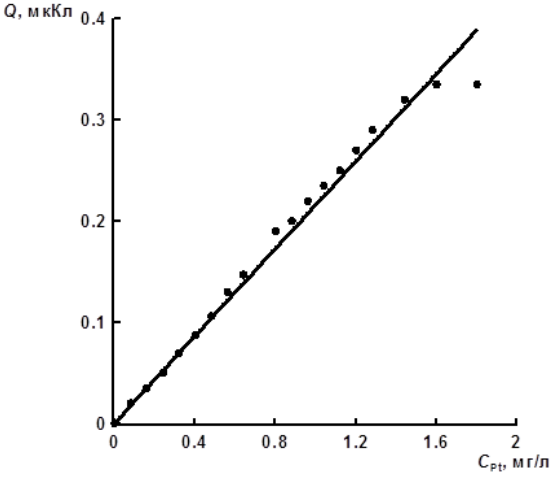


Рис. 5. Зависимость площади под двумя анодными пиками селективного электроокисления ртути из ИМС с платиной от концентрации ионов платины (IV) в растворе.

По площади под анодными пиками селективного электроокисления ртути из ИМС с платиной проводилось определение платины в золоторудном минеральном сырье [9], в крови, моче и опухолях онкобольных, прошедших лечение цисплатином [10, 11]. Данные, полученные методом ИВ, позволили установить, что при внутривенном введении цисплатина в кровь онкобольных наибольшая концентрация платины содержится в опухолевой ткани, затем в регионарных лимфатических узлах и наименьшее количество в легочной ткани и периферической крови. Этот факт позволил сократить дозу цисплатина при лечении онкобольных, но ввести дополнительную операцию локального облучения опухоли, потому

что в опухоли цисплатин ведет себя как радиосенсибилизатор. Нижняя граница определяемых содержаний составляет 0,02 мг/дм^3.

В литературе известны случаи использования других электроотрицательных металлов (Pb, Cu, Cd, In), селективное электроокисление которых из сплавов платина-металл или родий-металл позволяет определять платину и родий методом инверсионной вольтамперометрии [5, 12]. Чувствительность определения этих элементов зависит от состава ИМС, образующегося на поверхности электрода. Так для платины с ртутью на поверхности ГЭ формируется ИМС Hg_4Pt, а при определении платины по пику селективного электроокисления индия из бинарного сплава с платиной ИМС In_2Pt [13]. Поэтому чувствительность определения платины по пику селективного электроокисления ртути из ИМС с платиной в два раза больше, чем по пику селективного электроокисления индия.

В работе [5] установлен состав ИМС ртуть-родий (Hg_5Rh), селективное электроокисление ртути из которого позволяет определять родий в минеральном сырье и концентратах, содержащих родий (см. рис. 1, $E_п$ = 0,3 В). В работе [14] показана возможность определения родия методом ИВ по пику селективного электроокисления ртути из бинарного сплава с родием совместно с иридием (III). Иридий (III) способен участвовать только в процессе перезарядки хлоридных комплексов. Он не накапливается на поверхности ГЭ на стадии предварительного электролиза и потому не мешает определению родия. Нижняя граница определяемых содержаний родия составляет 0,01 мг/дм^3. Метод ИВ использован для определения родия в сплавах палладия [15].

1. Хустенко Л.А., Ларина Л.Н., Назаров Б.Ф. Экспресс-определение ртути в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии на углеродном электроде, модифицированном золотом // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 3. С. 297–302.

2. Ларина Л.Н., Колпакова Н.А., Романенко С.В., Хустенко Л.А. Определение ртути методом инверсионной вольтамперометрии в объектах окружающей среды // Материалы Всероссийской научной конференции «Аналитика России», Москва, 27 сентября–1 октября, 2004, С. 125.

3. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1996. 992 с.

4. Ivanova N.V., Pugatchev V.M., Nevostruev V.A., Kolpakova N.A. Phase analysis of platinum–lead and platinum–mercury electrolytic deposits // Journal of Solid State Electrochemistry. DOI 10.01007/s10008-002-0280-9.

5. Покриева Е.Г., Нестеров А.А., Колпакова Н.А.Оценка фазового состава электролитических осадков, содержа родий методом инверсионной вольтамперометрии // Фундаментальные исследования. /Российская академия естествознания, 2013, № 8 (3). С. 692–695.

6. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1963. 231 с.

7. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. – Воронеж, Изд-во Воронежского университета, 1988. 205 с.

8. Захарчук Н.Ф., Илларионова И.С., Юделевич И.Г. Некоторые закономерности формирования и разрушения слоя с аномальными электрохимическими свойствами в системе C—Hg—Hg(I)—Cl // Электрохимия, 1982, т. 18, № 3. С. 445–447.

9. Смышляева Е.А., Колпакова Н.А., Каминская О.В. Вольтамперометрическое определение платины в золоторудном сырье // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45, № 3. С. 94–96.

10. Колпакова Н.А., Смышляева Е.А., Тузиков С.А. и др. Определение платины методом инверсионной вольтамперометрии в биологических материалах // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 60 № 3. С. 303–306.

11. Колпакова Н.А., Смышляева Е.А., Завьялов А.А. и др. Определение платины методом инверсионной вольтамперометрии в биологических тканях у больных раком легкого // Известия ТПУ. 2003. № 4.

12. Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперометрии бинарных систем платина – металл // Журнал аналитической химии. 2001. №.8. С.835–839.

13. Устинова Э.М., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А. Применение индия в качестве металла-активатора для определения платины в золотосодержащем сырье // Известия ТПУ. Химия. 2012 . Т. 321. № 3. С. 89–92.

14. Колпакова Н.А., Куруленко Н.В. Определение родия в сплавах палладия методом ИВ. // Деп. НИТЭ-Хим. Черкассы. № 1397ХП-86. С.107–109.

15. Шифрис Б.С., Колпакова Н.А. Совместное определение, Rh и Ir методом ИВ в медно-никелевых концентратах // Журн. аналит. химии. 1982. Т.37, 312. С.2217–2220.

РЕСУРСНАЯ БАЗА УГЛЕРОДА – ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКТОР НАКОПЛЕНИЯ РТУТИ В РЫБЕ ИЗ БОЛОТНЫХ ОЗЕР. РЕЗУЛЬТАТЫ МНОГОЛЕТНИХ НАБЛЮДЕНИЙ В ДАРВИНСКОМ ЗАПОВЕДНИКЕ

[1]Комов В.Т., [2]Тиунов А.В., [1]Камшилова Т.Б., [1]Гремячих В.А.
[1]ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН, п. Борок
[2]ФГБУН Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, Москва

Токсикологическое значение накопления высоких доз ртути изучено существенно меньше для рыб, чем для теплокровных. Однако не единичны результаты исследований, свидетельствующие о нарушениях в функционировании физиологических систем рыб (поведение, развитие гонад, выработка половых гормонов) при накоплении ртути в мышцах до концентраций 0,2–1,0 мг/кг сырой массы [1]. В природных условиях содержание ртути такого уровня впервые в России было зарегистрировано в мышцах окуня из ацидных озер Дарвинского заповедника в процессе обработки материалов 1989 г [2]. С непостоянной периодичностью некоторые озера заповедника обследуются до настоящего времени. В 2013–2014 гг. проведен анализ изотопного состава углерода (соотношение $^{13}C/^{12}C$) в коллагене костей рыб (из коллекции жаберных крышек), в мышцах которых определение ртути было произведено в годы проведения экспедиций. Методы анализа описаны ранее [2–4]. Территория Дарвинского государственного заповедника с охранной зоной сильно заболочена и занимает около 700 км^2 в южной части полуострова, заключенного между Моложским и Шекснинским плесами Рыбинского водохранилища. В заповеднике и его охранной зоне насчитывается ~30 озер.

Расстояния между озерами невелики, а локальных источников загрязнения в заповеднике нет, что должно иметь следствием одинаковое поступление ртути с атмосферными выпадениями. Однако содержание ртути в мышцах окуня из разных озер варьирует в широких пределах, от < 0,1 мг Hg /кг сырой массы у окуня из циркумнейтрального оз. Хотавец до 0,5–1,0 мг Hg /кг сырой массы у рыб из ацидных озер. В результате многолетних исследований установлено, что концентрация ртути в мышцах окуня изменялась. Это изменение совпало с изменениями климатических условий: повышением средней температуры воздуха и воды в регионе за вегетационный период, уменьшением количества облачных дней зимой и летом, снижением запасов снега в зимние месяцы. Изменения концентраций ртути в мышцах рыб зависели от типа озер. В ацидных светловодных озерах (Мотыкино – 2 га, Дорожив – 200 га), расположенных на вершине верховых болот, не имеющих водосборного бассейна и обладающих длительным периодом водообмена, зарегистрировано повышение уровней накопления металла. В относительно больших по площади (20 га) ацидных темноводных озерах с более высокой скоростью водообмена (Дубровское, Темное) содержание ртути в мышцах снижалось. В малых (0,5 и 5 га) темноводных ацидных озерах (Змеиное, Утешково) и в циркумнейтральном озере (Хотавец – 200 га) изменение концентраций ртути в мышцах окуня было незначительным (рис. 1).

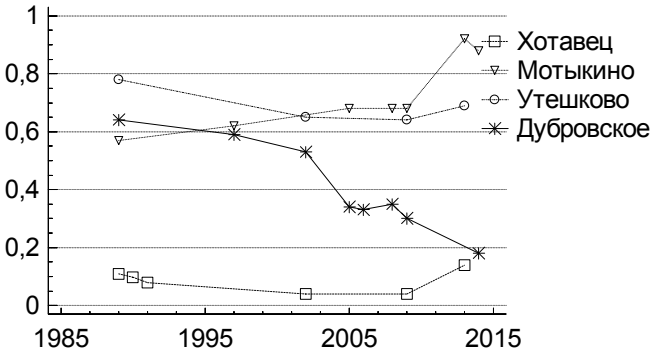


Рис. 1. Динамика изменения содержания ртути в мышечной ткани окуня в озерах разного типа Дарвинского заповедника.

При сравнении средних значений по всем озерам и в пределах каждого отдельно взятого ацидного озера в разные годы установлена отрицательная корреляционная связь между содержанием ртути в мышцах рыб и концентрацией тяжелого изотопа углерода в коллагене костей (величиной $\delta^{13}C$) (рис. 2). Установленная зависимость позволяет предположить причину различий разнонаправленных изменений содержания ртути в рыбе из разных озер Дарвинского заповедника в последние десятилетия. Мы полагаем, что она связана с разной реакцией на климатические изменения разнотипных озер, имеющих разные ресурсные базы углерода, формирующего биомассу озерной экосистемы.

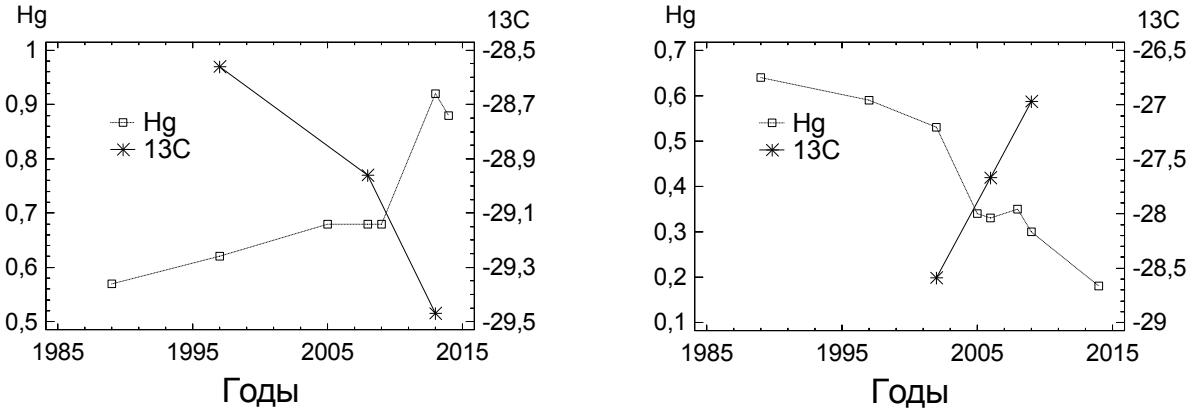


Рис. 2. Динамика содержания ртути (Hg, мг/кг сырой массы) в мышечной ткани и величины $\delta^{13}C$ (‰) в коллагене костей окуня в озерах Мотыкино (слева) и Дубровское (справа).

Ресурсной базой мы считаем суммарные результаты процессов продукции и деструкции органического вещества в озере и на площади водосборного бассейна. Главные из которых составляют

1. Первичная продукция фитопланктона, которая, по литературным данным, характеризуется пониженным уровнем содержания тяжелого изотопа углерода (величина $\delta^{13}C$, как правило, составляет от –10 до –30‰ по сравнению с –7‰ в атмосферной углекислоте) [5] и самыми низкими концентрациями ртути среди гидробионтов [6].

2. Образование метана в озерах в результате анаэробного разложения органического вещества и последующее окисление метана метанотрофными бактериями. Которые, в свою очередь, входят в рацион питания беспозвоночных низкого трофического уровня. Метан и продукты его окисления сильно обеднены ^{13}C (величина $\delta^{13}C$ часто < –60‰). В литературе есть данные о том, что эмиссия метана и метилртути до какой-то степени синхронизированы при изменениях уровня воды на затапливаемых территориях [7].

3. Анаэробное и аэробное разложение органического вещества на заболоченном водосборе. При высоком уровне болотных вод преобладает медленное анаэробное разложение с образованием метана [7] и, вероятно, с активным метилированием ртути (см. пункт 2). Образовавшиеся продукты окисления метана поступают с водосбора в озеро. При низком уровне болотных вод преобладают более интенсивные аэробные процессы разложения органического вещества [7] с высвобождением биогенных элементов, которые, попав в озеро с поверхностным стоком, стимулируют развитие фитопланктона.

Последний пункт не относится к светловодным озерам, расположенным на водоразделах (вершинах болотных массивов), так как водосборных бассейнов у них практически нет.

Повышение температуры, наблюдающееся в регионе последние десятилетия, должно способствовать протеканию всех биологических процессов в экосистемах Дарвинского заповедника. Однако для светловодных ацидных озер имеется существенное ограничение для развития первичных продуцентов: малое количество биогенных элементов, поступающих с атмосферными выпадениями исключительно на водную поверхность [8]. Для процессов метаногенеза существующие уровни поступления биогенных элементов ограничением не являются. Поэтому уменьшение содержания тяжелого изотопа углерода в коллагене рыб

почти на 1 % за неполные 20 лет может быть следствием увеличения объемов метана, вовлеченного в формирование биомассы экосистемы светловодных озер. Повышенная продукция метана сопровождалась ростом концентрации ртути в мышцах рыб на 30–40%. В ацидных темноводных озерах с площадью больше 20 га в этот же период времени содержание тяжелого изотопа ^{13}C в коллагене рыб росло, а содержание ртути снижалось. Причиной этого могло послужить, во-первых, увеличение первичной продукции в озере в результате большего количества биогенных элементов, поступающих с водосбора, и, во-вторых, уменьшение поступления ртути с поверхностным стоком в результате ее испарения в атмосферу с площади водосборного бассейна. В ацидных темноводных озерах площадью меньше 10 га анализируемые показатели не имели четко выраженного вектора изменений. Мы полагаем, что это может быть следствием комбинации вышеописанных процессов.

1. Scheuhammer A.M., Meyer M.W., Sandheinrich M.B., and Murray M.W. Effects of Environmental Methylmercury on the Health of Wild Birds, Mammals, and Fish. AMBIO, 2007, № 36. P. 12–19.

2. Haines T.A., Komov V.T., Jagoe C.H. Lake acidity and mercury content of fish in Darwin National Reserve, Russia. Environmental Pollution. 1992, V. 78, № 1–3. P. 107–112.

3. Комов В.Т., Пронин Н.М., и Мендсайхан Б. Содержание ртути в мышцах рыб реки Селенга и озер ее бассейна (Россия). Биология внутренних вод, 2014. № 2. С. 89–96.

4. Тиунов А.В. Стабильные изотопы углерода и азота в почвенно-экологических исследованиях. Известия РАН, Сер. Биол., 2007, № 4. С. 475–489.

5. Vuorio K., Meili M. & Sarvala J. Taxon-specific variation in the stable isotopic signatures (d13C and d15N) of lake phytoplankton. Freshwater Biology, 2006, V. 51. P. 807–822.

6. Watras CJ, Back RC, Halvorsen S, Hudson RJM, Morrison KA, Wente SP. Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs. Sci Total Environ 1998; V. 219, № 2, 3. P. 183–208.

7. Kelly C.A., Rudd J.W.M., Bodaly R.A., Roulet N.P., St. Louis V.L., Heyes A., Moore T.R., Schiff S., Aravena R., Scott K.J., Dyck B., Harris R., Warner B. & Edwards G. Increases in fluxes of greenhouse gases and methyl mercury following flooding of an experimental reservoir. *Environmental Science and Technology*, 1997, V. 31. P. 1334–1344.

8. Komov V.T., Stepanova I.K., Lazareva V.I., Robinson C.T. Spatial and temporal aspects in water chemistry of lakes in Darwin Reserve, northwest Russia. Archiv für Hydrobiologie. 1997, V. 139, № 1. P. 129–144.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ РТУТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ РЕКИ АМУР

Кондратьева Л.М., Андреева Д.В.
Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск
kondratevalm@gmail.com

Ртуть относится к глобальным биосферным поллютантам. Самой токсичной формой является метилртуть (CH_3Hg). Пристальное внимание к этому элементу вызвано все возрастающими масштабами его циркуляции в компонентах окружающей среды [1].

Ранее проблема ртутного загрязнения р. Амур обсуждалась в связи с работой Амурского ЦКК и скоплением ртуть содержащих отходов [2]. В настоящее время в Приамурье имеется противоречивая информация об источниках поступления ртути: с Верхнего Амура в результате активизации золотодобычи на территории Монголии; из водохранилищ, расположенных на российской и китайской территориях; со сточными водами промышленных предприятий.

Известно, что терригенный органический материал играет важную роль в динамике ртути между водоразделами и водоемами. Согласно проведенным расчетам [3], было установлено, что концентрация ртути достоверно возрастала с увеличением содержания длинноцепочечных углеводородов C_{23}–C_{35}, которые выступают в роли маркеров терригенных органических веществ (ОВ). Постоянное поступление в донные отложения (ДО) трудноразлагаемых ОВ, лимитирование содержания кислорода, формирование анаэробных условий в контактной зоне вода–дно способствуют активизации процессов метилирования ртути и увеличению, и ее подвижности, а значит и токсичности.

В настоящее время подходы к оценке экологического риска при загрязнении водных экосистем ртутью, принято рассматривать с учетом ее перехода в биологически доступную форму в результате метилирования. Как оказалось, активными агентами этого процесса могут выступать сульфатредуцирующие бактерии (СРБ), принадлежащие к роду *Desulfovibrio* и железоредуцирующие микроорганизмы, такие как *Geobacter* [4, 5]. Не смотря на доказанную роль микроорганизмов в метилировании ртути, остается отрытым вопрос, какой фактор все же является определяющим. Например, было установлено, что в донных отложениях ионы железа могут выступать в качестве терминального акцептора электронов, в результате возрастает скорость продукции CH_3Hg. В тоже время известны случаи, когда железо влияло на комплексацию и биодоступность ртути, однако скорость метилирования была значительно ниже, чем в условиях сульфатредуции или метаногенеза [6]. Метилирование ртути зависит от качественного состава используемых доноров и акцепторов электронов. Например, представители рода *Geobacter* продуцируют CH_3Hg в присутствии гидратов окиси железа или других акцепторов электронов – нитратов, ацетата или фумарата. Доказано, что многие представители бактерий и архей способны к метилированию ртути, однако при различных условиях и не всегда при железоредукции [7].

Несмотря на достигнутые успехи в изучении последствий ртутного загрязнения, существует недостаток информации относительно источников поступления ртути, ее поведения *in situ* в связи с региональной спецификой. Этот момент чрезвычайно важен для осознания факторов риска, поиска решений для эффективного управления возникающей проблемой.

В данной работе рассматривается роль микроорганизмов из различных местообитаний (криомикробоценозы, планктонные и бентосные микробные комплексы) в биоиндикации ртутного загрязнения экосистемы р. Амур.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были использованы криомикробоценозы, развивающиеся в зимний период во льдах и сульфатредуцирующие бактерии (СРБ), встречающиеся в воде и донных отложениях (ДО) на разных участках р. Амур. Пробы донных отложений (поверхностный слой 0–15 см) отбирали во время комплексной экспедиции (2009 г.) сотруд-

ников ИВЭП ДВО РАН по р. Амур в зоне влияния крупных притоков Зея, Бурея, Сунгари и выше г. Хабаровск. В 2013 г. проведены микробиологические исследования поверхностных и придонных слоев воды на двух створах Зейского водохранилища.

В марте 2011 г. были отобраны пробы льда в районе г. Хабаровска в 5 пунктах вдоль правого берега в основном русле р. Амур: нижний и верхний 0–20 см слои льда. Численность культивируемых гетеротрофных бактерий определяли путем высева расплава льда на агаризованные питательные среды. Потенциальную активность криомикробоценозов по отношению к лабильным источникам углерода (2% растворы пептона или глюкозы) оценивали по результатам экспериментального моделирования в присутствии солей ртути. Влияние ртути на развитие микробных комплексов in vitro определяли по изменению оптической плотности (ОП) питательной среды, измеряемой фотометрически на КФК-3-01 при длине волны 490 нм через 7 суток культивирования.

Численность СРБ определяли методом глубинного посева на агаризованную среду Морриса следующего состава (г/л): рыбный питательный агар – 35; пептон – 1; NaCl – 0,5; CH_3COOPb – 1; агар-агар – 20 и выражали в КОЕ (колонии образующие единицы) на грамм сырого веса ДО или на литр воды. При экспериментальном моделировании устойчивости СРБ к токсичным элементам были использованы их водорастворимые соли в следующих концентрациях: Cd^{2+} 0,001 и 0,002 г/л; Pb^{2+} 500 и 3000 мг/л; Hg^{+} 0,0005 и 0,001 мг/л.

Устойчивость сульфатредуцирующих бактерий к ртутному загрязнению

Несмотря на проводимый социально-экологический мониторинг зоны влияния крупных гидроэлектростанций на Амуре, официальные данные о содержании ртути в воде и донных отложениях Зейского и Бурейского водохранилищ пока отсутствуют.

Исследования, проведенные в июле 2006, показали, что наибольшие концентрации многих ионов тяжелых металлов были характерны для ДО, отобранных в устьевой зоне р. Бурея. Их содержание существенно отличалось на трансграничном участке в зоне влияния р. Сунгари. Так, на участке от устья р. Бурея до устья р. Сунгари концентрация ртути уменьшалась с 0,14 до 0,032 мг/кг, а кадмия – с 0,5 до 0,1 мг/кг. Ниже устья Сунгари содержание ртути в ДО у правого берега заметно превышало соответствующий показатель для ДО, отобранных у левого берега (0,075 и 0,032 мг/кг, соответственно). Содержание ртути в ДО сохранялось на достаточно высоком уровне фактически до г. Хабаровска (0,077 мг/кг).

Причиной повышенного содержания ртути в ДО ниже устья р. Бурея может быть некачественная лесосводка на затопленных территориях Бурейского водохранилища. Формирующиеся бентосные микробные комплексы, которые участвуют в разложении растительных остатков, выступают в качестве важных агентов в миграции ионов ртути в контактной зоне вода-дно. Бактериобентос из ДО, отобранных ниже стока рек Бурея и Сунгари, отличался повышенной устойчивостью к загрязнению ионами ртути. Максимальную устойчивость к ртути при концентрации 0,0005 мг/дм^3 проявляли аммонифицирующие и нитрифицирующие бактерии из ДО, формирующихся ниже устья р. Сунгари. Несмотря на низкую численность, денитрифицирующие бактерии, также оказались устойчивыми к ртутному загрязнению [8].

Наиболее адаптированными к загрязнению ионами ТМ оказались СРБ из донных отложений, отобранных в устьевых зонах рек Зея и Бурея (таблица). Это свидетельствует о хроническом загрязнении локальных участков р. Амур тяжелыми металлами. Увеличение концентрации ртути в два раза приводило к существенному сокращению численности бентосных СРБ ниже устья р. Сунгари, а бактериобентос в зоне влияния р. Бурея оказался более устойчивым к выбранному диапазону концентраций ртути. Кроме того, было отмечено, что ионы свинца выступали в качестве важного фактора активизации процесса сульфатредукции. Фактически одновременное присутствие ионов свинца и ртути может вызвать триггерный эффект: свинец может выступать инициирующим фактором, стимулируя рост СРБ, участвующих в процессе метилирования.

Микробиологические исследования, проведенные в 2013 г. показали, что планктонные СРБ из разных местообитаний Зейского водохранилища также оказались резистентными

Таблица. Влияние ионов тяжелых металлов на численность бентосных сульфатредуцирующих бактерий из различных местообитаний р. Амур (КОЕ/г сырого веса ДО)

Место отбора проб	Контроль	Концентрация, мг/л					
		Cd^{2+}		Hg^{2+}		Pb^{2+}	
		0,001	0,002	0,0005	0,001	500	3000
Ниже устья р. Зея	54000	25000	9000	20000	5000	1100	70000
Ниже устья р. Бурея	78000	30000	7000	50000	7000	9000	78000
Ниже устья р. Сунгари	123000	32000	12000	81000	4000	12000	93000
Выше г. Хабаровск	70000	19000	12000	27000	4000	8700	64700

к ртутному загрязнению (рис. 1). Наибольшей устойчивостью к ионам ртути отличались сульфатредукторы из придонных слоев воды, отобранных выше плотины. При концентрации $HgNO_3$ равной 0,0005 мг/л их активность была в 1,8 раз выше, чем в контроле, а при концентрации ртути 0,001 мг/л – была сопоставимой с контролем. Данных для объяснения феномена стимулирования роста микроорганизмов низкими концентрациями ионов ртути пока недостаточно, хотя для некоторых местообитаний известна тесная взаимосвязь между процессами сульфатредукции и метилирования ртути [9].

Поэтому в зонах с высокой интенсивностью сульфатредукции существуют предпосылки для высвобождения ртути из донных отложений и увеличения ее концентрации в воде. Ранее поведение ртути в р. Амур связывали в основном с присутствием гуминовых веществ [10], не принимая во внимание микробиологические процессы, происходящие в донных отложениях, включая восстановление сульфатов.

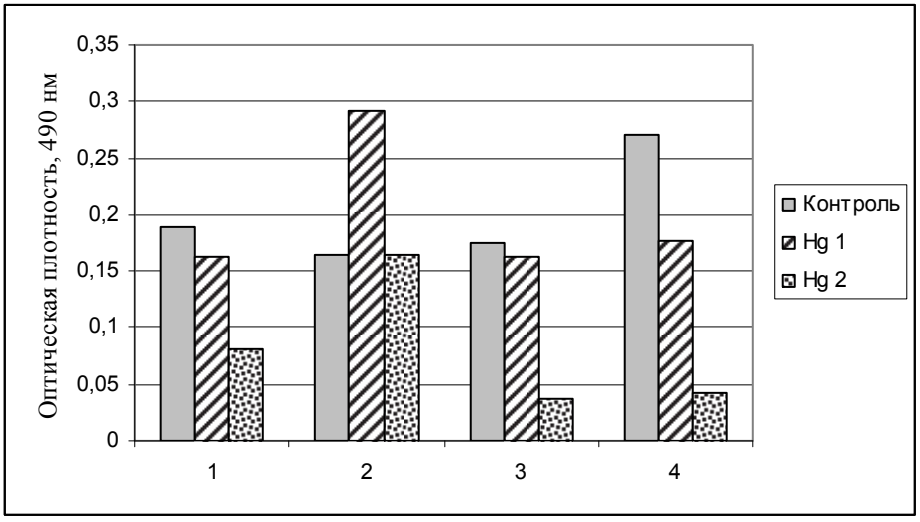


Рис. 1. Влияние ионов ртути (Hg1 – 0,0005 мг/л, Hg2 – 0,001 мг/л) на утилизацию лактата СРБ Зейского водохранилища: 1, 2 – 1 км выше плотины, поверхностная и придонная вода; 3, 4 – центральная часть, поверхностная и придонная вода.

Устойчивость криомикробоценозов к ртутному загрязнению

Многолетние микробиологические исследования свидетельствуют, что в период ледостава в воде р. Амур присутствуют железоредуцирующие и сульфатредуцирующие бактерии. Обе эти группы микроорганизмов могут стимулировать метилирование ртути при загрязнении водных масс ОВ, которые поступает со стоком крупных притоков Зея, Бурея и Сунгари. После техногенной аварии в бассейне р. Сунгари в ноябре 2005 г. загрязненные водные массы распространялись в р. Амур вдоль правого российского берега. Было показано, что многие органические вещества и токсичные элементы были аккумулированы во льдах [11].

В 2011 г. микробиологические исследования проб льда показали, что максимальная численность гетеротрофных культивируемых бактерий была характерна для нижнего слоя льда отобранном в районе железнодорожного моста. Вероятно, это связано с регулярным

поступлением недостаточно очищенных хозяйственно-бытовых и/или промышленных сточных вод во время формирования нижних слоев льда. В верхних слоях льда на обследованном участке отмечена низкая численность основных физиологических групп бактерий (аммонифицирующие, нитрифицирующие и фенолрезистентные).

При экспериментальном моделировании ртутного загрязнения было установлено, что повышенная резистентность микроорганизмов к солям ртути отмечена в нижнем слое льда напротив завода «Амуркабель» независимо от использованного источника углерода (рис. 2). Это свидетельствует о сформировавшейся устойчивости микроорганизмов за счет механизмов адаптации к хроническому загрязнению ионами ртути. Причем активность и резистентность были значительно меньше в районе железнодорожного моста, не смотря на высокую численность криомикробоценозов в нижнем слое льда. Есть основания полагать, что потенциальными источниками ртутного загрязнения могут выступать сточные воды завода «Амуркабель» и/или загрязненные водные массы, поступающие со стоком р. Сунгари (Китай). Однако, остается открытым вопрос, где первично происходит аккумуляция ионов ртути в донных отложениям или во льдах. В любом случае нами зарегистрированы устойчивые микроорганизмы именно в нижних слоях льда. В верхнем слое льда микробные комплексы были чувствительными к присутствию солей ртути. По одной из версий летучие соединения ртути (CH_3Hg) могут поступать в нижние слои льда при их продуцировании в донных отложениях при низких концентрациях кислорода.

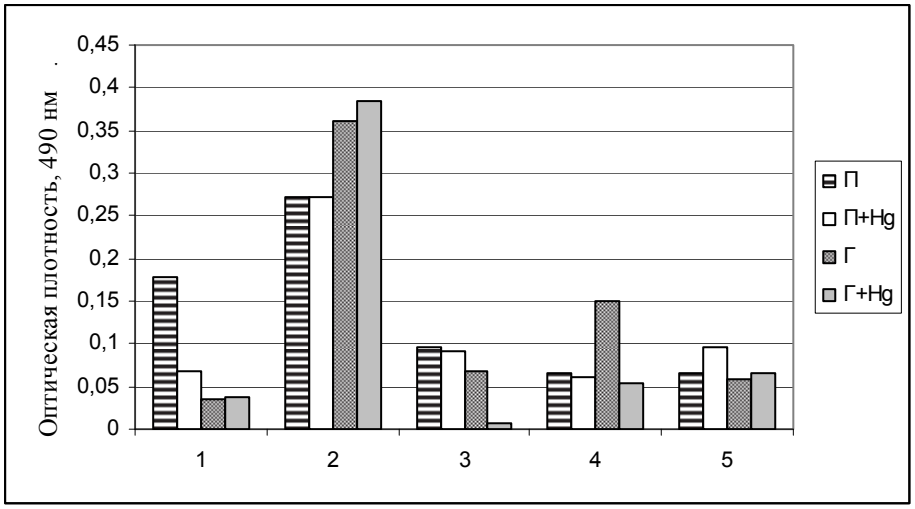


Рис. 2. Влияние ртути на утилизацию пептона (П) и глюкозы (Г) криомикробоценозами р. Амур: 1, 2 – верхний и нижний слои керна льда у завода «Амуркабель»; 3, 4 – верхний и нижний слои льда в районе железнодорожного моста; 5 – сток р. Плюснинка.

Таким образом, проведенные микробиологические исследования показали, что практически во всех местообитаниях р. Амур не зависимо от сезона присутствуют микроорганизмы устойчивые к ртутному загрязнению. Максимальную устойчивость проявляли сульфатредуцирующие бактерии из донных отложений, отобранных в устьевой зоне р. Бурея. Определяющим фактором ртутного загрязнения этого участка может выступать Бурейское водохранилище. Планктонные СРБ из придонных слоев воды, отобранных выше плотины Зейского водохранилища, также оказались резистентными к ртутному загрязнению. Более того, был зарегистрирован феномен стимулирования роста микроорганизмов низкими концентрациями ионов ртути. В зимний период индикаторами ртутного загрязнения водных масс р. Амур могут выступать криомикробоценозы, формирующиеся в нижних слоях льда. Метилированию ртути в период ледостава могут способствовать лимит кислорода, сброс недостаточно очищенных сточных вод, питание подземными железосодержащими водами и активизация процессов сульфатредукции в донных отложениях.

1. Scheuhammer A., Meyer M., Sandheinrich M., and Murray M. Effects of environmental methylmercury on the health of wild birds, mammals, and fish // Ambio. 2007. N 36. P. 12–18.

2. Кот Ф.С. Тяжелые металлы в донных отложениях Среднего и Нижнего Амура // Биогеохимические и экологические оценки техногенных экосистем бассейна реки Амур. Владивосток: Дальнаука. 1994. С. 123–135.

3. Лобус Н.В., Пересыпкин В.И., Шульга Н.А., Комов В.Т., Смуров А.В. Роль терригенного органического материала в поступлении ртути в донные отложения разреза река-эстуарий-иоре (например реки Кай и залива Нячанг Южно-Китайского моря) // Геология морей и океанов: Материалы XIX международной научной конференции. Т. IV. Москва: ГЕОС. 2011. С. 95–99.

4. Barkay T., Miller S. M., and Summers A. O. 2003. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems // FEMS Microbiol. Rev. 27. P. 355–384.

5. Fleming E.J., Mack E.E., Green P.G., and Nelson D.C. Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium // Appl. Environ. Microbiol. 2006. V. 72. P. 457–464.

6. Warner R.A., Roden E.E., Bonzongo J.C. Microbial mercury transformation in anoxic freshwater sediments under iron reducing another electron-accepting conditions // Environ. Sci. Technology. 2003. V.37. P. 2159–2165.

7. Kerin E.J., Gilmour C.C., Roden E., Suzuki M.T., Coates J.D., Mason R.P. Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria // Appl. Environ. Microbiol. 2006.V.72. N12. P. 7919–7921.

8. Кондратьева Л.М., Андреева Д.В., Голубева Е.М. Влияние крупных притоков на биогеохимические процессы в реке Амур // География и природные ресурсы. 2013. № 2. С. 36–46.

9. Arribere M., Dieguez M., Guevara S., Queimalinos C., Fajon V., Reissig M., Horvat M. Mercury in an ultraoligotrophic North Patagonian Andean lake (Argentina): Concentration patterns in different components of the water column // Journal of Environmental Sciences. 2010. V. 22. N 8. P. 1171–1178.

10. Кот Ф.С., Матюшкина Л.А., Рапопорт В.Л., Дугина И.О. К формам ртути в природных и городских почвах Среднего Амура // Биогеохимические и гидроэкологические особенности экосистем бассейна реки Амур. Вып. 11. Владивосток: Дальнаука. 2001. С. 119–130.

11. Кондратьева Л.М., Бардюк В.В., Жуков А.Г. Аккумуляция и трансформация токсичных веществ во льдах рек Амур и Сунгари после техногенной аварии в Китае в 2005 г. // Лед и снег. 2011. № 4. С.118–124.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ КОМПАКТНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЛАМП

[1]Косенко В.В., [2]Левченко Л.М., [2]Галицкий А.А., [2]Сагидуллин А.К.
[1]ООО СибРтуть, Новосибирск
[2]ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
luda@niic.nsc.ru

Ртутное загрязнение имеет особое значение для России и ассоциируется, в первую очередь, с деятельностью промышленных предприятий, производящих ртуть и ее соединения, использующих ртуть в производственных циклах и как следствие утилизацией ртутьсодержащих отходов, особенно многочисленных отходов с малым содержанием ртути, накопленных в последнее время (строительные грунты, почвогрунты, люминофоры, стеклобой компактных люминесцентных ламп, пестицид-гранозан и т.д.).

Существующие в настоящее время, технологии демеркуризации твердых отходов рассчитаны в основном на переработку отходов с высоким содержанием ртути. Принятый в нашей стране Федеральный Закон № 261-ФЗ от 23.09.2009 «Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности…» в связи с увеличением выпуска компактных люминесцентных ламп, определил чрезвычайно важную задачу - утилизации и демеркуризации компактных люминесцентных ламп.

В связи с этим, фундаментальное физико-химическое исследование, направленное изучение процессов окисления, иммобилизации ртути в твердых отходах, в частности компактных люминесцентных ламп, оценка эффективности демеркуризирующих растворов и разработка параметров реагентной технологии демеркуризации твердых отходов с низким содержанием ртути чрезвычайно актуально.

Для технологии утилизации РСО, преимущественно компактных люминесцентных ламп (КЛЛ) была разработана принципиальная схема процесса демеркуризации, создано экспериментальное оборудование – установка УУРО (утилизации ртутьсодержащих отходов) и отработаны технологические характеристики. Состав КЛЛ и содержание ртути представлено в таблице 1.

Таблица 1. Состав и содержание ртути в КЛЛ

КЛЛ	Состав, % мас.	Среднее содержание ртути, мг в лампе
Phoenix Light 25W	оксид иттрия (Y_2O_3) активированным Eu (европием)	1,5±0,2
Compact Electronic 20W	Y_2O_3 активированным Eu	0,7±0,1
Compact Electronic 23W	Y_2O_3 активированным гафнием	1,3±0,2
Compact Electronic 26W	Y_2O_3 активированным гафнием	1,8±0,2
Svetlon 30W	Y_2O_3 активированным гафнием	3,2±0,4
Happy Light 28W	Y_2O_3 активированным гафнием	2,2±0,3
Космос SP 26W	Y_2O_3 активированным гафнием	3,3±0,4

Показано, что компактные люминесцентные лампы нового поколения содержат меньшее количество ртути от 0,7 до 3,3 мг на лампу. В силу этого предпочтительна реагентная технология с применением окислителей и демеркуризирующих растворов.

На рисунке 1 представлена эффективность растворов, которая определялась после проведения процесса демеркуризации и последующей отгонки ртути в демеркуризированном образце и ртути после промывки этого образца водой. Показано, что наиболее эффективными демеркуризаторами являются растворы 3% йода в 30%-ном растворе KJ, 5% раствор полисульфида кальция и 5% раствор полисульфида натрия.

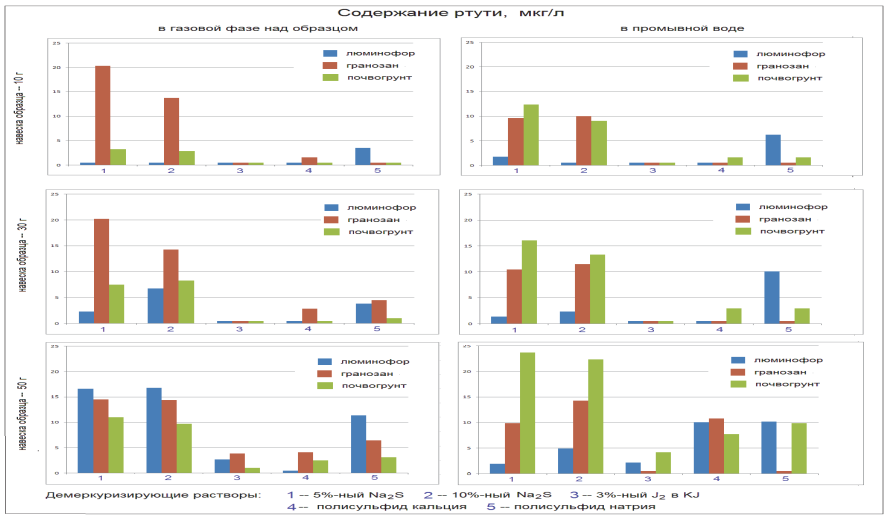


Рис. 1. Эффективность демеркуризирующих растворов.

На основании проведенных исследований были определены в качестве окислителя – 2 % мас. раствор 4-5% дихлорамина, либо 0,5 % мас. раствор 20% хлорной извести, в качестве демеркуризирующего раствора – 5% раствор полисульфида кальция.

Дальнейшие исследования по разработке технологии демеркуризации ККЛ были проведены с раствором полисульфида кальция, как более экономичного. Процесс получения раствора полисульфида кальция CaS_n основывался на известной реакции взаимодействия оксида кальция, либо гидроксида кальция с серой $CaO + S + H_2O$ (кипячение 2 часа) → CaS_n + осадок бледно-желтого цвета.

Раствор полисульфида кальция CaS_n был получен при следующем мольном соотношении (Ca:S = 1:3,1). Было взято 50 г CaO + 90 г S и получено 500 мл раствора CaS_n с концентрацией кальция в растворе = 22 г/л (0,55М), содержанием серы = 92 г/л (2,88 М). Следует отметить, что рабочие растворы долго не хранятся, даже будучи герметично закрытыми. Через 10 часов в них появляется осадок серы. Лабораторный метод синтеза раствора CaS_n был опробирован в условиях цеха ООО «СибРтуть». Был отработан полупромышленный синтез раствора полисульфида кальция и созданы на него технические условия (ТУ 1415-001-55481765-2009). Содержание сульфидной серы в CaS_n (26,2±2,4 г/дм^3), определяли по разработанной нами фотоколориметрической методике, основанной на зависимости оптической плотности раствора CaS_n при 540 нм от содержания серы.

Для отработки технологии демеркуризации РСО было проведено изучение процесса демеркуризации люминофора КЛЛ в зависимости от количества сульфидной серы (S^{2-}) в растворе CaS_n и времени демеркуризации. В таблице 2 приведены результаты содержания ртути в растворах после проведения процесса демеркуризации при различном соотношении Hg^{2+}:S^{2-}.

Таблица 2. Определение ртути в растворах после проведения процесса демеркуризации

№ раствора	отношение Hg^{2+}:S^{2-}	C_{Hg}, мкг/л после обработки раствором CaS_n
1	**1 : 11,4**	**0**
2	1: 9,1	0,6
3	1: 5,7	1,5
4	1: 2,3	17,3 мг/л
5	1: 1,1	45,8 мг/л

Таким образом, ртуть отсутствует в растворе после проведения процесса демеркуризации раствором CaS_n при соотношении Hg^{2+}:S^{2-} = 1:11,4. Для оптимизации количества CaS_n и времени проведения процесса демеркуризации люминофора раствором CaS_n были проведены эксперименты на люминофоре КЛЛ, результаты представлены в таблице 3, 4.

Таблица 3. Результаты анализа на содержание ртути в промывной воде демеркуризированных образцов

Кол-во раствора CaS_n, мл	Среднее C_{Hg}, мкг/л
10	0,3±0,1
7	0,5±0,1
4	0,8±0,2

Таблица 4. Результаты анализа на содержание ртути в промывной воде демеркуризированных образцов

Время выдержки образца с раствором CaS_n , ч	Среднее C_{Hg}, мкг/л
1	0,4±0,2
5	0,5±0,2
24	0,4±0,3
72	0,6±0,3
168	0,9±0,4

Результаты экспериментов показали, что промывные воды после проведения процесса демеркуризации люминофора содержат ртуть ниже уровня ПДК (2,1 мг/кг). Таким образом, был предложен упрощенный и эффективный способ демеркуризации ртутьсодержащих отходов для их утилизации, при котором достигается снижение концентрации паров ртути в воздухе над отходами и водной вытяжки после промывки демеркуризированных отходов до уровня ПДК, а также достижение долговременности (в пределе – бессрочности) эффекта очистки от ртути, заключающийся в том, что перед обработкой 2,5–12% раствором CaS_n отходы смешивают с окислителем, содержащим активный хлор, и выбранным из ряда: хлорная известь, белизна, хлорамин, при этом отходы смешивают с окислителем в количестве 0,15–10,0 % мас. от массы отходов, а соотношение раствора полисульфида кальция к смеси отхода и окислителя равно 1–4:10 % мас. соответственно, в смесь отходов и окислителя вводят также и воду в количестве 25–50 % мас. от массы отходов.

Была создана экспериментальная установка утилизации и демеркуризации КЛЛ (стандарты Е14 и Е27). Принципиальная схема приведена на рисунке 2. Как видно из рисунка 2 весь процесс может быть разбит на три стадии: дробление и сепарация КЛЛ; стадия демеркуризации люминофора в стеклобое КЛЛ; стадия утилизации образовавшихся газообразных продуктов.

Как и принципиально-технологическая, принципиальная аппаратурно-технологическая схема процесса утилизации ртутьсодержащих отходов представлена тремя основными модулями: модуль дробления и сепарации КЛЛ; модуль демеркуризации люминофора в стеклобое КЛЛ, модуль утилизации образовавшихся газообразных продуктов.

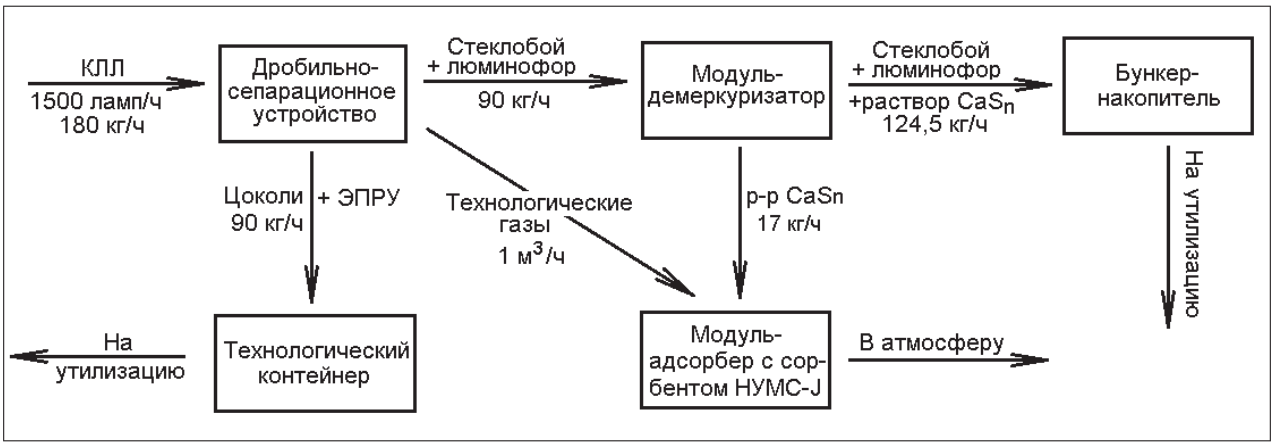


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема процесса утилизации компактных люминесцентных ламп

В модуль дробления и сепарации, который представляет собой скошенный цилиндр через съемную металлическую трубу, стеклянной колбой вниз подается компактная люминесцентная лампа. Вращающейся цепью, закрепленной на приводе, происходит измельчение стеклянной колбы с люминофором до размеров частиц 1…5 мм. Привод крепится на приварной штанге. Другим решением может являться крепление привода на фланце с подшипником. После измельчения стеклянной колбы, ЭПРУ с цоколем выталкивается через отверстие в трубе, конструктивные размеры которого подобраны по типоразмеру лампы и по наклонной металлической пластине попадают в технологический контейнер. Измельченный стеклобой с люминофором попадают в модуль демеркуризации. Через патрубок модуль заполняется 35 л раствора демеркуризатора. В модуле происходит реакция связывания ртути с переводом ее в нерастворимое соединение – сульфид ртути. Привод-редуктор вращает перфорированный шнек и полученная смесь стеклобоя, люминофора и сульфида ртути поднимаясь по модулю через выгрузное отверстие попадает в бункер-накопитель. Перфорация шнека позволяет избежать излишних потерь раствора демеркуризатора, а бункер-накопитель снабжен герметичной крышкой. Установка помещается на подвижную платформу на резиновом ходу. Конусная часть модуля демеркуризации снабжена подвижным креплением к платформе, что позволяет легко опустить установку и демонтировать шнек через крепление на фланце. Для слива остатков демеркуризирующего раствора внизу модуля предусмотрен сливной кран с вентилем. Демеркуризирующий модуль снабжен фланцем, к которому присоединяется модуль-адсорбер с сорбентом НУМС-J. Адсорбер представляет собой металлическую трубу, в нижней и верхней части которой находится перфорированная фторопластовая вставка. Адсорбер заполняется сорбентом НУМС-J. Привод модуля – канальный вентилятор. На основании представленной эскизно-конструкторской документации на ЭО были разработаны чертёж общего вида в соответствии с ГОСТ 2.102-68 и спецификация в соответствии с ГОСТ 2.106, собрана экспериментальная установка УУРО и разработана программа и методика исследовательских испытаний экспериментального оборудования (рис. 3).



Рис. 3. Общий вид установки УУРО

Технологические характеристики установки: производительность – 1000…1500 ламп/час; класс опасности отходов – IV (малоопасные); виды перерабатываемых РСО: КЛЛ, трубчатые ЛЛ, твёрдые РСО; потребление эл/эн – 0,9 кВт*ч; расход рабочего раствора окислителя (20% ХИ) – 45 л/смена; расход рабочего раствора демеркуризатора (5% CaSn – 35…65 л/смена; количество обслуживающих работников – 1 чел. На созданной установке утилизации ртутьсодержащих отходов (УУРО) были проведены испытания по утилизации КЛЛ, почвогрунта, гранозана (загрузка 90 кг/час) и обезвреживание ртутьсодержащего стеклобоя путем обработки демеркуризационным раствором (CaS_n) (содержание ртути 0,0038 % мас, количество раствора CaSn – 30 л/час, время демеркуризации 1 час) с иммобилизацией ртути и переводом в нерастворимое соединение – суль-

фид ртути; обеспечение остаточного загрязнения соединениями ртути цоколей и ЭПРУ до величин менее ПДК ртути в почве 2,1 мг/кг.

В ходе испытаний контролировали процесс очистки воздуха от паров ртути в адсорбере, заполненным сорбентом НУМС-J, содержание ртути в атмосферном воздухе менее ПДК (0,0003 мг/м^3) при максимальном содержании паров ртути в воздухе рабочей зоны не более 0,01 мг/м^3.

По завершении процесса демеркуризации, полученные твердые демеркуризированные продукты (стеклобой с люминофором, почвогрунт и гранозан) исследовались в ФГУ «ЦЛАТИ» на токсичность и содержание ртути в промывных водах. Получено заключение о безопасности отходов, которые были отнесены к твердым отходам IV класса опасности, согласно СанПиН 2.1.7.1322-03

1. Левченко Л.М., Косенко В.В., Галицкий А.А., Митькин В.Н. Способ утилизации ртутьсодержащих отходов / Патент RU 2400 545. Опубл. 27.09.2010. Бюл. № 27.

2. Левченко Л.М., Косенко В.В., Галицкий А.А., Сагидуллин А.К. Способ утилизации твердых ртутьсодержащих отходов и устройство для его осуществления / Патент № 2522676. Опубл. 20.07.2014 г. Бюл. № 20.

СОРБЦИЯ ИОНОВ РТУТИ(II) КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ И АМОРФНЫМИ (ГИДР)ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА, АЛЮМИНИЯ И МАРГАНЦА

Кропачева Т.Н., Петухова А.М., Антонова А.С.
Удмуртский государственный университет, Ижевск

Введение

Среди тяжелых металлов-экотоксикантов ртуть относится к числу наиболее опасных загрязнителей окружающей среды [1], что отражается низкими значениями ее ПДК (ОДК), установленными для воздуха, воды, почвы, продуктов питания. В окислительных условиях хорошо аэрируемых водных сред доминирующей формой существования ртути являются соли двухвалентной ртути Hg^{2+}, а в восстановительных – ионы Hg_2^{2+} и металлическая ртуть Hg. Миграционная подвижность легко гидролизующихся катионов Hg^{2+} в водных системах контролируется процессами комплексообразования с неорганическими (Cl^- и др.) и органическими (гуминовые и фульвокислоты) лигандами, а также процессами сорбции на взвешенных/коллоидных органических и минеральных частицах [2]. Сорбция ионов Hg^{2+} с последующей седиментацией частиц приводит к удалению их из водной фазы, что является эффективным естественным способом иммобилизации этого опасного токсиканта в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод, шламах и пр. В природных и техногенных системах среди неорганических фаз- аккумуляторов ионов тяжелых металлов, и в том числе Hg^{2+}, большую роль играют кристаллические и аморфные оксиды, оксигидроксиды и гидроксиды Fe(III, II), Al (III) и Mn (IV, III). Изучение сорбционной способности этих (гидр)оксидов по отношению к ионам Hg^{2+} позволяет оценить возможность получения стабильного связанного состояния Hg^{2+} и предсказать экологический риск, вызванным возможной десорбцией ртути из различных загрязненных седиментов. Природные оксиды и гидроксиды Fe, Al и Mn могут быть также использованы в качестве неорганических мелиорантов для стабилизации катионов Hg^{2+}, как и других тяжелых металлов, в загрязненных почвах [3]. В отличии от других токсичных металлов (Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} и пр.), литературные сведения по сорбционным равновесиям с участием ионов Hg^{2+} и неорганических (гидр)оксидов Fe, Al и Mn относительно малочисленны [4, 5]. В связи с этим, целью настоящей работы являлось систематическое исследование сорбции ионов Hg^{2+} из водных растворов несколькими модельными сорбентами – кристаллическими оксидами железа (гематит α-Fe_2O_3), алюминия (γ-Al_2O_3) и марганца (пиролюзит β-MnO_2), а также аморфными формами соответствующих (гидр)-оксидов.

Материалы и методы

В качестве сорбентов (табл.1) использовались коммерческие препараты кристаллических оксидов (γ-Al_2O_3, гематит α-Fe_2O_3, пиролюзит β-MnO_2), а также слабоокристаллизованные (аморфные) формы. Гидрогель Fe(III) (ввиду неопределенности состава используется условная формула $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$) получали путем быстрого щелочного гидролиза раствора $Fe(NO_3)_3$, для чего к раствору соли с концентрацией 0,05–0,1 моль/дм^3 добавляли 20% раствор NaOH до pH = 8,5. Полученный феррогель многократно промывали дистиллированной водой (до нейтральной реакции среды и отсутствия в ней NO_3^- -ионов) и хранили в виде суспензии. Определение содержания Fe(III) (в расчете на Fe_2O_3) в феррогеле проводили путем растворения аликвоты в кислоте и последующим комплексонометрическим титрованием раствором ЭДТА по общепринятой методике. Аморфный гидроксид марганца ($MnO_2 \cdot xH_2O$) был получен путем растворения 4,1 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ в 900 см^3 дистиллированной воды с последующим добавлением 100 см^3 раствора, содержащего 2,2 г $KMnO_4$ и 1,6 г КОН. Полученный осадок выдерживали в течение 1 ч при постоянном перемешивании, отстаивали 30 мин и многократно промывали дистиллированной водой методом декантации до отрицательной реакции на Cl^--ионы. Содержание Mn(IV) (в расчете на MnO_2) в $MnO_2 \cdot xH_2O$ определяли путем обратного титрования, основанного на восстановлении Mn(IV) щавелевой кислотой (при нагревании до 80°С в присутствии H_2SO_4) с последующим титрованием ее избытка стандартным раствором $KMnO_4$. В сорбционных опытах использовали всегда свежеприготовленные гидрогели (срок хранения в закрытом сосуде при комнатной температуре не превышал двух

дней). Удельная площадь поверхности сорбентов (табл. 1) была определена на основании изотерм низкотемпературной сорбции азота четырехточечным методом БЭТ на приборе Sorbi-M®.

Таблица 1. Некоторые характеристики изучаемых сорбентов

Сорбент	$S_{уд}$, $м^2/г$ (эксп. данные)	$pH_{ТНЗ}$ (лит. данные)
Гематит α-Fe_2O_3	13±1	7,5–9,5
Оксид алюминия γ-Al_2O_3	36±3	8,1–9,8
Пиролюзит β-MnO_2	63±3	4,4–5,9
$Fe_2O_3 \cdot xH_2O$	170±6	7,5–8,5
$Al_2O_3 \cdot xH_2O$	112±17	8,2–9,5
$MnO_2 \cdot xH_2O$	142±22	1,8–2,2

Исходный раствор Hg^{2+} с концентрацией ~10^{-2} моль/дм^3 был приготовлен из препарата азотнокислой ртути $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O$ с последующим установлением точной концентрации путем титрования этим раствором стандартного раствора NaCl в присутствии дифенилкарбозона. Сорбция катионов Hg^{2+} изучалась в статическом режиме при непрерывном перемешивании в течении 30–60 мин. Необходимую кислотность среды создавали или поддерживали растворами HNO_3 и KOH. Измерение pH растворов проводилось с использованием стеклянного электрода ЭС-10603/7 и электрода сравнения ЭСр-10103). Постоянство ионной силы в растворах (I = 0,1 моль/дм^3) обеспечивали добавлением фонового электролита (KNO_3 + HNO_3). Все исследования проводили при температуре 20±2°C. Исходное содержание реагентов в сорбционных экспериментах составляло: 10^{-4} – $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 (Hg^{2+}) и 1 г/дм^3 (сорбенты). После проведения сорбции (гидр)оксиды отфильтровывали через бумажный фильтр (синяя лента) и измеряли pH равновесного раствора. Остаточную концентрацию Hg^{2+} в растворах после сорбции определяли потенциометрически на иономере И-160МИ с использованием ион-селективного электрода (Hg-ИСЭ, «Вольта»). Предварительно установленные характеристики этого электрода показывают возможность определения содержания Hg^{2+} в широком диапазоне концентраций (10^{-5} – 10^{-2} моль/дм^3, крутизна электродной функции 27,5 мВ/pHg).

Результаты и обсуждение

Одним из основных факторов, влияющих на степень сорбции катионов металлов (гидр)оксидами Fe, Al и Mn, является кислотность среды. С увеличением pH раствора сорбция катионов Hg^{2+} на всех изучаемых (гидр)оксидах возрастает, причем, резкий рост наблюдается в узком диапазоне pH (1 < pH < 3), лежащим в сильнокислой среде (рис. 1). Значения pH, соответствующие 50% степени сорбции Hg^{2+} (pH_{50}), лежат в диапазоне pH_{50} = 1,7 (Fe_2O_3) – 2,2 (Al_2O_3, MnO_2). Это значительно ниже, чем значения pH_{50} для катионов других тяжелых металлов на этих же сорбентах. Так, для кристаллических (гидр)оксидов железа (гематит, гетит) в идентичных условиях сорбции величины pH_{50} составляют: 4,9 (Pb^{2+}); 5, 6 (Cu^{2+}); 6,3 (Zn^{2+}); 7,0 (Ni^{2+}) [6,7]. Таким образом, в целом ряд сорбционной «активности» двухзарядных катионов тяжелых металлов на (гидр)оксидах Fe выглядит следующим образом: Hg^{2+} >>

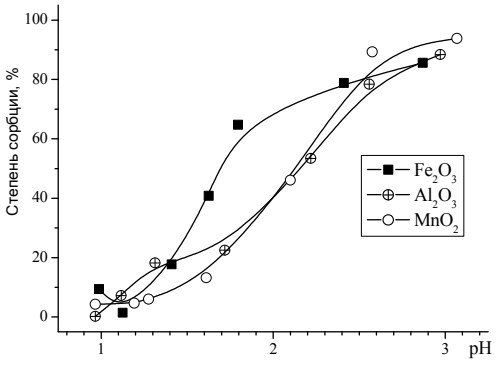


Рис. 1. Зависимость степени сорбции ионов Hg^{2+} различными оксидами от кислотности среды. Концентрация Hg^{2+} 10^{-4} моль/дм^3, сорбента 1 г/дм^3.

Pb^{2+}>Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}, Cd^{2+}. Установленная сорбционная последовательность носит достаточно общий характер и наблюдалась ранее на многих неорганических фазах [8]. Наличие сильной сорбции, не смотря на положительный заряд поверхности сорбентов (т.к. $pH_{сорбц}$ < $pH_{ТНЗ}$), исключает электростатический механизм связывания катионов Hg^{2+} с поверхностью. Согласно теории, поверхностного комплексообразования, катионы многих металлов сорбируются на (гидр)оксидах (≡SOH) за счет образования внутрисферных комплексов по схемам:

$$\equiv SOH + Hg^{2+} \leftrightarrow \equiv SOHg^{+} + H^{+}$$
$$2 \equiv SOH + Hg^{2+} \leftrightarrow \equiv (SO)_2Hg + 2H^{+}$$
$$\equiv SOH + Hg^{2+} + H_2O \leftrightarrow \equiv SOHgOH + 2H^{+}.$$

Повышение pH раствора смещает равновесие данных реакций в сторону образования поверхностных комплексов, что и является причиной увеличения сорбции с ростом pH.

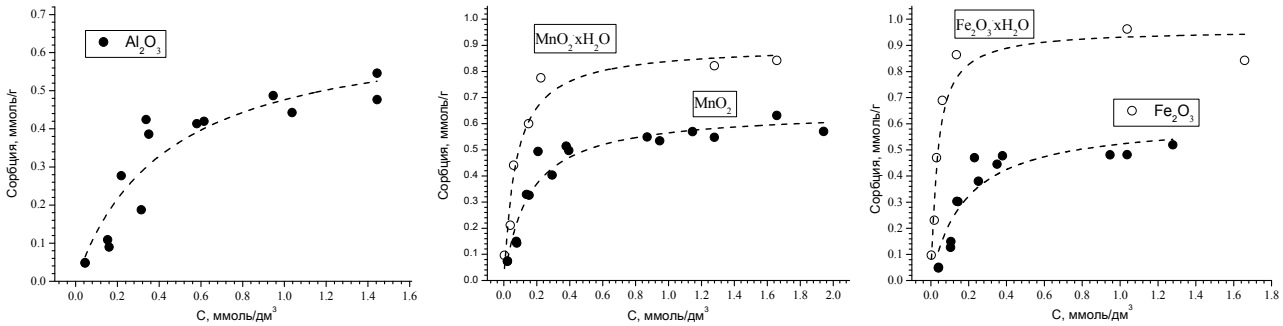


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Hg^{2+} на различных оксидах (линии проведены на основании рассчитанных по уравнению Ленгмюра констант). Концентрация сорбента 1г/дм^3, $pH_{сорбц.}$ = 2–3).

Таблица 2. Опытно-расчетные данные по изотермам сорбции Hg^{2+}

Сорбент ($pH_{сорб}$)	Параметры уравнения Ленгмюра $\Gamma = \Gamma_{макс} \cdot K_L \cdot C/(1+K_L \cdot C)$			Параметры уравнения Френдлиха $\Gamma = K_F \cdot C^{1/n}$		
	$\Gamma_{макс}$, ммоль/г мг/г	K_L, дм^3/ммоль	R^2	K_F	n	R^2
α-Fe_2O_3 (pH=2,7–2,4)	0,62 (±0,06) 124 (±12)	5,43 (±1.60)	0,86	0,55±(0,07)	2,56 (±0,61)	0,70
γ-Al_2O_3 (pH=2,3–1,8)	0,68 (±0,09) 136(±18)	2,32 (±0,79)	0,87	0,47 (±0,03)	2,10 (±0,38)	0,81
β-MnO_2 (pH=3,2–2,7)	0,65 (±0,03) 130 (±6)	6,60 (±1,16)	0,94	0,57 (±0,04)	2,92 (±0,50)	0,82
$Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ (pH=3,4–2,9)	0,91 (±0,05) 182 (±10)	28,94 (±6.89)	0,96	0,87 (±0,10)	4,75 (±0,50)	0,76
$MnO_2.xH_2O$ (pH=3,6–2,2)	0,90 (±0,05) 180 (±10)	13,90 (±3.50)	0,95	0,81(±0,10)	4,19 (±1,08)	0,82

Изотермы сорбции Hg^{2+} на изучаемых (гидр)оксидах (рис. 2) описываются уравнением Ленгмюра значительно лучше, чем уравнением Френдлиха (табл. 2). Емкость ($\Gamma_{макс}$) всех кристаллических оксидов приблизительно одинакова (120–140мг Hg на г сорбента), что выше, чем это было определено авторами в работах [4, 5]. Коэффициенты распределения, рассчитанные для начальной линейной области изотерм, составляют (2–4)·10^3 см^3/г. Аморфные сорбенты ($Fe_2O_3.xH_2O$, $MnO_2 \cdot xH_2O$) имеют более высокую емкость (180–170 мг Hg на г сорбента) благодаря более высокой концентрации сорбционных центров в сочетании с большей удельной поверхностью. Более высокая реакционная способность ОН-групп аморфных гидроксидов приводит к значительному (в 2–4 раза) увеличению константы K_L для аморфных сорбентов по сравнению с кристаллическими аналогами (табл. 2). В целом, энергия сорбционного взаимодействия изменяется в ряду сорбентов следующим образом:

$Fe_2O_3 \cdot xH_2O > MnO_2 \cdot xH_2O > \beta\text{-}MnO_2 \approx \alpha\text{-}Fe_2O_3 > \gamma\text{-}Al_2O_3$. Таким образом, катионы Hg^{2+} характеризуются исключительно сильным (по сравнению с другими двухзарядными катионами) сорбционным связыванием с оксидами и гидроксидами Fe(III), Al(III) и Mn(IV), в особенности с их аморфными формами. При кислотности, характерной для природных водных систем (pH = 6–8), степень сорбции Hg^{2+} составляет практически 100% (степень концентрирования 10^4–10^5), что исключает возможность обратного процесса – десорбции Hg^{2+} в водную фазу даже в умеренно кислой среде, что делает природными оксиды Fe, Al и Mn эффективными фазами-«ловушками» ионов ртути.

1. Петросян В.С. Глобальное загрязнение окружающей среды ртутью и ее соединениями// Россия в окружающем мире: 2006 (аналитический ежегодник) Ред. Н.Н. Марфенина, С.А. Степанова. М.: МНЭПУ, Авант. 2007.С.149–163.

2. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресныхповерхностных водах. Л.: Гидрометеоиздат.1986. 270 с.

3. Копцик Г.Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение. 2014. №7. С.851-868.

4. Liang P., Li Yi-Chun, Zhang C, etc Effect of salinity and humic acid on the sorption of Hg on Fe and Mn hydroxides// J. Hasardous Materials. 2013. Vol. 244–245. P. 322–328.

5. Kim C.S., Rytuba J., Brown G.E.Jr. EXAFS study of mercury(II) sorption to Fe-and Al-(hydr)oxides. I. Effect of pH//J. Colloid Interface Sci. 2004. Vol.271. P.1–15.

6. Кропачева Т.Н., Антонова А.С., Рабинович Ю.В., Корнев В.И. Комплексоны как реагенты для деметаллизации загрязненных седиментов //Журн. прикл. химии. 2014. Том. 87. № 10. С.1421–1428.

7. Антонова А.С., Кропачева Т.Н., Дидик М.В., Корнев В.И. Влияние ЭДТА на сорбцию тяжелых металлов гетитом//Вестник Удмуртского университета. Сер. Физика. Химия. 2013. № 1. С. 3–10.

8. Smith K.S. Metal Sorption on Mineral Surfaces: An Overview with Examples Relating to Mineral Deposits // Reviews in Economic Geology. Vol. 6A The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. 1999. P. 161–182.

БИОХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ РАЗВИТИЯ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ПАТОЛОГИИ ПРИ ХРОНИЧЕСКОЙ ЭКСПОЗИЦИИ ПАРАМИ РТУТИ

Кудаева И.В., Попкова О.В., Катаманова Е.В., Дьякович О.А.,
Маснавиева Л.Б., Бударина Л.А.
ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», Ангарск
kudaeva_irina@mail.ru

В прошедшие десятилетия интоксикации и отравления ртутью достигли высокого уровня в результате загрязнения окружающей среды [1, 2]. Эпизоды интоксикации ртутью, в основном, связаны с употреблением зараженной ртутью пищи (рыба, морепродукты) и условиями профессиональной деятельности [3–7]. Существуют доказательства того, что экспозиция метилртутью в зрелом возрасте может увеличить риск развития сердечно-сосудистых заболеваний [8]. В частности, была показана роль ртути в развитии атеросклероза и в условиях in vitro [9, 10]. А выключение из биохимических процессов реакций, обязанных своему осуществлению SH-, COO-, NH2+-группам, приводит к дискоординации обмена веществ и дестабилизации ЛП комплексов.

Следует учитывать, что в патогенезе заболеваний сердечно-сосудистой системы одна из ведущих ролей отводится дисфункции эндотелия. В ее развитии существенное значение имеют воспалительные процессы. Наибольшие перспективы в этом направлении связывают с изучением молекул межклеточной адгезии 1-го типа (sICAM-1) и молекул адгезии сосудистого эндотелия 1-го типа (sVCAM-1) [11].

Цель: изучить распространенность сердечно-сосудистой патологии среди лиц, экспонированных ртутью в условиях производственной деятельности, и биохимические механизмы их формирования.

Материалы и методы.

В условиях клиники ФБГБНУ ВСИМЭИ проведено проспективное когортное обследование (через 4 года) состояния здоровья работающих в производстве каустика по субъективным (риски основных общепатологических синдромов (РООС) – 133 человека) и объективным показателям (результаты медицинских осмотров и стационарных обследований). Клиническое обследование, основанное на классификационных критериях болезней и состояний, согласно МКБ X пересмотра, прошли 88 мужчин в возрасте 31–62 года, контактирующие в профессиональной деятельности с парами металлической ртути. Все обследованные были разделены на три группы. В первую группу вошли 45 человек с диагнозом хронической ртутной интоксикации (ХРИ) в отдаленном постконтактном периоде (на момент обследования период разобщения с токсикантом составлял более 5 лет), во вторую – лица с впервые установленным диагнозом ХРИ – 12 человек. Третью группу составили 31 человек со стажем работы во вредных условиях труда более 5 лет (стажированные рабочие), не имеющие профессионального заболевания. Среднегрупповой возраст в 1, 2 и 3 когортах находился в пределах: 54 (48–56), 48 (43–54) и 48 (40–53) лет соответственно ($p = 0,01$). Диагноз профессионального заболевания и сопутствующей патологии был установлен врачами-профпатологами клиники (главный врач – д.м.н., профессор О.Л. Лахман). Исследования выполнены с информированного согласия обследуемых, и соответствуют этическим нормам Хельсинкской декларации (2000) и Приказа Минздрава РФ №266 (от 19.06.2003).

Риски основных общепатологических синдромов (РООС): были оценены при помощи автоматизированной системы количественной оценки рисков основных общепатологических синдромов (АСКОРС) на основе материалов самооценки состояния здоровья [12].

Забор крови производили в утренние часы с помощью вакуумных систем. В свежих образцах сыворотки крови определяли показатели липидного обмена: содержание общего холестерина (ОХ), холестерина липопротеидов высокой плотности (ХС ЛПВП), триглицеридов (ТГ) на анализаторе "Cormay multi" с использованием стандартных тест-наборов. Содер-

жание фракций холестерина – липопротеидов низкой и очень низкой плотности (ХС ЛПНП и ХС ЛПОНП соответственно) рассчитывали по формуле Friedwald [4], индекс атерогенности (ИА) определяли соотношением атерогенных фракций холестерина к неатерогенным. Остальную сыворотку отделяли от клеточных элементов, аликвотировали, замораживали и хранили при -70С до проведения исследований. Суммарное содержание стабильных метаболитов оксида азота (NO_x) определяли спектрофотометрическим методом с использованием реактива Грисса [13]. Количественное определение растворимых молекул адгезии sICAM-1 и sVCAM-1 осуществляли методом иммуноферментного анализа на ИФА-ридере (BioTek, США), используя соответствующие тест-системы «BenderMedSystems» (Австрия).

Статистическую обработку результатов осуществляли при помощи программы STATISTICA 6.0 Stat_Soft® Inc. Для проверки нулевой гипотезы об отсутствии различий между исследуемыми независимыми группами проводили сравнение групп в ANOVA Краскела-Уоллиса (различия считали статистически значимыми при $p < 0,05$). Последующие попарные сравнения групп осуществляли с использованием непараметрического U-критерия Mann-Whitney, применяя поправку Бонферрони при оценке значения p. В этом случае различия считали статистически значимыми при $p < 0,017$. Относительная частота встречаемости признака приведена с указанием границ 95% доверительного интервала (ДИ). В качестве t критерия использовали значение 1,96. Для сравнения количественных признаков в двух связанных выборках был применен Wilcoxon Matched Pairs Test. Сравнение средних значений количественных нормально распределенных признаков проводили с помощью однофакторного дисперсионного анализа вариаций после проверки гипотезы о равенстве дисперсий (тест Левена). Различия в обоих случаях считали статистически значимыми при $p < 0,05$. Результаты представлены в виде среднего (M) и среднеквадратичного отклонения (s), медианы и интерквартильного размаха (25-й и 75-й процентили).

Результаты и обсуждение

Анализ уровней РООС обследованных работников выявил, что артериальная гипертония относится к числу заболеваний с наиболее высоким уровнем риска развития, составившим 0,42±0,03. В структуре РООС во время первого обследования риски функциональных нарушений сердечно-сосудистой системы занимали одно из ведущих мест и составили 20,0%. Во втором обследовании функциональные нарушения сердечно-сосудистой системы занимали первое место в структуре рисков (23,7%).

Клиническое обследование стажированных работающих позволило установить, что в качестве сопутствующей патологии артериальная гипертония встречалась в 36,1±6,0 % случаев, ишемическая болезнь сердца – у 8,3±2,8 % лиц. Артериальная гипертония имела, в основном, 2 (19,4±4,4 %) и 1 степень (11,1±3,3 %). У пациентов с впервые установленным диагнозом хронической ртутной интоксикации артериальная гипертония встречалась у 33,3±5,2 % лиц, при этом 27,7±5,2 % обследованных имели 2 степень заболевания. В отличие от других групп, у пациентов с хронической ртутной интоксикацией в отдаленном периоде на первом месте стояли сердечно-сосудистые заболевания – артериальная гипертония (76,7±7,4%) и ишемическая болезнь сердца (54,7±7,9 %). Артериальная гипертония отличалась злокачественным течением, с превалированием 2 и 3 степени заболевания (41,2±5,2 % и 30,1±4,7 % соответственно), частыми кризами и трудной коррегируемостью.

Проведенные биохимические исследования позволили установить, что в процессе производственного контакта с ртутью наблюдалось статистически значимое изменение всех фракций холестерина в группе стажированных лиц, экспонированных ртутью. Наибольшему изменению подвергалась концентрация ХС ЛПВП – снижению с 1,14 (0,99–1,31) до 0,95 (0,85–1,20) ммоль/л; уровень ХС ЛПОНП увеличивался с 0,48 (0,34–0,77) до 0,54 (0,40–0,75) ммоль/л, ХС ЛПНП – с 3,4 (2,7–3,8) ммоль/л на 6,0% (–10,9; 25,8). Модификация соотношения фракций холестерина не вызывала изменений в содержании ОХ, но приводила к статистически значимому увеличению ИА на 22,2% (0,4; 45,2): с 3,3 (2,6–4,3) до 4,2 (3,4–5,4). Следует отметить, что наблюдалось увеличение количества случаев снижения концентрации ХС ЛПВП и увеличения ИА с переходом за пределы референсных границ.

По остальным показателям не установлено статистически значимых изменений количества отклонений за пределы референсных границ. В тоже время необходимо сказать, что общее количество отклонений показателей обмена холестерина от референсных величин в данной группе обследуемых было значительным в процессе периода наблюдения, за счет чего уровень среднегрупповых значений ОХ и ХС ЛПНП уже при первом обследовании находился на границе нормативных цифр.

В группе лиц с диагнозом ХРИ ни в начальном, ни в отдаленном периоде заболевания не выявлено в динамике обследования статистически значимого ухудшения изучаемых показателей ни по среднегрупповым значениям, ни по количеству случаев отклонений от референсных величин. В то же время, средняя концентрация ОХ находилась на уровне верхней референсной границы в обоих обследованиях, а количество лиц с высоким уровнем ОХ, зарегистрированным и в первом и во втором случае, составило 39,2% и 48,7% для групп начального и отдаленного периода ХРИ соответственно. Обращает на себя внимание тот факт, что среди пациентов с ХРИ в отдаленном периоде в 58,1% случаев наблюдались низкие концентрации ХС ЛПВП, и в 41,9% случаев выявлялся уровень ИА, при обоих обследованиях превышающий референсные величины. В группах стажированных работающих и пациентов с ХРИ в начальном периоде относительное количество лиц с подобными нарушениями не превышали 36% и 27% для ХС ЛПВП и ИА соответственно. Также установлено, что количество случаев отклонений за пределы референсных границ концентрации ХС ЛПОНП у лиц с ХРИ в обеих группах статистически значимо превышало таковое в когорте стажированных работающих как при первом, так и при повторном обследовании.

Среднее содержание NOx в сыворотке крови работающих, контактирующих в производственных условиях с ртутью, было ниже нормативных величин (32,5–45,6 мкмоль/л) и составило 26,24 (20,41–34,55) и 27,83 (21,51–36,18) мкмоль/л при первом и повторном обследовании соответственно. Частота встречаемости лиц со сниженным уровнем NOx в крови составила 83,2 % [ДИ 74,9 – 91,5]. Статистически значимое снижение NOx на 30,9 % (–45,8; 23,4): с 31,2 (25,1–38,8) до 23,0 (16,2; 35,20 установлено у обследуемых с впервые установленным диагнозом нейроинтоксикации ртутью. Для пациентов с диагнозом хронической ртутной интоксикации в отдаленном периоде также было характерно статистически значимое снижение уровня NOx на 28,7% (-51,5; –17,7, p = 0,0008), выходящее за пределы нижней референсной границы.

Содержание молекул адгезии sICAM-1 в группе с ХРИ и с впервые установленным диагнозом ХРИ практически не различалось, и составило 466,2 (375,5–536,2) и 480,2 (422,6–538,3) нг/мл соответственно. В когорте стажированных работающих средний уровень sICAM-1 был ниже концентрации данных показателей в первых двух группах – 219,1 (176,5–292,0) нг/мл (p = 0,00). Уровень sVCAM-1 статистически значимо различался между группами (p = 0,04) и составил – 337,8 (79,7–1477,8), 126,8 (40,1–871,3) и 827,4 (636,3–934,1) нг/мл в 1, 2 и 3 группах соответственно. Необходимо отметить, что в когортах пациентов с ХРИ доля обследованных с концентрацией sICAM-1, превышающей верхнюю границу контрольных значений (500 нг/мл), составила: в 1 группе – 40,0 % [ДИ 23,5–56,5]; во 2 – 41,7 % [ДИ 5,6–77,8], и отличалась от таковой в 3 группе – 6,5 % [ДИ 5,3–18,3]. При этом у стажированных работающих встречались низкие концентрации sICAM-1 (ниже 150 нг/мл), частота которых составила 19,4 % [ДИ 2,3–36,5]. Среди обследованных 1 группы сниженные уровни данного аналита отмечались у 2,2 % [ДИ 0,1–8,7] и отсутствовали во 2 группе. Можно предположить, что уменьшение уровня sICAM-1 в крови является отражением нормальной реакции эндотелия сосудов, в связи с тем, что данные молекулы практически не выявляются на покоящемся эндотелии.

Установленная среднегрупповая концентрация sVCAM-1 во всех когортах обследованных соответствовала контрольным значениям. В то же время, среди пациентов с диагнозом профзаболевания доля лиц с пониженным уровнем данного аналита (меньше 300 нг/мл) была в 15-19 раз выше, чем в группе стажированных работающих (3,2% [ДИ 0,1–12,6]) и составила 46,7% [ДИ 29,9–63,5] и 58,3% [ДИ 22,2–94,4] в 1 и 2 группах соответственно. Следует отме-

тить, что уровень sVCAM-1, превышающий контрольные значения (1000 нг/мл), встречался у 19,4 % [ДИ 2,3–36,5] обследованных третьей группы. А доля лиц с ХРИ, имеющих повышение уровня sVCAM-1 выше контрольного, составила 35,6 % [ДИ 19,4–51,8] в первой группе и 25 % [ДИ 7,7–57,7] – во второй.

В обсуждении полученных результатов необходимо отметить следующее. Установленный факт ранней гиперхолестеринемии при воздействии ртути может рассматриваться как компенсаторный механизм поддержания уровня NO в крови в период до формирования профессионального заболевания. В то же время, нарушения холестеринового обмена в виде снижения уровня ХС ЛПВП и увеличение ХС ЛПНП, сами по себе являются факторами риска снижения уровня оксида азота в крови. Необходимо отметить, что исследованиями, проведенными ранее, было установлено, что у каждого третьего обследованного, экспонированного парами ртути в производственных условиях, наблюдается повышение содержания антител к окисленным ЛПНП [14]. Последние тормозят высвобождение NO эндотелиальными клетками и уменьшают тем самым эндотелийзависимую вазодилатацию за счет нарушений в передаче сигналов на уровне мембран, подавление образования NO и увеличение скорости его инактивации [15]. Кроме того, окисленные ЛПНП подавляют синтез NO в тромбоцитах, стимулируют их агрегацию, образование тромбоксана А2 и серотонина. Одним из важных механизмов снижения уровня NO и дисфункции сосудистого эндотелия, вызываемых ЛПНП, является нарушение ими сопряжения L-аргинина и eNOS; создание условий, препятствующих осуществлению реакции окисления eNOS L-аргинина [16]. Окисленные ЛПНП лишают кавеолы (специализированные Q-образные участки длиной 50–100 нм в ЭК плазматической мембраны) холестерина, что приводит к вытеснению eNOS из кавеол и нарушает процесс ее активации, подавляя образование NO.

Также известно, что накопление окисленных липидов и липопротеинов и других биологически активных веществ, таких как эндотелин-1, С-реактивный белок, ангитензиноген-1 и т.д. приводит к активации экспрессия sVCAM-1 на поверхности эндотелиальных клеток. Ранее было установлено, что как у стажированных работающих в условиях контакта с ртутью, так и у пациентов с диагнозом ХРИ отмечается повышение в сыворотке крови концентрации эндотелина-1 и СРБ на фоне наличия признаков оксидативного стресса и проатерогенных нарушений [14, 17, 18]. Отмеченные изменения могут играть роль в активации процессов дисфункции эндотелия и, тем самым, оказывать влияние на изменение уровня молекул межклеточной адгезии в сыворотке крови. Помимо этого известно, что экспрессия данных лигандов также модулируется уровнем эндотелиального NO [19], функция которого заключается в подавлении экспрессии sVCAM-1, sICAM-1 и Е-селектина [20]. Снижение уровня NO, отмечаемое, в том числе у лиц, экспонированных ртутью, приводит к патологической активации эндотелиальных клеток. А последующее выделение ими растворимых молекул адгезии в плазму крови, следовательно, может служить маркером либо эндотелиальной дисфункции, либо сосудистого воспаления с активацией эндотелиальных клеток. Отмеченные изменения способствуют формированию сосудистой патологии, одним из проявлений которой является наличие периваскулярного отека, регистрируемого при экспозиции ртутью как у людей, так и в экспериментальных исследованиях [21].

Таким образом, установленные изменения уровня биохимических показателей: проатерогенные нарушения липидного обмена, снижение уровня оксида азота, увеличение экспрессии молекул сосудистой адгезии являются патогенетическими факторами развития дисфункции эндотелия и, как следствие, развития ранней сердечно-сосудистой патологии при хроническом воздействии ртути.

1. World Health Organization. Environmental health criteria 101: Methylmercury. Geneva: World Health Organization.1990.

2. World Health Organization, “Inorganic mercury: environmental health criteria 118,” in International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1991.

3. Sandborgh-Englund G., Elinder C.G., Johanson G. et al. The absorption, blood levels, and excretion of mercury after a single dose of mercury vapor in humans // Toxicol Appl Pharmacol. 1998. Vol. 150. P. 146–153.

4. Clarkson T.W., Magos, L., Myers, G.J. The toxicology of mercury-currentexposures and clinical manifestations // N. Engl. J. Med. 2003. Vol. 349. P. 1731–1737.

5. Hylander L.D., Goodsite M.E. Environmental costs of mercury pollution // Sci.Total Environ. 2006. Vol. 368. P. 352–370.

6. Honda S., Hylander L., Sakamoto M. Recent advances in evaluation of health effects on mercury with special reference to methylmercury: a minireview // Environ. Health Prev. Med. 2006. № 11. P. 171–176.

8. Ефимова Н.В. Ртуть: опасность реальная и мнимая. Иркутск. 2001. 54 с.

Virtanen J.K., Rissanen T.H., Voutilainen S., Tuomainen T.P. Mercury as a risk factor for cardiovascular diseases // J Nutr Biochem. 2007. Vol.18.№2.P. 75–85.

9. Huang Y.L., Cheng S.L., Lin T.H. Lipid peroxidation in rats administrated with mercuric chloride // Biol. Trace Elem. Res. 1996. Vol. 52. № 2. P. 193–206.

10. Lund B.O., Miller D.M., Woods J.S. Studies on Hg(II)-induced H2O2 formation and oxidative stress in vivo and in vitro in rat kidney mitochondria // Biochem. Pharmacol. 1993. Vol. 45. № 10. P. 2017–2024.

11. Вельков В.В. Часть 2 Куда идешь, лабораторная диагностика: Что делать с новыми биомаркерами? // Клиниколабораторный консилиум. 2011. Том 38. № 2. С. 38–42.

12. Гичев Ю.П. Использование АСКОРС в практике диспансеризации и оздоровления трудящихся промышленных предприятий. Материалы третьего Всесоюзного совещания-семинара. Черкассы. 1990. С. 5–18.

13. Кудаева И.В., Маснавиева Л.Б. Методы оценки оксидативного статуса в лабораторной практике // Медицинский алфавит. 2015. Том 1. № 2. С.14–18.

14. Попкова О.В., Кудаева И.В., Маснавиева Л.Б. Некоторые подходы к определению дисфункции эндотелия при профессиональных заболеваниях токсической этиологии // Медицинский алфавит. 2012. Том 4. № 20. С. 55–57.

15. Zamora R., Vodovotz V., Billiar T.R. Inducible nitric oxide synthase and inflammatory diseases // Molec. Med. 2000. Vol. 6. № 5. P. 347–373.

16. Малахов В.О. Начальные стадии хронических церебральных ишемий (патогенез, клиника, лечение, профилактика). Харьков. 2004. 228 с.

17. Кудаева И.В. Роль оксидативного стресса в патогенезе профессиональных заболеваний, возникших от воздействия токсических веществ // Вестник новых медицинских технологий. 2009. № 1. С. 253.

18. Кудаева И.В., Бударина Л.А., Маснавиева Л.Б. Закономерности нарушений биохимических процессов при воздействии нейротоксичных веществ различной природы // Медицина труда и промышленная экология. 2008. № 8. С. 7–11.

19. Spiecker M., Darius H., Kaboth K., Hubner F. et al. Differential regulation of endothelial cell adhesion molecule expression by nitric oxide donors and antioxidants // Journal of Leukocyte Biology. 1998. Vol. 63. P. 732–739.

20. Lee S.K., Kim J.H., Yang W.S., Kim S.B. et al. Exogenous nitric oxide inhibits VCAM-1 expression in human peritoneal mesothelial cells. Role of cyclic GMP and NF-kappaB // Nephron. 2002. Vol. 90. P. 447–454.

21. Соседова Л.М., Кудаева И.В., Титов Е.А., Якимова Н.Л., Маснавиева Л.Б., Катаманова Е.В. Морфологические и нейрохимические эффекты в отдаленном периоде ртутной интоксикации (экспериментальные данные) // Медицина труда и промышленная экология. 2009. № 1. С. 37–42.

ВЛИЯНИЕ ПОСТУПАЮЩЕЙ С ПИЩЕЙ РТУТИ НА ПРОЦЕССЫ ЭКЗОТРОФИИ У РЫБ

[1]Кузьмина В.В., [1]Комов В.Т., [2]Тарлева А.Ф.
[1]Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН, п. Борок, Ярославская обл.
vkuzmina@ibiw.yaroslavl.ru
[2]Приднестровский Государственный Университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Молдова

Известно, что ртуть (Hg), как правило, попадает в водоемы из почвы и атмосферы, а в организм рыб, главным образом, по пищевым цепям [1,2]. Органическая форма Hg – метилртуть (MeHg), поступающая в организм рыб по пищевым цепям, оказывает наиболее сильный токсический эффект на различные системы организма рыб. В результате этого увеличивается смертность особей, снижается их плодовитость и жизнеспособность популяций рыб [2]. Частично это связано с негативным влиянием Hg на пищевое поведение рыб. Известно, что в сублетальных концентрациях Hg как в органической (MeHg), так и в неорганической (HgCl) форме приводит к снижению эффективности питания рыб, в частности уменьшению частоты охотничьих бросков фундулюса *Fundulus heterolitus* [3]. Большинство имеющихся работ посвящено изучению влияния на интенсивность питания рыб Hg, находящейся в водной среде. При этом Hg воздействует преимущественно на экстракорпоральные сенсорные системы рыб. Вместе с тем на пищевое поведение рыб могут действовать не только вещества, находящиеся в воде, но и компоненты пищи. Сведения о влиянии Hg, поступающей в организм рыб с пищей, на процессы экзотрофии (двигательную активность, рацион и процессы пищеварения) отсутствуют.

Цель работы состояла в изучении влияния Hg на различные этапы экзотрофии (скорость пищевой реакции, рацион и активность пищеварительных гидролаз) рыб на примере карпа.

Материал и методы

Проведено 6 серий экспериментов на молоди карпов *Cyprinus carpio* L. В 4-х сериях опытов исследовано влияние Hg, поступающей в организм рыб с пищей преимущественно в метилированной форме, на пищевое поведение карпов. В 2-х сериях опытов исследовано влияние «пищевой» Hg на активность протеиназ и гликозидаз слизистой оболочки кишечника рыб. В экспериментах по пищевому поведению рыб формировали по две группы рыб, по 5 особей в каждой. Для пятой серии опытов было сформировано две группы рыб по 60 особей. Рыбы содержались в 50-литровых аквариумах с принудительной аэрацией. Воду меняли ежедневно. Температура воды 18–20 °С. Рыб кормили ежедневно в 16 ч однократно желированным кормом (86 г рыбного фарша, 14 г комбикорма для форели, 7 % раствора желатина), в количестве 5 % от массы тела. При этом в корм рыб из опытной группы вносили фарш из мышц серой цапли *Ardea cinerea*, содержавший ртуть в концентрации 0,66 мг/кг. В корм рыб из контрольной группы вносили фарш из мышц минтая *Theragra chalcogramma,* содержавший ртуть в концентрации 0,014 мг/кг, в пересчете на сырую массу корма 0,17 и 0,001 мг/кг соответственно. В связи с исключительно низким содержанием Hg в последнем случае корм рыб контрольной группы рассматривали как «чистый». Рыбы выедали предлагаемый корм полностью. Регистрация пищевого поведения карпов в условиях одиночного бентосного питания производилась по методике [4]. Оценивали время нахождения рыб в стартовой камере (t_1), латентное время питания (t_2) и количество пищи, съеденной за 3 мин наблюдения, или рацион (R). Регистрацию поведенческих реакций проводили ежедневно. В ряде случаев результаты, полученные в течение каждых двух недель наблюдения, суммировали и усредняли. Помимо этого, определяли амилолитическую активность (АА – суммарная активность α-амилазы, КФ 3.2.1.1, глюкоамилазы, КФ 3.2.1.3 и ферментов группы мальтаз, КФ 3.2.1.20) и активность протеиназ (ПА – преимущественно активность трипсина, КФ 3.4.21.4) при тем-

пературе 20°C, pH 7.4, а также pH 6.9 и 8.5. Кинетические характеристики гидролиза крахмала и казеина – максимальную скорость реакции (V) и константы Михаэлиса (K_m) определяли графическим методом Лайнуивера–Берка [5]. О поступлении Hg в организм рыб судили по концентрации общей Hg в образцах мышечной ткани. Определения проводили методом беспламенной атомной абсорбции на анализаторе ртути РА-915+ и приставке ПИРО-915+ с использованием программного обеспечения RA915P (ООО "ЛЮМЕКС", Санкт-Петербург). Точность аналитических методов измерения контролировали с использованием сертифицированного биологического материала DORM-2 и DOLT-2 (Институт химии окружающей среды, Оттава, Канада).

Результаты обработаны статистически при помощи стандартного пакета программ (Microsoft Office'95, приложение Excel). Степень различия между средними арифметическими рассчитывали с помощью t-критерия Стьюдента для малых выборок при $p \leq 0.05$–$p \leq 0.001$.

Результаты

Содержание Hg в тканях рыб. При длительном поступлении с пищей Hg в метилированной форме в концентрации, равной 0.023 мг/кг корма, её содержание в мышцах рыб увеличивается в 4,9 раза, в мозге – в 8 раз (табл.1).

Таблица 1. Динамика накопления ртути в мышцах и мозге сеголеток карпа, мг/кг

Ткань	Сроки наблюдения, недели			
	1–2	3–4	5–6	7–8
Мышцы	0,14±0,02	0,37±0,03	0,55±0,04	0,68±0,04
Мозг	0,05±0,005	0,22±0,01	0,30±0,03	0,40±0,04

При этом увеличение её содержания в мышцах рыб по сравнению с контролем наиболее интенсивно происходит в течение 1-го мес. эксперимента. У рыб, получавших с кормом повышенное содержание Hg, уже через 1 мес. от начала эксперимента её концентрация значительно превышает ПДК для мирных и хищных рыб – 0,3 и 0,6 мг/кг соответственно (рис. 1). В последующем темпы её накопления снижаются.

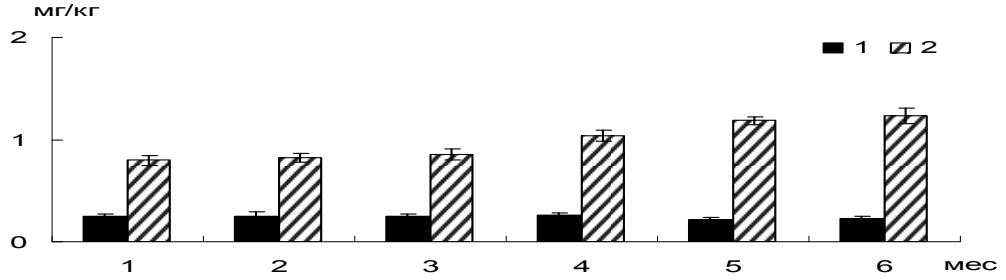


Рис. 1. Влияние содержащейся в пище ртути на её накопление в мышцах карпа.
Обозначения: 1 – контроль, 2 – опыт.

Влияние Hg на пищевое поведение рыб. В первые сутки после начала эксперимента время выхода рыб из камеры и прохождения расстояния от камеры до корма может последовательно уменьшаться, количество потребленного корма, напротив, увеличиваться (рис. 2).

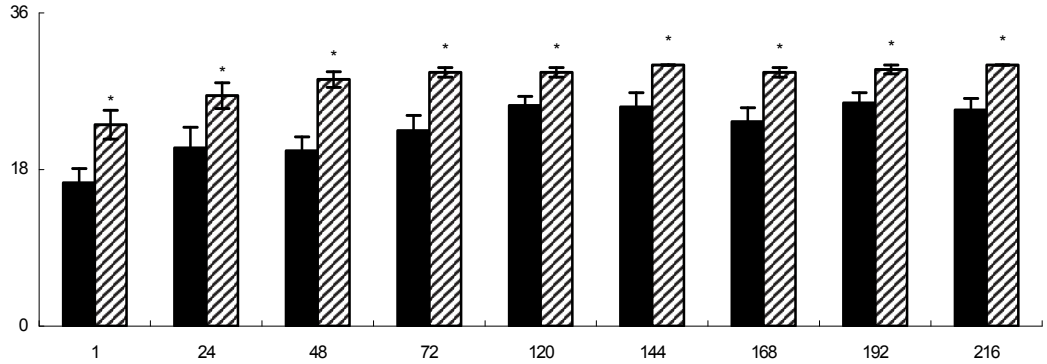


Рис. 2. Влияние содержащейся в пище ртути на рацион карпа в первых 9 суток эксперимента. Обозначения, как на рис.1.

Однако при увеличении сроков эксперимента время нахождения рыб в стартовой камере (t_1) под влиянием Hg достоверно ($p \leq 0{,}01$) увеличивается: через 3–4 нед. (на 42%) после начала опыта по сравнению с контролем. Затем наблюдается снижение величины t_1 у рыб обеих групп, однако через 7–8 нед. после начала кормления Hg у рыб опытной группы значения t_1 оказываются достоверно ($p \leq 0{,}01$) выше (на 18%), чем у рыб контрольной группы. Латентное время питания (t_2) у карпов опытной группы уже через 1–2 нед. увеличивается более, чем в 3.8 раза, достоверно ($p \leq 0{,}001$) по сравнению с контролем (рис. 3а).

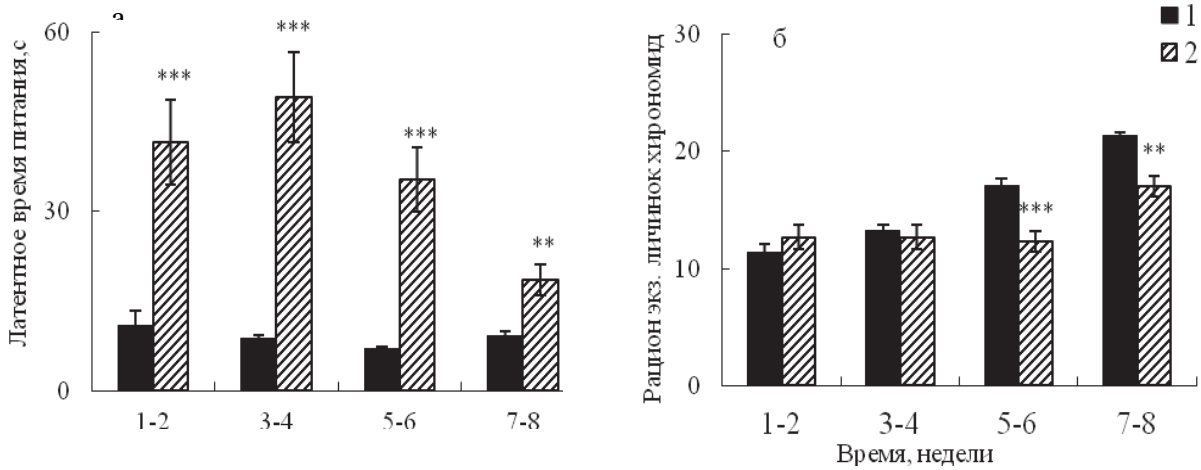


Рис. 3. Влияние ртути, поступающей с кормом, на латентное время питания (а) и рацион (б) сеголеток карпа. Обозначения: * – достоверное отличие от контроля при p < 0.01; ** – при p<0.001.

Через 3–4 нед. наблюдается максимальный эффект Hg: значения t_2 в опыте достоверно ($p \leq 0{,}001$) превышают таковые в контроле. Следовательно, скорость пищевой реакции снижается в 5,6 раз. Достоверный эффект ($p \leq 0{,}01$) Hg, несмотря на снижение показателя у рыб обоих групп, сохраняется до конца эксперимента. Позднее всего под действием Hg изменяется рацион (R) рыб (рис. 3б). У рыб опытной группы в последний срок наблюдения R снижается, через 5–6 нед. – увеличивается. Однако благодаря значительному росту показателя к концу эксперимента, особенно в контроле, через 5–6 нед. после начала кормления Hg количество съеденной пищи у рыб опытной группы достоверно ($p \leq 0{,}001$) снижается на 28 %, через 7–8 недель при том же уровне значимости – на 20 %.

Влияние ртути, содержащейся в пище рыб, на активность пищеварительных гидролаз слизистой оболочки кишечника карпа. Уровень ПА слизистой оболочки кишечника у рыб контрольной группы через 1 мес. после начала эксперимента увеличивается на 11% и сохраняется на близком уровне в течение 3 и 4-го мес. наблюдения (табл. 2). В следующие 2 мес. наблюдения активность протеиназ снова возрастает (на 13%). Уровень ПА слизистой оболочки кишечника у рыб опытной группы в течение первых 2-х мес. достоверно снижается по

сравнению с таковым контрольных особей на 23 %. На протяжении 3–5-го мес. различия между опытом и контролем исчезают. Через 6 мес. отмечено достоверное превышение значений ПА по сравнению с контролем (на 27%).

Таблица 2. Влияние ртути, содержащейся в пище, на уровень активности пищеварительных ферментов в кишечнике карпа.

Время наблюдения, мес.	Протеиназы		Гликозидазы	
	Контроль	Опыт	Контроль	Опыт
1	1,47±0,03	**1,07±0,02**	4,53±0,10	**4,96±0,10**
2	1,66±0,05	**1,27±0,10**	5,81±0,10	**5,07±0,06**
3	1,60±0,05	1,66±0,07	6,78±0,06	5,87±0,30
4	1,64±0,07	1,68±0,06	6,89±0,06	**6,10±0,11**
5	1,86±0,16	1,96±0,12	6,21±0,28	6,55±0,25
6	1,87±0,13	**2,38±0,04**	4,96±0,17	5,13±0,17

Примечание. Жирным шрифтом выделены достоверные ($p \leq 0,05$) изменения уровня пищеварительных ферментов у рыб опытной группы по сравнению с контролем.

Уровень АА последовательно увеличивается у рыб контрольной группы вплоть до 4-го мес., у рыб опытной группы – до 5 мес. эксперимента. Затем отмечено снижение показателя, особенно резкое в конце опыта. При этом уровень АА у рыб опытной группы через 1 мес. после начала опыта оказывается достоверно более высоким (почти на 10 %), через 2 мес. – более низким (на 13 %) по сравнению с таковым контрольных особей. В последующие сроки различия между опытом и контролем уменьшаются, однако через 4 мес. отмечены достоверно меньшие значения ферментативной активности у рыб из опытной группы по сравнению с таковой рыб контрольной группы (на 11%). В повторном эксперименте данные, полученные при стандартном значении pH (7,4) были подтверждены. Однако при значениях pH, оптимальных для эндогидролаз, находящихся в начале ферментативной цепи, – 8,5 для трипсина и химотрипсина, а также 6.9 для α-амилазы (ПА и АА соответственно) были получены несколько иные результаты [5]. В этих условиях уровень ПА во все сроки наблюдения у рыб опытной группы достоверно ($p \leq 0,05$) увеличивался, уровень АА достоверно уменьшался в течение 2–4 мес. наблюдения.

Влияние Hg на кинетические характеристики протеиназ и гликозидаз, обеспечивающих процесс гидролиза белковых и углеводных компонентов корма рыб при оптимальных значения pH. У рыб опытной группы величины V протеиназ слизистой оболочки кишечника карпа на протяжении всего эксперимента были равны или несколько выше, чем в контроле, а значения констант Михаэлиса–Ментен (K_m), численно равные концентрации субстрата, при которой скорость ферментативной реакции равна ½ V, напротив, значительно ниже. При этом наибольшие различия между опытом и контролем выявлены через 5 мес. после начала эксперимента, когда величины K_m в опыте были в 1.9 раза ниже, чем в контроле. Последнее свидетельствует о большей эффективности процесса гидролиза белковых компонентов корма, у рыб, корм которых содержал большее количество Hg. Кинетические характеристики гликозидаз, обеспечивающих гидролиз полисахаридов, под влиянием повышенного содержания Hg в отличие от протеиназ в ряде случаев изменялись однонаправлено. Так, в случае гидролиза полисахаридов у рыб опытной группы V уменьшается через 2, 3 и 4 мес. после начала эксперимента соответственно на 21, 16 и 14 %; K_m – на протяжении почти всего опыта. При этом в течение первых 2 мес. опыта наблюдается постепенное снижение значений K_m по сравнению с контролем (на 9 и 15 %), в последующие 3 мес. – незначительное уменьшение, в конце наблюдения – резкое снижение (на 14 %) относительно предыдущего срока.

При обсуждении полученного материала важно отметить, что в начале всех экспериментов содержание Hg в мышцах контрольных рыб было близко к таковому у других видов пресноводных костистых рыб центральной и северо-западной части России [2]. У рыб, получавших с кормом повышенное содержание Hg, уже через 1 мес. от начала эксперимента её концентрация значительно превышала значения, встречающиеся у рыб из естественных популяций. Также необходимо подчеркнуть, что в экспериментах обычно используются значительно большие концентрации Hg: от 5 мг/кг сухой массы корма в случае органической формы до 10 г/кг сухой массы корма – в случае неорганической [5]. Это связано с тем, что Hg, поступающая с пищей в липофильной органической форме, легко преодолевает эпителий пищеварительного тракта и накапливается во внутренних органах, в то время как неорганическая ртуть слабо проникает через эпителиальный барьер. При этом концентрация поступающей с пищей Hg в наших опытах была приблизительно в 50 раз ниже минимальной концентрации органической формы Hg. Данные, касающиеся влияния поступающей с кормом Hg на пищевое поведение рыб, свидетельствуют о том, что она снижает интенсивность питания карпов, увеличивает латентную фазу питания и время поиска пищевых объектов. В наибольшей степени Hg снижает скорость пищевой реакции рыб. Помимо этого, Hg в концентрациях, встречающихся в организме потенциальных объектов питания, может модифицировать активность пищеварительных гидролаз и влиять на эффективность процессов пищеварения. Наиболее значительно Hg действует на активность пищеварительных гидролаз в зоне оптимума pH. Вопреки традиционному представлению о негативном действии Hg на различные процессы, возможен стимулирующий эффект малых концентраций Hg на разные этапы экзотрофии у рыб.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ (проект № 04-13-00248). Авторы выражают глубокую благодарность В.Т.Гремячих и П.В.Русановой за техническую помощь в работе.

1. Hall B.D., Bolaly R.A., Furge R.J.P. Rudd J. W. M., Rosenberg D. M. Food as the dominant pathway of methylmercury uptake by fish // Water Air Soil Pollut. 1997. Vol. 100. N 1–2. P. 13–24.

2. Немова Н.Н. Биохимические эффекты накопления ртути у рыб. М.: Наука. 2005. 164 с.

3. Weis J.S., Khan A.A. Effects of mercury on the feeding behavior of the mummichog, *Fundulus heterolitus* from a polluted habitat // Mar. Environ. Res. 1990. Vol. 30. N 4. P. 243–249.

4. Кузьмина В.В. Влияние режима питания и состава пищи на пищевое поведение карпа *Cyprinus carpio* L. // Вопр. ихтиол. 2009. Том 49. № 1. С. 105–110.

5. Кузьмина В.В., Комов В.Т., Гремячих В.Т., Русанова П.В. Активность пищеварительных гидролаз карпа *Cyprinus carpio* L. при различном содержании ртути в корме // Вопр. ихтиол. 2013. Том 53. № 3. С. 358–366.

ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РТУТИ ИЗ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ, ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ СРЕД

Левченко Л.М.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
luda@niic.nsc.ru

Ртуть, хорошо известный экотоксикант и занимает особое место в ряду тяжелых металлов, в силу своих физико-химических свойств (низкой температуры плавления (-38,87°С) и кипения (+ 357,58°С), при комнатной температуре это жидкий металл с высоким давлением насыщенных паров с концентрацией металла в воздухе примерно 20 мг/м^3 (при 25°С)). Помимо элементарного состояния Hg^o ртуть существует в виде Hg^+ и Hg^{2+} . Соединения ртути различаются по своим миграционным и токсическим свойствам. С точки зрения риска для здоровья человека наиболее опасны пары элементарной ртути и алкилированные соединения с короткой цепью (особенно монометилртуть, CH_3Hg^+).

В силу уникальных свойств ртути, важны исследования по рассмотрению циклов ртути, существующих химических форм, особенностей их превращений в объектах окружающей среды и организме человека. Обычно рассматривают две группы источников поступления ртути и ее соединений в окружающую среду – природные и антропогенные.

К антропогенным (техногенным) источникам поступления ртути относятся, сжигаемое в стационарных печах топливо (нефть и уголь), добываемые для производства черных и цветных металлов руды, содержащее в своем составе природную ртуть, металлическая ртуть, получаемая при производстве золота в технологии амальгамирования, производство цемента, соды, щелочных металлов с применением ртутных электродов.

Кроме того, важными антропогенными источниками ртути являются различные ртутьсодержащие приборы (вакуумметры, барометры, термометры и т.п.) и изделия электроники и электротехники (ртутные батарейки, люминесцентные лампы). За последние десятилетия в окружающую среду было выброшено около 30 млн. ртутных микробатареек, вместо которых теперь используются щелочные микробатарейки. Что касается люминесцентных ламп, то только на территории России в них содержится около 500 т металлической ртути [1].

Среди техногенных источников загрязнения ртутью окружающей среды, одними из важнейших являются районы добычи и производства первичной ртути. Следует отметить, что это относится, как к действующим горнорудным комбинатам, так и к регионам, в которых добыча и производство ртути в настоящее время прекращена. В районах добычи ртутных руд и производства первичной ртути происходит эмиссия ртути в воздух и сточные воды. Кроме этого ртутные отходы накапливаются на полигонах – специальных хранилищах. Так, по экспертным данным, полученным на заводах по переработке цветных металлов (Южный Урал) количество ртути в донных отложениях водостоков в 30 – 50 раз превышают фоновые значения; в материале хвостохранилищ концентрации ртути варьируются в пределах 8,8 – 67,8 мг/кг; концентрация ртути в атмосферном воздухе на территориях комбинатов в десятки раз превышает ПДК, на территории близлежащих поселков – в 1,4 – 14 раз.

Установлено, что ртуть является типоморфным элементом практически любых техногенных геохимических аномалий (зон загрязнения), формирующихся в городах. На заводах, в научных центрах, военных объектах, в медицинских и учебных учреждениях, в быту используется значительное количество ртутьсодержащих изделий, приборов, люминесцентных и ртутных ламп, термометров, гальванических элементов, которые при неправильной утилизации могут стать источниками загрязнения окружающей среды ртутью. Вследствие этого ртуть – типичный компонент различных промышленных и бытовых отходов, присутствующий на полигонах – в районах свалок в окружающей среде всегда отмечаются ее повышенные уровни.

Известно, что из содержащихся в атмосфере ртути и ее соединений около 30 % имеет антропогенное происхождение, главным образом в виде паров и аэрозолей с сорбированной ртутью [2].

Основной способ попадания ртути в водные экосистемы – со сточными водами в виде гомогенных и коллоидных растворов и взвесей. Количество антропогенной ртути, поступающей в поверхностные водные экосистемы, составляет величину порядка 57 тыс. т, что в 10 раз превышает поступление из природных источников [3].

В почв**у,** ртуть и ее соединения могут попадать, как из воздуха в виде твердых или жидких осадков, так и через воду [4]. Определяющую роль в миграции ртути в почвах играют состав почв (в частности, количество гуминовых веществ) и их кислотность.

Следует отметить, что разработка новых технологий извлечения ртути из твердых отходов, жидких и газообразных сред является чрезвычайно актуальной задачей.

Первоначальным этапом разработки технологии демеркуризации является обследование загрязненного ртутью объекта, поскольку позволяет определить общий объем демеркуризационных мероприятий и технологию.

Для создания технологий извлечения ртути из *твердых отходов* используются различные методы - термические, термовакуумные, гидрометаллургические (жидкофазные).

Метод термической демеркуризации отходов, основанный на возгонке ртути из смеси стеклянного и металлического лома под воздействием высоких температур с последующим улавливанием и конденсацией ее паров. Метод положен в основу установок УДЛ (ВНИИВМР, г. Москва), установок типа УДМ, УДМП (НПК «Меркурий», Чебоксары).

Метод вакуумной дистилляции ртутьсодержащих отходов (термовакуумный метод), основанный на вакуумной дистилляции ртути с вымораживанием ее паров на поверхности низкотемпературной ловушки. Метод реализован в малогабаритных установках типа УРЛ-2М (ФИД - Дубна).

Несмотря на то, что термические методы демеркуризации обладают высокой производительностью и ртуть сразу получают в виде металла, но при этом они требуют высоких капитальных затрат, энергоемки, аппаратура требует сложной системы герметизации и защиты от аварийных выбросов паров ртути. Этим методом наиболее выгодно перерабатывать только материалы с высоким содержанием ртути.

Гидрометаллургический (жидкофазный) метод демеркуризации заключается в обработке раздробленных изделий химическими демеркуризаторами с целью перевода ртути в трудно растворимые соединения. Гидрохимические, химические методы требуют значительно меньших затрат капитальных и эксплуатационных, используются стандартные химические аппараты. Возможна переработка отходов с любым, в том числе малым содержанием ртути.

В настоящее время, чаще рассматриваются *химические процессы демеркуризации*, которые позволяют проводить процесс при комнатных температурах и нормальном давлении и переводить ртуть в малорастворимое состояние, тем самым снижая класс токсичности отходов. Хорошо известны технологии демеркуризации с применением растворов полисульфидов щелочных металлов, в частности создана установка и опробирован процесс утилизации РСО, на примере компактных люминесцентных ламп. Проведенные испытания процесса демеркуризации твердых отходов позволили получить отходы 4 класса опасности, с содержанием ртути в растворе на уровне ПДК 0,0003 мг/л (после промывки демеркуризированных образцов) [5-7].

В последние годы наметилась тенденция совместного использования для обезвреживания ртутьсодержащих отходов жидких химических демеркуризационных препаратов и инертных твердых наполнителей, а иногда и связующих веществ (цемента, глины, пористого бетона). На наш взгляд, наибольший интерес представляет способ обезвреживания ртутьсодержащих отходов [5], который позволяет обезвреживать и люминофоры, и гранозан, и, что особенно важно, ртутьсодержащий почвогрунт. Отличительными признаками является следующее: отходы смешивают с окислителем, содержащим активный хлор, вводят определенное

количество воды и выдерживают смесь в течение 7-8 часов; дальнейшую обработку смеси проводят раствором полисульфида кальция, выдерживая реакционную смесь в течение 2-2,5 суток. Техническим результатом является эффективная очистка (демеркуризация) ртутьсодержащих отходов и снижение концентрации паров ртути в воздухе и водной вытяжке до уровня ПДК, а также достижение долговременности (в пределе – бессрочности) эффекта очистки от ртути.

Смешивание ртутьсодержащих отходов с сильным окислителем – хлорной известью обеспечивает перевод (окисление) металлической ртути активным хлором в ионную форму ртути Hg^{2+}. Последующая обработка смеси, содержащей Hg^{2+}, раствором полисульфида кальция приводит к образованию сульфида ртути. После перемешивания с раствором полисульфида кальция в течение 20 минут полученная масса обезвреженных отходов должна быть выдержана примерно в течение 2 суток, затем может быть выгружена и после приборного контроля окружающего воздуха на концентрацию паров ртути вывезена на полигон отходов IV класса опасности. Обработанные по данной технологии отходы содержат лишь вкрапления безвредного для человека и окружающей среды сульфида ртути, который, по сути, является ее природной формой, то есть ртуть преобразуется в практически нерастворимое соединение, из которого она обычно добывается.

Существующие технологии извлечения ртути из жидких сред (технологические растворы, стоки, природные воды) основываются, как правило, на процессах сорбции-десорбции и седиментации. В качестве сорбентов используют природные и синтетические материалы, которые должны удовлетворять широкому набору технологических, экологических и экономических требований. Успешное развитие сорбционной технологии очистки воды заключается, прежде всего, в разработке высококачественных сорбентов.

Нами было проведено исследование процессов сорбции ртути(II) из растворов, в статических и динамических условиях на различных сорбентах (28 сорбентов различных классов), с последующим выбором наиболее эффективных для доочистки от ртути сточных вод. Исследования по извлечению ртути из растворов проводили на синтетических ионообменных смолах (высокоосновных анионитах, хелатообразующих и комплексообразующих ионитах), модифицированных углеродных сорбентах НУМС, сорбентах на основе полиакрилонитрильных (ПАН) волокон, природных минеральных сорбентах, синтетических неорганических сорбентах. Получены выходные кривые сорбции ртути из нитратных, хлоридных, бромидных растворов и определена адсорбционная способность НУМС-J в статических и динамических условиях.

Показано, что статическая и динамическая емкость ионообменных материалов и модифицированных углеродных сорбентов зависит от процессов модифицирования и адсорбционная способность увеличивается по ряду хлор, бром, йод. Установлены параметры сорбции, коэффициенты распределения, изотермы сорбции, предложен механизм сорбции, изучены процессы регенерации.

Разработан новый сорбент НУМ-J для извлечения ртути из растворов и воздуха, имеющий динамическую емкость 125 мг/г и созданы на него технические условия. На основании спектроскопических исследований показано, что механизм сорбции ртути из растворов на модифицированных (хлором, йодом, бромом и др.) НУМС обусловлен взаимодействием функциональных кислородсодержащих поверхностных групп углеродной поверхности со ртутью с образованием полимерных комплексов.

Для удешевления стоимости сорбента НУМС-J были исследованы процессы регенерации сорбента НУМС-J. Известно, что соединения ртути, адсорбированные углеродной поверхностью, можно удалить путем термического нагрева как в потоке воздуха, так и инертного газа. Удаление сорбированных веществ из адсорбента позволяет использовать его многократно, что становится экономически выгодным.

Проведенные лабораторные термические исследования модельных и отработанных в цеховых условиях сорбентов НУМС показали, что сорбент можно регенерировать при низких температурах 300-400 ^{0}C, как в потоке инертного газа, так и воздуха, при этом потери

веса сорбента составляют 8–14 % мас. на воздухе и 0.6 % мас. в инертной атмосфере. Извлечение ртути 100 % достигается при нагреве пробы сорбента 1 г до температуры 400 ^{0}C в течение 120 минут.

Был разработан процесс регенерации сорбента НУМС-J в цеховых условиях. Процесс регенерации был проведен на установке по переработке ртутных ламп. Сорбент был загружен в вертикальную печь с подачей снизу вверх воздуха и азота со скоростью 3 м^3/час. Процесс регенерации проводился в две стадии – первая стадия – сушка сорбента и отгонка соединений ртути в потоке воздуха в течение 2-х часов при температуре 300 ^{0}C, вторая стадия – отгонка остаточной ртути в сорбенте при температуре 450 ^{o}C в течение 6 часов в потоке азота. Извлечение ртути составило 86–92%.

Следует обозначить проблему очистки ртутьсодержащих газов, которая весьма актуальна в настоящее время, поскольку увеличиваются безвозвратные потери ртути и происходит загрязнение воздушного бассейна ртутных предприятий. Вопросами очистки технологического воздуха от ртути занимаются уже давно. Разработанные способы очистки газов от ртути основаны, в основном, на взаимодействии паров ртути с веществами, способными образовывать труднорастворимые соединения. Это обеспечивается либо пропусканием газов через слой твердого поглотителя, либо путем орошения потока газов раствором или суспензией реагента [214]. При выборе поглотителя необходимо учитывать, что очистке подвергаются большие объемы воздуха, поэтому поглотитель должен иметь большую адсорбционную способность по ртути, быть дешевым и обеспечивать глубокую очистку до уровня ПДК.

Известно, что в качестве адсорбента для паров ртути в разное время были предложены различные вещества: активированный уголь, активный глинозем, активная двуокись марганца, окись кобальта, цинковая пыль Кольбаума [9].

Одним из первых твердых сорбентов, предложенных для поглощения паров ртути из воздуха, был активированный уголь [8], способный в статических условиях адсорбировать до 5-7 весовых % ртути. Поглощение паров ртути в динамических условиях затрудняет выбор адсорбента. Учитывая малую активность свободной ртути, небольшую скорость движения молекул, необходимость вести процесс в гетерогенной фазе с большой скоростью тока воздуха, несущего молекулы ртути - необходим адсорбент с большой химической активностью. Однако, активированный уголь является малоэффективным сорбентом паров ртути в динамических условиях при сколько-нибудь значительных скоростях газового потока. Гораздо лучшим адсорбентом для паров ртути является йодированный активированный уголь [9]. Это объясняется значительным сродством ртути к йоду.

Проведенные нами исследования сорбции паров ртути различными сорбентами показали, что наиболее эффективными демеркуризаторами воздуха по группе а-в) являются сульфиды меди (CuS), имеющий наибольшую динамическую емкость 36 мг/г, CuS_3 (ДЕ = 18 мг/г) и активная форма MnO_2 (ДЕ = 28 мг/г). В данном случае, демеркуризация воздуха происходит за счет взаимодействия этих реагентов с парами ртути, с образованием малолетучих соединений HgS, HgO, соответствующих природным формам ртути.

Кроме того, показано, что исходный активированный уголь марки КАД-йодный имеет небольшую адсорбционную способность – ДЕ (емкость сорбента до проскока 0,01 мг/м^3) = = 0,028 мг/г и является плохим сорбентом паров ртути. Небольшие величины динамической емкости по парам ртути наблюдаются и для углей, модифицированных нитратом серебра, сульфидом меди и окисленных углей. Вероятно, это можно объяснить медленной кинетикой образования оксида и сульфида ртути на углях в данных условиях проведения эксперимента.

Резкое увеличение динамической емкости наблюдается при окислении и модифицировании углеродных материалов хлором, йодом, особенно это отчетливо наблюдается для окисленного углеродного сорбента модифицированного йода НУМС-О-Cl-J, динамическая емкость которого достигает 340 мг/г.

Таким образом, при выборе сорбента для применения его в промышленных процессах следует учитывать, не только то, что очистке от ртути подвергаются большие объемы газов

и поэтому сорбент должен обладать большой поглотительной способностью, но и быть достаточно дешевым и недефицитным. Этим условиям удовлетворяют сорбенты НУМС-J и НУМС-O-Cl-J, полученные на основе композиционного углеродного материала марки «Техносорб», выпускаемого Омским ИППУ.

1 Петросян В.С. Ртуть и ее соединения в окружающей среде//Человек и среда его обитания. М.: Мир. 2003. С. 282–290.

2. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. М.: Высшая школа. 1994. С. 137.

3. Богдановский Г.А. Химическая экология. М.: Изд-во МГУ. 1994. С. 215.

4. Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озеров Н.А. Очерки геохимии ртути. М.: Наука, 1972.

5. Левченко Л.М., Косенко В.В., Галицкий А.А., Митькин В.Н. Способ утилизации ртутьсодержащих отходов / Патент RU 2400 545. Опубл. 27.09.2010. Бюл. № 27.

6. Левченко Л.М., В.В. Косенко, А.А. Галицкий, А.К. Сагидуллин, О.В. Шуваева Процессы демеркуризации твердых отходов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. Т. 20. № 1. С.125-132.

7. L. M. Levchenko, A. A. Galitsky, V. V. Kosenko, V. N. Mitkin, A. K. Sagidullin and B. M. Shavinsky Adsorbents for mercury vapor recovery in demercuration technology /Adsorption Science and Technology. 2014. V.32. № 8. P. 693-705.

8. Алексеевский Е.В. Адсорбция паров ртути некоторыми адсорбентами и катализаторами и амальгама перекиси марганца // Ж. общей химии. 1933. Т.III. Вып. 3. С. 360-366.

9. Пьянков В.А. О поглощении паров ртути в токе воздуха / Журнал прикладной химии. Т.VIII. № 2. 1935. С. 246-250.

HYDROLYSED FLUOROCARBON BASED NANOCOMPOSITION MATERIALS AND THEIR APPLICATION IN SORPTION TECHNOLOGY

Levchenko L.M., Mitkin V.N., Galizky A.A.
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk
luda@niic.nsc.ru

As it was recently shown, hydrolysis of the mesoporous superstoichiometric fluorocarbon material FS ($CF_{1.20\pm0.03}$) and carbon-fluorocarbon nanocomposites NCFC ($CF_{0.93\pm0.03}$) by 10% KOH in aqueous-alcohol solution leads to new classes of the hydrolyzed fluorocarbon nanomaterials FCM-OH: hydroxy-fluorocarbon nano-material FS-OH (sp^3-$C_{1-y}F_{n-x}(OH)_x$, where n=1; x>0.1, y~0.05-0.1) and carbon-hydroxy-fluorocarbon nanocomposites NCFC-OH of general formula sp^2-C_m*sp^3-$C_{1-y}F_{n-x}(OH)_x$, where n = 1; x ~ 0; y ~0.1-0.2 [1].

XRD, FTIR data and C,H,F-analyses for FS-OH and NCFC-OH products have allowed to state that hydrolysis of FS and NCFC in KOH solutions can be explained by the substitution reactions of sp^3-C-F-groups by sp^3-C-OH-groups. Aggregated nanoglobule of FS-OH and NCFC-OH structures and products of their heat treatment at 100-200 ºC maintain the mesoporous structure of precursors and a high specific surface area (> 200 m^2/g). The distinctive feature of new FS-OH and NCFC-OH matrices is a combination of excellent hydrophilic and hydrophobic properties in nano-size scale within their internal nanopores.

The aim of this work was to develop new types of nanoporous hydrolyzed fluorocarbon materials and to study a possibility of their application as highly porous matrices for creation of hybrid functional materials, having high sorption ability and selectivity to mercury recover from organic and water solutions. Hydrolyzed fluorocarbon materials FS-OH-65 and NCFC-OH-65 were prepared by hydrolysis of fluorocarbon materials in KOH solutions at 65 ºC [1].

FTIR and Raman studies of these materials have shown that hydrolysis of sp^3-C-F-bonds in these materials leads a decrease of sp^3-C-F amount and appearance of characteristic absorption bands for surface functional groups (SFG), such as sp^3-C-OH, carboxyls and carbonyls, typical for oxidized graphites. On the base of new FS-OH-65 and NCFC-OH-65 matrices there were prepared new hybrid nanocomposition sorbents - FS-OH-X and NCFC-OH-X, modified by I_2, and were studied a sorption processes of $[Hg]^{2+}$ from Hg $(NO_3)_2$ solutions under static conditions. Experimental data in comparison with the known data on the best mercury carbon sorbents NUMS-70-30 and NUMS-70-30-I_2 are shown in the summary table.

Sample	S_{BET}, m^2/g	SFG amount, wt. %		*[Hg]$_o$* and Hg sorption, mg/g		
		$[OH]^-$	$[COOH]^-$	*100 mg/l*	*243 mg/l*	*344 mg/l*
NUMS-70-30	337	1.4±0.1	2.7±0.2	6.2±0.5	22±1.4	28±4
NUMS-70-30+14.3 wt.% I_2	276	1.9±0.1	0.9±0.1	12.4±1	29±0.3	40±1.3
FS-OH-65	269	1.0±0.1	2.1±0.2	5.1±0.5	22±3.5	27±1.7
FS-OH-65+15.6 wt. % I_2	269	1.4±0.3	0.8±0.2	23±0.3	34.4±4	39±3
NCFC-OH-65	269	1.2±0.2	2.8±0.3	6.4±0.5	21±1.2	26±1.9
NCFC-OH-65+17.4% I_2	268	2.5±0.4	0.9±0.1	29±1.8	35±1.1	41±2.2

The data of table are shown that sorption activity of FS-OH-65 and NCFC-OH-65 matrices is similar to known sorbents NUMS-70-30 but the nanocomposition fluorocarbon sorbents have more sufficient oxidizing stability against carbon NUMS based sorbents.

The results of R&D are perspective for the creation of new industrial sorbents for modern and future technologies, demercurisation of industrial wastes, extraction of toxicants, purification of waters and chemicals, such as lithium salts.

R&D was supported by the State Russian Contracts of Rosnauka (2011-2012).

1. L.M. Levchenko, V.N. Mitkin et al., J. Fluor. Chem., 2011, vol. 132, pp. 1134-1145.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФИД-ИОНА В РАСТВОРЕ ПОЛИСУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕХНОЛОГИИ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ

Левченко Л.М., Галицкий А.А., Косенко В.В., Сагидуллин А.К.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
luda@niic.nsc.ru

Ранее нами был разработан лабораторный и полупромышленный синтез раствора полисульфида кальция, который является хорошим демеркуризирующим реагентом в технологии утилизации твердых ртутьсодержащих отходов (РСО) [1]. Оптимизация параметров технологии утилизации РСО с применением этого раствора, связана в первую очередь с подбором соотношений $Hg:CaS_n$.

В силу непостоянства состава раствора CaS_n, где n =4-6, расчет $Hg:CaS_n$ необходимо проводить по концентрации сульфид-иона в растворе CaS_n. Для определения концентрации сульфид-иона в растворе CaS_n был разработан фотоколориметрический метод.

Известно, что электронный спектр поглощения раствора полисульфида кальция имеет характеристическую полосу при 374 нм. Было определено, что оптическая плотность растворов практически не зависит от концентрации катиона. Измеряя оптическую плотность исследуемых растворов в этой области поглощения, и сравнивая ее с оптической плотностью эталонных растворов, можно определять содержание сульфид-иона в растворе полисульфида кальция.

Для отработки методики фотоколориметрического определения содержания серы были приготовлены растворы полисульфида кальция с различным соотношением исходных веществ (оксида кальция и серы) = 1:0.5 (I); 1:1 (II); 1:2 (III) путем нагрева при температуре 80^{o}C в течение двух часов с последующим охлаждением и фильтрацией. Калибровочные растворы готовили непосредственно перед измерением их оптической плотности последовательным разбавлением исходных растворов I, II, III.

В пробирку отбирали аликвоту 5 мл исходного раствора и 5 мл раствора гидроксида кальция. Затем из полученного разбавленного раствора вновь отбирали аликвоту 5 мл и таким же образом разбавлялась вдвое и т.д. до 256 раз. Из растворов I, II, III и растворов, полученных их последовательным разбавлением были получены серии из 16 калибровочных растворов: I/4; I/8; I/16; I/32; II/2; II/4; II/8; II/16; III/2; III/4; III/8. Измерение оптической плотности растворов проводили в стеклянной кювете 1 мм, со светофильтром соответствующим длине волны λ= 400 нм. Из величины полученной оптической плотности оценивали необходимую степень разбавления исследуемого раствора. Измеряемая величина должна находиться в диапазоне 0,05-0,5 (соблюдение закона Бэра). Минимальная ошибка измерений для прибора КФК-2МП находится в диапазоне 0,3-0,5. Таким образом, исследуемый раствор разбавляли таким образом, чтобы его оптическая плотность находилась в диапазоне 0,3-0,5. Разбавление исследуемого раствора проводили насыщенным раствором гидроксида кальция, поскольку растворы полисульфида кальция при разбавлении водой более чем в 10 раз мутнеют (выделяя мелкодисперсную серу) и для измерения оптической плотности не пригодны. Полученные ряды разбавленных растворов использовали для получения зависимости оптической плотности от концентрации сульфид-иона в растворе полисульфида кальция.

В качестве независимого метода анализа [2] применяли титриметрический метод определения сульфидов, основанный на образовании сульфида кадмия согласно реакции (3-5).

$$Cd^{2+} + H_2S = CdS\downarrow + 2H^+ \quad (3)$$
$$Cd^{2+} + S^{2-} = CdS\downarrow \quad (4)$$
$$Cd^{2+} + HS^- = CdS\downarrow + H^+ \quad (5)$$

Осадок сульфида кадмия растворяли в титрованном растворе иода, избыток которого оттитровывали тиосульфатом.

К аликвоте анализируемого раствора в колбе (100 мл) добавляли в избытке раствор ацетата кадмия и давали постоять до окончательного формирования осадка. Осадок с горячей водой переносили на фильтр, отфильтровывали и промывали. Фильтр с осадком переносили в колбу, в которой проводили осаждение, приливали 30 мл раствора иода и подкисляли 5 мл соляной кислоты (разбавленной 1:9). Фильтр измельчали стеклянной палочкой и затем оттитровывали избыток иода раствором тиосульфата натрия.

Содержание сульфид-иона (мг/л) вычисляли по формуле (6)

$$x = \frac{(a-b)\cdot 0{,}80\cdot 1000}{V}, \qquad (6)$$

где a – объем прибавленного раствора иода, мл; b – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на обратное титрование, мл; V – аликвота анализируемого раствора, мл; 0,80 – количество сульфид-иона, эквивалентное 1 мл 0,05 N раствора иода, мг.

Метод использовали для экспрессного определения содержания сульфид-иона в растворе CaS_n в процессе отработки технологии демеркуризации отходов, как для входного, так и для технологического контроля.

В таблице 1 приведены значения оптической плотности растворов, определенная концентрация сульфид-иона и сравнение с титриметрическим методом.

Таблица 1. Концентрация сульфид-иона в разбавленных растворах полисульфида кальция методами фотоколориметрии и титриметрии

№ раствора	α -степень разбавления	C_S^{2-}, г/л титриметрический метод	$D_{\lambda=400}$		
			I	II	III
I	1	34,40	1,29	1,11	1,07
	2	17,20	0,95	0,65	0,68
	4	8,60	0,65	0,39	0,38
	8	4,30	0,38	0,21	0,20
	16	2,15	0,22	0,11	0,10
	32	1,18	0,11	0,05	0,04
	64	0,54	0,04	0,02	0,03
	128	0,27	0,02	0,02	0,02
	256	0,13	0,01	0,01	0,01
II	1	22,10	1,03	0,88	0,77
	2	11,05	0,72	0,46	0,44
	4	5,50	0,44	0,26	0,24
	8	2,76	0,26	0,13	0,13
	16	1,38	0,14	0,06	0,06
	32	0,69	0,07	0,03	0,03
	64	0,34	0,03	0,02	0,02
	128	0,17	0,01	0,01	0,01
	256	0,09	0,01	0,01	0,01
III	1	12,50	0,61	0,61	0,57
	2	6,25	0,34	0,37	0,38
	4	3,12	0,16	0,20	0,22
	8	1,56	0,13	0,13	0,28
	16	0,78	0,04	0,05	0,07
	32	0,39	0,02	0,02	0,03
	64	0,20	0,02	0,02	0,04
	128	0,10	0,01	0,01	0,01
	256	0,05	0,01	0,01	0,01

Из таблицы 1 следует хорошая сходимость определения сульфид-иона в растворах полисульфида кальция методами фотоколориметрии и титриметрии. Из полученной зависимости оптической плотности от концентрации сульфид-иона в растворе полисульфида кальция следует, что закон Бугера- Ламберта-Бера выполнятся до 0.5 D. Эту область зависимости использовали как калибровочную для нахождения концентрации сульфид-иона в исследуемом растворе. По калибровочному графику были определены концентрации сульфид-иона в промышленных растворах полисульфида кальция, получаемого на ООО «СибРтуть» для демеркуризации твердых отходов. В этих же растворах для сравнения содержание сульфид-иона анализировали титриметрическим методом. Результаты определения концентрации сульфид-иона в растворе полисульфида кальция приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты определения содержания сульфид-иона в промышленном растворе полисульфида кальция

Титриметрический метод		Фотоколориметрический метод			
C_S^{2-}, г-экв/дм^3	среднее значение C_S^{2-}, г-экв/дм^3	D	α*	C_S^{2-}, г-экв/дм^3	среднее значение C_S^{2-}, г-экв/дм^3
27,50	25,60±1,20	0,34	4	23,80	26,20±2,40
24,90		0,19	8	26,00	
25,90		0,11	16	29,40	
24,80		0,05	32	25,40	
24,70					

* α – степень разбавления анализируемого раствора

Таким образом, разработан фотоколориметрический метод определения концентрации сульфид-иона в растворе полисульфида кальция, который апробирован на партиях промышленных растворов полисульфида кальция.

Результаты определения содержания сульфид-иона в растворе полисульфида кальция подтверждены независимым титриметрическим методом.

1. Левченко Л.М., Косенко В.В., Галицкий А.А., Бадмаева Ж.О. Технологии демеркуризации твердых отходов // Журнал Химия в интересах устойчивого развития, 20, 2012, с. 125-132.
2. Ю.Ю. Лурье Аналитическая химия промышленных сточных вод, М. «Химия». 1984. С.202-204.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕТРАЙОДИДМЕРКУРАТОВ КАЛИЯ

Левченко Л.М., Шавинский Б.М., Керженцева В.Е., Галицкий А.А., Михеев А.Н., Шелудякова Л.А., Корольков И.В.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
luda@niic.nsc.ru

Ранее [1-3] нами было показано, что углеродный сорбент НУМС модифицированный йодом селективно извлекает ртуть из газовых и жидких сред. Вопрос о механизме связывания ртути НУМС до сих пор остается открытым. В этой связи необходимо было провести исследование взаимодействия ртути с раствором йодистого калия с целью характеризации соединений получаемых при варьировании соотношений Hg:KJ. Оказалось, в литературе очень мало данных по синтезу йодомеркуратов. Наиболее известные соединения $Cu_2[HgJ_4]$, $Cu[HgJ_4]$, $Ag_2[HgJ_4]$, которые были изучены в виду проявления ими термочувствительных свойств. Даже хорошо известный и используемый в настоящее время метод Полежаева (определение ртути в воздухе) [4], который основан на поглощении ртути раствором йода в йодиде калия по реакциям:

$$Hg + J_2 \rightarrow HgJ_2 \quad (1)$$

$$HgJ_2 + 2KJ \rightarrow K_2[HgJ_4] \quad (2)$$

и колориметрическом определении тетраиодомеркурат аниона $[HgJ_4]^{2-}$ по интенсивности красно-розовой осадки комплексной соли тетраиодомеркурата меди (I) в уравнении реакции (3)

$$K_2[HgJ_4] + 10KJ + 6CuSO_4 = Cu_2[HgJ_4]\downarrow + 4CuJ\downarrow + 6K_2SO_4 + 3J_2 \quad (3)$$

предполагает образование по реакции (2) $K_2[HgJ_4]$, но описание, каких-либо свойств этого соединения в твердом состоянии либо растворах, практически отсутствует. Синтез $KHgJ_3$ и $K_2[HgJ_4]$ описан в Брауэре [5] и некоторые характеристики аниона $[HgJ_4]^{2-}$ приведены в [6].

Целью работы явилось исследование, направленное на отработку синтеза и физико-химического изучения иодомеркуратов калия. Синтез $KHgJ_3$ и K_2HgJ_4 проводили согласно [4]

$$HgI_2 + KI + H_2O \rightarrow KHgI_3 \cdot H_2O \quad (4)$$

59 г HgI_2 и 41г KI растворяли в 14 мл горячей воды. Из охлажденного фильтрата соединение кристаллизуется в форме желтых игл (выход 9 г), которые затем отфильтровывали и сушили в эксикаторе над силикагелем. Синтезированный $KHgI_3 \cdot H_2O$ исследовали методами спектроскопии, спектрофотометрии и рентгеновской дифракции. ИК-спектры полученных соединений регистрировались на Фурье ИК-спектрофотометре типа SCIMITAR в диапазоне 400-4000 $см^{-1}$ и Фурье-спектрометре Vertex 80 в диапазоне 80-600 $см^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток, запрессованных с полиэтиленом. Показано, что в ИК-спектре наблюдаются полосы валентных колебаний в области 305 $см^{-1}$ (Hg-J) и 466 $см^{-1}$ (Hg-O).

В спектрах КР во всех случаях присутствует одна симметричная полоса валентных колебаний Hg-J при 130 $см^{-1}$ (рис. 2).

Синтез K_2HgI_4 проводили в ацетоне, содержащего точно 2% воды, нагреванием при температуре 50°С. Было взято 0,695 г KI, 1 г HgI_2, 0,24 мл H_2O. Избыток KI составил 1,8. Выход 0,04 г. Полученное соединение также было идентифицировано ИК-, КР-спектроскопией. Оказалось, что ИК- и КР-спектры идентичны выше синтезированному $KHgI_3 \cdot H_2O$.

В силу этого был проведен синтез K_2HgI_4 по другому способу. Были взяты навески 332 мг KI и 454,4 мг HgI_2, растерты в агатовой ступке и смесь загрузили в ампулу из кварца, которую вакуумировали. Запаянные ампулы нагревали при температуре 360°С 15 минут

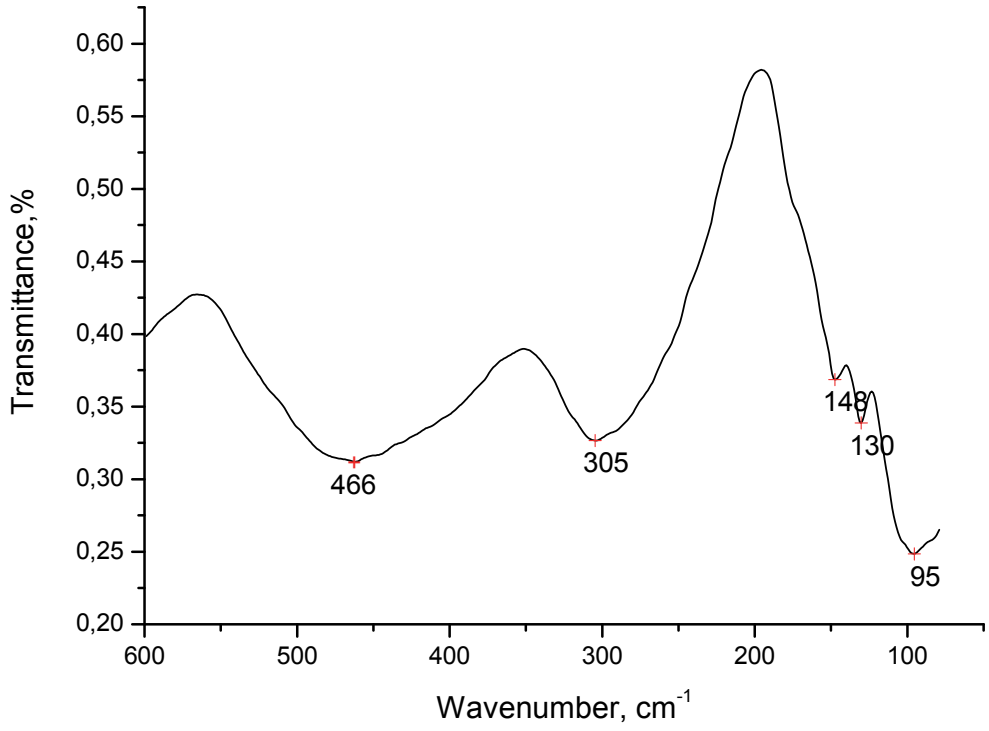


Рис.1. ИК-спектр $KHgI_3 \cdot H_2O$

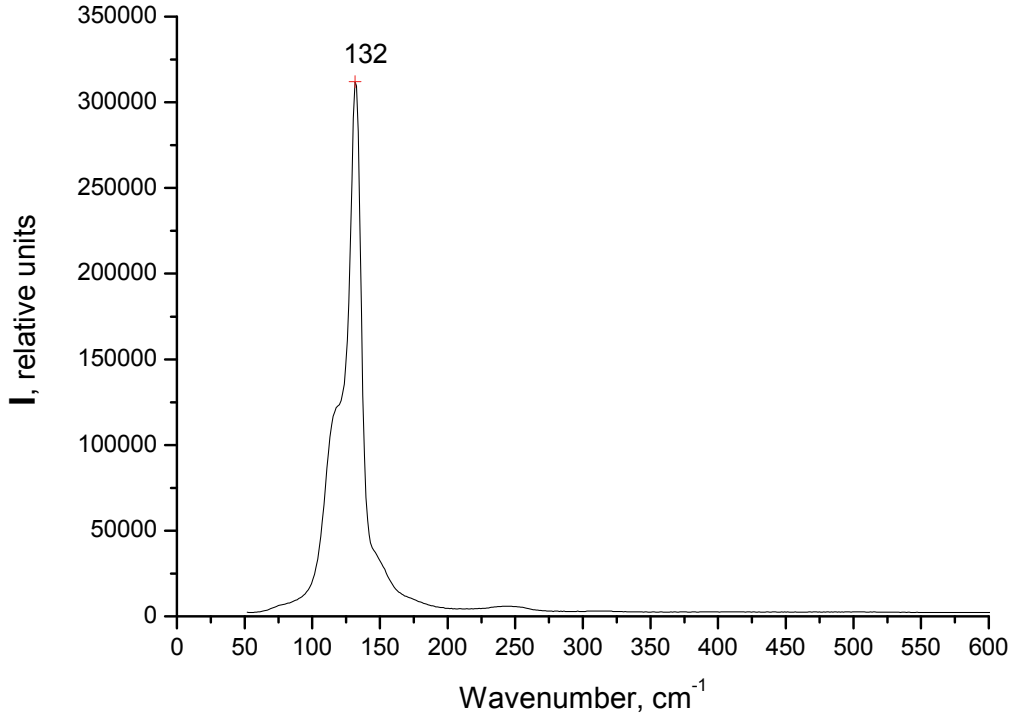


Рис. 2. КР-спектр $KHgI_3 \cdot H_2O$

и 380°С - 2 часа. При сплавлении соль вначале была красного цвета, при остывании цвет стал коричнево-желтым. ИК- и КР-спектры идентичны $KHgI_3 \cdot H_2O$, наблюдается усиление интенсивности полосы колебаний при 295 $см^{-1}$ с увеличением температуры и времени нагрева образца.

Был проверен третий вариант синтеза $KHgI_3$, K_2HgI_4, используя механоактивацию (перетирание в агатовой ступке).

$$HgI_2 + KI = KHgI_3 \cdot H_2O \quad (4)$$
454,4 мг 6 мг 620,4 мг (выход -580 мг)

$$HgI_2 + 2\,KI \rightarrow K_2HgI_4 \quad (5)$$
454,4мг 332мг 787мг (выход – 779 мг).

После перетирания внешний вид солей не изменился, и ИК – спектры идентичны предыдущим. Было увеличено мольное соотношение HgI_2 (45,46 мг) : KI (2,075 г) = 1:125, и смесь растерта в агатовой ступке. Ожидалось образование K_2HgI_4, но ИК- и КР-спектры были также аналогичны предыдущим, т.е. при всех вариациях синтеза в твердом виде наблюдается образование $KHgI_3 \cdot H_2O$.

Изучение спектров электронного поглощения растворов (СФ-102) всех полученных соединений показало, что наблюдается различие в спектрах ЭСП в зависимости от мольного соотношения $KI:HgI_2$. Спектр ЭСП раствора $KHgI_3 \cdot H_2O$ имеет характеристические полосы поглощения при 254 и 281 нм. Увеличивая соотношение HgI_2 : KI до 1:5 и 1:125, имеем совершенно другой спектр поглощения с максимумами в области 270 и 323 нм (рис. 2). Согласно работе [6] ЭСП соответствует аниону $[HgI_4]^{2-}$ в растворе.

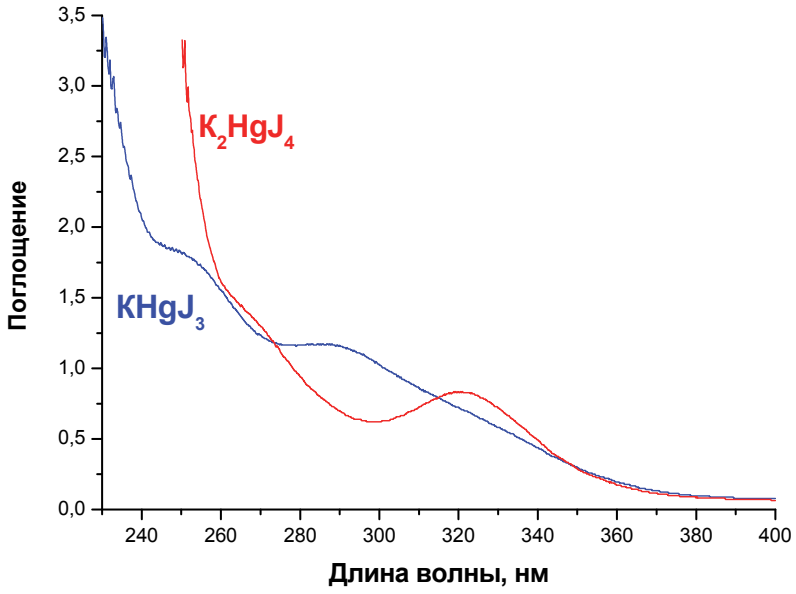


Рис. 3. Электронные спектры поглощения иодомеркуратов

Рентгенофазовый анализ поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuKα излучение, Ni фильтр, диапазон 5–60° 2θ, шаг 0.03° 2θ, накопление 1 с.). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~100 мкм).

Индицирование дифрактограмм проводили по данным картотеки PDF [Powder Diffraction File, release 2010, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA.].

Была идентифицирована фаза $KHgI_3 \cdot H_2O$ (PDF Number 000-27-0415), орторомбической сингонии с параметрами решетки a = 8.625;b = 9.345; c = 11.501 и примесь KI (рис. 3).

Таким образом, варьируя соотношения HgI_2:KI и изменяя условия синтеза в твердом виде неизменно получается соединение $KHgI_3 \cdot H_2O$, анион $[HgI_4]^{2-}$ существует только в растворе.

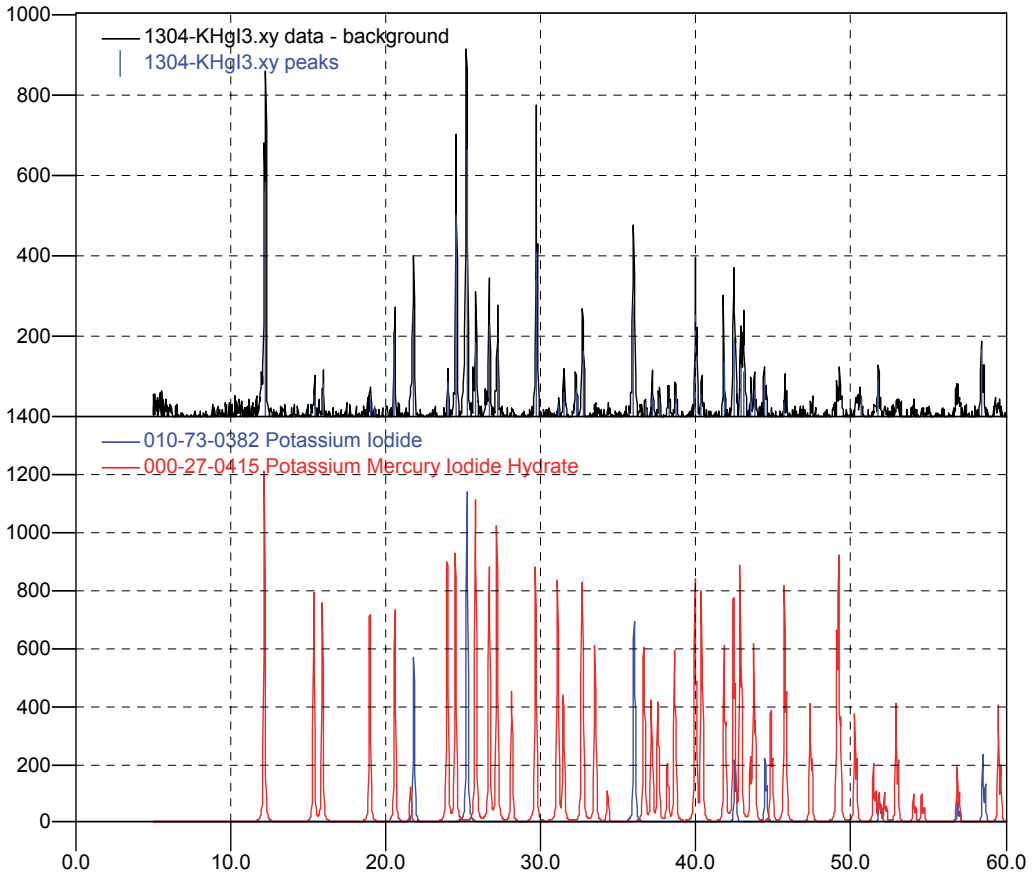


Рис. 4. Дифрактограммы образцов (состав образца: KI + $KHgI_3 \cdot H_2O$).

1. Шавинский Б.М., Левченко Л.М., Митькин В.Н. Иодированный углеродный материал как сорбент ртути. Получение, свойства, специфика применения // Химия в интересах устойчивого развития, 2008, Т. 16, № 4, С. 449-454.

2. Левченко Л.М., Косенко В.В., Галицкий А.А., Бадмаева Ж.О. Технологии демеркуризации твердых отходов // Журнал Химия в интересах устойчивого развития, 20, 2012, с. 125-132.

3. Levchenko L.M., Galitsky A.A., Kosenko V.V., Mitkin V.N., Sagidullin A.K. and Shavinsky B.M. Adsorbents for mercury vapor recovery in demercuration technology // Adsorption Science and Technology.- 2014.- V. 32.- № 8. - P. 693-705.

4. Перегуд Е. А. Химический анализ воздуха промышленных предприятий. -Л.: Химия, 1973. – 330 с.

5. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Москва: Мир. 1985.

6. В.Л. Тальрозе, Р.Д. Джэйкоб, А.Л. Барлингэйм, М.А. Болдуин. Лазерная десорбционно-ионизационная масс-спектрометрия комплексных солей цезия, ртути и йода. Химическая физика. 2002. Т. 21. № 4. С. 6-17.

БИОМОНИТОРИНГ РТУТИ У НАСЕЛЕНИЯ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ

Лисецкая Л.Г.
ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», Ангарск
Lis_lu154@mail.ru

По уровню техногенной нагрузки Иркутская область занимает одно из первых мест в РФ. Среди токсикантов, поступающих в объекты окружающей среды, по решению Международного Форума по химической безопасности [1] ртуть следует считать приоритетным загрязнителем. При этом выявлены как источники первичного загрязнения в виде ряда химических производств, использовавших ртуть в технологическом процессе, так и вторичное загрязнение, связанное с накоплением металла в объектах окружающей среды (почвы на промплощадках и вблизи производств, воде и донных осадках Братского водохранилища, гидробионтах и т.д.) [2]. Таким образом, ртуть является непосредственным токсикантом для работников ряда химических предприятий Иркутской области и опосредованным через окружающую среду путем трансформации и накопления ее производных в трофических цепях, по которым металл поступает к человеку, не имеющего контакта с ртутью в производственных условиях.

Целью работы явилась оценка циркуляции ртути в организме различных групп населения Иркутской области.

Материалы и методы

У работников основных производственных цехов производства винилхлорида и каустической соды определяли содержание ртути в крови, моче и волосах. Всего исследовано: 141 проба крови, 92 пробы мочи и 55 проб волос. У всех обследованных работников, экспонированных ртутью, стаж работы составлял 10 лет и более. Для сравнения использовали критерии ВОЗ, по которым фоновая концентрация ртути в волосах составляет 1,0 мкг/г, допустимая – 5 мкг/г [3]. Для профессиональных групп рекомендуется допустимая концентрация ртути в крови 20 мкг/дм^3, биологически допустимая – 50 мкг/ дм^3 в крови, 200 мкг/дм^3 – в моче [4].

Концентрацию ртути определяли методом атомно-абсорбционного анализа «холодного пара» на анализаторе ртути «Юлия». Анализу предшествовала минерализация концентрированной азотной кислотой в специальных герметичных реакторах [5].

Результаты и обсуждение

Результаты исследования биосред населения, работающего в условиях производственного контакта с парами металлической ртути, свидетельствуют о том, что среднее содержание металла в биосредах статистически значимо превышало фоновый показатель, наиболее высокие уровни отмечались у работников цехов электролиза и регенерации шламов (табл. 1), что соответствовало уровню загрязнения ртутью воздуха рабочей зоны этих цехов. Наиболее высокая средняя концентрация ртути в крови отмечалась у работающих в цехе регенерации ртутьсодержащих шламов (74,93±8,97 мкг/дм^3) и в 1,5–2,5 раза превышало таковой показатель у работающих других цехов ($p < 0,05$). В моче содержание ртути у работников этого цеха в среднем также значительно превышало допустимый уровень.

Имелись различия в количественном содержании ртути в биосубстратах работников различных профессиональных групп. Так, в цехе электролиза превышение допустимых уровней содержания ртути в крови наблюдалось во всех профессиональных группах (у аппаратчиков электролиза 53,6±9,34 мкг/дм^3, у слесарей–ремонтников 38,85±11,67, у слесарей-электриков по ремонту электрооборудования – 77,40±9,69, у аппаратчиков осушки газов – 43,86±14,04, инженерно-технических работников – 48,92±15,38). Следует отметить, что у аппаратчиков электролиза и слесарей-электриков уровень ртути выше биологически допустимого, у остальных профессий – на границе биологически допустимого. Содержание ртути в моче во всех группах находилось на уровне допустимых значений, но значительно выше

Таблица 1. Содержание ртути в биосредах у работников производства каустической соды

Подразделение	Биосубстрат	Количество проб	$X_{ср}±Δx$	Максимальное значение	% проб выше допустимой нормы
Цех электролиза	Кровь, мкг/дм^3	104	49,24±4,48	188,0	41
	Моча, мкг/дм^3	72	26,93±5,62	247,5	49
	Волосы, мкг/г	40	6,99±0,33	80,6	85
Цех очистки рассола и обесхлорирования аналита	Кровь, мкг/дм^3	10	29,20±11,82	96,0	33
	Волосы, мкг/г	15	1,29±0,24	3,19	0
Цех регенерации ртутьсодержащих шламов и очистки сточных вод	Кровь, мкг/дм^3	27	74,93±8,97	204,0	63
	Моча, мкг/дм^3	20	29,15±4,50	78,2	63

фоновых. Можно предположить, что большая часть поглощенной ртути кумулируется в органах-депо, о чем косвенно свидетельствует высокое содержания ртути в волосах.

В цехе регенерации ртутьсодержащих шламов у слесарей-электриков и аппаратчиков регенерации содержание ртути в крови и моче в два раза превышало допустимый уровень (в крови 110,0±26,3 мкг/дм^3 и 81,4±14,1; в моче – 20,5±3,1 мкг/дм^3 и 30,4±5,8 соответственно), у инженерно-технических работников и слесарей-ремонтников – в три-четыре раза выше фонового, но в пределах биологически допустимого (в крови 39,8±6,1 мкг/дм^3 и 24,5±21,5 мкг/дм^3). В цехе очистки рассола и обесхлорирования аналита превышений допустимого уровня ртути не выявлено ни в одной из профессиональных групп. Наиболее высокие показатели, близкие к предельно допустимым, отмечены среди инженерно-технических работников (40,0±22,7 мкг/дм^3 – в крови).

Ранее было установлено, что поступление ртути в организм работающих осуществляется как ингаляционным, так и перкутантным путем [6], что приводит к циркуляции металла в биосредах работников указанного производства. Наиболее высокое содержание ртути в биосредах (кровь, волосы) отмечено у работников цехов электролиза и регенерации ртутьсодержащих шламов, что соответствует наибольшему загрязнению воздуха рабочей зоны этих цехов. В профессиональном аспекте наибольшая экспозиционная нагрузка ртутью наблюдается у слесарей-ремонтников и аппаратчиков электролиза и регенерации ртутьсодержащих шламов. По результатам наших исследований были рассчитаны референсные показатели содержания элементов в биосредах различных категорий населения Иркутской области (табл. 2).

Таблица 2. Региональные референсные показатели содержания ртути в биосредах взрослого населения Иркутской области (мкг/г)

	Референсные значения РФ (P_{25}–P_{75}) [7]	Референсные значения Корея [8]	Иркутская область	
			Me	Q_{25}–Q_{75}
Волосы	0,5–1,0	0,49	4,5	0,54–7,0
Моча	< 0,1–2,0	–	0	0–1,8

Сравнение полученных нами данных с референсными значениями свидетельствует о большой неоднородности содержания ртути в волосах. Это связано с тем, что в обследованную группу попали жители территорий с сильно различающейся техногенной нагрузкой на окружающую среду и, следовательно, различными экологическими условиями проживания. Наиболее экспонированной территорией является прибрежный район Братского водохранилища, где хроническая техногенная нагрузка привела к накоплению ртути в гидробионтах. По результатам анкетирования установлено, что у 80–90% сельского населения прибрежного района основу рациона составляют местные виды рыб, в мышцах которых

зарегистрированы высокие концентрации ртути [2]. Это отразилось на экскреции ртути с мочой (7,0–8,6 мкг/дм^3), что в 1,8–2,2 раза выше регионального фонового уровня и в 1,6–3,9 раза – рекомендованного ВОЗ в качестве фона. Содержание ртути в биосредах жителей Балаганского и Усольского районов было выше, чем во многих промышленных регионах мира. Так, в германии содержание ртути у рыбаков составляет в моче 0,84 мкг/дм^3, в крови – 3,53 мкг/дм^3, в волосах – 1,41 мг/кг [9].

Таким образом, на территории Иркутской области можно выделить ряд районов, где хроническая техногенная нагрузка привела к накоплению ртути в организме населения. У лиц, работавших в контакте с парами металлической ртути, наблюдается значительный уровень циркуляции ртути в организме. Среди населения, проживающего вблизи очагов вторичного загрязнения и подвергающегося алиментарному воздействию ртути, выявлено, что носительство ртути превышает фоновые уровни.

1. Международный форум по химической безопасности / 4 сессия: Женева. 2004.

2. Коваль П.В. Антропогенная компонента и баланс ртути в экосистеме Братского водохранилища // Доклады Академии наук РАН. 2003. Том 388. С. 1–3.

3. Ртуть: экологические аспекты применения (гигиенические критерии состояния окружающей среды). Женева:ВОЗ. 1992. 127 с.

4. Biological Monitoring of Chemical Exposure in the Workplace. Guidelines. Volume 1-2. WHO, Geneva, 1996.

5. Дорогова В.Б., Лисецкая Л.Г., Журба О.М., Кузнецова Е.С. Атомно-абсорбционный анализ микроэлементов в биосредах и метрологические основы контроля аналитических работ. Учебное пособие Иркутск; 1999.

6. Шаяхметов С.Ф., Лисецкая Л.Г., Мещакова Н.М. Оценка загрязнения воздуха рабочей зоны ртутью и содержание ее в биосредах у работников производства каустика и хлора. Бюллетень Восточно-Сибирского научного центра Сибирского отделения Российской академии медицинских наук. 2010. № 4. С. 59–63.

7. Скальный А.В. Референтные значения концентрации химических элементов в волосах, полученные методом ИСП-АЭС (АНО Центр биотической медицины). Микроэлементы в медицине. 2003; 4(1): 55–6.

8. Park H, Shin K, Kim J. Assessment of reference values for hair minerals of Korean preschool children .Biol Trace Elem Res 2007;116:119–30.

9. Hardi D. Danger: mercury is hazardous to our health // School Nurse News/ 2003.V.20. P. 2426.

РЕГИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ РЫБ ИЗ ВОДОЕМОВ ТРОПИЧЕСКОГО ВЬЕТНАМА

[1]Лобус Н.В., [2]Комов В.Т.
[1]Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва
lobus.nikolay@gmail.com
[2]Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН,
пос. Борок, Некоузский р-н, Ярославская обл.

Индустриальная эпоха характеризуется активным использованием человеком полезных ископаемых, что в итоге приводит к изменениям глобальных и региональных циклов многих химических элементов. На сегодняшний день объем антропогенной эмиссии ртути сопоставим с количеством металла, поступающего в окружающую среду из естественных природных источников [1]. В отличие от других тяжелых металлов Hg способна эффективно накапливаться в пищевых цепях водных экосистем, оказывая широкий и разносторонний спектр негативных воздействий на живые организмы, их популяции и экосистемы в целом [2].

В настоящее время накоплен большой фактический материал по уровням содержания и закономерностям миграции металла в водоемах умеренных широт. Исторически это обусловлено высокой концентрацией промышленных объектов на данных территориях [3]. Однако за последние 30 лет центр техногенной эмиссии металла сместился в азиатский регион и являясь динамически развивающимся и самым густонаселенным районом мира, на сегодняшний день он генерирует более 60% всех антропогенных выбросов Hg [1,4]. Несмотря на имеющийся факт глобальной пространственной диспропорции поступления ртути в окружающую среду, количество данных по содержанию Hg в компонентах экосистем водоемов Юго-Восточной Азии ограничено. Цель работы – исследование содержания ртути в мышцах рыб из разнотипных водных объектов Вьетнама.

Материал и методы

Исследование проводилось на реках, озерах и водохранилищах, расположенных на территории 6 провинций Вьетнама (Куангнам, Кханьхоа, Даклак, Биньтхуан, Бария-Вунгтау и г. Кантхо). В работе использовано 18 видов рыб: *Anabas testudineus* (Bloch, 1792), *Bagarius yarelli* (Sykes, 1839), *Channa gachua* (Hamilton, 1822), *Ch. striata* (Bloch, 1793), *Clarias batrachus* (L., 1758), *Cl. fuscus* (Lacepède, 1803), *Cl. macrocephalus* (Günther, 1864), *Mastacembelus armatus* (Lacepède, 1800), *Misgurnus anguillicaudatus* (Cantor, 1842), *Monopterus albus* (Zuiew, 1787), *Mystacoleucus marginatus* (Valenciennes, 1842), Mystus sp., *Notopterus notopterus* (Pallas, 1769), *Ompok bimaculatus* (Bloch, 1794), *Oreochromis niloticus* (L., 1758), *Osteochilus hasselti* (Valenciennes, 1842), *Puntius* sp., *Xenentodont cancila* (Hamilton, 1822). Всего проанализировано 986 образцов мышечной ткани.

Для анализа свежевыловленную рыбу приобретали у рыбаков, проживающих вблизи водоемов, упаковывали в термоконтейнеры и транспортировали при температуре не выше +5 °С. При отсутствии возможности доставки материала в лабораторию в течение 8 часов, рыба замораживалась и далее перевозилась при температуре не выше –15°С. В стационарных условиях производился биометрический анализ, затем при помощи инструментов, изготовленных из хирургической стали, с дорзальной части тела ниже спинного плавника отделяли 5 г мышечной ткани. Образцы высушивали до постоянной массы при температуре не выше +35°С и хранили до последующего анализа в герметичных контейнерах.

Массовую долю общей ртути в мышечной ткани рыб измеряли методом беспламенной атомной абсорбции с зеемановской коррекцией неселективного поглощения на ртутном анализаторе РА-915$^+$ с приставкой ПИРО-915$^+$ (Люмекс, Россия) [5]. Предел обнаружения составил 0.005 мкг/г. Для метрологического контроля точности аналитического определения использовали сертифицированные стандарты биологического материала Dolt-2 и Dorm-2 (Канада).

Результаты обработаны статистически и представлены в виде средних величин и их ошибок, а также минимальных и максимальных значений. Достоверность различий оценивали, используя метод дисперсионного анализа (ANOVA, LSDтест) при уровне значимости $p \leq 0,05$.

Результаты исследования

Провинция Кханьхоа. В р. Кай максимальные значения средних величин (1,31 и 1,1 мкг/г) отмечены у пресноводного саргана (*X. cancila*) и клариевого сома (*Cl. batrachus*), минимальные (0,04 и 0,13 мкг/г) – у нильской тиляпии (*O. niloticus*) и пунтиуса (*M. marginatus*) соответственно. В выборках сома и саргана у 18,3 и 10,3% особей концентрация Hg была > 2 мкг/г, а единичные экземпляры *Cl. batrachus* содержали > 3 мкг/г.

У всех исследованных видов рыб из р. Кай отмечен высокий внутривидовой разброс показателя. Например, у змееголова *Ch. striata* с массой < 100 г концентрация металла варьировала от 0,07 до 1,9; с массой 100–200 г – от 0,07 до 1,48; > 200 г – от 0,24 до 1,8 мкгHg/г ткани. Для каждой размерной группы значение средних величин достоверно не различалось и составило: 0,54±0,06; 0,48±0,07; 0,68±0,2 мкгHg/г ткани соответственно.

Для пяти из двенадцати видов рыб, обитающих в р. Кай, выявлена достоверная положительная зависимость содержания ртути от массы тела. Однако у этих же видов из водохранилищ Камтхыонг и Суоичау аналогичной взаимосвязи не установлено.

Ранжирования видов по уровню содержания ртути из водохранилища Камтхыонг был иным. Максимальные концентрации отмечены у змееголова *Ch. striata*, минимальные – у нильской тиляпии *O. niloticus*. При этом содержание Hg в их мышечной ткани в 2-3 раза выше, чем у данных видов, выловленных в реке.

Провинция Куангнам. Для рыб из трех рек данной провинции характерны не большие межвидовые различия содержания металла. Максимальные значения установлены для *M. armatus* , а минимальные для *O. niloticus* из р. Чань. Стоит отметить, что у видов *A. testudineus* и *B. yarrelli* из данной реки при существенной разнице линейно-весовых характеристик средняя концентрация Hg в мышечной ткани одинакова (0,35 мкг/г). Ни у одного из рассмотренных видов не выявлено каких-либо корреляционных зависимостей между массой особи и содержанием металла.

Провинция Даклак. Для водоемов данной территории отмечены максимальные межвидовые различия концентрации Hg в мышцах рыб. Для *O. niloticus* из водохранилищ Еакао и Еасуп установлены наименьшие (0,018–0,035 мкгHg/г ткани), а для *Bagarius* sp. из о. Лак наибольшее (2,6 мкг/г) значения. При этом отдельные экземпляры *O. niloticus* и *Bagarius* sp. содержали 0,01 и 4,1 мкгHg/г ткани соответственно. Необходимо отметить, что как абсолютные, так и средние величины, установленные для указанных видов, являются краевыми значениями не только для провинции Даклак, но и для всех исследованных водоемов Вьетнама.

Провинция Биньтхуан и *Бария-Вунгтау.* Значения средних величин соответствовали уровням содержания металла по региону.

г. Кантхо (дельта р.Меконг). В водах реки широко распространены два близкородственных вида сомов *Cl. batrachus* и *Cl. macrocephalus*. Исследования, проведенные на большом объеме выборки (n = 97), продемонстрировали наличие межвидовых различий в содержании Hg. При одинаковой массе и длине особей концентрация металла в тканях *Cl. macrocephalus* была в 2.5 раза выше по сравнению *Cl. batrachus*.

Обсуждение результатов

В ранее проведенных исследованиях не выявлено статистически значимых зависимостей содержания Hg в мышечной ткани рыб от ее концентрации в воде или донных отложениях [5, 6], что косвенным образом свидетельствует о преимущественно алиментарном (трофическом) пути накоплении металла. В естественных природных условиях этот канал является наиболее эффективным и на его долю приходится более 90% от общего количества

ртути, поступающей в организм рыб [7]. Интенсивность поглощения различных форм Hg зависит от размера особи, ее пищевого рациона и трофического положения в пищевой цепи. Установленные высокие межвидовые различия содержания металла в мышечной ткани рыб из водоемов Центрального и Южного Вьетнама, вероятно, отражают их пищевую дифференциацию. Наиболее отчетливо эта зависимость прослеживается при объединении рыб в экологические группы по типу питания [8]. Хищники (*Ch. gachua, Ch. striata, Ompok bimaculatus, X. cancila* и др.) содержат большее количество Hg по сравнению с мирными видами (*O. niloticus*, *M. marginatus* и др.), поскольку хищное питание способствуют более интенсивному накоплению металла.

Для всех рассмотренных нами видов рыб из водоемов Вьетнама отмечен широкий диапазон внутривидовых колебаний содержания Hg. Необходимо отметить, что причины этих различий в литературе освещены в гораздо меньшей степени, по сравнению с межвидовыми, и, как правило, определяются рядом факторов: возрастом и размером особей, физиологическим состоянием, миграционными процессами. Немало важную роль играют и особенности онтогенетического развития рыб, обусловленные сменой спектра и типа питания на разных этапах жизненного цикла.

Наиболее часто в анализе используется линейно-весовая зависимость концентрации ртути в тканях рыб. Однако имеющиеся на сегодняшний день в литературе данные по тропическим водоемам неоднозначны. Отсутствие корреляции между содержанием Hg и массой особей отмечено для *Cichla* sp. из р. Рио Мадейра и озер северной части бассейна Амазонки. Описывается достоверная положительная корреляция у *Cichla sp.* и *Hoplias malabaricus* из рек Тапажос и Рио-Негро (Бразилия). В тоже время для этих же видов рыб сообщается об отрицательной взаимозависимости рассматриваемых параметров [5]. В проведенном нами исследовании, лишь для не большого числа видов установлена достоверная корреляция, при этом в разных водоемах характер ее направленности неодинаков, поэтому внутривидовая вариабельность содержания металла не может в полной мере объясняться линейно-весовыми различиями особей. Это подтверждается данными по концентрации ртути в мышечной ткани змееголова *Ch. striata* выделенных нами трех весовых групп из р. Кай (см. выше).

В водоемах как умеренных, так и тропических широт у доминирующих по численности рыб выявлены внутривидовые экологические группы особей, отличающиеся адаптивным набором морфологических и поведенческих признаков. Данные различия позволяют им наиболее полно осваивать экологические субниши с разными ресурсами, эффективно использовать кормовую базу и снижать внутри- и межвидовую конкуренцию [9]. Вероятно, «тонкая» пищевая дифференциация является одним из факторов, определяющих значительное варьирование содержания Hg в мышцах рыб одного и того же вида.

Обобщенные данные по уровням содержания Hg в мышечной ткани рыб из водоемов и водотоков Вьетнама представлены на рис. 1. Для подавляющего количества особей (76%) характерны концентрации, не превышающие величину 0,5 мкг ртути на 1г сухой массы ткани (или 0,1 мкг/г сырой массы), тогда как только у 4% (39 экземпляров из 986) определены более высокие значение (> 1,5 мкгHg/г сухой или > 0,3 мкгHg/г сырой массы). В таблице 1 приводится сравнение содержания Hg в мышцах рыб из различных регионов мира, где отсутствуют локальные источники загрязнения, а поступление металла связано, преимущественно, с атмосферным осаждением. Несмотря на наличие многих факторов, способствующей формированию пространственной, временной и межвидовой изменчивости, концентрация металла в рыбе исследованных нами водных объектов существенно ниже по сравнению с пресноводными экосистемами умеренных широт С. Америки, Европы, России и тропической Ю. Америки. Стоит отметить, что схожие особенности наблюдаются на водоемах тропической Африки, где зарегистрированы еще более низкие значения [10]. Несомненный научный интерес представляет анализ причин, определяющих данное явление. Эти отличия не могут быть обусловлены разницей в количестве металла, поступающего в водоемы разных климатических зон. Нет доказательств того, что атмосферное осаждение Hg в тропи-

ческой части Ю-В. Азии ниже, чем в большинстве регионов мира. Наоборот, все глобальные модели баланса ртути рассматривают азиатский регион, как основной «донор» ее антропогенной эмиссии [1]. В тоже время различия в ряде других физико-химических и биологических параметров экосистем, влияющих на метилирование/деметилирование и биоаккумуляцию Hg, возможно, частично смогли бы объяснить низкие концентрации металла в рыбе тропической Азии и Африки по сравнению с водоемами умеренных широт С. Америки и Европы.

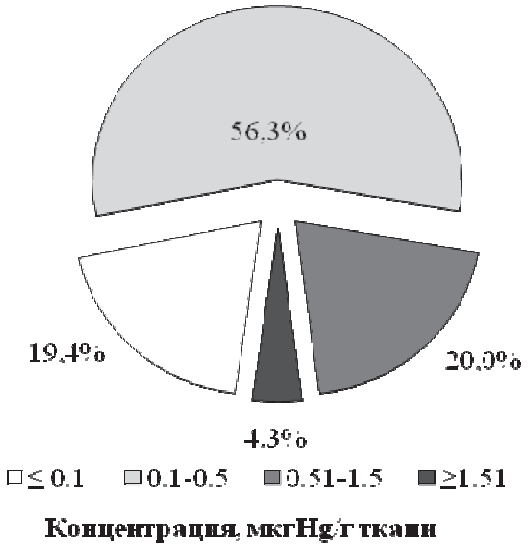


Рис. 1. Распределение рыб (в %) с разным содержанием ртути, (n = 986 экземпляров).

С одной стороны, метилирование ртути в водных экосистемах составляет ключевой шаг в преобразовании ее миграционных свойств и вовлечении металла в трофический перенос. Существует общее представление, что данный процесс является преимущественно микробиологически опосредованной, внутриклеточной, энзиматической реакцией. Биодоступность неорганических форм Hg определяется содержанием нейтральных растворенных комплексов, а их концентрация способна выступать в качестве лимитирующего звена. В ранее проведенных исследованиях установлено, что фотовосстановление Hg^{2+} является важным механизмом генерирования Hg^0 в широком диапазоне водных объектов. Из-за высокой летучести элементарная ртуть быстро выходит из водного столба. Также показано, что уже образовавшаяся в среде метилртуть подвергается фото-разложению. Таким образом, высокая солнечная инсоляция в тропиках может способствовать активному протеканию процессов фотолиза различных форм и соединений металла. Улетучивание Hg^0 с поверхности водного зеркала играет важную роль в глобальном цикле Hg и может быть одним из факторов, ограничивающих ее доступность для метилирующих микроорганизмов [11].

*Таблица 1. Содержание ртути в мышечной ткани рыб из различных регионов мира**

Регион	**Концентрация Hg, мкг/г с.м.**	
	мирные виды	хищные виды
Африка	0,1	0,3
Вьетнам**	0,15	0,5
Ю. Америка (Бразилия)	0,5	3
С. Америка (США)	0,5	3
С. Америка (Канада)	0,3	2,5
Россия	0,35	2
Скандинавия	0,4	4,3

* [10],
**собственные, оригинальные данные.

С другой стороны, в тропиках, в отличие от большого разнообразия видов, обитающих в наземных экосистемах, биота рек и озер, за исключением рыб, как правило, не считается более сложной, по сравнению с водными объектами умеренной зоны. Тропические реки и озера отличаются редкой встречаемостью крупных видов зоопланктона, которые широко распространены в водоемах умеренных широт, а если и присутствуют, то в не большом количестве и гораздо меньшего размера. Многие водоемы тропического региона богаты эндемичными видами рыб, а также характеризуются очень высоким видовым разнообразием ихтиофауны [12]. По мере продвижения от высоких широт к низким, в результате повышенной конкуренции за пищевой ресурс, существует тенденция к увеличению относительного числа видов рыб с выраженной пищевой избирательностью [8]. Это косвенно подтверждается данными по содержанию ртути в двух близкородственных видах сомов из дельты Меконга. Считается, что они занимают схожие экологические ниши, при этом концентрация металла в тканях *Cl. marcocephalus* в 2,5 раза выше, чем у *Cl. batrachus*. Высокая разветвленность пищевых сетей, наблюдаемая в тропических экосистемах, также может способствовать эффективному «рассеиванию» металла в них и приводить к снижению ртутной нагрузки в конечных звеньях (рыбе). Также необходимо отметить, что живые организмы в тропических регионах показывают более быстрый рост. В условиях быстро растущей популяции, темпы роста организмов способны превышать скорость поглощения металла, что приводит к уменьшению количества накопленной Hg. Напротив, в водоемах умеренных и северных широт, в которых были отмечены более высокие уровни содержания ртути в мышечной ткани рыб, прослеживались противоположные изменения. Происходит упрощение структуры сообществ и организации трофической сети, увеличение размерных характеристик и степени доминирования, уменьшение видового разнообразия рыб (до 1–2 видов) [13].

В результате проведенных исследований установлено, что для водоемов и водотоков тропического Вьетнама характерны более низкие уровни содержания ртути в мышечной ткани рыб по сравнению с водными объектами умеренных и северных широт.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-05-31059).

1. Pacyna E.G., Pacyna J.M., Sundseth K.J. et al. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. Atmos Environ. 2010. 44:2487–2499.

2. Mason R.P., Reinfelder J.R., Morel F.M.M. Uptake, toxicity, and trophic transfer of mercury in a coastal diatom // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30, № 6. P. 1835–1845.

3. Mercury pollution: Integration and Synthesis // Eds. Watras C.J., Huckabee J.W. Lewis Publ., Boca Raton, F.L. 1994. 727 p.

4. Li-Qiang X., Xiao-Dong L., Li-Quang S.et al. A 700-year record of mercury in avian eggshells of Guangjin Island, South China Sea // Envir. Pollut. 2011. V. 159, № 4. P. 889–896.

5. Лобус Н.В., Комов В.Т., Нгуен Тхи Хай Тхань Содержание ртути в компонентах экосистем водоемов и водотоков провинции Кхань Хоа (Центральный Вьетнам) // Водные ресурсы. 2011. Т. 38, № 6. С. 733–739.

6. Лобус Н.В. Содержание ртути в донных отложениях водоемов Южного Вьетнама // Токсикологический вестник. 2012. № 2. С. 47–52.

7. Boudou A., Delnomdedieu M., Georgescauld D. et al. Fundamental roles of biological barriers in mercury accumulation and transfer in freshwater ecosystems (analysis at organism, organ, cell and molecular levels) // Water, Air and Soil Pollution. 1991. V. 56, №1. P. 807–821.

8. Павлов Д.С., Касумян А.О. Разнообразие рыб по характеру и способам питания (трофическая классификация рыб). М: МГУ. 2002. 50 с.

9. Stolbunov I.A., Pavlov D.D. 2006. Behavioral differences of various ecological groups of roach Rutilus rutilus L. and perch Perca fluviatilis // J. of Ichthyology. Vol. 46. Suppl. 2. P. 213–219.

10. Black F.J., Bokhutlo T., Somoxa A.et al. The tropical African mercury anomaly: Lower than expected mercury concentrations in fish and human hair // Science of the Total Environment. 2011. V. 409. P. 1967–1975.

11. Ullrich S.M., Tanton T.W., Abdrashitova S.A. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation // Environmental Science and Technology. 2001. V. 31. № 3. P. 241–293.

12. Dudgeon D. The Ecology Of tropical Asian rivers and streams in relation to biodiversity conservation // Annu. Rev. Ecol. Syst. 2000. V. 31. P.239–263.

13. Степанова И.К., Комов В.Т. Роль трофической структуры экосистемы водоемов Северо-запада России в накоплении ртути в рыбе // Гидробиологический журнал. 2004. Т. 40, № 2. С.87–96.

РТУТЬ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

[1,2]Ляпина Е.Е., [3]Крицков И.В.
[1]Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск
[3]Томский государственный университет, Томск
eeldv@mail.ru

Ртуть – уникальный химический элемент, содержащийся во всех сферах окружающей среды: атмо-, гидро-, лито-, а также биосфере. Распространение Hg происходит в основном с атмосферным и водным переносом, а также по трофическим цепочкам [1, 2, 3]. Ртуть характеризуется высоким коэффициентом водной миграции, что относит ее к гидрофильным элементам. Основной путь попадания ртути в водные экосистемы - сбросы сточных вод в виде гомогенных и коллоидных растворов и взвесей. Ртуть и ее органические и неорганические соединения – чрезвычайно токсичны и относятся к I классу опасности, и поэтому очень строго нормируются во всех компонентах окружающей среды. Важной и основной особенностью Hg является рассеянная форма ее нахождения в природе, повышенная миграционная способность, высокая биодоступность, а также широкий спектр негативного влияния на живые организмы, что является ключевыми моментами интереса экологов при изучении данного элемента в окружающей среде [4].

Целью данной работы является количественная оценка содержания ртути в природных водах (малых реках) Западной Сибири по данным исследования проб воды.

В работе представлены результаты по изучению концентрации ртути в природных водах малых рек Западной Сибири. Отбор проб воды проводился в конце зимнего периода 2014 г. сотрудниками лаборатории BIO-GEO-CLIM в малых реках Томской области, Ханты-Мансийского и Ямало-Ненецкого автономного округов (табл. 1), всего 40 проб. Работа выполнена в рамках темы «Биогеохимические циклы арктических болотно-озерных ландшафтов Западной Сибири как индикатор климатических изменений глобального масштаба и основа для рационального природопользования региона» (в рамках договора №14.B25.31.0001 от 24 июня 2013 г.). Пробы отобраны в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05.-85 [5].

Изучение проб осуществляли в учебно-научной лаборатории Международного инновационного научно-образовательного центра «Урановая геология» кафедры геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета. Содержание ртути в пробах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре РА-915$^+$ с зеемановской коррекцией. Пробы природной воды изучали с помощью приставки РП-91 (метод «холодного пара»; предел обнаружения ртути – 0,005 мкг/дм^3).

По результатам аналитических исследований проб природных вод малых рек Томской области следует отметить минимальные концентрации ртути во всех исследованных реках, точнее меньше предела обнаружения прибора (< 6 нг/г), в среднем составляет 3 нг/г (табл. 1). Исключение составляет только проба, отобранная в р. Обь (рис. 1), где содержание ртути составлет 47 нг/г, что, однако, в 10 раз меньше ПДК для питьевых вод, но в 5 раз превышает ПДК для водоемов, используемых для рыбохозяйственных целей.

В природных водах малых рек Ханты-Мансийского автономного округа среднее содержание ртути составляет 9 нг/г, при максимальном значении 52 нг/г и минимальном 7 нг/г. Максимальное содержание ртути отмечается в точке отбора проб примерно в 40 км северо-восточнее г. Когалыма. Кроме того, повышенные концентрации ртути отмечаются в точках отбора проб северо-западнее примерно на 60 км от г. Нижневартовска и примерно на 60 км севернее Сургута и на 30 км западнее Когалыма. Следует отметить, что концентрации ртути во всех исследованных пробах не превышают ПДК для питьевых вод, однако от 1,4 до 5,2 раз превышают ПДК для водоемов, используемых для рыбохозяйственных целей.

Среднее содержание валовой ртути в пробах воды малых рек Ямало-Ненецкого автономного округа составляет 43 нг/г, при максимальном значении в 684 нг/г и минимальном – в 7 нг/г. Максимальная концентрация ртути превышает ПДК для питьевых вод в 1,4 раза, а ПДК для водоемов, используемых для рыбохозяйственных целей в 68,4 раза. Точка с максимальным содержанием ртути в оде расположена примерно в 100 км севернее от

г. Ноябрьск. Кроме того, повышенные концентрации ртути отмечаются в точках отбора проб северо-западнее примерно на 80 км от г. Ноябрьска и примерно на 30 км севернее г. Уренгой.

Таблица 1. Точки отбора проб воды и содержание ртути в природных водах малых рек Западной Сибири

№	Название реки	Содержание ртути, нг/г	№	Название реки	Содержание ртути, нг/г
Ямало-Ненецкий автономный округ					
14	Люх-Ягун	< 6*	*33*	Сереяха	8
15	Обская губа	7	*34*	Харвь-Яха	< 6
21	Хадуттэ	5	*35*	Етуяха	18
25	Юде-Яха	2	*36*	Нгарка-Варкъяха	< 6
26	Тадым-Яха	24	*37*	Харучейяха-Тарка	26
27	Ай-Малъяха	34	*38*	Камгаяха	< 6
28	Ямсовей	22	*39*	Хатыяха	29
29	Паннэяха	10	*40*	Пульпуяха	684
30	Тыдеотта	15	*44*	Лумбатъяха	7
31	Тыдылъяха	< 6	*45*	Пыря-яха	< 6
32	Пурпе	< 6			
Ханты-Мансийский автономный округ					
46	Ай-Кирилл-Высъягун	52	*52*	Вачингурий ягун	8
47	Кирилл-Высъягун	7	*53*	Моховая	< 6
48	Петриягун	< 6	*54*	Сэгут-ягун	< 6
49	Пеинтогрь ягун	< 6	*55*	Котымъеган	< 6
50	Тромъеган	< 6	*56*	Аган	< 6
51	Лимпас	14	*57*	Ватинский Еган	18
Томская область					
58	Соснинский Енган	< 6	*62*	Корниловская	< 6
59	Грузинка	< 6	*63*	Васюган	< 6
60	Колтогорская	< 6	*64*	Парабель	< 6
61	Лев. Ильяк	< 6	*65*	Вяловка	< 6
1	Обь	47			

Примечание:
* – меньше предела определения прибора

Таблица 2. Содержание ртути в природных водах на территории России

Район исследований	**Содержание ртути, нг/г**	**Источник**
р. Катунь	5–150	Лапердина, 2000
Забайкалье	5–15	Лапердина, 2000
Бассейн нижнего Амура	5–75	Лапердина, 2000
р. Лена, эстуарий	5	Лапердина, 2000
р. Обь, эстуарий	3	Лапердина, 2000
р. Енисей, эстуарий	2	Лапердина, 2000
Р. Нура	40–160	Лапердина, 2000
Малые реки Московской области	66	Янин, 1992
Томская область	3	Ляпина, 2014
Ханты-Мансийский автономный округ	9–52	Ляпина, 2014
Ямало-Ненецкий автономный округ	7–684	Ляпина, 2014

Сравнивая полученные концентрации ртути с литературными данными для рек России следует отметить сопоставимость полученных данных (табл. 2). Среднее фоновое содержание растворенной ртути в реках и озерах составляет 0,09 мкг/л и взвешенной ртути – 0,23 мкг/л, в донных отложениях рек и пресноводных озер – 0,05-0,1 мг/кг; в пресноводных растениях – 0,04–0,06 мг/кг сухой массы. Обычно там, где нет указаний на загрязнение ртутью, ее уровни в питьевых водах редко превышают 0,1 мкг/л [5, 7].

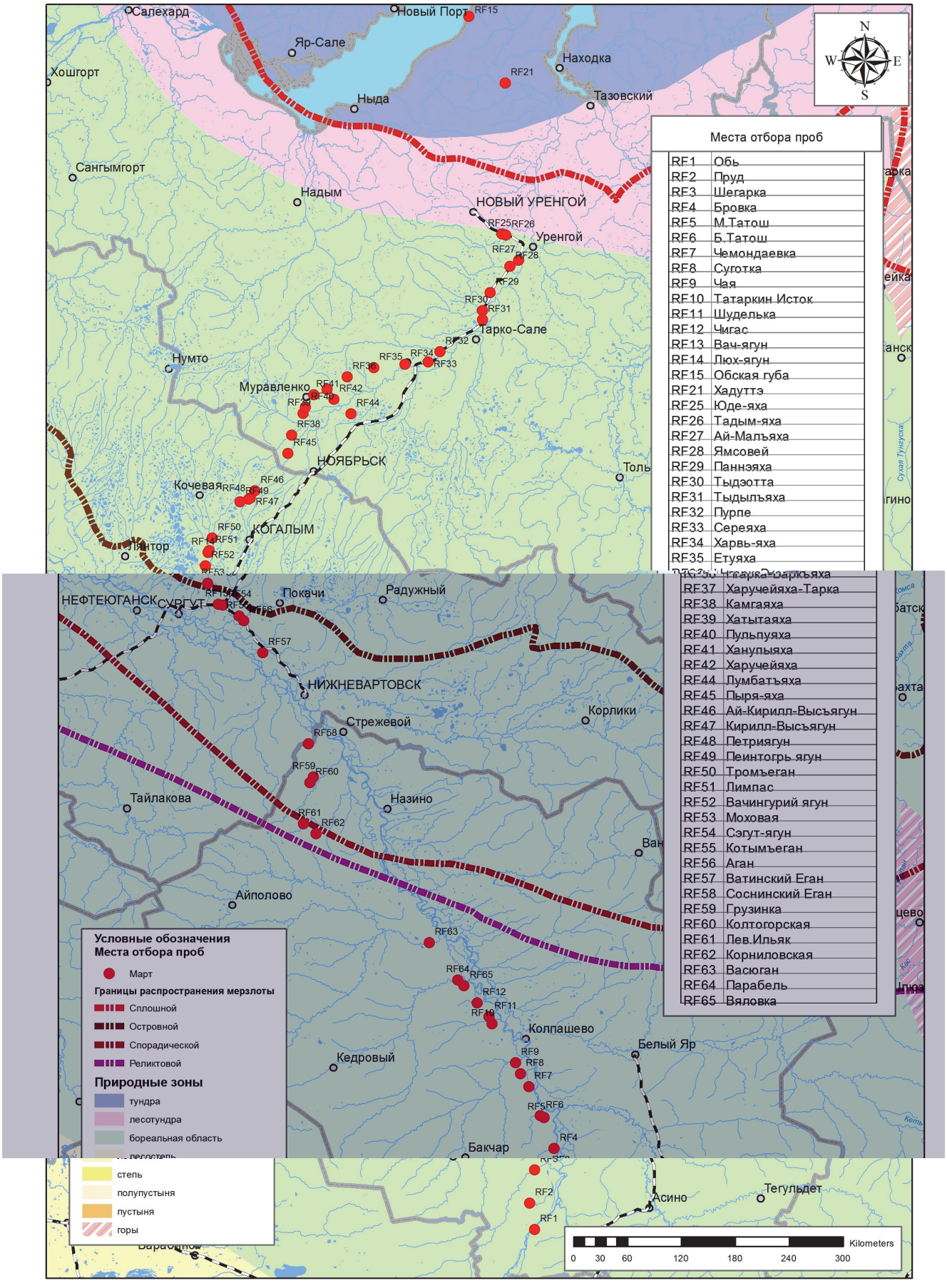


Рис. 1. Карта расположения точек отбора проб воды в малых реках Западной Сибири

Все исследованные реки находятся на севере Западной Сибири на заболоченных территориях, откуда и берут свои истоки. Воды исследованных малых рек содержат значительные количества органического вещества, что естественно для такого типа рек. Но именно от количества органики зависит содержание ртути в водных объектах [1, 6, 7] Hg может находиться в воде в трех окисленных состояниях – Hg(0), Hg(I) и Hg(II), последняя образует гидрокомплексы даже при низких pH. Ртуть образует стабильные комплексы с органическими лигандами, особенно с высокомолекулярными органическими веществами (ОВ) типа фульво- и гуминовых кислот. Значительная часть ртути находится в составе взвешенных частиц и в виде метилированной ртути, последняя форма может формироваться как химическим, так и микробиологическим путем. Значительная роль в водной миграции ртути принадлежит сложным органическим комплексам, в основном гидрокарбонатной форме. В условиях низких температур и давления и стандартных для поверхностных зон условиях Eh-pH главное значение для содержания ртути в водах имеют галогениды и сульфаты. Из водных растворов ртуть выводится сорбцией глинистыми осадками с периодом полувыведения $n*10^{-4}$ лет [8, 9].

Количество антропогенной ртути, поступающей в поверхностные водные экосистемы, составляет 0,6–8,8 тыс.т/г (2000 г.), что в 10 раз превышает поступление из природных источников. В водных экосистемах катионы ртути образуют большое количество устойчивых комплексных соединений с различными органическими и неорганическими лигандами [7, 9].

На исследованных территориях расположены промышленные объекты, являющие источниками поступления ртути в окружающую среду, такие как предприятия по добыче и переработке нефти и газа. Известно, что ртуть сопровождает в повышенных концентрациях месторождения углеводородного сырья (1). При добыче, хранении, транспортировке и переработке углеводородов значительные количества ртути поступают как в атмосферный воздух, так и в поверхностные воды и почву. Кроме того, существуют данные о более высоких содержаниях ртути в торфах Ханты-Манского автономного округа по сравнению с торфяными залежами вдали от месторождений нефти и газа [8], что также может являться источником поступления ртути в воды малых рек в результате физических и химических процессов.

В заключении можно сказать, что содержание ртути во всех исследованных малых реках севера Западной Сибири в основном ниже ПДК для питьевых вод, но превышает норматив для водоемов, используемых для рыбохозяйственных целей. Концентрации ртути в Ямало-Ненецком автономном округе значительно превышают не только нормативы ПДК, но и литературные данные о содержании Hg в природных водах для других территорий России. Повышенные концентрации ртути отмечаются в местах отбора проб, находящихся вблизи крупных городов, а также месторождений и предприятий по добыче и переработке нефти и газа. Другим источником поступления ртути в воды малых рек исследованных территорий следует считать болотые экосистемы и торфяные залежи, являющиеся истоками и берегами северных рек.

1. Иванов В.В. «Экологическая геохимия элементов». Справочник. М «Экология», кн. 5, 1997. с. 576.

2. Популярная библиотека химических элементов. Кн. 2, М.: Наука, 1983. с. 574.

3. Моисеенко В.Г., Радомская В.И., Радомский С.М. и др. Интоксикация человеческого организма металлической ртутью. / Вестник ДВО РАН, № 3, 2004. с. 100–110.

4. Ермаков В.В. Биогенная миграция и детоксикация ртути // Материала международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». М.: ГЕОХИ РАН, 2010. с. 5–14.

5. ГОСТ 17.1.5.05.-85. «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков», М., Гидрометеоиздат, 1985.

6. Белеванцев В.И., Гущина Л.В., Оболенский А.А. и др. Химико-термодинамические аспекты состояния ртути в пресных поверхностных водах и атмосфере / Химия в интересах устойчивого развития, т.3, № 1/2, январь-май 1995. с. 3–10.

7. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. Новосибирск “Наука”, 2000, с. 222.

8. Дорожукова С.Л, Янин Е.П., Волох А.А. Природные уровни ртути в некоторых типах почв нефтегазоносных районов Тюменской области //Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. Вып. 1. Тюмень: Изд-во ИПОС СО РАН, 2000. С. 157–161.

9. Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. М: Наука, 1974. с. 228.

10. Леонова Г.А. Биогеохимическая индикация природных и техногенных концентраций химических элементов в компонентах водных экосистем (на примере водоемов Сибири) // Электронный журнал «Исследовано в России», с. 2196–2210, http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/197.pdf

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ МИНИ-КОМПЛЕКС ПО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЮ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЛАМП «ЭКОТРОМ-2У»

[1]Макарченко Г.В., [2]Тимошин В.Н., [3]Тимошин И.В., [2]Тиняков К.М., [3]Янин Е.П.
[1]ООО «НПП «Экотром Технология»
[2]ООО «НПП «Экотром»
[3]Ассоциация предприятий по обращению с ртутьсодеращими и другими опасными отходами (НП «АРСО»)
arso-nts@mail.ru

В России использованные ртутные лампы включены в «Федеральный классификационный каталог отходов» как отходы, обладающие 1-м классом опасности для окружающей среды и подлежащие утилизации или обезвреживанию с использованием соответствующих технологий. Постановлениями Правительства РФ от 3.09.2010 г. № 681 и от 1.10.2013 г. № 860 утверждены «Правила обращения с отходами производства и потребления в части осветительных устройств, электрических ламп, ненадлежащие сбор, накопление, использование, обезвреживание, транспортирование и размещение которых может повлечь причинение вреда жизни, здоровью граждан, вреда животным, растениям и окружающей среде». Согласно Правилам, обезвреживание отработанных ртутных ламп должно производиться методами, обеспечивающими выполнение санитарно-гигиенических, экологических и иных требований. Это обуславливает необходимость разработки и практического внедрения экономически эффективных и экологически безопасных технологий и соответствующих установок по обезвреживанию ртутных ламп как в крупных промышленно-селитебных центрах, так и в малонаселенных районах нашей страны.

В свое время в ООО «НПП «Экотром» был разработан и внедрен в практику так называемый «холодный и сухой» пневмовибрационный метод переработки люминесцентных ламп (ЛЛ), реализованный в установке «Экотром-2» [1]. Позднее, на основе указанного метода, были разработаны различные модификации этой установки, позволяющие перерабатывать практически все типы ныне используемых люминесцентных ламп. Принцип действия установок серии «Экотром-2» основан на разделении ламп на основные составляющие: стекло, металлические цоколи и люминофор, который в отработанных лампах является основным концентратором и носителем ртути [2]. Очищенные от ртути стеклобой и металлические цоколи используются в качестве вторичного сырья. Люминофор также может быть сырьем для получения ртути на специализированных предприятиях.

Сейчас в нашей стране широкое применение получают компактные люминесцентные лампы (КЛЛ), требующие особого подхода к их обезвреживанию, поскольку как совместная (в едином потоке с другими видами ртутных ламп), так и раздельная (например, известными термическими и гидрометаллургическими методами) переработка их не всегда экологически оправдана и, в большинстве случаев, экономически неэффективна. Во многом это обусловлено тем, что содержание ртути в КЛЛ не превышает 3–5 мг, т. е. существенно ниже, чем в стандартных ЛЛ (на порядок) и в ртутных лампах высокого и сверхвысокого давления (на один-два порядка) [3]. Малый диаметр трубок КЛЛ и кривизна поверхности не позволяют применить к ним традиционные способы измельчения и выдувания люминофора из измельченных движущихся, вращающихся, вибрирующих масс стекла, как это происходит, например, в установках типа «Экотром-2». Тонкое измельчение ламп приводит к невозможности разделения люминофора и стеклянной пыли. Указанную выше проблему позволяет эффективно разрешить универсальный технологический мини-комплекс «Экотром-2У» (ТМК «Экотром-2У»), состоящий из аппарата измельчения ЛЛ и нейтрализации (сульфидирования) ртути, измельчителя КЛЛ, сборников-накопителей сырья, узла очистки технологического воздуха (рис. 1). Площадь основного рабочего помещения, необходимого для размещения ТМК, составляет 20–25 м^2. ТМК «Экотром-2У» способен обезвреживать КЛЛ и их бой, другие разновидности ЛЛ и их бой, горелки ртутных ламп высокого давления, колбы

и капилляры ртутных термометров, из которых удалена металлическая ртуть, а также образующиеся в ходе эксплуатации мини-комплекса различные материалы: сорбенты, пыль аспирационных установок, пыль, собранную при уборке рабочих помещений, оборудования и тары (табл. 1).



Рис. 1. Общий вид ТМК «Экотром-2У».
1 – аппарат измельчения ЛЛ и нейтрализации ртути;
2 – узел очистки технологического воздуха;
3 – сборники-накопители сырья;
4 – измельчитель КЛЛ

В основу технологии обезвреживания ламп и других материалов положен способ, сущность которого состоит в том, что непосредственно в аппарате измельчения на поверхность измельчаемых ламп (и других сыпучих материалов) распылением, смачиванием или капельным путем наносится (из расчета 4 мл/лампа) тонкий слой демеркуризационного препарата Э-2000Т (Рисол), основу которого составляют полисульфид и тиосульфат кальция. При разложении составляющих его химических соединений выделяется высокоактивная сера, сероводород, оксид кальция и тепло, интенсифицирующее дальнейшее разложение препарата и сушку смоченных поверхностей, что в конечном итоге приводит к образованию на смоченной поверхности сульфида ртути. Обезвреженные измельченная стекломасса и другие материалы затем включаются в цементную матрицу, из которой получают искусственный щебень. Алюминиевые цоколи выходят без посторонних включений, готовыми к непосредственной сдаче в пункты приема лома цветных металлов.

*Таблица 1. Среднесменная производительность МТК «Экотром-2У» **

Наименование сырья, материалов	шт./час
Компактные люминесцентные лампы	200
Линейные трубчатые люминесцентные лампы	500
U-образные и фигурные люминесцентные лампы	300
Бой ламп и приборов, сыпучие и измельченные материалы, пыль, кг/час	30
Сорбенты, кг/час	20

* Среднесменная производительность учитывает все промежуточные технологические операции: подготовку сырья, смену контейнеров, продувку, удаление готовых продуктов и т. д. Общее количество рабочих часов в году – 1500.

Аппарат измельчения ламп и нейтрализации ртути предназначен для измельчения линейных ЛЛ и стабилизации содержащейся в них ртути в сульфидной форме (1 – см. рис. 1). Поступающие в аппарат через загрузочную трубу и получающие при этом ускорение лампы на выходе из трубы измельчаются вращающимися со скоростью 3000 об/мин ударными элементами до фракции 0,1–4 мм. Одновременно из емкости в воронку через открытый кран и капельное устройство поступает подогретый до температуры 40–80^{0}С раствор препарата Рисол. На дне воронки размещен пористый гидрофобный материал, препятствующий свободному поступлению препарата через отверстия в воронке в аппарат. Определенное количество его (1–3 мл) всегда находится на поверхности гидрофобного материала, просасываясь через него при вводе в трубу очередной лампы за счет увеличивающегося при этом разряжения в аппарате. Возникающие при вращении ударных элементов горизонтальные

и вертикальные вихри интенсивно перемешивают измельчаемые части ламп с поступающим горячим раствором и выбрасывают смесь через сепарационную решетку в сборник обезвреженных отходов (3 – рис. 1), в котором они продолжают находиться в интенсивном вращательном движении. Влажный теплый воздух поднимается из сборника отходов и поступает через конус, вваренный в сепарационную решетку, в зону повышенного разряжения в центральной части вращающихся ударных элементов, перемещаясь затем к их периферии за счет центробежных сил (процесс осуществляется непрерывно). Металлические цоколи ламп, не имея возможности пройти через сепарационную решетку, освобождаются ударными элементами от электроизоляционных материалов и мастики и накапливаются в обечайке аппарата. На поверхности измельченного стекла и других материалов в вихревых потоках влажного теплого воздуха происходят процессы разложения полисульфида и тиосульфата кальция с высвобождением высокоактивной дисперсной серы, а так же высокоактивного в этих условиях сероводорода (до 2 мг/м³), которые, взаимодействуя с сорбированной люминофором ртутью, находящейся в атомарном состоянии, переводят ее в сульфидную форму, а за счет тепла, высвобождаемого в процессе гидролиза полисульфидов в паровой фазе, все находящиеся в сборнике обезвреживаемые отходы высушиваются.

С целью предотвращения конденсации водяного пара на поверхности обезвреживаемых материалов каждые 1–2 мин. осуществляется проветривание аппарата и удаление влажного воздуха. Это происходит в момент вывода из аппарата обезвреженных цоколей (за 1–2 мин. работы в аппарате их накаливается до 20–40 шт.), что производится путем открытия выпускающей заслонки, расположенной на боковой поверхности обечайки аппарата над сепарационной решеткой. Цоколи за счет центробежной силы выбрасываются из аппарата в спецприемник, а воздух помещения через открытую заслонку засасывается в аппарат и, проходя по загрузочной трубе, поступает в узел газоочистки (2 – рис. 1). Здесь воздух очищается в циклоне от частиц > 5 мкм, а затем поступает в адсорбер, где наряду с химической очисткой от паров ртути из него удаляются частицы размером < 5 мкм. В качестве сорбента используются активированные угли марок АГ-5 (мелкая фракция) и АГ-3. В процессе работы уголь сорбирует содержащиеся в технологическом воздухе дисперсную серу и сероводород и тем самым самомодифицируется, т. е. эффективность адсорбера в процессе работы возрастает. Собранная в расположенном под аппаратом накопителе (3 – рис. 1) измельченная и стабилизированная стекломасса при помощи пневмотранспорта перегружается в сборник большего размера, из которого затем используется для солидификации (включением в цементную матрицу). Очистка воздуха при перегрузке сырья осуществляется теми же аппаратами узла очистки технологического воздуха.

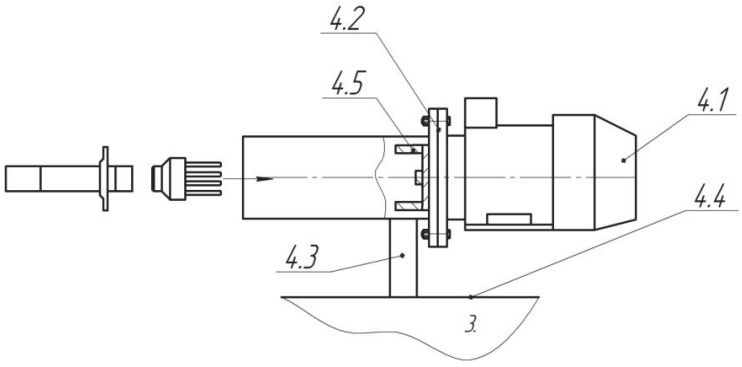


Рис. 2. Схема устройства измельчителя КЛЛ (см. текст).

Измельчитель КЛЛ предназначен для измельчения ламп и горелок всех типов (кроме прямых) и стабилизации Hg в сульфидной форме (4 – рис. 1, рис. 2). Измельчитель КЛЛ состоит из фланцевого электродвигателя (4.1 – рис. 2), сочлененного при помощи болтового соединения с ответным фланцем трубы (4.2) диаметром 129 мм и длиной 600 мм. На вал электродвигателя насажена ступица, выходящая в трубное пространство. Диаметр ступицы позволяет ей вращаться в трубе. По диаметру ступицы перпендикулярно к плоскости ее вращения при помощи резьбовых соединений установлены пальцы (4.5), выполненные из высо-

коуглеродной стали. На поверхность ступицы при помощи сварки нанесены выпуклые борозды, предназначенные для первичного разрушения стекла ламп и отбрасывания его на пальцы для более тонкого измельчения. Для выпуска измельченного стекла в трубу перпендикулярно вварен патрубок (4.3), второй конец которого приварен к крышке (4.4), устанавливаемой на сборник-накопитель (3). Измельчитель размещается на сборнике-накопителе конической формы емкостью 40–60 л или на обечайке аппарата измельчения ламп и стабилизации Hg и подключается к узлу очистки технологического воздуха. Диаметр загрузочной трубы измельчителя КЛЛ – 114 мм, что позволяет измельчать U-образные и фигурные лампы, КЛЛ и горелки. Лампы вводятся в измельчитель поштучно, горелки предварительно освобождаются от арматуры; КЛЛ подаются в измельчитель при помощи специального приспособления, позволяющего защитить от разрушения их цоколь, который после измельчения стеклянной части лампы изымается для утилизации. Перед вводом лампы в измельчитель она окунается в раствор препарата Рисол, разбавленного (1:1) водой (pH ≥ 9). В целях интенсификации процесса и снижения расхода препарата, он должен быть нагрет в расходной емкости до 40–60^{0}C, желательно так же доводить до температуры 30–40^{0}C поверхность сборника-накопителя. Одновременно протекающие процессы измельчения ламп, выделения серы в наиболее реакционноспособной форме и сероводорода, наличие теплой влажной среды приводят к преобразованию Hg, содержащейся в лампах, в сульфидную форму. Бой ламп и горелок обезвреживается в измельчителе или (при наличии цоколей) в аппарате стабилизации (сульфидирования). При наполнении сборника-накопителя примерно на 2/3 измельчитель снимается, в сборник добавляются (при наличии) сыпучие материалы: пыль аспирационной системы, пыль и сметы, собранные при уборке территории предприятия, помещений цеха, оборудования, тары, сорбенты, загрязненные грунт и песок (Hg < 0,026%), нейтрализованная в сборниках под циклоном люминофоро-стеклянная пыль. Все сыпучие материалы предварительно, в местах сбора, должны быть обработаны раствором препарата Рисол и при загрузке в сборник находиться во влажном состоянии. Раствор при обработке сыпучих материалов должен иметь температуру 40–60^{0}C. Если не предполагается немедленная засыпка обработанных материалов в сборник для солюдификации, то они должны быть помещены в плотные полиэтиленовые мешки, которые размещаются в теплом (> 20^{0}C) месте (для завершения процессов нейтрализации).

Составной частью ТМК является узел очистки технологического воздуха (2 – рис. 1), предназначенный для его очистки от взвешенных частиц (с эффективностью для частиц > 0,5 мкм – 99,99%) и от паров Hg (с эффективностью 95–99% при начальной ее концентрации не более 0,05 мг/м^3 и относительной влажности отходящего воздуха ≤ 95%). Он включает циклон и адсорбер. Для сбора уловленной пыли стекла и люминофора под циклоном (эффективность 95% при сопротивлении 6 кПа) размещается бутыль (объем 20 л), в которую предварительно заливается 5 л раствора препарата Рисол, разбавленного водой (pH ≥ 9) в соотношении (препарат:вода) 1:1. Поскольку воздух, удаляемый из аппарата измельчения ламп и стабилизации Hg, содержит последнюю в небольших количествах (< 0,05 мг/м³), что в 10–20 раз ниже ее концентрации в воздухе, выходящем из аппаратов измельчения ламп или отдувки люминофора, в качестве второй «тонкой» ступени очистки воздуха от аэрозолей используется адсорбер (эффективность очистки от Hg > 95%). Использование адсорбера диктуется так же тем, что из аппарата удаляется воздух с возможной относительной влажностью до 90% и более, что затрудняет использование волокнистых, рукавных, тканевых и т.п. фильтров. Адсорбер снаряжается простым активированным углем марок АГ-3 и АГ-5, который импрегнируется серой и сероводородом, поступающими в адсорбер совместно с парами Hg в процессе работы. В первых (по ходу воздуха) слоях адсорбера можно использовать отработанные угли серного и йодного производств, другие сорбенты или более дешевые угли с размером частиц < 3 мм. Сопротивление адсорбера в случае применения мелких фракций угля высокое (до 10 кПа); скорость фильтрации 0,4 м/сек; высота слоя до 900 мм; объем очищаемого воздуха < 100 м³/час; единовременный объем засыпки адсорбера ≈ 40 кг. Очищенный от Hg (до уровня ниже ПДК населенных мест или рабочей зоны) технологический воздух удаляется в аспирационную систему цеха или атмосферу через тягодутьевое

устройство, снабженное шумоглушителем. Содержание сульфида Hg в обезвреженном (стабилизированном) стеклобое не превышает 0,01% (Hg – не более 0,026%). Исследования, выполненные НИИ ЭЧ и ГОС им. А.Н. Сысина, показали, что обезвреженная масса стеклобоя соотвествует IV классу опасности. Стекломасса, выгружаемая из установки, не пылит. Содержание паров Hg на высоте 0,5 м над ней обычно составляет 0,001 мг/м³. Важно отметить, что получаемое при высоких скоростях дробления измельченное стекло включается в цементную матрицу без добавления песка. В процессе высыхания и включения стекломассы в цементную матрицу выделение паров Hg из готовых материалов прекращается.

Стабилизированные материалы либо накапливаются для последующего включения в цементную матрицу в емкостях, либо подвергаются включению в нею непосредственно в сборниках. При получении стеклянно-цементной массы (искусственного щебня) смесь в сборниках перемешивается мешалкой, затем (в соответствующих пропорциях) добавляются цемент, вода, препарат Рисол. Для получения специальных свойств вводятся добавки, меняются пропорции материалов в зависимости от того для какой цели будет применен изготовленный щебень. На сборник устанавливается крышка с отверстием (диаметр 50 мм) в центре, в которое вводится небольшой глубинный вибратор, с помощью которого смесь подвергается вибрационному воздействию в течение 2–3 мин. Полученной смесью наполняются формы (пластиковые), которые подбираются в зависимости от конечного предназначения продукта. Для мелкого щебня это могут быть формы для тротуарной плитки, для более крупного щебня – формы для получения полублоков и т. п. Готовый продукт после высыхания дробится или используется целиком (табл. 2). При больших объемах переработки ламп нейтрализованное стекло и другие Hg-содержащие материалы перемешиваются и включаются в цементную матрицу в бетоно- или растворомешалках. Полученный искусственный щебень может найти применение на полигонах и свалках отходов при их обустройстве, строительстве подъездных и внутренних дорог, бетонных площадок и бункеров для временного и постоянного складирования отходов и т. п. Образцы полученного указанным способом искусственного щебня были размещены в течение года на открытой площадке на решетках с поддонами для периодического сбора атмосферных осадков. Было установлено, что уровни ртути в атмосферных осадках, собранных под решетками, никогда не превышали ее ПДК, установленной для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения. Нагрев бетонного щебня до температуры 200ºС так же не приводил к значимому росту концентрации паров ртути над нагреваемыми изделиями. Все это свидетельствует о прочной связи ртути с основной матрицей стабилизирующего материала.

Таблица 2. Состав искусственного щебня

Стекло с включениями	1000	67,4
Уголь активированный, известь, летучая зола (при наличии)	100	6,7
Портландцемент	300	20,2
Вода	< 80 л	< 5,4
Демеркуризационный препарат Рисол	4 л	0,3
Сульфид ртути, HgS	0,1	0,007
Итого	1484	100

По нашему мнению, технологический мини-комплекс «Экотром-2У» по обезвреживанию ЛЛ и образующихся при их переработке материалов может найти широкое применение как в областных центрах, так и в других населенных пунктах нашей страны, особенно в отдаленных ее районах, где объемы ежегодно выходящих из строя ламп относительно невелики.

1. Тимошин В.Н., Макарченко Г.В. Установка «Экотром-2» – эффективное решение проблем утилизации ртутных ламп // Экологические системы и приборы. 2006. № 3. С. 16–19.

2. Doughty D.A. Wilson R.N., Thaler E.G. Mercury-glass interaction in fluorescent lamps // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. № 10. P. 3542–5351.

3. Янин Е.П. Состояние и проблемы утилизации ртутных ламп в России // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. 2010. № 2. С. 25–84.

РТУТЬ КАК ПЕРСИСТЕНТНЫЙ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ЭКОТОКСИКАНТ

Малов А.М., Степанов И.Ю.
ФГБУН «Институт токсикологии Федерального медико-биологического агентства», Санкт-Петербург
malexmish@rambler.ru

Необычные по сравнению с другими металлами свойства ртути делают ее не только незаменимым в ряде случаев продуктом в индустрии, приборостроении, химической промышленности и других сферах хозяйства, но и необычным токсикантом. Достаточно значительная распространенность, летучесть самого металла и некоторых его соединений, высокая степень сродства к некоторым лигандам живой материи, активные процессы биотрансформации ее соединений ставят ртуть на первое место в ряду неорганических экотоксикантов. Ртуть и ее соединения относятся к веществам первого класса опасности.

По-видимому, одно из важнейших свойств ртути как токсиканта состоит в том, что она действует как элемент Периодической системы, не трансформируется, т.о. будет всегда в форме тех или иных соединений в окружающей нас среде.

Человечество постепенно сокращает использование ртути в приборостроении, в медицине, в сельском хозяйстве и промышленности, но полностью отказаться от использования этого металла удается не везде. Одним из значительных источников поступления ртути в окружающую среду является сжигание некоторых сортов каменного угля. Таким образом, ртуть так или иначе «обречена» быть вечным спутником цивилизации.

Токсическое действие ртути на системном уровне достаточно хорошо изучено, основными органами-мишенями этого токсиканта являются почки, печень и ЦНС. Имеется обширная литература по влиянию ртути на другие системы и органы, так же как данные об эффектах ртути на клеточном, субклеточном и молекулярном уровне.

Возросшие за последние годы аналитические возможности, обнаружение новых эффектов воздействия ртути на различные механизмы жизнедеятельности, понимание беспорогового действия токсиканта имеют результатом определенные успехи в этой области и возрастание внимания к действию ртути в относительно небольших концентрациях.

Продолжительный опыт работы косультативно-диагноститческой поликлиники (КДП) ФГБУН ИТ ФМБА России свидетельствует о том, что острых случаев воздействия ртути на человека в СЗФО в последние годы зарегистрировано очень мало. Актуальность проблемы токсичности ртути переместилась в не менее важную проблему по масштабности и последствиям – в изучение явления мекркуриализма и микромеркуриализма, как действия относительно низких и очень низких доз ртути на организм в течение длительного времени [1]. Диагностирование этих состояний достаточно трудная задача, т.к. помимо понимания сути проблемы и определенного опыта, наличие чувствительной аппаратуры для надежного обнаружения токсиканта в организме, так же как требуется стандартизация аналитического процесса.

Понимание этих обстоятельств и оценка возможной реальной опасности ртути для здоровья человека являются предметом изучения разного рода специалистов. Некоторым аспектам современного состояния этого вопроса посвящено настоящее исследование.

Аналитическая часть настоящей работы выполнена на усовершенствованном атомно-абсорбционном спектрометре «Юлия-2». В основу пробоподготовки материала положены стандартные методики разложения материала на основе кислотного гидролиза. Кровь и другие биоматериалы были получены в результате информированного согласия пациентов КДП ФГБУН ИТ ФМБА России, пробы грунта поступали из испытательной лаборатории аналитической экотоксикологии ФГБУН ИТ ФМБА «Аналэкт».

При исследовании крови пациентов КДП ФГБУН ИТ ФМБА России на носительство ртути, было установлено, что этот показатель сопоставим по величине с зарубежными. В таблице 1 представлены данные о содержании ртути в крови некоторых половозрастных

групп жителей второго мегаполиса России – Санкт-Петербурга. Для сравнения в таблице 2 представлены данные двух сопоставимых популяционных групп – женщин детородного возраста, проживающих в центральной части города и в пригороде. В последнем столбце таблицы 2 представлены данные содержания ртути в крови петербуржских детей и детей Германии и США.

Таблица 1. Содержание ртути в крови жителей Санкт-Петербурга, пос. Семеновский (РФ), США и Германии

Страна (город)	Содержание ртути в крови (мкг/дм^3)	
	взрослые	дети
РФ, Санкт-Петербург	1,79±0,32 (n = 53)	1,82 ± 0,42 (n = 31) (< 18 лет)
	1,25±0,33 (n=47)	
РФ, пос. Семеновский,[2]	0,5 * (1997 г)	
	5,1** (1999 г)	
США [3]	1,35	0,34 (< 5лет)
	1,02 (женщины 16–49 лет)	
Германия [4], [5]	0,58–0,78	0,33–0,46 (6–14 лет)
Примечание: * – 1997 г. – до пуска золотоперерабатываещего предприятия ** – 1999 г. – после пуска золотоперерабатываещего предприятия		

В крови петербуржцев ртути оказалось больше, чем у американцев или немцев. У женщин в крови меньше ртути чем в среднем по выборке, что можно объяснить, наверно, особенностями профессиональной занятости этой популяционной группы в сферах, где теоретически контакты с ртутью менее вероятны. Повышенное относительно зарубежной выборки носительство ртути в крови питерских детей, по-видимому, следует объяснять достаточно высокой загрязненностью атмосферы города ртутью. Уровень воздухозабора у детей гораздо ниже чем у взрослых людей (паров ртути у поверхности земли больше), удельные (на массу тела) обменные процессы – например, потребление воздуха выше чем у взрослых, что приводит к ассимиляции ртутных паров, которые превращаются в метилртуть, остаются в организме ребенка [6].

Принимая во внимание, что отечественные СанПиНы не менее жестко регламентируют содержание ртути в продуктах питания, чем зарубежные органы контроля, следует сделать вывод, что ртуть в крови российских детей, точнее ее превышение над соответствующими зарубежными показателями обусловлено более высоким содержанием ртути в воздухе, т.е. источником ртути является воздушная среда, а не продукты питания, ртуть поступает ингаляторно, а не алиментарно.

О том, что источником ртути является окружающая среда, свидетельствуют данные таблицы 2, относящиеся к жительницам пригорода Санкт-Петербурга. Содержание ртути в их крови значительно и достоверно ниже, чем у представительниц аналогичной выборки из центральной части мегаполиса. О важной роли экологической обстановки в носительстве ртути в крови человека свидетельствуют данные таблицы 1, где представлены результаты анализа содержания ртути у жителей пос. Семеновский до и после пуска золотоперерабатывающего завода, где в технологическом процессе используется ртуть [2].

Существенным аргументом в пользу экологической природы источника ртути в крови человека являются данные по анализу ртути в грунтах Санкт-Петербурга и пригородов. В таблице 2 представлены данные измерении содержания ртути в грунтах метрового (цивилизационного) горизонта [7].

Отмечается достаточно высокое содержание ртути на городских территориях и более низкое в пригородных и удаленных от города местах. В качестве яркого примера загрязненности городских грунтов ртутью можно привести данные содержания ртути в грунтах, взятых в самом центре Северной столицы, в районе Дворцовой площади – до 1,5 мг/кг, что

в десятки раз превышает допустимое содержание ртути для селитебных территорий и среднерегиональные значения. Вполне объяснимо столь высокое содержание держание ртути, Санкт-Петербург – город с многовековой индустриальной историей, мощный транспортный узел, обладающий развитой научно-технической базой и широкой сетью ЛПУ, где до последнего времени использовались ртутьсодержащие приборы.

Таблица 2. Содержание ртути в почве, грибах и крови жителей некоторых районов Санкт-Петербурга и пригородов

Обследованная территория	Содержание ртути в горизонте 0,0 – 1,0 м	Содержание ртути в грибах	Содержание ртути в крови жителей *
	мг/кг	мг/кг	мкг/дм^3
I	0,272±0,127 (n = 14)	0,550–1,29	1,25±0,33 (n=47)
II	0,073±0,034 (n = 14)	0,130–0,420	
III	0,039±0,026 (n = 11)	0,011–0,050	0,36±0,10 (n = 29)
Примечание: I – центральная индустриальная часть города, II – спальные районы, III – пригородные районы. *– обследование выполнено на женщинах детородного возраста.			

Ртуть антропогенного происхождения в горизонтах от 1 до 2-х метров, по-видимому, можно считать депонированной. Она слабо мигрирует вглубь глинистых грунтов Северо-Запада.

Как показывают измерения, самыми чистыми в отношении ртути оказываются пески и песчаники, самыми грязными – глинистые почвы с содержанием органики.

Вокруг разрастающихся городов непременно имеются свалки, куда в прошлые десятилетия и столетия, горожане, не особенно утруждая себя экологическими заботами, свозили отходы в т.ч. и ртутные. Теперь в этих местах происходит жилищное строительство. При землеустроительных работах (прокладка дорог, рытье траншей, сооружение фундаментов и пр.) скрытая в грунтах ртуть испаряется, особенно во время лучшего для строительства сезона – летом, когда ртутные испарения особенно велики [6].

Учитывая реалии отечественного бизнеса, представляется маловероятным, чтобы должная рекультивация мест бывших свалок была произведена перед началом строительных работ. Есть подозрение, что строители не очень утруждают себя рекультивацией земли, в частности демеркуриализацией грунта, что значительно удорожило бы строительство. В лучшем случае, как показывают измерения, эти загрязненные территории присыпаются песком. Впоследствии такой подход к делу предполагал бы постоянный и длительный мониторинг ртути в окружающей среде этих микрорайонов, так же как наблюдение за состоянием здоровья новоселов, обследование их на носительство ртути.

Верхний слой грунта, почвенный слой, как вместилище антропогенных и естественных отходов, поступающих в этот слой грунта в виде стоков, осадков и других процессов, богатый органикой, микроорганизмами, простейшими и другими организмами является экологическим хранилищем ртути, местом активной трансформации ее соединений. Практически облигатным компонентом почвы являются грибы, в немалом числе случаев это высшие грибы, т.е. обладающие плодовыми телами. Исключительно эффективным способом оценки загрязненности окружающей среды ртутью стало исследование плодовых тел высших грибов на содержание в них ртути. Будучи сапрофитами грибы потребляют для своей жизнедеятельности органические вещества почвы, в т.ч. органические формы ртути. В теплое время года грибы можно обнаружить в садах, парках, на газонах, практически везде, где есть слой почвы. Существенно отметить, что если исследование грунта производится в значительной мере точечно, то благодаря значительной площади занимаемой грибницей, результат анализа плодового тела является интегральным, отражает загрязненность значительной поверхности [8].

В таблице 2 также представлены данные о содержании ртути в плодовых телах грибов, собранных на территории Санкт-Петербурга и его пригородов. Видно, что концентрация ртути значительно выше в грибах, собранных в центральной части города, по сравнению с грибами пригородных территорий. Использованный способ позволил обнаружить значительные локальные ртутные загрязнения, например, рядом с больницей в относительно благополучном с экологической точки зрения пригороде Санкт-Петербурга. Многолетнее использование ртутных термометров, сфигмоманометров и возможно других ртутьсодержащих приборов, и устройств отразилось в указанных последствиях. Метод настолько эффективен, что позволяет различить по содержанию ртути грибы, выросшие около автомобильной дороги и в глубине одного и того же лесного массива.

Анализируя грибы на содержание ртути, выросшие в Германии (Baden Wurtemberg), в жилом массиве, городском районе, было установлено что, содержание ртути в грибах находилось в диапазоне от 0,082 мг/кг до 0,149 , самое низкое значение было получено для грибов с кладбища городка Baiertal – 0,024 мг/кг.

Предполагалось, что содержание токсиканта в немецких грибах будет незначительным по сравнению с аналогичными отечественными экземплярами. К такому выводу нас подталкивало представление о высокой производственной и бытовой культуре в ФРГ, наличие мощного экологического движения. Но, по-видимому, многовековое использование ртути и ее соединений в индустриальной Европе не прошло бесследно и проявляется до сих пор. Персистентность ртути в окружающей среде это фактор, с которым следует считаться сегодня и который предстоит учитывать в будущем.

Таблица 3. Содержание ртути в овощах, выращенных на обычном грунте и с использованием продуктов переработки ТБО

Овощи	Содержание ртути в овощах (мкг/кг)	
	Грунт с продуктами переработки ТБО	Обычный грунт
Огурцы	602–618 *	6,3–0,6
Капуста	59,3	4,9
Свекла	47,0	1,4
Редис		6,1–4,9
Картофель		2,4
Петрушка		6,1
Кабачок		1,3–0,65
Тыква		2,0
Чеснок		6,6
Примечание: * – культура, выращенная в парнике на грунте, содержание ртути в котором за счет добавки продуктов переработки ТБО составляло 235–400 мкг/кг .		

Существенным информационным дополнением в исследовании круговорота ртути стало исследование на содержание этого металла в продуктах переработки твердых бытовых отходов (ТБО), в которых нередко попадаются ртутьсодержащие устройства и предметы бытового назначения (люминисцентные лампы, термометры, ртутные источники тока и пр.). В таблице 3 представлены соответствующие данные, где также имеются данные о содержании ртути в овощах, выращенных на грунтах с добавлением этих продуктов переработки ТБО. Корнеплоды усваивают ртуть, в огурцах ее меньше [9].

Дополнительный интерес к изучению относительно невысоких концентраций ртути в организме (крови) женщин детородного возраста и беременных женщин придает обнару-

женный относительно недавно эффект увеличения концентрации ртути в крови беременных в последнем триместре и мультипликационный и связанный с этим мультипликационный эффект по отношению к новорожденным [10]. Концентрация ртути в крови беременной, относительно низкая в первом и втором триместрах, может увеличивается к концу беременности в три раза. У плода, растущего исключительно за счет организма матери и питающегося только через ее кровь (своего рода звено пищевой цепи) содержание ртути в крови может быть в несколько раз выше, чем в материнской крови – более чем в два раза. В крови новорожденного ртути может быть больше, чем в шесть раз по сравнению с содержанием ртути в крови его матери на момент зачатия. Опасность этого явления не только в высокой концентрации ртути, но и в том, что она сильнее воздействует на развивающиеся, ювенильные, особенно чувствительные к токсиканту структуры плода и мозга прежде всего.

Заключение

По-видимому, абсолютно исключить действие ртути как персистентного экотоксиканта на организм человека не удастся. В то же время путем комплексного подхода к проблеме – ограниченного и грамотного использования ртути и ее соединений, мероприятий по утилизации отходов, контроля технологических процессов с использованием ртути, экологического мониторинга содержания ртути в окружающей среде, особенно в местах нахождения детей, изучения поступления, распределения и механизмов действия ртути и поиска паллиативной терапии, следует добиваться минимизации токсического действия ртути на организм человека.

1. Соболев М.Б. Методы оценки и снижения токсического действия ртути в дозах малой интенсивности у детей. Автореф. соиск. уч. ст. к.м.н. СПб., 1999. 25 с.

2. Ларионова Т.К. Ртуть в организме людей в условиях загрязнения окружающей среды ртутьсодержащими промышленными отходами. /Гигиена труда и профзаболевания 200, № 6. С. 8–10.

3. Guidance For Identifying Populations At Risk From Mercury Exposure/ United Nations Environment Programme// DTIE Chemicals Branch. Issued by UNEP DTIE Chemicals Branch and WHO Department of Food Safety, Zoonoses and Foodborne Diseases Geneva, Switzerland, 2008. 176 pp.

4. Benes B., Spevackova V., Smid J., Cejchanova M., Cerna M., Subrt P. et al. The concentration levels of Cd, Pb, Hg, Cu, Zn, and Se in blood of the population in the Czech Republic. Cent. Eur. J. Public. Health. 2000, 8(2). P. 117–9.

5. Becker K. et al. German Environmental Survey 1998 (GerES III): environmental pollutants in blood of the German population. Int. J. Hyg. Environ. Health. 2002, 205. P. 297–308.

6. Малов А.М., Александрова М.Л. Ртуть всегда рядом с нами. Твердые бытовые отходы (Научно-практический журнал). № 9, 2010. С. 48–51.

7. Малов А.М. и др. Ртуть как фактор риска для здоровья человека. Известия Самарского научного центра РАН. Т.16, № 5(2) 2014. С. 907–910.

8. Malov A.M., Petrov A.N., Semenov E.V. Mushrooms as indicators of mercury pollution. The Complete Works of Int. Ecologic Forum. 2003, S-Pb., Russia. P. 626.

9. Малов А.М. и др. Ртуть как компонент бытовых отходов. // Здоровье и окружающая среда. Сб. научных трудов. Минск. Вып. 9, 2007. С. 414-419.

10. Малов А.М., и др. Содержание ртути в крови женщин с различными сроками беременности г. Санкт-Петербурга. Токсикологический вестник. 2001, № 5. С. 5–11.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ РТУТИ В УГОЛЬНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

[1]Машьянов Н.Р., [1]Погарев С.Е., [1]Рыжов В.В., [1]Шолупов С.Е., [2]Siperstein J.
[1]ООО «Люмэкс-маркетинг» С.-Петербург, Россия
[2]Огайо Люмэкс, Твинсбург, США

По оценке ЮНЕП основными источниками выбросов ртути в атмосферный воздух являются кустарная и мелкомасштабная добыча золота, сжигание угля, цветная металлургия и производство цемента [1]. Проблема снижения выбросов ртути промышленными предприятиями, прежде всего предприятиями угольной энергетики (около четверти антропогенных выбросов ртути), является одной из наиболее актуальных и обсуждаемых в последние годы экологических проблем. За счет сжигания угля в атмосферу ежегодно выбрасывается 474 (304–678) т ртути, что составляет 24% от суммарных антропогенных выбросов.

Содержание ртути в ископаемых углях может изменяться в широких пределах в зависимости от геолого-геохимических особенностей формирования угольных залежей и в среднем по миру составляет около 0,1 ppm (0,1 г/т) [2, 3]. Контроль содержания ртути на всех стадиях подготовки и сжигания угля необходим для оптимизации технологий снижения выбросов этого токсичного элемента в атмосферу и сбросов со сточными водами. Это требует измерений концентрации ртути в газовых, жидких и твердых средах.

В газовой фазе ртуть измеряется в дымовых газах для расчета выбросов ртути в атмосферу, в воздухе рабочей зоны; при попутном сжигании отходов – для экспрессного выявления контейнеров с ртутьсодержащими отходами. Для оптимизации технологии очистки дымовых газов от ртути требуется измерение форм нахождения ртути в дымовых газах, прежде всего, соотношения ионной и элементной ртути. В жидких средах содержание ртути контролируется в воде скрубберов, конденсате, сточных водах до и после их очистки, в жидком топливе. Содержание ртути определяется в угле, других видах топлива, золе, сорбентах, шламе, гипсе и других видах твердых проб.

Разнообразие объектов анализа в сочетании с огромным диапазоном возможной концентрации ртути в объектах, от ppt до процентов, ставит непростые задачи перед аналитиками. Одним из наиболее универсальных решений в практике обеспечения контроля содержания ртути на предприятиях энергетики стало использование атомно-абсорбционной спектроскопии с зеемановской коррекцией неселективного поглощения [4, 5]. На базе этого физического принципа компанией Люмэкс (г. Санкт-Петербург) разработана линейка приборов, позволяющая решать практически любые задачи определения содержания ртути на объектах энергетики. В линейку серийно выпускаемых приборов входят, портативные, лабораторные и онлайновые системы. Многофункциональный анализатор РА-915М позволяет проводить непрерывное определение содержания ртути в воздухе и газовых средах, а также, в сочетании с приставками для метода «холодного пара» и прямого пиролиза, экспрессный анализ жидких и твердых проб любого состава (Рис. 1).

Определение содержание ртути в газовой фазе производится в режиме реального времени с частотой измерения 1 с. Динамический диапазон измерения содержания ртути в воздухе составляет от 0,5 до 20000 нг/м^3 (0,1 до 2000 мкг/м^3 для модификации «Лайт»). Методика измерений соответствует стандарту EN 15852:2010.

Для определения ртути в дымовых газах US EPA (Агентством по охране окружающей среды США) аттестованы методы, предусматривающие прямые измерения содержания ртути в дымовом газе (метод 30А) и метод отбора пробы на сорбционные трубки и последующим лабораторным анализом (метод 30В) [7]. Оба метода предназначены для определения валового содержания ртути в дымовых газах. Различия между этими двумя методами демонстрируются рисунком 2.

Достоинством метода 30А является получение данных в реальном времени, недостатками – высокая сложность и стоимость оборудования и обслуживания, необходимость внешнего контроля референтными методами.

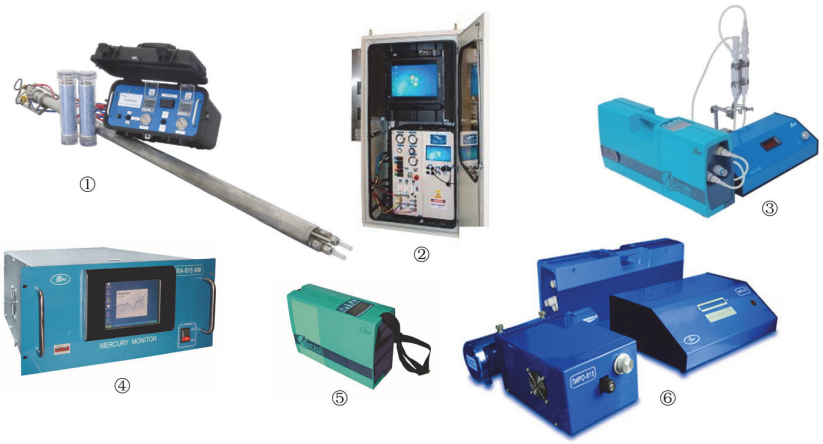


Рис. 1. Линейка зеемановских ртутных спектрометров, выпускаемых группой компаний Люмэкс: 1) – система отбора проб дымовых газов OLM 30B, 2) – он-лайновый монитор дымовых газов RA-915J, 3) – комплекс для анализа ртути методом «холодного пара» RA-915W, 4) – автоматический монитор – PA-915AM для непрерывного определения ртути в атмосферном воздухе и природных газах, 5) – Лайт-915 – портативный прибор для измерения содержания ртути в воздухе, 6) – многофункциональный комплекс для определения ртути в воздухе, газовых, жидких и твердых пробах.

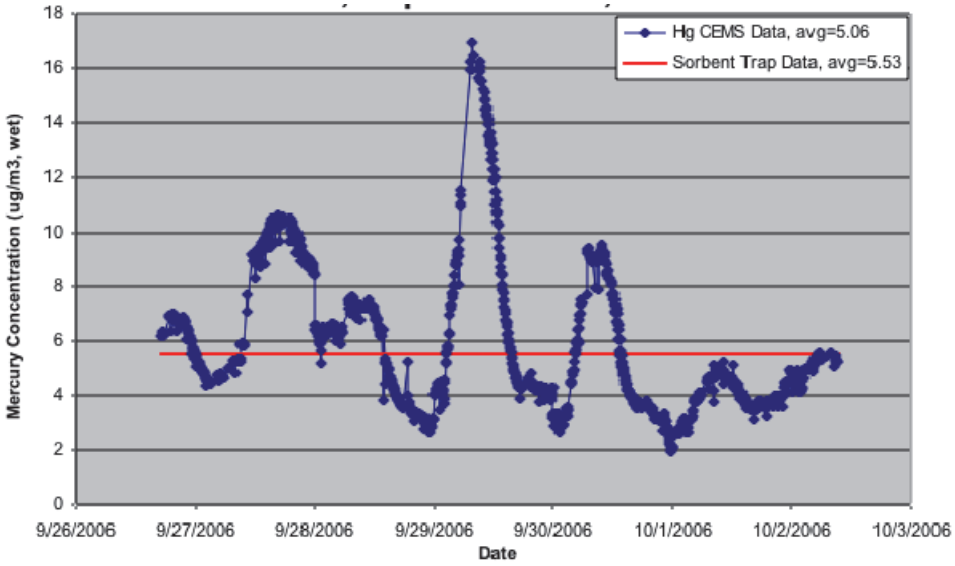


Рис. 2. Параллельные измерения содержания ртути в дымовом газе угольной электростанции (США). Непрерывная запись (метод 30A) и среднее значение за период (метод 30B).

Достоинствами метода 30B являются гораздо более низкая стоимость оборудования и обслуживания по сравнению с непрерывным мониторингом, высокая надежность данных: в методе предусмотрена методология встроенного контроля качества данных, что позволяет использовать его в качестве референтного метода, в том числе для внешнего контроля оборудования и данных получаемых методом 30A. Единственным недостатком метода является получение данных не в реальном времени, что накладывает ограничения на область его применения. Метод 30B применяется для долговременного контроля выбросов, метод 30A может быть использован при отработке и оптимизации технологий очистки дымовых выбросов от ртути. Для решения этих задач разработаны сорбентные трубки, позволяющие определять формы нахождения ртути в дымовых газах: ионную и атомарную ртуть.

Метод 30B, реализованный в виде т.н. US EPA's Mercury Measurement Toolkit («инструмента US EPA для измерения содержания ртути»), широко используется для контроля выбросов ртути в США угольными тепло- и электростанциями, цементными заводами и другими стационарными источниками выбросов. US EPA Toolkit используется для измере-

ния выбросов ртути в пилотном проекте ЮНЕП по демонстрации и внедрению BAT/BEP – Best Available Techniques/Best Environmental Practices (Наилучших доступных технологий/Наилучшей экологической практики) в КНР, России, Индии, ЮАР и других стран. Аналитической основой US EPA Toolkit является многофункциональный ртутный спектрометр РА-915М [6, 7].

Жидкие пробы сточные воды электростанций, вода охлаждающих контуров анализируются с помощью многофункционального анализатора РА-915М и соответсвующих приставок методом «холодного пара» с пределом обнаружения 0,5 нг/л в соответствии с методиками ГОСТ 31950-2012, ISO 12846-2012, USEPA 1631, или методом пиролиза с пределом обнаружения 1 мкг/л. Время анализа пробы – около 1–2 минут.

Твердые пробы и жидкие пробы с концентрацией ртути более 5 мкг/кг анализируются без пробоподготовки методом прямого пиролиза с использование комплекса РА-915М и приставки ПИРО-915+. Методика анализа соответствует нормативным документам ПНД Ф 16.1:2.23-2000, ГОСТ Р 51768-2001, USEPA 7473, USEPA 30B, ASTM D7622-10, ASTM D6722-11. Программируемая температура пиролизатора ПИРО-915+ позволяет выбрать оптимальные условия термодеструкции проб и расширить динамический диапазон измерений. Время анализа «рядовых» проб в диапазоне концентрации 5–5000 мкг/кг составляет 1–3 мин., проб с более высокой концентрацией – до 5–7 мин. Возможность определения большого содержания важна для анализа сорбционных трубок при большом времени экспозиции (1 неделя), предусмотренном правилами мониторинга дымовых газов PS12B [8].

Характеристики многофункционального ртутного спектрометра РА-915М и специализированных систем для анализа дымовых газов, позволяют решать многочисленные задачи определения содержания ртути, необходимые для контроля и оптимизации процессов сжигания ископаемого топлива, повышения эффективности систем очистки дымовых газов и стоков, что в итоге ведет к снижению выбросов ртути предприятиями энергетического сектора и других отраслей промышленности.

1. Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland. UNEP, 2013. 32 p.

2. Озерова Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование. М.: Наука, 1986. 270 с.

3. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ртуть в углях – серьезная экологическая проблема // Биосфера. 2010. Т. 1. № 2. С. 237–247.

4. S. Sholupov, S. Pogarev, V. Ryzhov, N. Mashyanov, A. Stroganov. Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915 for direct determination of mercury in air and complex matrix samples// Fuel Processing Technology. 2004. V. 85, pp. 473–485.

5. Sholupov S., Pogarev S., Ryzhov V. et all. Multifunctional Zeeman mercury analytical system RA-915+: practical experience and future trends. RMZ – Materials and Geoenvironment. 2004. V. 51, #3, pp. 2019–2021.

6. Siperstein J., Wright J.E., Schmidt V., Mashyanov N., Sholupov S. U.S. EPA Compliance Mercury Monitoring at Coal – Fired Power, Cement producing Plants and Industrial Boilers. Proc 11-th International Conference “Mercury as a Global Pollutant” Edinburgh, 28 July – 2 August, 2013. http://www.mercury2013.com/index

7. Forte R., Ryan J.V., Johnson T.P., Kariher P.H. The United States Environmental Protection Agency’s Mercury Measurement Toolkit: An Introduction // Energy&Fuels, ACS. 2012. 26. pp. 4643–4646.

8. Performance specification 12B – specifications and test procedures for monitoring total vapor phase mercury emissions from stationary sources using a sorbent trap monitoring system: http://www.epa.gov/ttnemc01/perfspec/ps-12B.pdf 15 p.

ПРОЕКТ GMOS (GLOBAL MERCURY OBSERVATION SYSTEM). МОНИТОРИНГ АТМОСФЕРНОЙ РТУТИ НА СТАНЦИИ ЛИСТВЯНКА

Машьянов Н.Р., Оболкин В.А., Ходжер Т.В., Шолупов С.Е., Рыжов В.В., Погарев С.Е.
Санкт-Петербургский государственный университет
nrm@lumex.ru
Лимнологический институт СО РАН
ООО Люмэкс-маркетинг

Проект GMOS (Global Mercury Observation System – Глобальная система мониторинга ртути) www.gmos.eu, финансируемый 7-й Рамочной Программой ЕС, направлен на создание глобальной сети мониторинга атмосферной ртути и ртути в атмосферных выпадениях (Рис. 1). Проектом предусмотрено создание сети стационарных наземных мониторинговых станций, изучение пространственного распределении ртути в тропосфере в ходе самолетных съемок и океанских круизов.

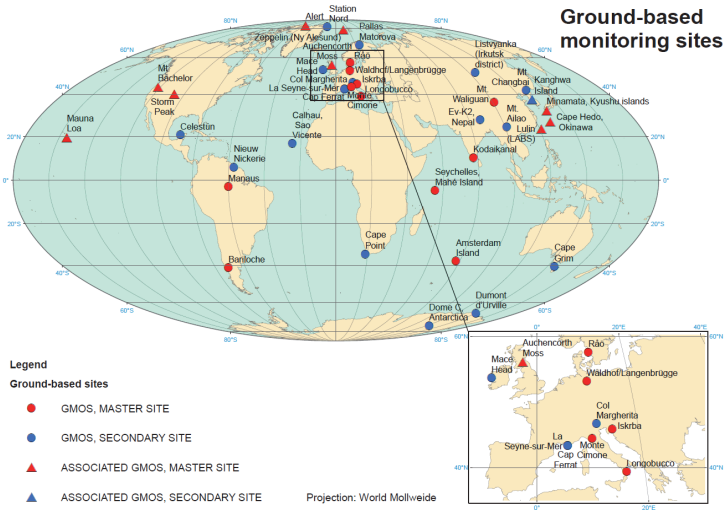


Рис.1. Сеть наземных станций глобальной системы мониторинга GMOS.

В рамках проекта фоновой мониторинг атмосферной ртути организован на станции Лимнологического института СО РАН в районе пос. Листвянка Иркутской обл. Это единственная станция в пределах огромной территории Сибири, на которой проводятся подобные наблюдения.

Для станций сети GMOS предусмотрено использование единых стандартов измерений. Атмосферная ртуть измеряется в соответствии со стандартом EN 15852 [1, 2] при помощи автоматического анализатора РА-915АМ (Рис. 2), серийно выпускаемого компанией Люмэкс (г. С.-Петербург) с 2006г. В данном приборе реализован метод прямых атомно-абсорбционных определений содержания ртути с зеемановской коррекцией неселективного поглощения [3, 4].

Измерение ртути производится непрерывно в потоке воздуха без предварительного накопления ртути на сорбенте. Данные регистрируются на встроенный панельный компьютер и могут усредняться по любому заранее заданному интервалу. В проекте GMOS установлен 5-минутный интервал усреднения, при этом предел обнаружения ртути по критерию утроенной среднеквадратичной ошибки составляет 0,6 нг/м^3. Монитор имеет встроенную автоматическую систему калибровки и коррекции дрейфа сигнала. Важной особенностью является функция автозапуска и самотестирования после перебоев в энергоснабжении.

На станции Листвянка в рамках программы EANET Лимнологическим институтом ведется мониторинг атмосферных газов и примесей: SO_2, HNO_3, HCl, NH_3; растворимой

фракции аэрозолей: SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, HCO_3^- NH_4^+, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, K^+), а также метеорологических параметров. Мониторинг ртути на станции начат 25 октября 2011 г.

Средняя концентрация ртути в атмосферном воздухе за весь период наблюдений с ноября 2011 по февраль 2015 г. составляет 1,39 нг/м^3, при этом отчетливо выявляются сезонные изменения за счет глобального увеличения выбросов ртути в холодный период и кратковременные вариации, связанные с локальными источниками.

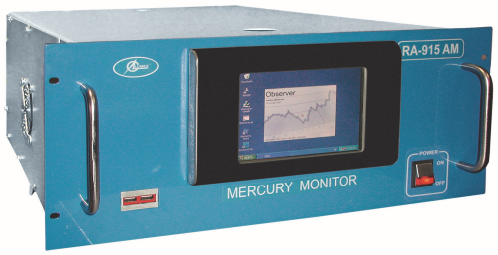


Рис. 2. Автоматический монитор РА-915АМ для непрерывного измерения содержания ртути в атмосферном воздухе.

Сезонное увеличение выбросов ртути за счет увеличения сжигания ископаемого топлива (прежде всего, угля) отчетливо отмечается общим увеличением фонового уровня ртути в атмосферном воздухе в холодный период. На Рис. 3 приведены среднемесячные значения концентрации ртути за период наблюдений.

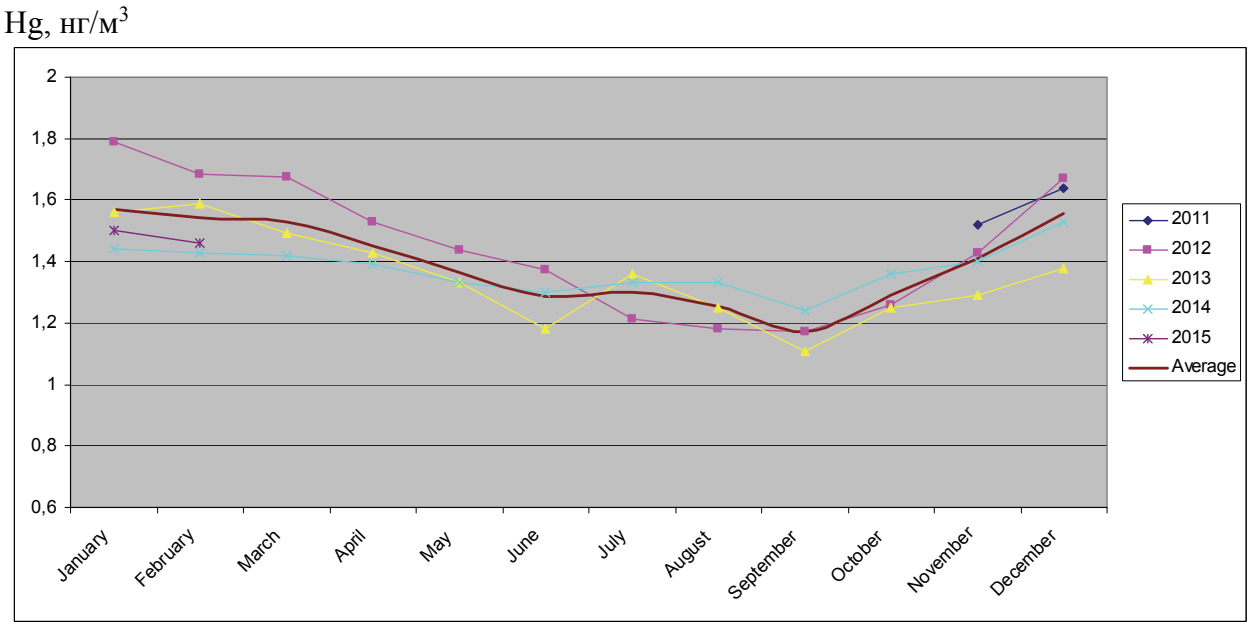
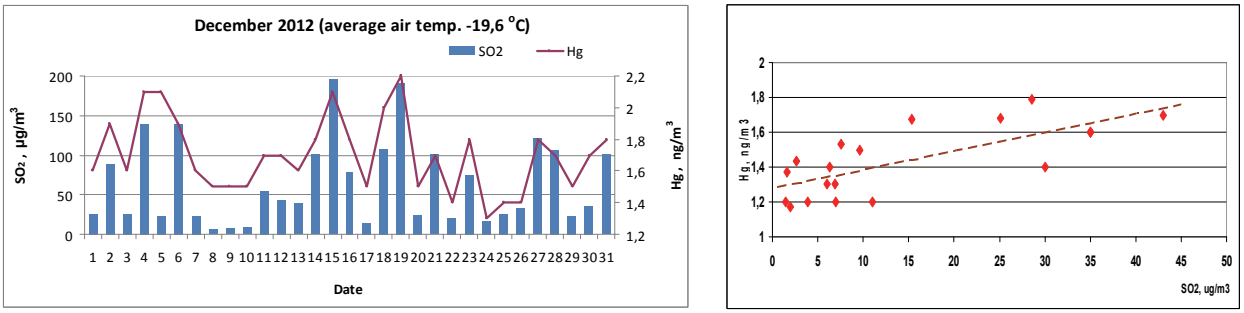


Рис. 3. Сезонные вариации фонового содержания ртути в атмосферном воздухе. Станция Листвянка, среднемесячные значения 11.2011–02.2015 гг.

Средние значения фоновой концентрации ртути в воздухе в холодный период (ноябрь–февраль) составляют 1,60 – 1,8 нг/м^3, уменьшаясь в теплый период (июнь–сентябрь) до минимума 1,1–1,2 нг/м^3 в августе–сентябре.

Короткопериодные увеличения содержания ртути в воздухе, как правило, связаны с ССЗ направлением ветра, переносящего воздушные массы со стороны урбанизированных территорий Иркутска и Ангарска (70 и 100 км от точки мониторинга соответственно), где расположены пять крупных ТЭЦ, работающих на угле. Эти ТЭЦ являются основными источниками выбросов ртути в регионе, что подтверждается положительной корреляцией

ртути, SO_2 и NO_X. Связь между содержанием ртути и SO_2 выявляется как для кратковременных повышений, так и для среднемесячных значений (Рис. 4).



a) b)

Рис. 4. Корреляция между Hg и SO_2 в атмосферном воздухе:
a) – среднесуточные (декабрь 2012 г.) и b) – среднемесячные (2012-2014 гг.) значения.
Станция Листвянка.

Дымовые шлейфы удаленных источников индустриальных зон Иркутска и Ангарска достигают Байкала благодаря так называемым «струйным течениям низкого уровня» ("low level jets"), образующихся обычно в ночные и утренние часы на высотах 300-600 метров и характеризующихся повышенными скоростями переноса и слабым рассеиванием [5].

Подтверждением переноса ртути дымовыми шлейфами угольных ТЭЦ является четкая положительная корреляция содержаний ртути и NO_2 и отрицательная корреляция ртути и озона (Рис. 5), концентрация которого в дымовом шлейфе падает вследствие протекающей там быстрой реакции окисления озоном оксида азота [6].

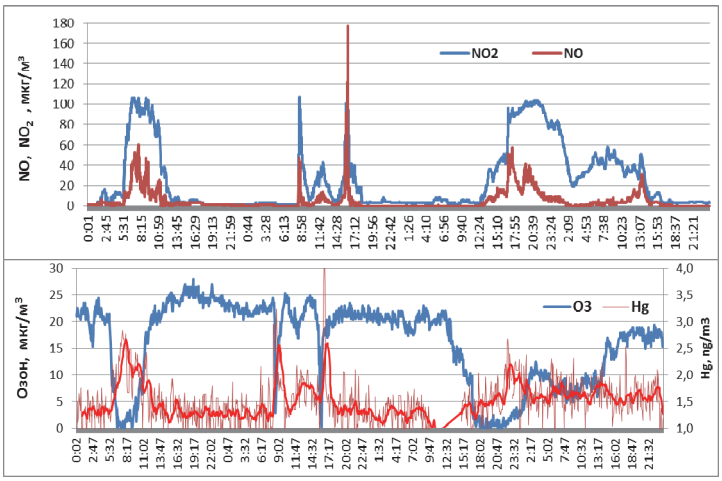


Рис. 5. Корреляция между ртутью, озоном, NO и NO_2 в атмосферном воздухе. Станция Листвянка, 16-19.01.2014, пятиминутное осреднение.

Заключение

- Непрерывный мониторинг атмосферной ртути в рамках проекта GMOS проводится на станции Листвянка с 24 октября 2011 г.
- Среднее содержание ртути в атмосферном воздухе за весь период наблюдений составил 1,39 нг/м^3.
- Среднесуточная концентрация ртути изменяется в диапазоне 1,2–1,7 нг/м^3 в теплый и холодный сезоны соответственно, что свидетельствует об увеличении антропогенных выбросов ртути в течение холодного сезона.
- Угольные теплоэлектростанции являются основным источником повышенного содержания ртути в атмосфере. Ртуть переносится на значительное расстояние в составе

шлейфов угольных ТЭЦ, что подтверждается четкой корреляцией между концентрацией в воздухе ртути, диоксида серы, оксидов азота и озона.

Работа выполнена в рамках проекта «Global Mercury Observation System», грант 7-й рамочной программы ЕС № 265113.

1. EUROPEAN STANDARD EN 15852:2010 Ambient air quality – Standard method for the determination of total gaseous mercury. 45 p.

2. Brown, R.J.C., Pirrone, N. van Hoek, C. Sprovieri, F., Fernandez, R. and Tote, K. Standardization of a European measurement method for the determination of total gaseous mercury: results of the field trial campaign and determination of a measurement uncertainty and working range// J. of Environmental Monitoring. 2010. 12, p. 689–695.

3. Автоматический анализатор для непрерывного определения содержания ртути в воздухе РА-915АМ. http://www.lumex.ru/catalog/ra-915-am.php.

4. Рыжов В.В., Шолупов С.Е., Погарев С.Е., Машьянов Н.Р., Ernst J., Moeseler R., Siperstein J. Опыт и перспективы применения мониторов при длительных измерениях ртути в воздухе, природном и дымовых газах. Материалы Международного Симпозиума Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. М.: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 380–385.

5. V.A. Obolkin, V.L. Potemkin, V.L. Makukhin, E.V. Chipanina, I.I. Marinayte. Low-level atmospheric jets as main mechanism of long-range transport of power plant plumes in the Lake Baikal Region. Intern. J. of Environ. Studies, 2014, Vol. 71, N 3, p. 391–397.

6. A.T. Cocks, A.S. Kallend, A.R.W. Marsh. Dispersion limitations of oxidation in power plant plumes during long-range transport. Nature, 1983. 305, p. 122–123.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ И ТЕРМОФОРМ РТУТИ В ИСКОПАЕМОМ УГЛЕ

Машьянов Н.Р., Погарев С.Е., Рыжов В.В., Алампиева Е.В., Панова Е.Г.,
Паничев Н.А., Калумба М.М.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
nrm@lumex.ru
ООО Люмэкс-маркетинг, Технологический университет Тсване, Претория, ЮАР

Метод атомно-абсорбционного определения ртути с использованием пиролиза проб (здесь под пиролизом понимаем процесс прямой термодеструкции вещества) широко используется при определении валового содержания ртути в твердых и жидких матрицах. Метод особенно эффективен при использовании зеемановской коррекции неселективного поглощения. В данном варианте метод позволяет практически отказаться от пробоподготовки, при этом устраняется возможность загрязнения пробы и потерь ртути, снижаются пределы обнаружения, существенно увеличивается производительность анализа. Возможности и особенности метода пиролиза при анализе проб со сложной матрицей (нефть, уголь и т.д.) на валовое содержание ртути при использовании анализатора РА-915М подробно рассмотрены в работах [1–3]. Зеемановский атомно-абсорбционного спектрометр РА-915М серийно выпускается компанией Люмэкс (С.-Петербург, Россия, http://www.lumex.ru). Для ископаемого угля рутинный предел обнаружения (ПО) составляет 1 мкг/кг, что, при величине угольного кларка ртути 100 мкг/кг [4], позволяет надежно и быстро (за 2–3 минуты) измерять валовое содержание ртути в углях.

Идея постепенного нагрева пробы с целью изучения процесса выхода ртути в зависимости от температуры, впервые реализованная В.П. Федорчуком в 1958 г., с середины 1980-х годов начала применяться для изучения возможности идентификации форм нахождения ртути в горных породах, рудах, почвах и донных отложениях [5–10]. В углях термоформы ртути практически не изучались, хотя это представляет большой интерес как для понимания геохимии процессов миграции и накопления ртути, так и для улучшения технологий сокращения выбросов ртути при сжигании угля.

В рамках проекта РФФИ-NRF авторы доклада разработали эффективную методику получения термоспектров углей на базе комплекса РА-915М и ПИРО-915+ и применили ее для различных типов углей ряда месторождений. Блок-схема экспериментальной установки представлена на Рис. 1.

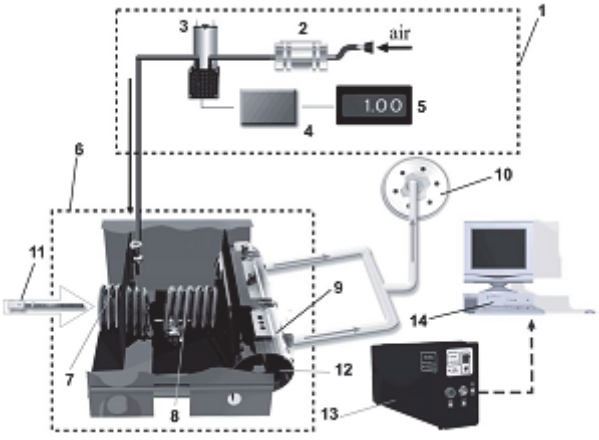


Рис. 1. Блок схема установки для термосканирования твердых проб.
Пояснения в тексте.

Побудитель расхода воздуха (3), входящий в блок питания и прокачки приставки ПИРО-915+ (1), создает поток газа-носителя (воздуха), очищенного от ртути фильтром (2) и направляемого через двухсекционный атомизатор (7 и 8) в аналитическую кювету (9).

Навеску пробы массой 50-300 мг помещают в лодочку дозатора со встроенной термопарой (11), которую вводят в первую секцию (испаритель) атомизатора (7), где происходит нагревание пробы по заданной процессором приставки программе. Температура пробы меняется от комнатной до 800°С в зависимости от выбранного режима работы (т.н. «моды») и ежесекундно регистрируется компьютером (14). Соединения ртути испаряются и частично диссоциируют с образованием элементарной ртути и вместе с газом-носителем поступают во вторую секцию (каталитический конвертер) атомизатора (8). Во второй секции при температуре 700°С происходит полная диссоциация соединений ртути и дожигание летучих органической компонент, выделяющихся из матрицы пробы. Из атомизатора газовый поток поступает в нагреваемую до 700°С внешнюю аналитическую кювету (9). Селективная регистрация ртути осуществляется анализатором РА-915М (13) в реальном времени. Аналитический сигнал, пропорциональный концентрации атомов ртути в аналитической кювете, выводится на компьютер каждую секунду. С таким же интервалом компьютером регистрируется температура пробы. Зеемановская коррекция неселективного поглощения обеспечивает возможность прямого анализа содержания ртути в образце без какой-либо пробоподготовки и без использования промежуточного накопления ртути на золотом сорбенте. Это дает уникальную возможность регистрации в реальном времени динамики выхода ртути из пробы.

В результате серии экспериментов с образцами разного состава выбрана программа термосканирования с линейным увеличением температуры нагрева образца от комнатной до максимальной температуры в течение 15 мин. Для удобства сравнения термоспектров образцов с разным содержанием ртути графики аналитического сигнала строились в зависимости от температуры пробы и нормировались на максимальное значение аналитического сигнала (S/Smax).

В ходе разработки методики измерений было изучено влияние скорости температурной развертки, массы навески, гранулометрического состава и состава газа-носителя на динамику выделения ртути из проб угля и форму термоспектров.

Одним из ключевых методических вопросов является выбор режима термосканирования. Стандартные температурные режимы комплекса РА-915М/ПИРО-915+ («моды» измерений) используются для экспрессного измерения валовой концентрации ртути в образцах и не предполагают выявления отдельных форм ртути, имеющих различную энергию связи с матрицей. Для изучения термоформ ртути необходим подбор оптимального режима постепенного нагрева пробы, обеспечивающего максимальное разрешение температурного спектра выделения ртути из образцов при минимальном времени единичного анализа.

В результате экспериментов по оптимизации скорости развертки для образцов угля различного состава найдена программа управления температурой атомизатора, обеспечивающая наиболее эффективное разделение пиков выхода ртути при нагреве углей. Эта программа, названная нами «Мода 10», обеспечивает практически линейное увеличение температуры пробы от комнатной до 850°С в течение 15 мин. со средним градиентом 0,8 град/сек.

Данные измерений текущего значения концентрации ртути в аналитической кювете и температуры пробы регистрируются компьютером в реальном времени с интервалом 1 сек. Это позволяет с помощью специально разработанной программы строить графики развертки аналитического сигнала как по времени, так и по температуре.

Повторные измерения показывают хорошую повторяемость формы температурных спектров выделения ртути из проб угля при использовании режима линейного нагрева (Мода 10).

Например, на Рис. 2 приведены результаты повторного термосканирования бурого угля Ушумунского месторождения

Состав газа-носителя может изменять температурный профиль атомизации в области высоких температур: для жирного угля начиная с 390°С, а для тощего угля и антрацита – с 650°С. Однако использование азота в качестве газа-носителя имеет существенные ограничения. Так,

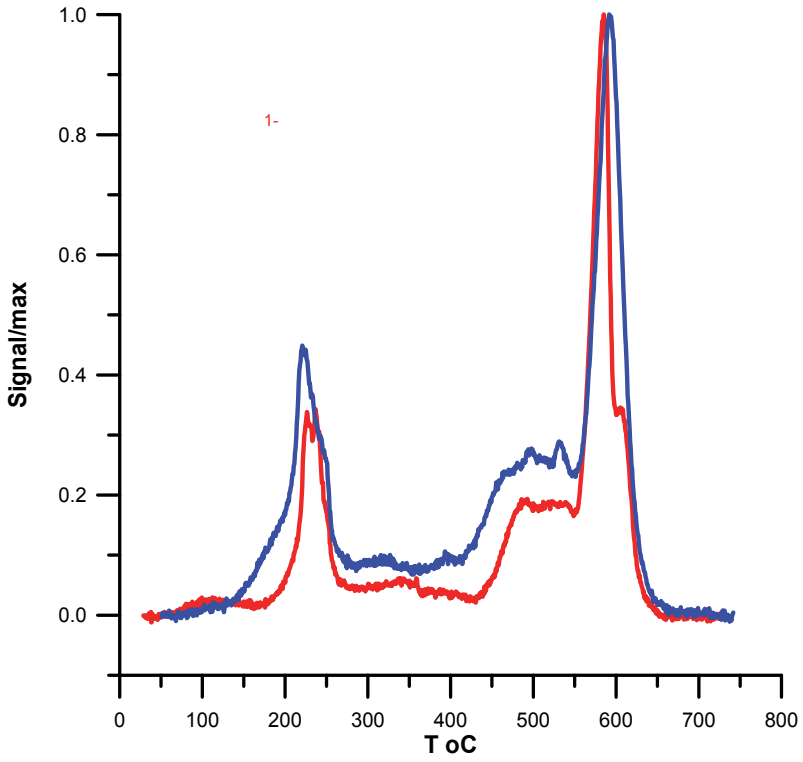


Рис. 2. Термоспектры ртути бурого угля Ушумунского месторождения (проба У-09, скв. 1090), результаты двух повторных измерений.

при нагреве жирного угля в токе азота происходит выделение большого количества частиц сажи, которые в атмосфере без кислорода не сгорают и, поступая в аналитическую кювету, полностью поглощают аналитическое излучение, что делает анализ невозможным.

Масса навески может влиять на скорость прогрева образца и потому на время выхода ртути из внутреннего объема пробы в поток газа-носителя. В результате экспериментов с разными типами угля выбрана оптимальная навеска пробы угля в диапазоне 170–230 мг, в котором при достаточном пределе обнаружения ртути обеспечивается воспроизводимость формы термоспектров с хорошим разрешением пиков.

Для изучения влияния гранулометрического состава пробы на форму термоспектров пробы размельчались на шаровой мельнице и ситовались для получения шести фракций: < 0,056; 0,056–0,094; 0,094–0,25; 0,25–0,5; 0,5–1,0 и > 1,0 мм. Полученные фракции анализировались в режиме термосканирования (Мода 10). Выполненные анализы показали, что в случае низкой дисперсии содержания ртути в угле форма термоспектров ртути практически не зависит от размера зерен.

Таким образом, в результате проведенных исследований проведена оптимизация параметров термосканирования для углей разного состава. Основные выводы сводятся к следующему:

1. Режим линейного увеличение температуры атомизации с градиентом 0,8 град/сек (Мода 10) выбран в качестве стандартного для термосканирования углей. Данная мода использована для изучения термоспектров ртути в лабораториях СПбГУ и TUT.

2. Состав газа-носителя может влиять на высокотемпературную часть спектра. В общем случае термосканирование нужно проводить с использованием воздуха. При необходимости лучшего разрешения высокотемпературных форм ртути в антраците в качестве газа-носителя можно использовать азот.

3. Оптимальная масса навески угля для термосканирования составляет 200±30 мг.

4. Гранулометрический состав пробы не оказывает заметного влияния на форму термоспектров ртути; возможно использование фракций крупностью зерен до 1 мм.

С помощью комплекса РА-915М/ПИРО+ начато изучение особенностей термодиссоциации ртутных соединений в типовых углях с целью выявления геохимических закономерностей распределения термоформ ртути в различных угольных месторождениях и бассейнах.

Очевидное различие термоспектров отмечается для углей трех различных марок: антрацита, газового и тощего, имеющих повышенное, близкое по величине валовое содержание ртути (Рис. 3).

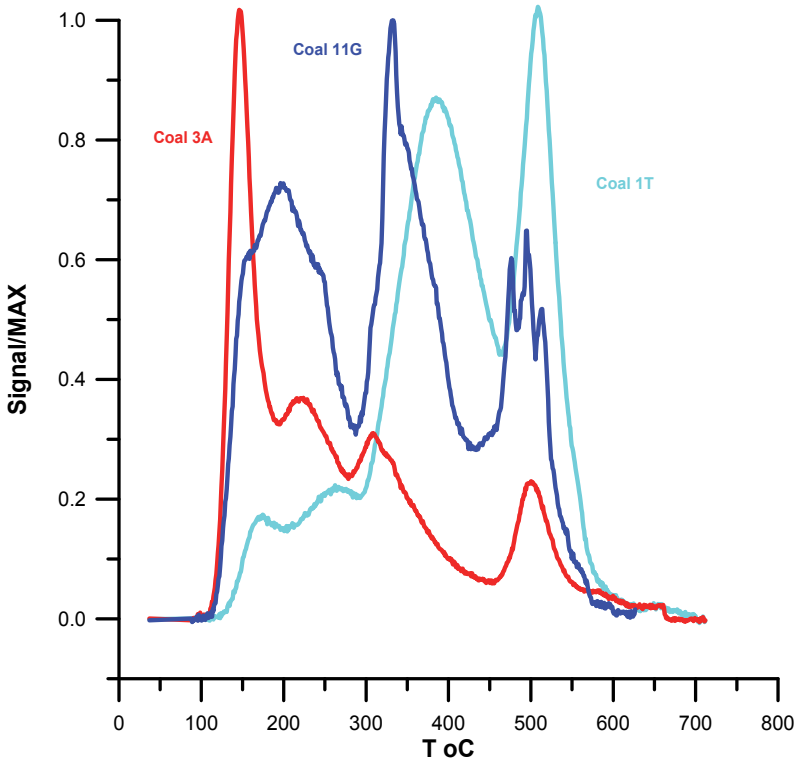


Рис. 3. Термоспектры ртути антрацита – 3А (Ровеньки, валовая концентрация ртути 470 мкг/кг), газового – 11G (Междуреченск, 580 мкг/кг) и тощего – 1Т (Макеевка, 620 мкг/кг) угля.

Для всех типов углей отмечается высокотемпературный максимум в интервале 480–580°С. Основное количество ртути выделяется из антрацита до температуры 450°С, причем наиболее острый пик находится в интервале 120–180°С, что связано с выделением сорбированной формы ртути Hg(0). Для тощего угля выделение основной части ртути сдвинуто в высокотемпературную область с двумя максимумами при 350 и 500°С. Термоспектр ртути для газового угля имеет три максимума при температурах 180, 330 и 480°С.

Работы выполнены в рамках гранта РФФИ № 14-05-93961 «Разработка методологии определения термоформ ртути и изучение геохимии ртути в углях РФ и ЮАР».

1. Машьянов Н.Р., Погарев С.Е., Рыжов В.В., Шолупов С.Е. Возможности атомно-абсорбционного спектрометра РА-915+ с зеемановской коррекцией для определения ртути в различных средах// Аналитика и контроль, 2001, Т.5, № 4. С. 375–378.

2. Sholupov S., Pogarev S., Ryzhov V., Mashyanov N., Stroganov A. Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915 for direct determination of mercury in air and complex matrix samples// Fuel Processing Technology, V. 85, 2004. P. 473–485.

3. Погарев С.Е., Рыжов В.В., Шолупов С.Е., Питиримов П.В., Машьянов Н.Р. Особенности метода пиролиза при определении ртути в пробах разного состава. Материалы Международного Симпозиума Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. М.: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 376–380.

4. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Проблема ртути в углях. Вестник Института Коми НЦ УРО РАН, № 10, 2004. с. 6–12.

5. Жеребцов Ю.Д., Политиков М.И., Сикорский В.Ю. Технология ртутометрических поисков рудных месторождений. Под ред. В.П. Федорчука. Москва: Недра, 1992. 177 с.

6. Таусон В.Л., Гелетий В.Ф., Меньшиков В.И. Уровни содержания, характер распределения и формы нахождения ртути как индикаторы источников ртутного загрязнения природной среды // Химия в интересах устойчивого развития, 1995, т. 3, № 1/2, с. 151–159.

7. Волох А.А., Янин Е.П. Использование термического атомно-абсорбционного анализа для оценки техногенных аномалий ртути в реках// Прикладная геохимия. Вып. 4: Аналитические исследования. М., 2003. с. 279–288.

8. Mashyanov N., Pogarev S., Ryzhov V., Matsuyama A., Akagi H. Mercury thermo-speciation in contaminated soils and sediments. RMZ – Materials and Geoenvironment. V. 51, #3, 2004. p. 1980–1983.

9. Shuvaeva O.V., Gustaytis M.A., Anoshin G.N. Mercury speciation in environmental solid samples using thermal release technique with atomic absorption detection. Analytica Chimica Acta, 2008, 621. p. 148–154.

10. Таций Ю.Г. Метод термодесорбции как способ определения твердофазных форм ртути. Реальные возможности. Материалы Международного Симпозиума Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. М.: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 31–37.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РТУТИ ИЗ ГРУНТОВ И ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ

[1]Минин В.А., [2]Бабушкин А.В., [3]Левченко Л.М., [4]Афанасенко С.И., [4]Парубов А.Г., [4]Лизариди А.Н., [3]Галицкий А.А., [3]Сагидуллин А.К., [5]Белозеров И.М., [6]Косенко В.В.

[1] ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева

minin@igm.nsc.ru

[2]ОАО «Новосибирский завод химконцентратов», Новосибирск

[3]ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

luda@niic.nsc.ru

[4]ЗАО «ИТОМАК», Новосибирск

[5]НФ ОАО «ГСПИ» – Новосибирский «ВНИПИЭТ»

[6]ООО «СибРтуть», Новосибирск

Накопленные к настоящему времени ртутьсодержащие отходы в подавляющем большинстве случаев сконцентрированы вокруг городских агломераций, что накладывает серьезные ограничения и в первую очередь экологические на технологические схемы их переработки и обеззараживания. Пирометаллургические и химические технологии демеркуризации в создавшихся условиях априори уступают место схемам механического экстрагирования.

Сущность метода механического извлечения ртути заключается в перемешивании загрязненных материалов (грунт, строительные отходы, производственные шламы) с водой. При этом за счет большой разницы в плотностях материала и ртути происходит отстаивание последней из образовавшейся пульпы. Такой способ демеркуризации, получивший название «отбивка», позволяет извлекать металлическую ртуть, присутствующую в материале в виде достаточно крупных капель, тогда как мелкие капли, особенно с налипшими на их поверхность глинистыми частицами, остаются в пульпе. Кроме того, процесс сепарации по такой схеме сильно растянут во времени. Для преодоления отмеченных недостатков была разработана схема извлечения ртути из различных материалов с использованием серийного горно-обогатительного оборудования, основным конструктивным элементом которой является гравитационный концентратор типа «ИТОМАК» [1].

Серия лабораторных экспериментов показала, что концентраторы «ИТОМАК» способны с высокой эффективностью извлекать ртуть из загрязненных материалов. Доля извлекаемой металлической ртути составила для грунтов не менее 30%, для строительных отходов не менее 85% [1]. В модельных смесях (кварцевый песок + ртуть) процент извлекаемости достигал 99%. Остаточная, не извлекаемая гравитационными концентраторами ртуть находится в хвостах обогащения в виде соединений с йодом, в виде оксида и в так называемой сорбированной форме. Для минимизации воздействия этих форм ртути на окружающую среду хвосты обогащения подвергались реагентной обработке. Сущностью реагентного метода или метода иммобилизации остаточной ртути является ее перевод в труднорастворимые соединения [2]. Использование в качестве демеркуризатора раствора полисульфида кальция позволило на стадии лабораторного эксперимента снизить класс опасности грунтов и строительных до четвертого – неопасного.

В 2014 году на основе перечисленных разработок была создана опытно-промышленная установка для извлечения металлической ртути из твердых отходов и иммобилизации остаточной ртути в хвостах обогащения, принципиальная схема которой приведена на рисунке 1.

Установка состоит из следующих модулей: модуль пробоподготовки, модуль обогащения, модуль обезвоживания хвостов обогащения и модуль иммобилизации.

Цель предварительных операций, осуществляемых в модуле пробоподготовки, превратить перерабатываемый материал в пульпу для обогащения в центробежном концентраторе. Максимальная крупность зёрен материла в пульпе, подаваемой на обогащение в центробежные концентраторы, не должна превышать 2 мм. Это предусматривает в зависимости от типа

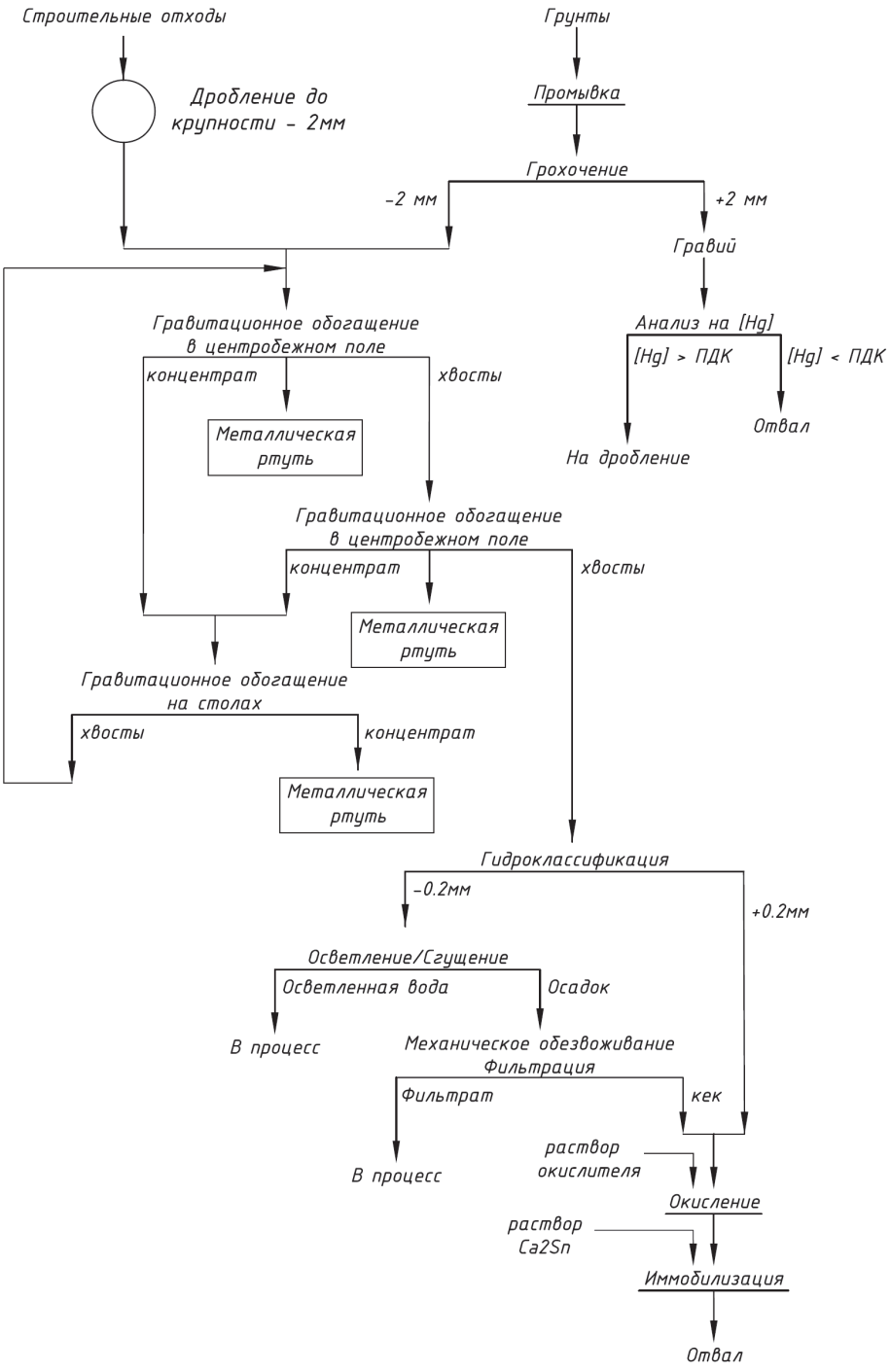


Рис. 1. Принципиальная схема установки демеркуризации строительных отходов и грунтов.

материала операции дробления, измельчения или промывку. Если предполагается демеркуризация всех возможных типов материалов (твердые, сыпучие, пастообразные), то все эти операции с соответствующим аппаратным оформлением должны быть включены в технологическую схему пробоподготовки.

После предварительной подготовки материал в виде пульпы подаётся на основную операцию обогащения в модифицированный центробежный концентратор «Итомак». Центробежный концентратор представляет собой цилиндрический ротор, внутри которого установлен конус с рифленой поверхностью. Конус выполнен из износоустойчивого материала, имеет горизонтальное рифление и вращается с частотой около 700 об/мин. Конус окружен водяной рубашкой под давлением, по окружности рифель имеются флюидизационные отвер-

стия через которые в концентрационный конус поступает вода и приводит во взвешенное состояние твёрдую фазу пульпы, поступающей в аппарат, создавая среду и условия для разделения и предотвращая заиление материала между рифлями. Зёрна минералов находятся во взвешенном состоянии, что улучшает расслоение их по плотности. В ходе процесса обогащения более лёгкие частицы вытесняются тяжелыми до тех пор, пока в концентрате не останутся преимущественно самые тяжелые. Пульпа вводится через центральную трубу в нижнюю часть вращающегося конуса и распределяется по его основанию. Хвосты постоянно вымываются и уносятся потоком, тогда как концентрат остаётся в конической чаше и периодически разгружается и проверяется на наличие свободной ртути и амальгамы. Ртуть под действием центробежной силы просаживается сквозь флюидизационные отверстия и попадает в узел подачи воды, для ее разгрузки в концентраторе предусмотрено сливное отверстие с вентилем.

Хвосты концентратора поступают во второй центробежный концентратор – на контрольную операцию обогащения. Концентраты гравитационных сепараторов перечищаются на концентрационном столе. Хвосты обогащения на столе возвращаются в сепараторы для повторного обогащения. Выделенная ртуть собирается и складируется.

Последовательное расположение в технологической цепи двух концентраторов полностью исключает проскоки ртути в хвосты в случае возникновения мгновенного превышения расчётной концентрации ртути в пульпе, что связанно неравномерностью распределения ртути в перерабатываемом материале, а также с её свойствами накапливаться в застойных зонах аппаратов, трубопроводов, зумпфах и т.п.

Хвосты центробежной сепарации подвергаются классификации в механическом спиральном классификаторе по граничному классу крупности 0,1 мм. Пески классификатора подаются на операцию иммобилизации остаточной ртути, слив – на отстаивание. В процессе отстаивания получают осветлённую воду, которая является источником оборотного водоснабжения, и сгущённый продукт хвостов, который должен быть обезвожен до влажности не более 30 %. Максимальная влажность регламентируется условиями проведения процесса иммобилизации. Тип оборудования для механического обезвоживания выбирается в зависимости от физико-химических свойств материала.

Иммобилизация остаточной ртути осуществляется химическим способом путем перевода окислителем, содержащим активный хлор в ионную форму Hg^{2+} и раствором полисульфида кальция в малорастворимое и малолетучее соединение неопасное для окружающей среды – сульфид ртути HgS(II). Процесс химической иммобилизации ртути протекает в установке утилизации ртутьсодержащих отходов, представляющей собой открытый вертикальный цилиндрический аппарат с перемешивающим устройством.

Система оборотного водоснабжения и система аспирации с использование адсорбционных фильтров исключают попадание ртути и ее паров в рабочую зону и окружающую среду.

Схема цепи аппаратов опытно-промышленной установки изображена на рисунке 2.

На установке было переработана партия зараженных строительных отходов (~1000 кг) и грунтов (~500 кг). Строительные отходы представляли собой обломки различной крупности, образовавшиеся при разборке бетонных и кирпичных конструкций производственных помещений, а также их оштукатуренных поверхностей. Сильнозагрязнённые ртутью грунты были представлены разным по крупности материалом, в котором ртуть находится в капельном виде. Крупнообломочная фракция состояла из щебня и обломков строительных отходов, содержание ртути в ней не значительно превышает ПДК. Мелкозернистая фракция представлена почвенно-глинисто-песчаным материалом, в котором и аккумулируется основное количество ртути.

Насыпной вес в зависимости от состава отходов варьировал от 1,5 т/м^3 (штукатурка, грунты) до 3,0 т/м^3 (железобетон). После дробления и усреднения строительные отходы представляли собой порошок от кирпичного до темно-коричневого цвета, содержание ртути в котором составило 0,045±0,015 мас. %. Исходное содержание ртути в грунтах превышает ПДК в 30000 раз, составляя 7,38±1,06 мас. %.

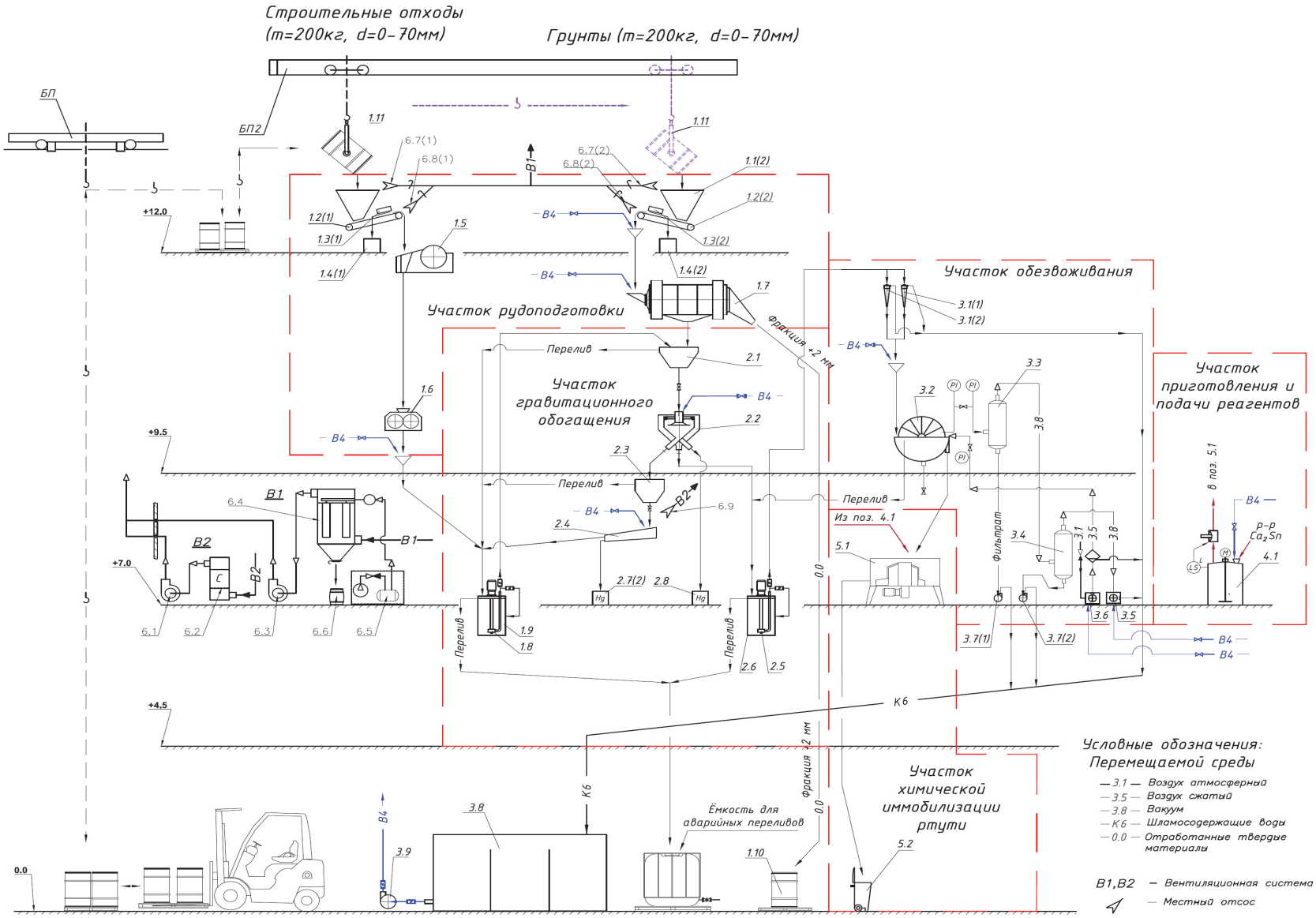


Рис. 2. Схема цепи аппаратов опытно-промышленной установки

После гравитационной сепарации и обезвоживания содержание ртути в хвостах обогащения строительных отходов снизилось до 0,009%, грунтов 0,141%. Степень извлечения металлической ртути в итоге для строительных отходов составила 80%, для грунтов – 98%. Иммобилизация остаточной ртути в грунтах и строительных отходах позволила снизить их класс опасности (по данным биотестирования) до четвертого безопасного. Подчеркнем, что отбор проб, анализ и определение класса опасности токсичных отходов производили в соответствии с действующими правилами [3] согласно ГОСТ Р 51768, ПНД. Ф 14.1:2. 20, М 03-06-2000.

Полученные результаты, таким образом, позволяют утверждать, что предложенная технология демеркуризации является высокоэффективной, экологически безопасной. А ее реализация на разработанной и смонтированной опытно-промышленной установке открывает широкие внедренческие перспективы.

1. Владимиров А.Г., Бабушкин А.В., Белозеров И.М., Островский Ю.В., Владимиров В.Г., Подлипский М.Ю., Минин В.А. Экогеохимия ртути и способы демеркуризации твёрдых ртутьсодержащих отходов в условиях Южной Сибири (на примере промплощадки ОАО «Новосибирский завод Химконцентратов») // Химия в интересах устойчивого развития, 2012. Т.20, № 5. С. 531–542.

2. Л.М. Левченко, В.В. Косенко, А.А. Галицкий, А.К. Сагидуллин, О.В. Шуваева Процессы демеркуризации твердых отходов / Журнал Химия в интересах устойчивого развития. Т.20. № 1. 2012. С. 125 132.

3. СП 2.1.7.1386-03 «Определение класса опасности токсичных отходов производства и потребления».

КРАТКИЙ ОБЗОР ПРОБЛЕМЫ ЛИКВИДАЦИИ РТУТНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЗАВОДА Y-12 (США)

[1]Митькин В.Н., [2]Минин В.А., [3]Бабушкин А.В., [4]Белозеров И.М., [1]Левченко Л.М.
[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,
[2]ООО «Сибирские Геотехнологии», Новосибирск
[3]ПАО «Новосибирский завод химконцентратов», Новосибирск
[4]Новосибирский филиал ОАО «ГСПИ-Новосибирский «ВНИПИЭТ», Новосибирск
mit48@mail.ru

В докладе представлен краткий отчет по истории и текущему состоянию проблемы ликвидации ртутных загрязнений в зданиях, почвах и окружающих территориях, возникших в 1953-1983 гг. в результате производственной деятельности завода Y-12, Ок-Ридж, Теннесси, США, а также общий обзор существующих в настоящее время технологий иммобилизации ртути и подходов к демеркуризации и ремедиации зараженных территорий возле завода Y-12 и других аналогичных производств.

Был проведен поиск информации по теме «Тополиный Ручей» в открытых базах данных (более 300 ссылок). Наиболее цитируемая литература [1-5]. В период гонки вооружений между СССР и США и последовавшей за ней «холодной войной» основное внимание этих двух сверхдержав было приковано к расширенному производству, совершенствованию и накоплению ядерного и термоядерного оружия. Как было известно еще с 1951 г. [1], для создания и производства водородных бомб необходим дейтерид лития-6 (^{6}LiD). Производство ^{6}Li в США было запущено по методу амальгамного обогащения на заводе Y-12 в г. Ок-Ридже штата Теннесси (Oak Ridge, Tennessee, USA) в 1948 г [1-2]. Наибольшей производительности по амальгамному обогащению лития-6 завод Y-12 достиг к 1962 г. и далее производство было в основном стабилизировано [2-3]. Спутниковые и аэрофотографии Y-12 и карты-схемы с привязкой к Y-12 местности показаны на рис. 1-3.

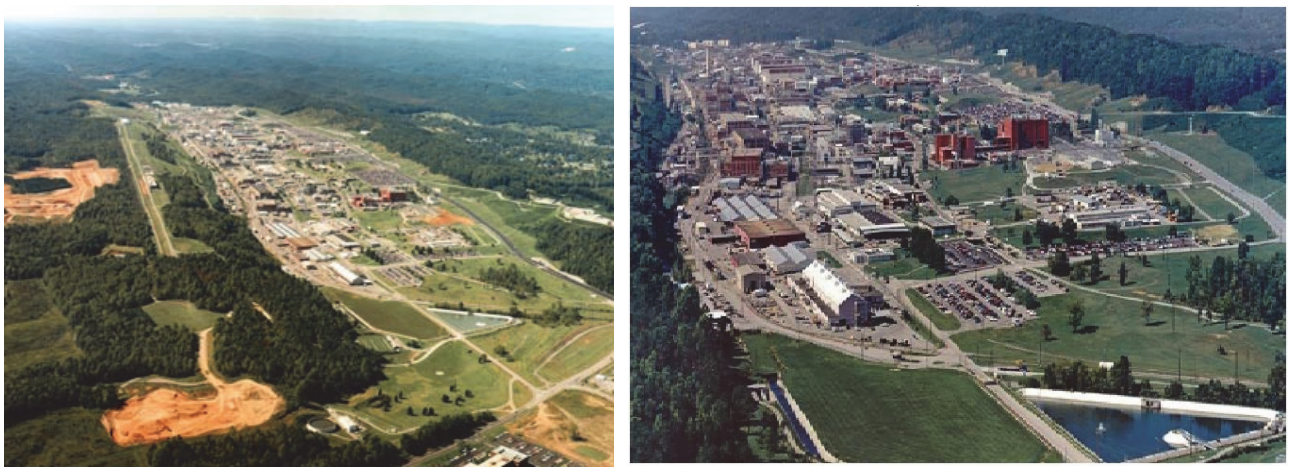


Рис. 1. Спутниковые и аэрофотографии завода Y-12 в разных ракурсах

За период 1953-1983 гг. в технологиях завода Y-12 и связанных с ним других предприятий по производству компонентов ядерного оружия (заводы X-10, K-25, S-50 и др.), было использовано 24 млн. фунтов ртути [5]. При этом в окружающую среду было сброшено и потеряно, по разным оценкам от 240 тыс. [2-3] до 2 млн. фунтов ртути (Hg) [4-5], причем вся эта ртуть (от 110 до 900 тонн) разными путями попала в близлежащие экосистемы Тополиного Ручья, Медвежьего Ручья и Клинч-Ривер, расположенных в непосредственной близости к заводу Y-12, причем наибольшие ртутные заражения были зафиксированы в восточной развилке гидросистемы Тополиного Ручья (East Fork Poplar Creek) и вверх по его течению на расстояниях до 16 миль и более [2-4].

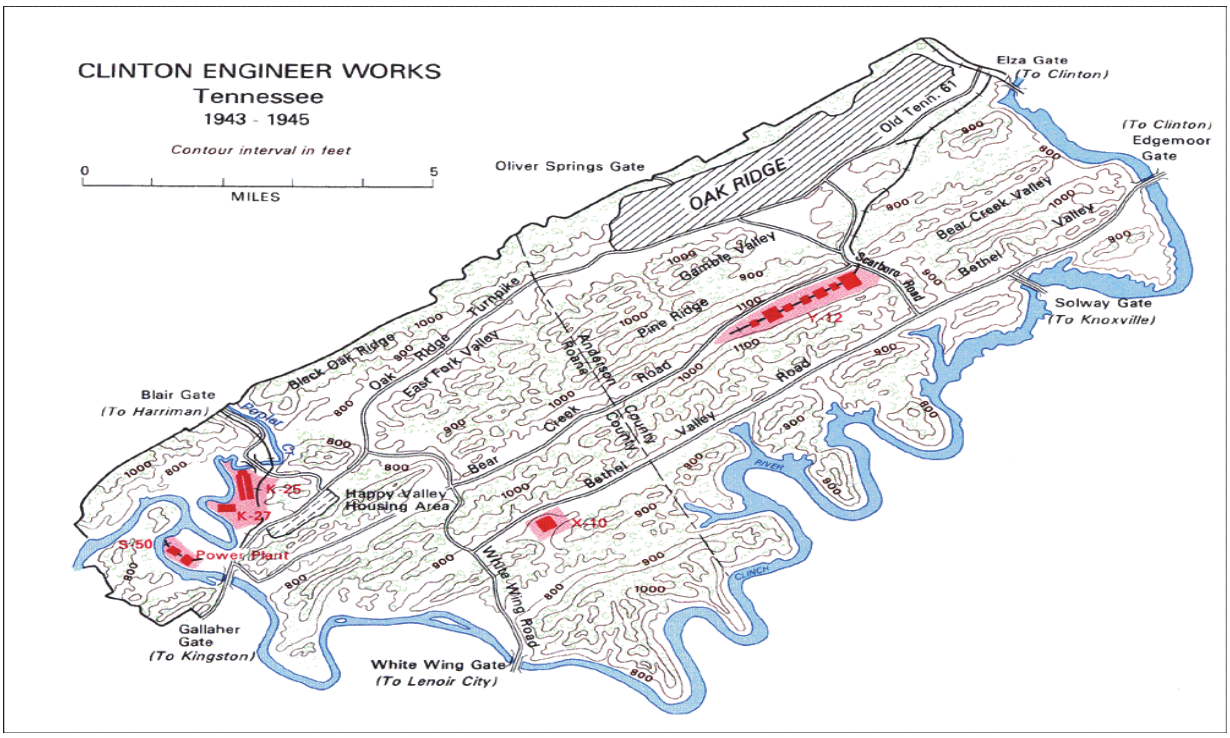


Рис. 2. Карта района Ок-Риджа (Теннесси, США) и размещение заводов по производству компонентов ядерного оружия Y-12, X-10, K-25 и др.

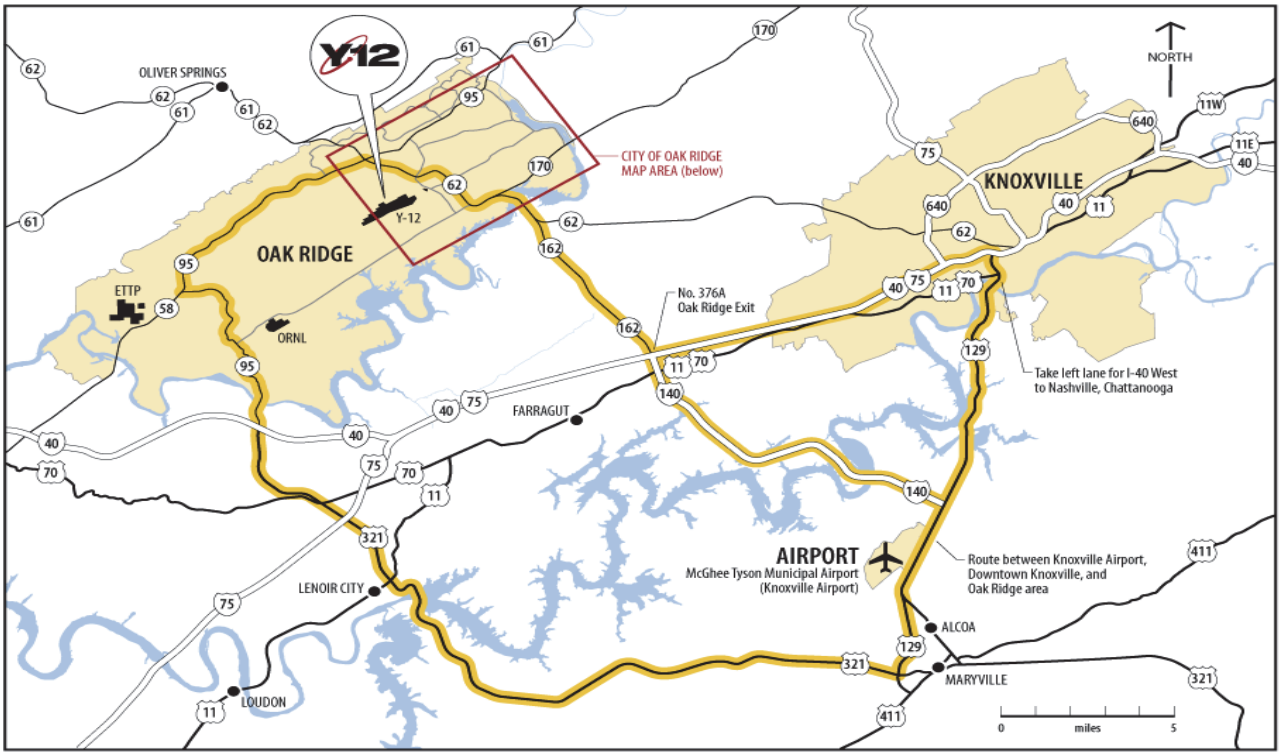


Рис. 3. Карта района Ок-Риджа и размещение завода Y-12.

С 1983 г. систематические сбросы ртути в экосистему Тополиного Ручья были заводом Y-12 прекращены, однако ртуть до сих пор продолжает поступать в систему Тополиного Ручья из разных источников ртутных загрязнений всего комплекса Y-12 [5]. Общий вид на восточную развилку Тополиного Ручья показан на фото рис. 4 [3].

Суммарный выброс ртути в восточную вилку Тополиного Ручья (рис. 5 [4]) за 1950–1983 гг., по данным отчетов [2-4], оценивался до 2005 г. суммарной величиной около 110–120 тонн (260 тыс. фунтов).



Рис. 4. Тополиный Ручей, 2005 (восточная развилка, до завода Y-12 – 1 миля).

Работы управления экологической безопасности (US DOE-EM) по ремедиации территории Ок-Риджа в районе Y-12, начатые в 1983 г. и, в основном, завершенные к 1992 г. привели к весьма сильному сокращению сброса ртути в окружающую среду – со 150 г/день в 1983 г. до 15 г/день в 1992 г., однако поставленная в 1983 г. главная цель – добиться уменьшения сбросов в экосистемы Тополиного Ручья и других прилегающие к Y-12 территорий до 5 г Hg в день (и менее) все же не была достигнута и она до настоящего времени еще не решена [3-4].

В почве большинства участков в районе Тополиного Ручья находили содержания ртути на уровне 400 мг/кг. Общая расчетная площадь ртутного заражения около 9000 км^2 на площадке 30х30 км в районе Ок-Риджа привела к цифрам ртутных выбросов в десятки раз большим, чем 260 тыс. фунтов за 30 лет деятельности комплекса заводов Y-12, S-50, K-25, K-27, X-10 и электростанций.

Данные серии исследований ртутных заражений почвенных образцов из поймы Тополиного Ручья (взятых на удалении 10–16 миль от завода Y-12), выполненных правительственными организациями США (было проанализировано более 1000 проб) достоверно дали средний уровень загрязнений около 424 мг Hg/кг. В сборнике трудов октябрьской рабочей встречи Mercurysummit-09 был опубликован доклад Э. Филипс (USDOE), в котором были приведены уточненные данные USDOE по общим ртутным выбросам от деятельности комплекса заводов Y-12, S-50, K-25, K-27 и X-10 в период 1950-1983 гг. [5]. Из этих «обновленных данных» [5] следует, что в процессах изотопного обогащения лития амальгамными методами Orex и Elex за период 1955-1966 гг. только на заводе Y-12 были использованы совсем другие количества металлической ртути, чем те, которые упоминаются в отчетах [2-3], а именно, в размере до 22 млн. фунтов (т.е. около 22 тыс. тонн). В докладе [5] сказано, что некоторое количество ртути, а именно 2 млн. фунтов (около одной тысячи тонн) «было потеряно» в технологических процессах.

Структура потерь ртути в 1955-66 гг. выглядела в материалах доклада [5] уже следующим образом – рассеяно в атмосферу работающей вентиляцией – 51 тыс. фунтов; – слито в верхнюю вилку Тополиного Ручья – 239 тыс. фунтов; - в почвах поймы местности – 428 тыс. фунтов; – в донных илах и осадках хвостохранилища New Hope Pond – 15 тыс. фунтов. Общая площадь ртутных заражений ORR официально определена величиной 14260 га (или 142.6 км^2). Среднее заражение почв ртутью на этой территории составляет – 6.36 г/м^2.

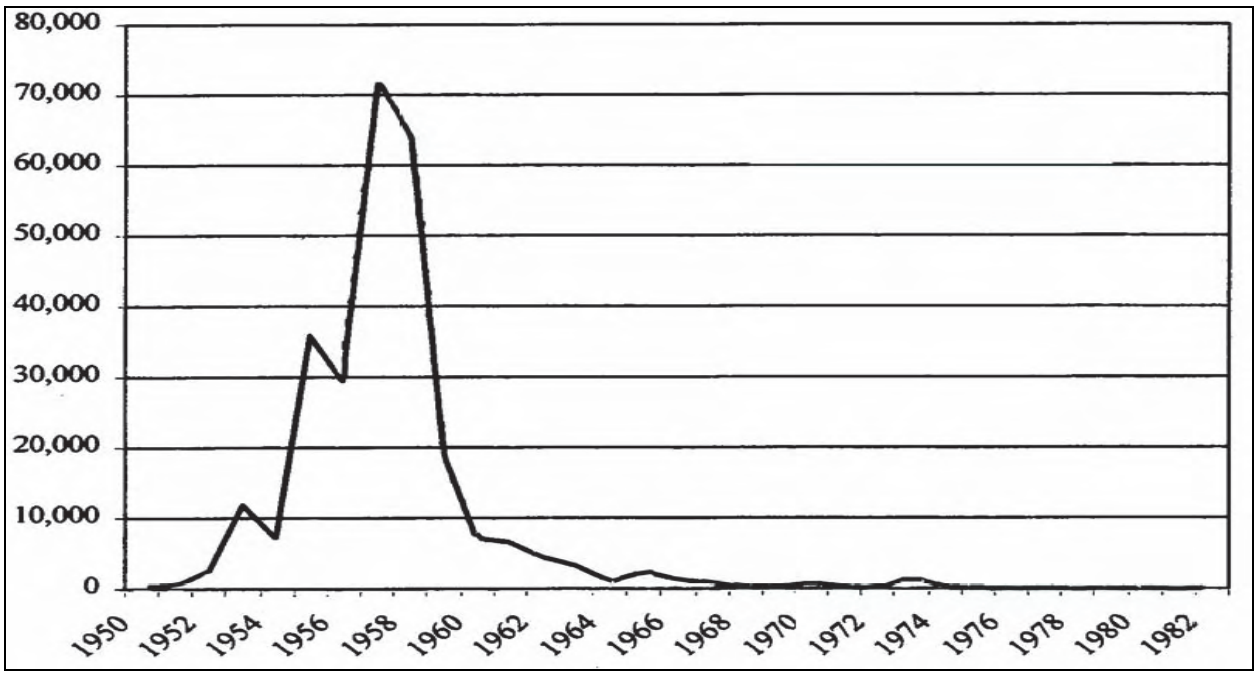


Рис. 5. Годовая динамика минимально оцененных сбросов ртути (в фунтах) заводом Y-12 в восточную развилку Тополиного Ручья (Ок-Ридж).
Оценки группы экспертов Задачи 2 по реконструкции полученной дозы ртути, сделанные в 1999 г. [4].

В период с 1984 по 1994 г. было проведено несколько официальных исследований (протокол Revis, 1984; протокол ESML (Environmental Monitoring Systems Laboratory USEPA - Лаборатория Системно-Экологического Контроля правительственного Агентства по загрязнениям Окружающей Среды США, 1993; протокол Отделения Экологических Наук ORNL, 1994: протокол Sakamoto, 1994; протокол лаборатории Brooks Rand, 1994)) и попыток идентифицировать распределение ртутьсодержащих форм в образцах почвы (>500), отобранных в трех разрезах поймы Восточной Вилки Тополиного Ручья (EFPC - East Fork Poplar Creek).

Было официально установлено распределение форм ртути в 500 образцах почв поймы Тополиного Ручья:

- 57-98 % от общей ртути в почвах находится в виде сульфида ртути (HgS),
- 3-9 % от общей ртути в почвах находится в виде металла,
- 1- 10 % от общей ртути в почвах находится в виде оксида ртути (HgO),
- от 0.1 до 8 % от общей ртути находится в формах, растворимых в воде или слабых минеральных кислотах,
- наибольшие ртутные заражения почвы (до 2.4 г общей Hg на 1 кг почвы) были зафиксированы в восточной развилке гидросистемы Тополиного Ручья (East Fork Poplar Creek) и вверх по его течению на расстояниях 10-16 миль и более;
- еще более высокие уровни ртутных загрязнений ожидаются в WEMA (West End Mercury Area) - западной части ртутного загрязнения (в области бывших ртутных зданий заводов K-25, K-27, S-50 и X-10) и в области здания 81-10 (Revis и др.(1989).

Открытых данных по ртутным загрязнениям илов и поверхностных вод реки Клинч-Ривер, в которую стекают Тополиный и Медвежий Ручей, не было обнаружено.

В период с 1983 по 2007 г. в US DOE и афиллированными с ним организациями было разработано и испытано 12 пилотных технологий извлечения ртути, специализированных под все виды твердых отходов (почвы, грунты, выломки стен зданий) и для демеркуризации жидких стоков и водоемов, а также созданы 2 технологии аналитического мониторинга.

Выше отмеченные 14 технологий были рассмотрены группой экспертов на специальной рабочей встрече EM-20/EM-22 (EM-20 - US DOE Office of Environmental Management Engineering and Management; EM-22 - Department of Energy Office of Environmental Management EM Center for Sustainable Groundwater and Soil Solutions) (US DOE Environmental Man-

agement) по проблемам ликвидации ртутных загрязнений завода Y-12 и Тополиного Ручья, организованной US DOE 21 апреля 2008 г. в Ок-Ридже (*External Technical Review of the Mitigation and Remediation of Mercury Contamination at the Y-12 Plant, Oak Ridge, TN; US Department of Energy Office of Environmental Management (DOE-EM), April 2008*). По результатам этой рабочей встречи был подготовлен общий обзор и сформулированы рекомендации группы внешних экспертов ETR-13 по параметрам их реальной эффективности и стоимости.

Экспертами ETR-13 были сформулированы рекомендации и оценки по четырем наиболее важным зонам воздействия, как то: здания и щебень, зонируемые источники почвы, сток Outfall 200, а также верхние и более низкие пределы Тополиного Ручья. Первые две зоны ртутного загрязнения, с точки зрения экспертов ETR-13, имеют даже меньшую прямую важность, чем сток Outfall 200, а также верхние и более низкие пределы Тополиного ручья в их экологической значимости для завода Y-12 и ORR в целом.

При этом большая часть уже испытанных на Y-12 и ORR технологий, классифицированных экспертами как зрелые технологии по ремедиации почв, остатков зданий и щебня, не получила одобрения и рекомендаций экспертов ETR-13 к их массовому использованию по экологическим причинам.

Основой критики параметров уже существующих технологий демеркуризации почв и ремедиации территорий было сомнение экспертов ETR-13 в том, что их внедрение сможет обеспечить резкое снижение концентраций ртути в окружающих водоемах и, как следствие, не сможет обеспечить снижение концентраций ртути в рыбе ниже достигнутого к 1999 г. уровня 0.3-0.5 мг/кг.

С учетом требований «зеленых» и основных выводов внешних экспертных рекомендаций ETR-13 были *проанализированы и отобраны четыре основные технологии ремедиации зараженных ртутью территорий, с основной перспективой иммобилизации ртути в виде сульфида ртути, как наиболее нерастворимого природного минерала ртути.* В пользу данного подхода говорит небольшое ожидаемое энергопотребление, отсутствие добавок вредных химикалий, и, в целом, низкая ожидаемая стоимость таких технологий. Именно эти показатели были самыми важными для определения стратегий НИОКР и разработки рекомендаций для проведения полевых испытаний пилотного масштаба. Уже с 2009 г. Office of Environmental Management Office of Science and Technology US DOE стал подчеркивать, что создание новых технологий ремедиации загрязненных ртутью почв будет акцентироваться на применении созданных технологий для почв глинистого типа, характерных для ORR, в которых ртуть является главным загрязнителем и предметом растущего общественного беспокойства о деятельности Комплекса Национальной безопасности Y-12, причем основным акцентом новых технологических решений стала ориентация на фиксацию ртути в сульфидной форме.

1. Химическая энциклопедия, том. 2, стр. 16-17 (статья Дейтерий, колонка 25), Изд-во «Советская энциклопедия», Москва, 1990, см. также Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. / Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике, Москва, Атомиздат, 1987.

2. Reports of the Oak Ridge dose reconstruction, Vol. 2A, The Report of Project Task 2, July 1999 // Mercury releases from lithium enrichment at the Oak Ridge Y-12 Plant – a reconstruction of historical releases and Off-Site Doses and Health Risks , Appendices in 596 pp.(Submitted to the Tennessee Department of Health by ChemRisk Co.), 1999,Authors:Gretchen M. Bruce, Susan M. Flack, Thomas R. Morgan, Thomas E. Widner [PDF] Mercury Releases from Lithium Enrichment at the Oak Ridge Y-12 Plant http://www.health.state.tn.us /ceds/oakridge/Mercury1.pdf

3. ETR-13; External Technical Review of the Mitigation and Remediation of Mercury Contamination at the Y-12 Plant, Oak Ridge, TN; US Department of Energy Office of Environmental Management (DOE-EM), April 2008, http://www.em.doe.gov/Pages/External TechReviews.aspx

4. IMPACTS ON OAK RIDGE LANDOWNERS OF OFF-SITE RELEASES TO THE ENVIRONMENT FROM THE Y-12 PLANT AND ASSOCIATED LONG-TERM STEWARDSHIP ISSUES // PERFORMED FOR INSTITUTE FOR TECHNOLOGY, SOCIAL, AND POLICY AWARENESS, INC. PERFORMED BY KAPLINE ENTERPRISES, INC. SUSAN ARNOLD KAPLAN - PRINCIPLE INVESTIGATOR, MARCH 31, 2005, 4121 Guinn Road, Knoxville, TN 37931 – 235 pp. http://www.clarku.edu/mtafund /prodlib/itspa/final_report.pdf

5. Elizabeth Phillips / MERCURY REMEDIATION STRATEGY // Mercurysummit-09, October 22, 2009, OAK RIDGE, 15 pp. http://www.em.doe.gov/PDFs/Mercurysummit09/02Phillips-%20Y-12%20Mercury%20 Remediation%20Strategy%20Goals.pdf

УГЛЕАДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ РТУТИ

Мухин В.М., Курилкин А.А.
ОАО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика»
neorg.el@mail.ru

Защита атмосферы от ртути

Одним из наиболее важных нерешенных вопросов защиты окружающей среды от загрязнений является обезвреживание быстро увеличивающегося выброса в атмосферу с отходящими газами различных соединений ртути.

Состав отходящих промышленных газов, в частности, содержание в них ртути, может колебаться в самых широких пределах. Изменение состава наблюдается не только на разных заводах, но и на одном и том же металлургическом агрегате. Это связано с условиями протекания процессов обжига, пылеулавливания и т.п. В значительной степени при прочих равных условиях на состав газов оказывает влияние разбавление технологических потоков за счет подсосов в систему. При обжиге бедных ртутных руд потери с технологическими газами увеличиваются обратно пропорционально содержанию ртути в руде:

Содержание ртути в руде, %	0,5	0,2	0,1
Потери ртути, %	0,56	1,4	2,8

Необходимо учитывать также потери ртути с вентиляционными газами, количество которых можно оценивать в 15–20% от объема технологических газов. Общие потери ртути с технологическими и вентиляционными газами составляют примерно 40 г/т руды.

Проблема очистки таких газов приобрела особое значение не только из-за увеличения безвозвратных потерь ртути, но и в связи с необходимостью защиты воздушного бассейна вокруг ртутных предприятий. Вопросами обезвреживания и очистки технологических и вентиляционных газов от соединений ртути занимаются давно. Разработанные способы очистки газов от ртути основаны, главным образом, на контакте их с материалами, способными удерживать ртуть в химически связанном или сорбированном состоянии. Такой контакт обеспечивается либо путем орошения потока газов раствором или суспензией реагента.

Сухие способы очистки основаны на улавливании ртути из газов соответствующими адсорбентами. Сущность их заключается в пропускании газовой смеси через адсорбционную колонну, в которой происходит избирательное улавливание ртути. В последнее время получила развитие адсорбционная очистка газов от паров ртути с применением углеродных и кремнийсодержащих адсорбентов, адсорбентов на основе соединений металлов, а также различных ионообменных смол. Многие из этих сорбентов обладают высокими показателями термостойкости, химической устойчивости, хорошими деформационно-прочностными характеристиками и т.п.

Для очистки газов от ртути активный уголь обычно подвергают предварительной обработке химическими реагентами.

Так, в работе [1] представлены результаты испытания активного угля, содержащего 3–5% хлорирующего агента (от массы угля), в процессе поглощения ртути из отходящих газов химического производства.

Равновесная адсорбционная способность активного угля при содержании ртути в исходном воздухе 0,11; 0,94; 3,5 и 8,2 мг/м^3 видно, что в порах угля физическая адсорбция паров ртути сопровождается химической реакцией, в результате которой образуются менее летучие и более прочно удерживаемые углем соединения: сулема ($HgCl_2$) и каломель (Hg_2Cl_2).

Адсорбционный метод успешно применен для очистки отходящих газов производств винилхлорида, хлора и каустической соды.

Процесс адсорбции паров ртути углеродными адсорбентами был испытан также без применения химических реагентов [1]. Технологические газы переработки сульфидных

ртутных руд кроме соединений ртути, представленных в виде металлической, оксидной и сульфидной форм, содержат пары воды, оксиды серы, кислород, диоксид углерода и азот.

При очистке сухой газовоздушной смеси активные центры (микропоры) блокируются в первую очередь диоксидом серы. Поэтому пары ртути из газовой смеси извлекаются плохо. Степень очистки сухой газовой смеси невелика. Однако в присутствии паров воды в адсорбированной фазе с высокой скоростью протекает реакция

$SO_2 + H_2O + 1/2\ O_2 = H_2\ SO_4$. Образовавшаяся кислота химически связывает ртуть и ее соединения, обеспечивая высокую степень очистки от этих компонентов.

Испытание метода проводили на производственной установке для очистки сбросных газов печей кипящего слоя. Производительность установки по газу 1000 $м^3$/ч. Основной частью установки является адсорбер сечением 0,98 х 1,16 и высотой 2 м с пятью полками. Так как исходный газ в системе конденсации ртути насыщен парами воды, для предотвращения конденсации паров воды его подогревали. Установка снабжена системой контроля основных параметров процесса: скорости, расхода, температуры и влажности газов, концентрации паров ртути и оксидов серы на входе в систему и на выходе из нее.

На первую полку по ходу газов загружали огарок в виде частиц 10–20 мм с высотой слоя до 20 см. Слой огарка улавливал пыль, а также капли воды. На каждые последующие полки загружали по 70 кг активного угля марки СКТ с размером частиц 1,5–3,0 мм; высота слоя на каждой полке была 10 см. Очистку проводили при следующих условиях:

Температура газа, ºС	60−80
Содержание ртути в газе, мг/$м^3$	
минимальное	0,32
максимальное	7,65
среднее	2,75
Содержание диоксида серы (среднее), г/$м^3$	0,7
Относительная влажность, %	85

В течение первых пяти суток пары ртути полностью поглощались активным углем. Концентрация ртути в газе, соответствующая нормам, после второго слоя была зарегистрирована лишь спустя 30 сут непрерывной работы.

Вакуумтермическая десорбция (остаточное давление в системе менее 0,05 МПа) при 450ºС в течение 1 ч обеспечивает восстановление адсорбционной способности активного угля. Влияние остаточного давления в системе на степень десорбции невелико: при остаточном давлении 0,07 и 0,05 МПа степень десорбции ртути составляет соответственно 93 и 96,7%.

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд. М., Химия, 1984. 592 с.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ РТУТИ В ТВЁРДЫХ И ЖИДКИХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОТХОДАХ

[1]Островский Ю.В., [1]Белозёров И.М., [2]Заборцев Г.М., [3]Бабушкин А.В.,
[3]Островский Д.Ю., [4]Минин В.А.
[1]Новосибирский филиал ОАО «ГСПИ-Новосибирский «ВНИПИЭТ»
ost@vnipiet-nsk.ru
[2]ООО НПЦ «ЭЙДОС»
[3]ОАО «НЗХК»
[4]ИГМ СО РАН

Введение. Металлическая ртуть из-за её высокой летучести способна к проникновению в строительные материалы (бетон, кирпич, штукатурка) [1]. При разборке строительных конструкций это приводит к появлению большого объема твердых промышленных отходов различного класса опасности, загрязненных ртутью и ее соединениями.

В настоящее время существует две группы методов, способных осуществлять снижение класса опасности ртутьсодержащих отходов перед их захоронением. Первая группа – методы термической переработки. Однако из-за их больших объемов отходов они являются энергозатратными и требуют высокоэффективной газоочистки, что приводит к усложнению аппаратурной схемы. Вторая группа – методы химической переработки отходов, когда ртуть переводится в нерастворимые в воде соединения, что приводит к общему снижению класса опасности отходов. Используемые для этого реагенты могут быть как неорганического, так и органического происхождения.

В данной работе рассмотрены методы химической переработки ртутьсодержащих отходов – иммобилизация твердых промышленных ртутьсодержащих отходов путем перевода металлической ртути и ее других соединений в нерастворимое соединение – основной карбонат ртути II ($HgCO_3 \cdot 2HgO$) (технологии солидификации) [2], а также использование углегуминовых препаратов для детоксикации ртути в твердых отходах.

Материалы и методы исследования. Материалом для исследований являлись измельченные твердые строительные отходы (кирпичи, обломков бетона, штукатурки, кафельной плитки), образующиеся в результате вывода из эксплуатации зданий предприятий, использующих в своих технологиях металлическую ртуть. Строительные отходы содержали до 90 мг/кг ртути и относились к 3-ому классу опасности.

Концентрацию ионов ртути определяли титрованием раствором роданида [3], для высокоточных анализов использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивной связанной плазмой iCAP 6300 Duo.

Рентгенографическое исследование образцов отходов производили на дифрактометре D8 Advance Bruker (Германия) (база данных JCPDS PDF-4 2011 г. выпуска).

Определение класса опасности отходов проводили в ФБУ «Центр лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу» (г. Новосибирск). Выход гуминовых кислот в буром угле определяли согласно ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85) «Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот».

Газохимическая иммобилизация ртути. Метод газохимической иммобилизации ртути основан на переводе ртути в нерастворимое соединение – основной карбонат ртути (II) ($HgCO_3 \cdot 2HgO$) при обработке ртутьсодержащих отходов углекислым газом в автоклаве при повышенном давлении.

Поскольку основным соединением ртути в составе ртутьсодержащих отходов при окислении металлической ртути пероксидом водорода является оксид ртути HgO [4], были проведены термодинамические расчёты реакции образования основного карбоната двухвалентной ртути ($HgCO_3 \cdot 2HgO$) при взаимодействии HgO и CO_2 по реакциям:

$$Hg_{(ж)} + H_2O_{2(ж)} \rightarrow HgO_{(т)} + H_2O_{(ж)} \quad (1)$$

$$3HgO_{(т)} + CO_{2(г)} \rightarrow HgCO_3 \cdot 2HgO_{(т)} \quad (2)$$

Установлено, что в диапазоне температур 273-373 К равновесие реакции (2) необратимо сдвинуто в сторону образования основного карбоната двухвалентной ртути ($HgCO_3 \cdot 2HgO$).

На эффективность процесса газохимической иммобилизации ртути влияют: время протекания процесса, давление углекислого газа и температура, при которой ведется химическое взаимодействие.

При газохимической иммобилизации порошкообразного образца оксида ртути(II) при температуре t = 20 °С и давлении углекислого газа Р = 25 атм. в течение 5-ти часов в результате рентгенографического исследования установлено 3–4 кратное снижение концентрации оксида ртути(II) за счет образования на поверхности частиц оксида ртути(II) основного карбоната ртути(II). Рост давления углекислого газа и температуры положительно сказываются на эффективности иммобилизации ртути в твердых отходах.

Технологическая схема процесса газохимической иммобилизации ртутьсодержащих отходов [5] представлена на рис. 1.

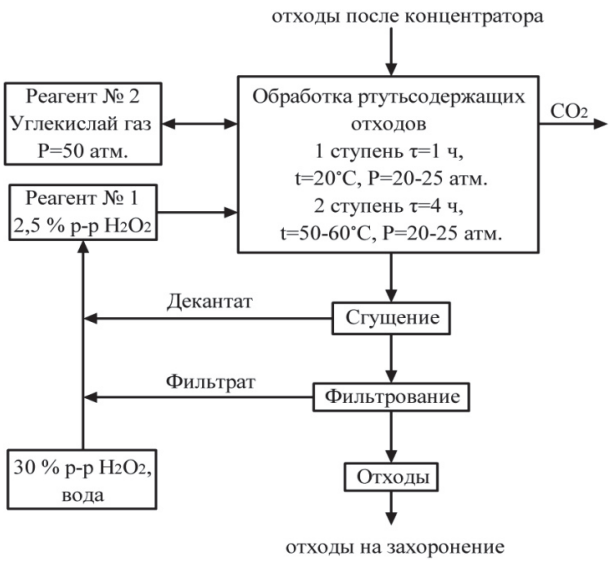


Рис. 1. Технологическая схема переработки твёрдых ртутьсодержащих отходов.

В автоклав загружают ртутьсодержащие отходы после концентратора, затем в него подают одновременно два реагента. Реагент № 1–2,5% раствор перекиси водорода и реагент № 2 – углекислый газ под давлением Р = 20-25 атм. Автоклав выдерживают при температуре 20°С в течение 1 часа (время разложения перекиси водорода в грунтах).

После чего производят, нагрев пульпы до температуры t = 50–60 °С и выдерживают в течение 4-х часов. Далее суспензия разделяется сгущением, фильтруется, в результате чего твердый осадок отправляется на захоронение, а реагент № 1 в промежуточную ёмкость и снова вовлекается в процесс. По мере убывания перекиси водорода ее количество корректируется.

Отработанный углекислый газ сбрасывается в атмосферу или используется повторно. Технология газохимической иммобилизации ртутьсодержащих строительных отходов позволяет снизить их класс опасности с 3-го – умеренно опасные отходы, до 4-го – малоопасные отходы.

Детоксикация ртути углегуминовыми препаратами. В настоящее время много работ посвящены использованию гуминовых препаратов для детоксикации почв, грунтов, загрязненных тяжелыми металлами. Гуминовые кислоты содержат большое количество карбоксильных (—СООН) и гидроксильных (—ОН) групп, которые активно взаимодействуют с ионами металлов как в растворе, так и в почве, образуя соли. Такие металлы, как свинец, ртуть, кадмий, цинк, медь, хром, уран и другие, за счет дополнительных координационных связей образуют очень прочные комплексы с гуминовыми кислотами [6]. В основе процесса

детоксикации заложена ионообменная реакция, в которой ионы Na^+ замещаются на ионы тяжелых металлов.

Одним из щелочно-окислительных реагентов, который способствует образованию новых карбоксильных и гидроксильных групп в процессе механохимической активации углей, может быть перкарбонат натрия ($Na_2CO_3 \cdot 1{,}5\ H_2O_2$) [7].

Углегуминовые препараты (УГП) получали путем механохимической активации бурого угля Канско-Ачинского угольного бассейна подгруппы 2БВ (ГОСТ 25543-88) на планетарной мельнице-активаторе АГО-2 с добавлением перкарбаната натрия (7,5% масс.) при ускорении мелющих шагов до 1000 м/с^2. Полученные УГП содержат до 55% гуминовых кислот.

Ключевыми факторами процесса детоксикации ртутьсодержащих строительных отходов является количество и концентрация УГП, а также время взаимодействия УГП с отходами.

На рис. 2 видно, что при добавлении 10 г/кг УГП (содержание гуминовых кислот 50%) концентрация подвижной ртути снижается в 5–10 раз от исходного значения. Это ведёт к снижению класса опасности отходов.

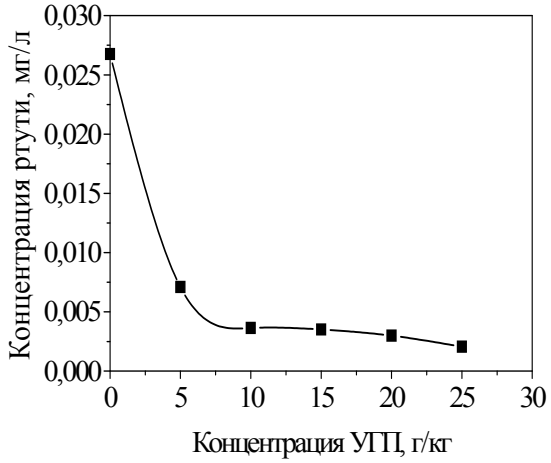


Рис. 2. Влияние добавки УГП на концентрацию подвижной ртути в строительных отходах.

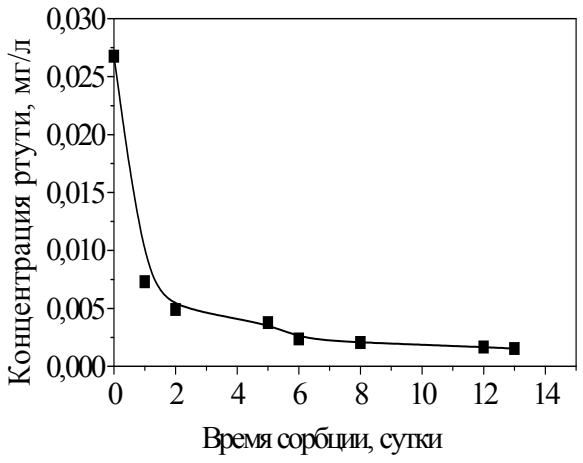


Рис. 3. Временная зависимость сорбции ионов ртути на УГП.

Результаты оценки времени, за которое происходит сорбция ртути УГП при температуре t = 20 °C представлены на рис. 3.

Оптимальное время, за которое достигается сорбционное равновесие при данной температуре в системе ртутьсодержащие отходы – углегуминовый препарат, составляет 10–12 суток.

Выводы

1. Детоксикация ртутьсодержащих отходов посредством газохимической иммобилизации углекислым газом в автоклаве позволяет снизить класс опасности ртутьсодержащих с 3-го – умеренно опасные отходы, до 4-го – малоопасные отходы,
2. Применение углегуминовых препаратов (УГП) для детоксикации ртутьсодержащих твёрдых отходов также приводит к снижению класса опасности отходов.
3. Оба предложенных метода могут быть успешно использованы для безопасного обращения с ртутьсодержащими отходами.

1. Владимиров А.Г., Бабушкин А.В., Белозеров И.М., Островский Ю.В. и др. Экогеохимия ртути и способы демеркуризации твердых ртутьсодержащих отходов в условиях Южной Сибири (на примере промплощадки ОАО "Новосибирский завод химконцентратов // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. № 5. С. 531–542.

2. Treatment Technologies for Mercury in Soil, Waste and Water.US EPA. August 2007. P.262–265.

3. Резников А.А., Муликовская Е.Г., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод, М.: Недра. 1970. 488 с.

4. Патент № 2342449 РФ. МПК C22B43/00, C22B3/04. Способ обезвреживания металлической ртути иммобилизацией / Чапаев И.Г., Бабушкин А.В., Белозеров И.М., и др./ Заявл. 21.12.2006; опубл. 27.12.2008. Бюл. 36.

5. Патент РФ № 2541258, МПК C22B43/00, C22B3/04. Способ иммобилизации ртути в твердых отходах / Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Белозеров И.М., Бабушкин А.В., Островский Д.Ю., Минин В.А. / Заявл. 18.07.2013.

6. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М: Изд-во МГУ. 1990. 323 с.

7. Уразова Т.С., Бычков А.Л., Ломовский О.И. Гуминовые кислоты бурых углей: механохимическая модификация структуры, сорбционные свойства и влияние на биомассу очищаемых водоемов // Сб. тез. докл. III Всероссийский симпозиум с международным участием «УГЛЕХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ КУЗБАССА». Новосибирск, ИК СО РАН. 2013. С.37.

ФОНОВЫЙ МОНИТОРИНГ АТМОСФЕРНОЙ РТУТИ В РОССИЙСКОЙ АРКТИКЕ И РЕГИОНА ОЗЕРА БАЙКАЛ

[1,2]Панкратов Ф.Ф., [3]Махура А.Г., [4]Корпусова Ю.В., [5]Милюков В.В.
[1]*ФГБУ «НПО «Тайфун» (Росгидромет), Обнинск, Россия*
pankratov@rpatyphoon.ru
[2]*ИППЭС Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия*
[2]*Danish Meteorological Institute, DMI, Lyngbyvej 100, DK-2100, Copenhagen, Denmark*
[3]*ЦГЛ ФГБУЗ ЦГиЭ №8 ФМБА России, Обнинск, Россия*
[4]*Таврический Национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия*

ВВЕДЕНИЕ

Ртуть – один из наиболее токсичных тяжелых металлов, загрязнение которыми представляет серьезную угрозу для природной среды Арктики и Байкальского региона. Процессы циркуляции атмосферы определяют длительность и направление переноса воздушных масс, а также источники и осаждение переносимых ими примесей, что в свою очередь в значительной степени отражается на экологическом состоянии среды в каждом конкретном регионе [2]. Атмосферный перенос в высокоширотную область полярных регионов является основным каналом поступления ртути из средних и южных широт, где источниками ртути могут быть как антропогенные, так и природные объекты. Вторым по величине каналом поступления ртути в Арктику являются реки бассейна Северного Ледовитого океана. Обладая уникальными свойствами, ртуть способна перемещаться на большие расстояния, осаждаться на подстилающую поверхность и трансформироваться в более токсичные соединения. В 1998 г. на полярной станции «Алерт» (Канада) был зафиксирован эффект «истощения» атмосферной ртути в воздухе – события истощения атмоферной ртути (AMDEs – Atmospheric Mercury Depletion Events) [6]. Это событие, когда в весенний период времени происходит резкое уменьшение концентрации ртути в приземном слое атмосферы. Этот процесс является основным фактором стока ртути из атмосферы, что приводит к интенсивному осаждению ртути на поверхность снега и льда в прибрежной зоне арктических морей. Отсутствие антропогенных источников поступления ртути позволяет экосистемам Байкала оставаться менее загрязненными, чем остальные области в северном полушарии [1].

1. Результаты измерения ртути в российской Арктике (на примере полярной станции Амдерма)

Многолетний мониторинг проводился в приземном слое атмосферы с 2001 г. на базе полярной станции «Амдерма» (69,45° с.ш., 61,39° в.д., 53 м над уровнем моря; Ненецкий Автономный Округ (НАО), Югорский п-ов, Россия). На основе массива данных долговременного мониторинга были проведены расчеты трендов многолетнего хода среднегодовых значений концентрации элементарной газообразной ртути (далее ЭГР) для каждого периода с применением нормального и логнормального распределения в точках, где был установлен анализатор “Tekran 2537A” относительно береговой зоны Карского моря. На основе обработки эмпирических данных была проведена оценка динамики атмосферной ртути в российской Арктике.

В практике мониторинга тяжелых металлов в приземном слое атмосферы на российской полярной станции «Амдерма» данный эксперимент был проведен впервые. Для обозначения случаев, когда в течение длительного времени (не менее 2 часов) в приземном слое атмосферы регистрируются повышенные значения концентрации ртути (> 1,81 нг/м^3) аналогично термину «истощения» используется термин «увеличения» ртути (AMEEs – Atmospheric Mercury Enhancement Events – события увеличения атмосферной ртути) [4]. Пространственное распределение концентрации ЭГР в Северном полушарии, для периода времени с 2001 по 2005 г. представлено в таблице № 1. Согласно проведённым измерениям, установлено, что концентрация ртути в северном полушарии составляет 1,5–1,7 нг/м^3, а в южном полушарии ≈ 1,3 нг/м^3 [7].

Таблица 1. Среднегодовые концентрации (нг/м^3) общей газообразной ртути в Северном полушарии, (А.Н. – доклады Академии Наук, т. 322, 2002 г.).

Район измерения	**Координаты**	**2001**	**2002**	**2003**	**2004**	**2005**	**Источник**
Andoya, Norway	69^{0}N, 16^{0}E				1,64		IVL, 2010
Pallas, Finland	68^{0}N, 24^{0}E	1,41	1,48	1,57	1,49	1,63	IVL, 2010
Ny-Alessund, Norway	79^{0}N, 12^{0}E	1,61	1,63	1,63	1,52	1,61	IVL, 2010
Амдерма, Россия	69^{0}N, 61^{0}E	1,65	1,73	1,71	1,52	1,54	Панкратов Ф.Ф., 2013
Севморпуть	58^{0}N - 173^{0}E	0,32					А.Н., т.322, 2002
Карское море			0,89				А.Н., т.322, 2002
Баренцево море		0,61					А.Н., т.322, 2002

Анализ полученных данных в точке № 1 показал, что в 2001–2004 г.г. среднее значение концентрации ртути составило 1,65±1,91 нг/м^3, (макс. – 75,51 нг/м^3 и мин. – 0,11 нг/м^3, соответствующее пределу обнаружения) (рис.5, A-B) [5].

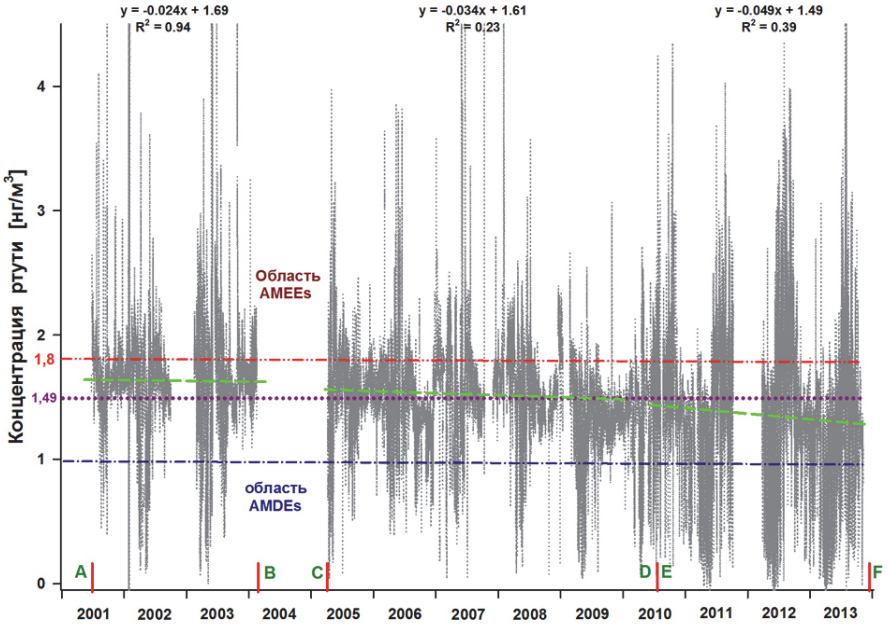


Рис. 1. Долговременный ряд значений концентрации атмосферной ртути за период 2001–2004 г.г. (A,B), 2005–2010 г.г.(C,D) и 2010–2013 г.г. (E,F) для полярной станции «Амдерма»; для периода 2001–2013 г.г.: область «увеличения» ртути (красная штрихпунктирная линия с двумя точками – AMEEs); линейная аппроксимация среднегодовых значений (зеленая штриховая линия); область «истощения» ртути (штрихпунктирная линия – AMDEs).

Для временного интервала (2001–2004 г.г.) рассчитано изменение среднего значения – ΔC_{Hg} = +0,31 нг/м^3, и отмечается высокая вариабельность значений ЭГР относительно всего периода мониторинга. Максимальная изменчивость концентрации ртути в приземном слое атмосферы зафиксирована в 2002 г. и расчетное значение стандартного отклонения (s) составило ±1,91 нг/м^3. На основе полученных результатов можно предположить, что точка № 1 находится на границе области, где случаи истощения ртути проявляются, не столь интенсивно (около 9 км от побережья Карского моря (рис. 1, A-B)) как для береговой зоны арктических морей, точки мониторинга № 2 и № 3 (рис. 1, C-F).

Для точки № 2 (2005–2010 г.г.) было рассчитано среднее значение концентрации ртути – 1,48±0,42 нг/м^3, макс. – 14,53 нг/м^3 и был зафиксирован понижающий тренд (рис. 1, C-D). Однако, для данного временного отрезка впервые во время полярной ночи 2006–2007 г.г.

отмечаются продолжительные случаи истощения ртути при полном отсутствии суммарной солнечной радиации. В то же время, в весенне-летний сезон 2010 г. зафиксированы значения с повышенной концентрацией ртути, что не характерно для этого временного периода, с учетом общей динамики уменьшения её концентрации в северном полушарии.

В июне 2010 г. анализатор был установлен в точке № 3 (около 200 м от береговой линии Карского моря). Анализ данных показал, что с июня 2010 г. по октябрь 2013 г. среднее значение концентрации ЭГР составило 1,38±0,84 нг/м^3, макс. – 94,35 нг/м^3, и зафиксирован понижающий тренд (рис. 1, E–F). Следует отметить, что наименьшее из средних значений (1,23 нг/м^3) рассчитано для 2013 г. Сравнительный анализ динамики ЭГР для 4 летнего периода мониторинга (2010–2013 г.г.) показал, что наблюдается понижение концентрации ЭГР, начиная с 2005 г., особенно это заметно для весенних и зимних сезонов (рис. 2) [4].

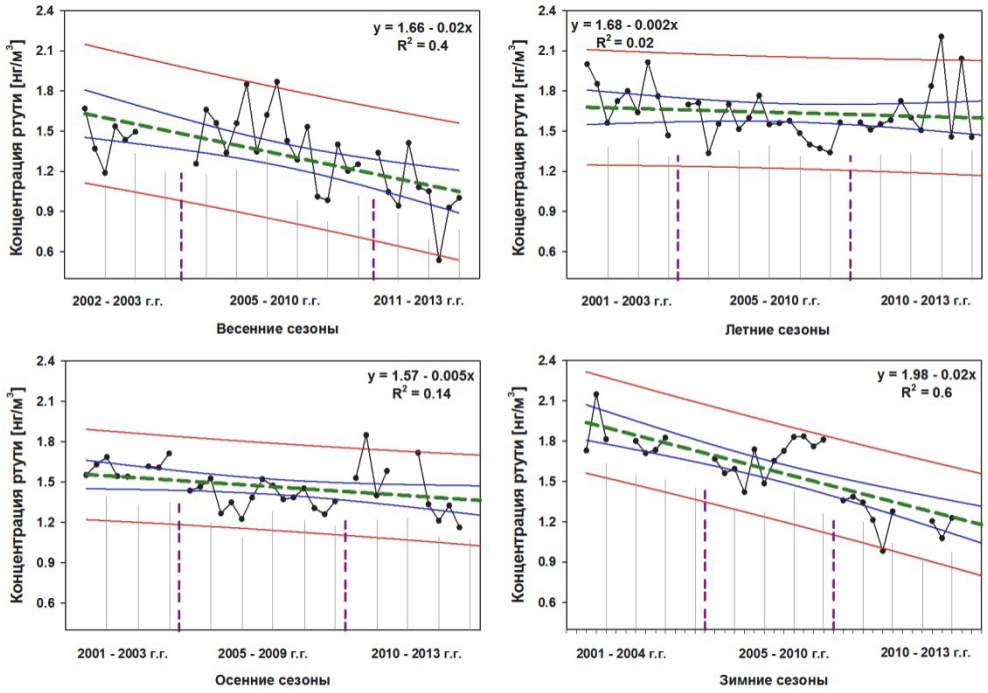


Рис. 2. Сезонная изменчивость концентрации ЭГР в период долговременного мониторинга (2001–2013 г.г.); линейная аппроксимация тренда среднемесячных значений ЭГР (зеленая штриховая линия) для всех сезонов.

2. Результаты измерения ртути в регионе озера Байкал (на примере метеостанций «исток Ангары» и «Танхой»)

Байкальский регион и прилежащие к нему территории на сегодняшний день являются наименее загрязненными в связи с незначительным присутствием промышленных объектов на этой природной территории [3]. В связи с этим основной целью проведения измерений атмосферной ртути в приземном слое была оценка распределения фоновых концентраций ЭГР с последующим прогнозированием её динамики на основе эмпирических данных, полученных в результате двух этапов мониторинга. Проведенный мониторинг проходил в два этапа. Первый этап предусматривал установку ртутного анализатора RA-915AM на базе метеорологической станции «исток Ангары», расположенной в юго-западной части оз. Байкал, вблизи п. Листвянка. Второй этап был реализован с установкой анализатора RA-915AM на базе метеорологической станции «Танхой», в юго-восточной части оз. Байкал.

Суточная вариабельность для двух точек измерения ЭГР выявила характерные закономерности. Наблюдается явно выраженное увеличение концентрации ЭГР на временном отрезке от 09:00 до 16:00 часов для метеостанции «исток Ангары», среднее значение C_{Hg} = 1,41±0,22 (макс. – 2,51 нг/м^3), что при возрастающей солнечной радиации вызывает интенсивное испарение ртути (Рис. 4). Выбросы при интенсивном автомобильном движении

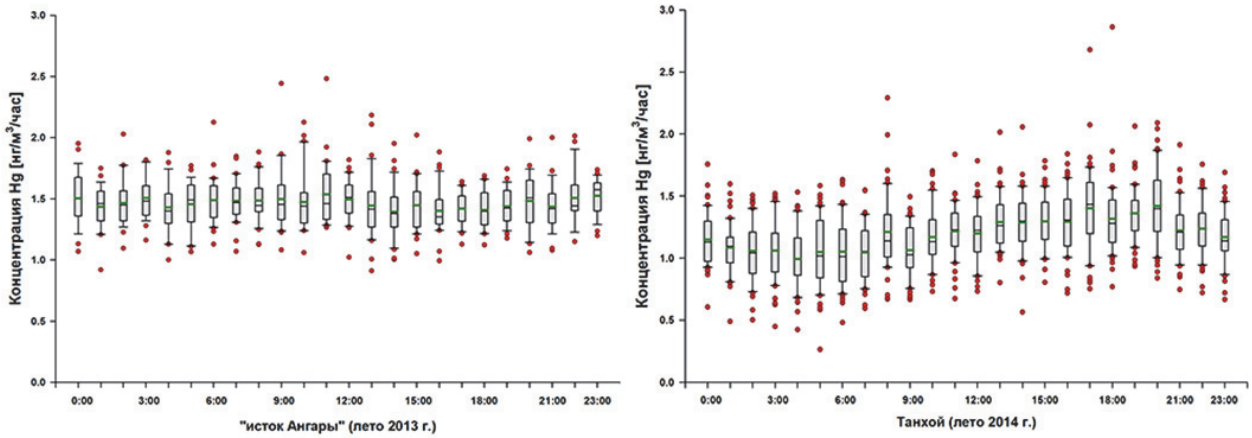


Рис. 4. Суточная вариация концентрации ЭГР для двух точек мониторинга: «исток Ангары» (лето 2013 г.); «Танхой» (лето 2014 г.).

в этом районе могут быть возможной причиной возрастающей эмиссии ртути, с последующим осаждением на подстилающую поверхность.

Характерное увеличение концентрации ЭГР в период времени 17:00 до 21:00 зафиксировано для метеорологической станции «Танхой», среднее значение C_{Hg} = 1,26±0,25 (макс. – 2,96 нг/м^3). Вероятно, это обусловлено интенсивным сжиганием угля для отапливания домов в поселке (Рис. 4).

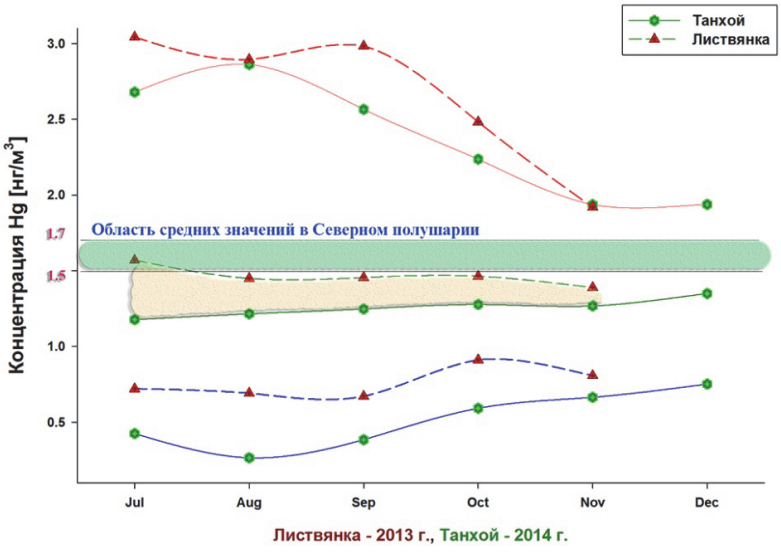


Рис. 3. Сезонные вариации концентрации ЭГР (среднемесячные): минимальные (синие сплошная и штриховая линии); средние (зеленые сплошная и штриховая линии); максимальные (красные сплошная и штриховая линии) для двух точек мониторинга.

На основе диаграмм видно, что средние значения концентрации ЭГР для двух точек мониторинга не превышают нижний предел средних значений (менее 1,5–1,7 нг/м^3) (Рис. 3). Полученные результаты свидетельствуют о том, что в южной части оз. Байкал наблюдаются самые низкие значения концентрации ЭГР в северном полушарии, таким образом, природная территория оз. Байкал может служить основным регионом с фоновым уровнем особо чистых районов для проведения мониторинга тяжелых металлов и СОЗ.

По данным многолетнего мониторинга (2001–2013 г.г.) в российской Арктике зафиксирована устойчивая тенденция к понижению концентрации ртути в приземном слое атмосферы с C_{Hg} = 1,65±1,91 нг/м^3 до C_{Hg} = 1,38±0,84 нг/м^3.

Установлено, что процессы истощения ртути активно протекают в ограниченной области вдоль береговой линии арктических морей. Наиболее интенсивные процессы вывода ртути из приземного слоя атмосферы наблюдаются вблизи береговой черты Карского моря (порядка 200 м, для периода мониторинга 2010–2013 г.г.). Зафиксировано двукратное увеличение количества случаев с пониженными значениями концентрации для весенних сезонов с 23,2% до 40,4%, а для зимних сезонов отмечено 10 кратное увеличение случаев истощения – с 0,2% до 26,9%.

Впервые получены сезонные, наиболее низкие значения ЭГР в приземном слое атмосферы в северном полушарии (менее 1,5–1,7 нг/м^3), для двух точек мониторинга в южной части оз. Байкал. Результаты исследования могут быть использованы для совершенствования системы мониторинга, анализа и прогнозирования состояния экосистем оз. Байкал.

1. Ветров В.А., Кузнецова А.И. Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал // Новосибирск: СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1997. 234 с.

2. Виноградова А.А., Иванова Ю.А. Антропогенная нагрузка на экосистемы Костомукшского природного заповедника // М.: Физматлит, 2013.

3. Оболкин В.А., Нецветаева О.Г., Голобокова Л.П., Потёмкин В.Л., Зимник Е.А., Филиппова У.Г., Ходжер Т.В. Результаты многолетних исследований кислотных выпадений в районе южного Байкала // География и природные ресурсы, 2013, № 2 с. 66–73, УДК 551.510.42.

4. Pankratov F., Mahura A., Popov V., Katz O. Long-term continuous monitoring of mercury in the Russian arctic: winter increase of atmospheric mercury depletion events. // Synopsis and Poster, Atmospheric Sciences, Pan Eurasian Experiment (PEEX). European Geosciences Union, General Assembly 2014. April 27 – 02 May, 2014, Vienna, Austria: Abstract. http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2014/EGU2014-16608.pdf.

5. Pankratov F.F., Mahura A., Korpusova J.V., Katz O.V. Dynamics of atmospheric mercury in the Russian Arctic depending on the measurement position versus coastline. // Extended abstract and Poster, Atmospheric Sciences, The 1st Pan-Eurasian Experiment (PEEX) Science Conference & The 5th PEEX Meeting Helsinki, Finland 10–13 February 2015; http://www.atm.helsinki.fi/FAAR/reportseries/rs-163.pdf, (pp. 324–329).

6. Schroeder W.H., Anlauf K.G., Barrie L.A., Lu J.Y., Steen A., Schneeberger D.R., and Berg T. Arctic springtime depletion of mercury, Nature, 1998, 394, pp. 331–332.

7. Steffen A., Douglas T., Amyot M., Ariya P., Aspmo K., Berg T., Bottenheim J., Brooks S., Cobbett F., Dastoor A., Dommergue A., Ebinghaus R., Ferrari C., Gardfeldt K., Goodsite M. E., Lean D., Poulain A., Scherz C., Skov H., Sommar J., and Temme C. A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry linking atmosphere, snow and water. Atmos. Chem. Phys., 2008, 8, 1445–1482.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УЛЬТРАНИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ РТУТИ ПРИ АНАЛИЗЕ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ И ЛЕДНИКОВЫХ КЕРНОВ

Папина Т.С., Эйрих С.С.
Институт водных и экологических проблем СО РАН, Барнаул
papina@iwep.ru

Атмосферные осадки являются важной интегральной характеристикой загрязнения атмосферы и показателем качества окружающей среды в целом [1]. Поступление, распределение и транспорт ртути в атмосфере зависит как от источников ее поступления, так и от природно-климатических условий, определяющих возможность ее регионального и глобального переноса. При этом атмосферные осадки являются одним из основных механизмов выведения ртути из атмосферы за счет выпадения на подстилающую поверхность (водные объекты, почва) или захоронения в природных накопителях – полярных и высокогорных ледниках. В этом случае достоверность оценки уровня загрязнения атмосферы ртутью сводится к аналитическим проблемам ее послойного определения в ледниковых кернах и сезонных атмосферных осадках.

При анализе ртути особое внимание необходимо уделять условиям проведения химико-аналитических работ (от отбора пробы до ее инструментального анализа), которые влияют на достоверность получаемых результатов и достигаемый предел обнаружения. Общая последовательность стадий при определении Hg в ледниковом керне и атмосферных осадках имеет следующий вид: 1) подготовка посуды, контейнеров и оборудования к отбору проб; 2) процедура ультрачистого отбора; 3) консервация и хранение образцов; 4) подготовка образцов к анализу; 5) инструментальное определение. Методические особенности первых трех стадий этой схемы при определении ультранизких концентраций, как правило, не зависят от инструментального окончания и определяемого микрокомпонента. Эти стадии довольно хорошо изучены в литературе и подробно прописаны в общепринятом “протоколе ультрачистого отбора” [2–5]. Поэтому на них мы останавливаться не будем, а рассмотрим те характерные особенности двух последних стадий схемы, которые могут существенно влиять на правильность результатов анализа, и устранение которых позволит проводить достоверное определение ультранизких концентраций ртути.

Обоснованная в нашей работе последовательность действий на стадии подготовки образцов ледникового керна к анализу представлена на рисунке 1. Было показано, что загрязнение образца при резке керна полностью удаляется процедурой его промывки водой качества MQ и позволяет достигать предел обнаружения (3-σ от 10 бланков) для метода ICP-MS, равный 0,05 нг/л (бланк 0,220±0,016, воспроизводимость 7–9%), для метода AFS – 0,025 нг/л (бланк 0,153±0,008 нг/л; воспроизводимость 1–6%).

Материал контейнеров для хранения и плавления нарезанных кусочков льда и снега может оказывать существенное влияние как на загрязнение пробы, так и на сорбцию ртути на стенке посуды при хранении. Для выбора оптимального материала контейнеров, исключающего как сорбцию ртути, так и загрязнение пробы на стадиях плавления и хранения, нами были изучены материалы, хорошо зарекомендовавшие себя при проведении анализа ультрачистых веществ, а именно: боросиликатное стекло марки Duran, перфтор-алкилокси пластик, полиэтилен высокого давления, полипропилен и полиэтилен тетрафталат гликоль.

На рисунке 2 представлен разброс получаемых значений определения Hg в образцах снега и льда при их хранении и пробоподготовки в различных типах контейнеров, отмытых смесью кислот, а затем заполненных 0,1 N HCl до начала эксперимента. Дополнительно полипропиленовые контейнеры (PP) были подготовлены разными способами: 1) после обработки кислотами контейнеры были заполнены 0,1 N HCl (s.tube PP); 2) неотмытые кислотами контейнеры за сутки до отбора проб были заполнены 0,1 N HCl (s.tube PP, unwashed); 3) после обработки кислотами контейнеры были высушены (s.tube PP, dried). Из рисунка

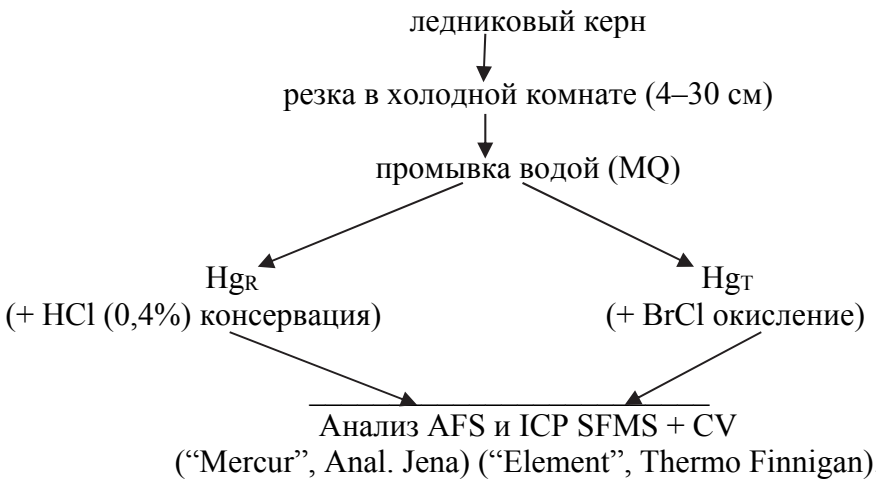


Рис. 1. Последовательность действий при подготовке ледникового керна к анализу (Hg_R – реактивная (подвижная) форма ртути; Hg_T – суммарная ртуть).

видно, что не отмытая кислотами поверхность полипропиленового контейнера, который был замочен кислым раствором за сутки до использования, вносит меньший вклад в загрязнение пробы при ее плавлении, чем хорошо отмытый, но затем высушенный на воздухе контейнер из этого же материала. Таким образом, наибольшую стабильность показывают полипропилен (PP) и полиэтилен высокого давления (HDPE) при условии, что после тщательной обработки поверхности контейнеров кислотами не допускается высушивание посуды, а до отбора пробы контейнеры хранятся наполненными 0,1 N HCl (MQ-вода).

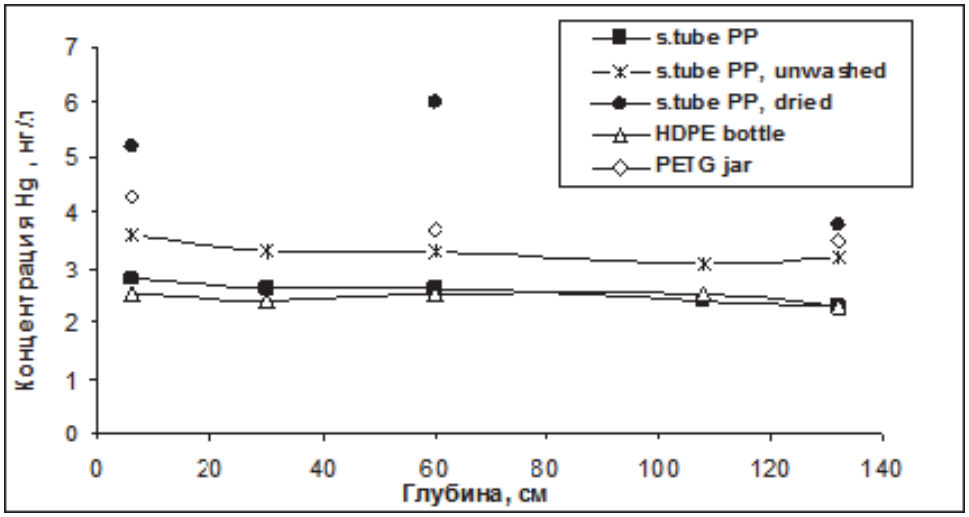


Рис. 2. Влияние материала посуды, используемой при хранении, таянии и окислении образцов, на результат анализа (PP – полипропилен, HDPE – полиэтилен высокого давления, PETG – полиэтилентерефталат-гликоль).

Для выбора оптимального типа контейнера (по качеству материала) все исследуемые контейнеры тестировались по следующим показателям: стабильность содержания ртути в анализируемой пробе при хранении и плавленого образцов льда и снега, оценка инертности поверхности материала к кислотам, простота и длительность процедуры очистки материала, а также удобство использования в полевых условиях. Результаты тестовой проверки и ранжирование материалов контейнеров по пригодности их использования при проведении анализа на ртуть сведены в Таблице 1. Так как количественно показатели пригодности оценить достаточно сложно, то мы ограничились их оценкой следующим образом:

(+) – практически нет никаких проблем (например, поверхность при хранении не взаимодействует с кислотным раствором, и нет поступления каких-либо веществ из материала стенок посуды);

(±) – есть проблемы, но они решаемые (например, требуется более тщательная механическая очистка поверхности или невозможно использовать горячие растворы кислот, что удлиняет процедуру подготовки посуды);

(–) – материал не пригоден для работы, т.к. в любом случае влияет на результаты анализа.

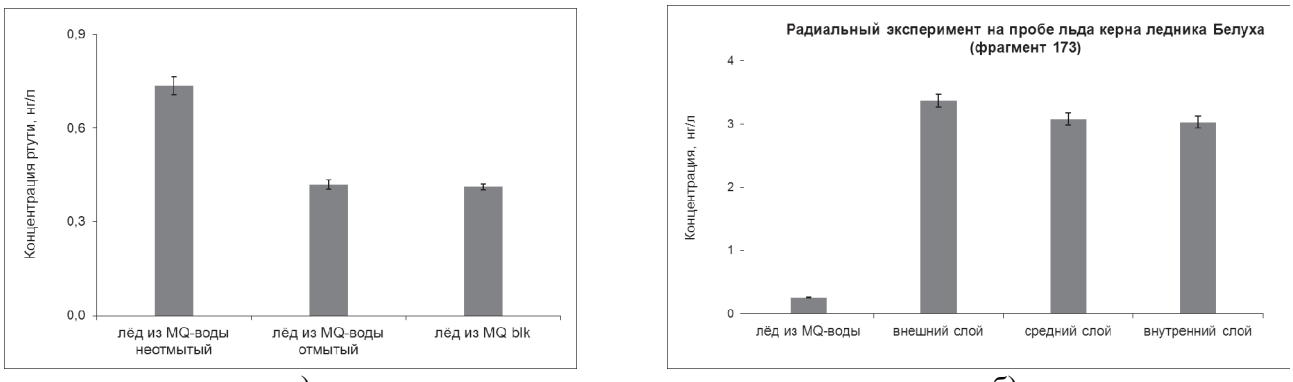
Наши исследования показали, что наиболее оптимальным материалом по основным показателям (инертность поверхности, простота очистки, стабильность при хранении) является боросиликатное стекло, затем следует тефлон и полиэтилен, а вот широко распространенные в аналитической практике PETG-контейнеры не пригодны для этих целей.

Таблица 1. Сравнение свойств материала стенок контейнеров для хранения и подготовки проб к анализу при определении ртути

	Удобство в полевых условиях	Инертность поверхности	Процедура очистки		Стабильность при хранении
			простота	длительность	
Duran®	±	+	+	+	+
PFA	+	±	±	+	+
HDPE	+	±	±	±	±
PP	+	–	±	±	±
PETG	+	–	–	–	–

обозначения:
Duran® – боросиликатное стекло марки Duran; PFA – перфтор-алкилокси пластик; HDPE – полиэтилен высокого давления; PP – полипропилен; PETG – полиэтилен тетрафталат гликоль; (+) – положительная, (±) – удовлетворительная, (–) – отрицательная оценка свойств материала.

Определенную проблему при подготовке ледниковых и фирновых кернов представляет их загрязнение при стратиграфических исследованиях и резке. Для устранения загрязнения льда при стратиграфических измерениях и во время резки было предложено обмывать нарезанные кусочки льда суперчистой MQ-водой, т.к. было показано, что данная процедура полностью устраняет загрязнение, связанное с измерениями и резкой (рис. 3а). Радиальный эксперимент на реальном образце льда (рис. 3б) указывает на существование невысокого остаточного загрязнения внешнего слоя ледникового керна, в то время как средний и внутренний слои статистически значимо между собой не отличаются.



а) б)

Рис. 3. Влияние процедуры резки на загрязнение образца льда: а) исследования на пробе льда, полученного замораживанием MQ-воды; б) анализ радиальных слоев льда керна ледника Белуха.

Для проверки правильности разработанной методики был использован стандартный сертифицированный образец природной воды ORMS-2 производства Канады. Среди существующих в мире стандартных образцов природных вод этот образец содержит минимальное количество ртути (30,6 нг/л). Проверку правильности методики в рабочем диапазоне концентраций (реальные концентрации ртути в пробах снега и льда) проводили как с помощью не разбавленного, так и разбавленного в 10 раз стандартного образца ORMS-2. Для этого разбавленный стандартный образец замораживали, а затем проводили через последовательность всех стадий анализа реальных проб. Полученные результаты (Табл.2.) показывают, что измеренные значения концентраций ртути в талой воде хорошо согласуются с исходными концентрациями, указанными для стандартного образца природных вод.

Таблица 2. Оценка правильности методики определения ртути с помощью стандартного образца природных вод ORMS-2.

CRM	Сертифицированная концентрация Hg, нг/л	Определенная концентрация Hg, нг/л	RSD, %
ORMS-2 (1)	30,6 ± 2,3	30,42	0,58
ORMS-2 (2)		29,78	1,52
ORMS-2 (3)		30,37	0.43
Разбавленный ORMS-2	3,06	3,12	

Заключение:

Изучена и обоснована последовательность действий на стадии подготовки образцов ледникового керна и атмосферных осадков к анализу при определении в них ультранизких концентраций ртути. Показано, что лучшим материалом контейнера для хранения и пробоподготовки ледового керна (или снега) являются боросиликатное стекло марки Duran® и перфтор-алкилокси пластик (тефлон), а загрязнение образца льда при стратиграфических измерениях и резке полностью удаляется процедурой его промывки водой качества MQ. Использование разработанной методики пробоподготовки и оптимизация инструментальных параметров атомно-флуоресцентного определения ртути в атмосферных осадках и ледниковых пробах позволили достичь предела обнаружения 0,025 нг/кг, воспроизводимость 1–6 %.

1. Wolff E.W. Review Signals of atmospheric pollution in polar snow and ice // Antarctic Science, 1990. P. 189 205.

2. Boutron C.F. A clean laboratory for ultra-low concentration heavy metal analysis. – Fresenius J. Anal. Chem., 1990, v. 337, pp. 462–491.

3. Boutron C.F., Vandal G.M., Fitzgerald W.F. and Ferrari C.P. A forty year record of mercury in central Greenland snow. - Geophys. Res. Lett., 1998, v. 25, pp. 3315–3318.

4. Ferrari C.P., Moreau A.L. and Boutron C.F. Clean conditions for the determination of ultra-low levels of mercury in ice and snow samples. – Fresenius J. Anal. Chem., 2000, v. 366, pp. 433–437.

5. US EPA Method 1631, Revision E, August 2002 Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division (4303), Washington, D.CUS EPA…; 2002.

ОЧЕРК ИСТОРИИ ОСВОЕНИЯ ЮЖНО-ФЕРГАНСКОГО СУРЬМЯНО-РТУТНОГО ПОЯСА

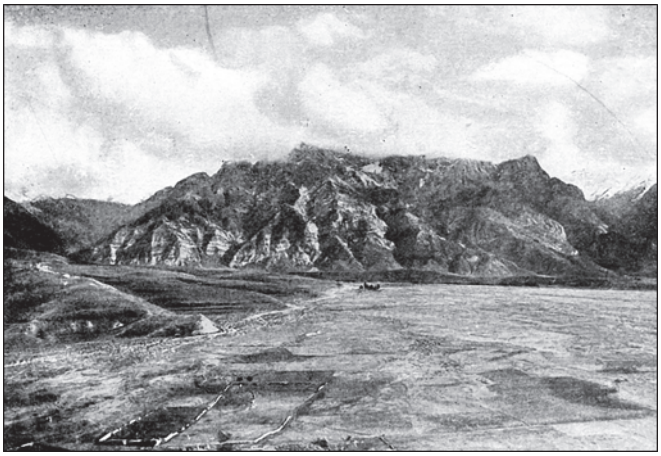
Печенкин И.Г.
Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ВИМС)
pechenkin@vims-geo.ru

Средняя Азия была постоянным связующим звеном между Месопотамией и Ираном с одной стороны, Китаем и Индией – с другой. Цветущие оазисы Ферганской долины и ее горного обрамления – настоящая природная жемчужина этого края.

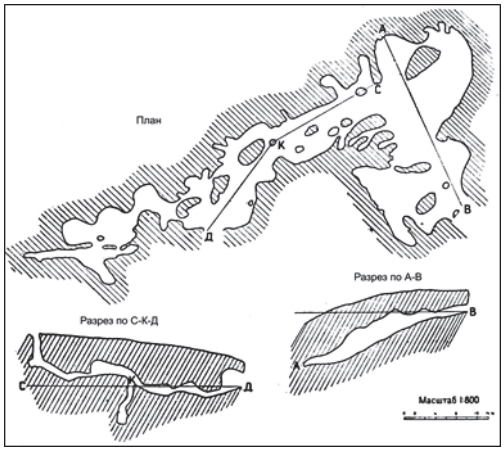
С VI в. до н. э. здесь разворачиваются крупнейшие исторические события, и территория Ферганской долины постоянно переходила из рук в руки разных завоевателей. За Аму-Дарьей, по преданию, кончает свою жизнь основатель персидского могущества Кир. Александр Македонский значительную часть времени проводит на территории Средней Азии. Он основал Александрию Дальнюю – самую восточную точку его походов в поисках края света. В III до н. э. в Бактрии возникает греко-бактрийское эллинистическое государство, в котором смешиваются влияния Греции и Индии. Одновременно формируется парфянское государство, подчиняющее Иран и Месопотамию до границ Римской империи. В конце II в. до н.э. к среднеазиатским областям через Фергану прокладывает себе дорогу Китай, совершивший своего рода открытие Запада. Уже в эти далекие времена в регионе интенсивно развивался горный промысел [1].

Это была эпоха становления основной торговой магистрали древнего мира – Великого шелкового пути, проходившего через территорию Ферганской долины. Китайская экспансия на запад приводит к расширению познаний о дальних странах, захвату части из них или установлению дипломатических отношений и широких торговых связей. Из Ферганы в Китае появляются виноград, люцерна, ферганские "небесные кони". Интенсивно растет ввоз необходимых товаров: нефрита, золота, киновари и уже готовых чужеземных снадобий, например, "серебряного жира" включающего серебро, олово и ртуть. Некоторые исследователи считают, что основная часть киновари поступала на Восток из месторождений Римской империи. Однако это было весьма затруднительно из-за ее "натянутых" отношений с Парфией, противодействующей прямым контактам Рима и Чанъаня – древней столицы Поднебесной.

Вероятнее всего китайцы самостоятельно разрабатывали в это время объекты Южной Ферганы, входившие в страну Давань (Хайдаркан, Симан, Чаувай и др.). Здесь обнаружены и изучены многочисленные древние горные выработки. А.А. Сауков выделял два их вида: неглубокие разведочные копушки и эксплуатационные карьеры и подземные проходки, часто представляющие собой сложные комбинации больших залов и коридоров. На рисунке приведен вид одной из наиболее крупных выработок [2].



Хайдарканская долина (1929 г.)



Выработка № 19. Главное рудное поле

По мнению А.А. Саукова древние горняки прекрасно уловили брекчиевидный характер руд. Ими хорошо различался кремнистый и кальцитовый тип руд. Предпочтение при отработке, по причине большей легкости добычи, отдавался последней. Кремнистые руды они разрабатывали вдоль линий пострудных тектонических трещин, раздробивших рудные тела. Это объясняется слабой технической вооруженностью того времени [2].

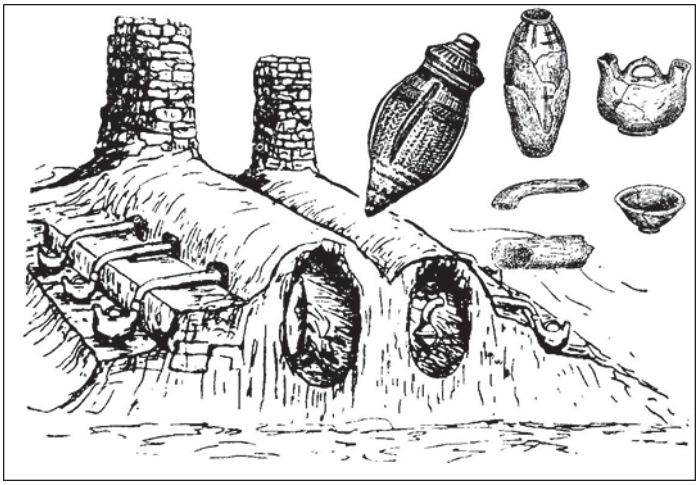
Форма выработки зависит от распределения оруденения (киновари), которое добывалось не только как ртутная руда, но и в качестве краски. Наличие обломков каменных отбойных молотков, из материала чуждого для района, позволяет отнести начало разработки месторождений не позднее эпохи бронзы. Появление инструментов из бронзы и железа возможно связано с периодом второго-первого тысячелетия до н.э., а из железа – со временем китайской экспансии [3].

В арабском халифате до XI в. было только два основных района добычи ртути. Самый крупный находился на юге Испании. Очевидец Мариса писал, что на руднике Альмаден работало более 1000 человек. Они добывали ртутную руду, доставляли дрова для обжига, изготовляли тигли для плавки, сосуды для дистилляции, обслуживали печи. Глубина выработок достигала, по его мнению, 250 человеческих ростов [4].

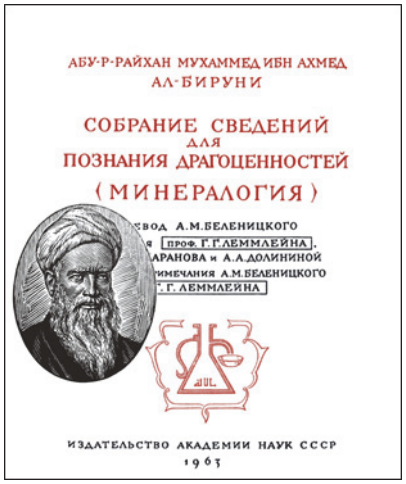
В X в. по данным Ал-Истахри ("Книга путей государства") Фергана становится важным центром добычи полезных ископаемых и металлургического производства. Добывавшийся металл вывозился во многие районы халифата. Места, где осуществлялась перегонка металла из киновари, характеризуются многочисленными фрагментами специальных глиняных реторт с сильно оттянутыми трубчатыми носиками. Здесь же обнаружены "симоб-кузача" (ртутный сосуд), используемый для хранения и перевозки ртути, именуемой "симоб" – серебряная вода.

Археологические раскопки позволили восстановить не только условия отработки рудных тел, и их металлургической переработки. В.Т. Сургаем была восстановлена технологическая схема передела ртутных руд, основанная на реконструкции металлургических печей, производственной посуды и изучении шлаков [5].

Ртуть в это время использовалась главным образом при добыче золота. Процесс хорошо изложил Абу Райхан Бируни в своей знаменитой "Минералогии"[6].



Металлургические печи и производственная посуда X–XI вв. в южной Фергане



Абу Райхан Бируни (973-1048?) на фоне издания "Минералогии" 1963 г.

Он писал, что иногда золото как будто сплавлено с камнем. Его размалывают на мельничных жерновах. Когда руда истолчена или перемолота ее промывают и собирают золото с помощью ртути. После этого амальгама отжимается, и оставшаяся ртуть удаляется выпариванием на огне. В ремесленной мастерской средневекового Абрлыка обнаружен стеклянный сосуд – колпачок с длинным носиком. Химик IX в. ар-Рази писал, что такими приспособлениями "ал-анбик" накрывались сосуды для улавливания легко испаряемых веществ. При

нагревании смеси ртуть испарялась в другой сосуд, где вновь охлаждалась. На месте возгонки оставалось золото. Далее оно очищалось многократным прокаливанием.

Относительная стабилизация на просторах арабского халифата способствовала возрождению Великого шелкового пути. Он действовал в Средние века до Монгольского нашествия. Возможно, это было время, когда новые страны Европы, появившиеся после падения Священной Римской империи, нуждались и в минералах ртути для быстро развивающейся алхимии.

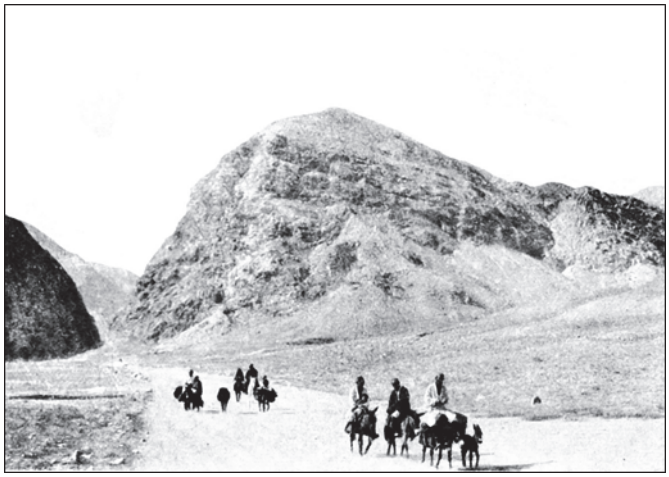
Конец XIV и начало XV вв. совпали с вторжением кочевников в пределы восточных провинций арабского халифата. В это же время европейцы открывают для себя Америку и морской путь в Индию, что создало предпосылки для постепенного затухания действия главной артерии международной торговли – Великого шелкового пути. Он надолго прекращает свое существование. Замирает жизнь на рудниках Ферганы, Мавераннахра, Афганистана. С тех пор в памяти местного населения стерлись всякие следы о существовании мощной ртутной промышленности и к нашему времени только отдельные географические названия указывают на нее – Хайдаркан – «великий рудник», Симоб – «Серебряная вода» (ртуть) и др. [7]. Центры мировой науки смещаются с мусульманского востока в бурно развивающиеся страны Западной и Центральной Европы.

Южно-Ферганский ртутно-сурьмяный пояс известный с древности вытянут в субширотном направлении вдоль горных цепей Туркестано-Алайской системы, образующих южное обрамление Ферганской долины. Наиболее важными из средневековых ртутных рудников видимо были Хайдаркан, Симоб и Чаувай [8]. Их второе рождение приходится на начало XX в.

Хайдаркан находится в пределах одноименного рудного поля, расположенного на северном склоне Алайского хребта. Месторождение разрабатывалось, вероятно, с эпохи бронзы, о чем говорят немногочисленные археологические данные. Работы на руднике велись и в средние века. Честь современного открытия месторождения Хайдаркан (1926 г.) принадлежит тогда еще студентам В.И. Попову и В.Э. Пояркову.



Д.И. Щербаков в Средней Азии (1928 г.)



Сурьмяная гора на левом берегу р. Шахимардан (1930 г.)

Д.И. Щербаков, работавший в этом регионе еще в 1914 г. в Радиевой экспедиции под руководством В.И. Вернадского, стал участником открытия Кадамжайского месторождение сурьмы. Оно расположенно в 30 км к югу от г. Ферганы. Потребность в сурьме в те годы покрывалась импортом из-за границы. Посетив это месторождение, Н.М. Федоровский отдавал предпочтение Хайдаркану, как комплексному объекту. Однако впоследствии именно на базе Кадамжая был создан крупный горно-металлургический комплекс, где перерабатывались почти все сурьмяные руды страны.

На основе первых успехов геологоразведочных работ 1930–1932 гг. (А.А. Сауков, А.Ф. Соседко, Н.А. Смольянинов, А.И. Сулоев, В.Э. Поярков и др.) Хайдаркан был оценен

как чрезвычайно крупное и богатое месторождение. Необычайно радужные оценки его промышленных перспектив немедленно нашли отражение в планах промышленности. Однако после резко отрицательной оценки перспектив месторождения в 1933 г. наступил период разочарования. И до начала Великой отечественной войны работы на объекте практически не велись. И это, не смотря на исследования Д.И. Щербакова, еще в 1920–1930-е гг. выделившему ртутно-сурьмяный пояс и давшему высокую оценку его потенциала [9].

А.Е. Ферсман, Д.И. Щербаков и Н.М. Федоровский посетили объект на этапе предварительной разведки. Они отметили комплексность руд объекта (ртуть, сурьма, флюорит) и считали, что отнесение его к резервным дело временное. Это подтвердилось в годы Великой отечественной войны, когда была утрачена ртутная база Украины.

Изучение месторождений Ферганского ртутно-сурьмяного пояса позволило создать высоко рентабельное производство комплексных ртутно-сурьмяно-флюоритовых руд. Попутное исследование археологических материалов и литературных источников показало историю освоения региона на протяжении веков. Установлены как взлеты, так и падения в развитии горного промысла региона.

1. Древние авторы о Средней Азии (VI в. до н. э. – III в. н. э.) / Под ред. Л.В. Бажанова. Ташкент: Гос. изд. науч.-тех. и соц.-эконом. литературы УзССР, 1940. 171 с.

2. Сауков А.А. Хайдарканское ртутно-сурмяное месторождение // Памирская экспедиция, 1930 г. Тр. Экспедиции Вып. III (13). Полезные ископаемые. Л.: АН СССР. С. 33–86.

3. Исламов О.И. Из истории геологических знаний в Средней Азии. Ч. II. Ташкент: “ФАН” УзССР, 1977. 136 с.

4. Мец А. Мусульманский Ренессанс. М.: Наука, Восточная литература, 1973. 473 с.

5. Сургай В.Т. Геологические закономерности локализации сурмяно-ртутного оруденения Киргизии // Тр. Ин-та геологии АН КиргССР. Фрунзе: АН КиргССР, 1951. Вып. 1. С. 28.

6. Бируни Абу Рейхан. Собрание сведений для познания драгоценностей (Минералогия): Пер. А.М. Беленицкого. Л.: Изд-во АН СССР, 1963.

7. Поярков В.Э. Хайдаркан. Геология и рудоносность. Труды ТПЭ, вып. 62. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1937, 279 с.

8. Массон М.Е. К истории горного дела на территории Узбекистана. Ташкент, 1953. 74 с.

9. Щербаков Д.И. Избранные труды, т. I. Металлогения и геохимия Средней Азии. М.: “Наука”, 1969. 318 с.

ВЫЯВЛЕНИЕ ФОРМ СВЯЗЫВАНИЯ РТУТИ В РАСТЕНИЯХ В ПРОЦЕССЕ БИОАККУМУЛЯЦИИ МЕТОДОМ ВЭЖХ-ИСП-АЭС

[1,2]Романова Т.Е., [1,2]Шуваева О.В.
[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
romanova-toma@mail.ru

В результате хозяйственной деятельности человека нередко происходит загрязнение окружающей среды. Среди загрязнителей особую опасность представляет ртуть, которая обладает высокой токсичностью. Высшие растения без особого вреда для себя могут накапливать опасные для животных и человека концентрации ртути. Существуют виды растений-гипераккумуляторов, которые способны аккумулировать ртуть в концентрациях, во много раз превосходящих их содержание в субстрате [1, 2]. Исследования реакций растений на присутствие ртути в среде выращивания, а также динамики содержания элемента в системе субстрат-растение немногочисленны, что связано с трудностями в постановке опытов и интерпретации результатов за счет высокой летучести некоторых форм ртути и способности к взаимопревращениям.

В настоящее время слабоизученными остаются вопросы, касающиеся механизма проникновения ртути в клетки живых организмов и ее последующего распределения и накопления. Известно, что ионы ртути и метилртути способны связываться с тиолами и образовывать устойчивые связи Hg—S. Так, комплексное соединение ртути с цистеином способно проникать через клеточные мембраны, активируя клеточный транспорт за счет своей схожести с аминокислотой [3]. Хотя теория молекулярной мимикрии была поставлена под сомнение при помощи сравнения спектров рентгеновского поглощения соответствующих соединений, в настоящее время появляются доказательства того, что ртуть и метилртуть вероятнее всего связываются и транспортируются в форме соединений с биотиолами, широко распространенными в клетках живых организмов [4]. Стоит отметить, что даже применение современных аналитических методов не позволяет получить всю необходимую информацию для изучения полной молекулярной структуры соединений ртути, образующихся в тканях организмов.

В настоящей работе предложен подход для идентификации форм связывания тяжелых металлов (на примере ртути) в водяном гиацинте, применяемом для очистки загрязненных водоемов, с использованием комплекса аналитических методов, а именно: высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ (Милихром А-02, Эконова, Новосибирск) и элемент-селективным детектированием, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС, iCap 6500 Duo, Thermo Scientific, USA), инверсионной вольтамперометрии. Изучена способность водяного гиацинта, рогоза и рдеста к аккумуляции ртути в условиях произрастания в ореоле рассеяния сульфидного хвостохранилища.

Суть применяемого подхода состоит в выделении водорастворимых соединений ртути с последующим разделением компонентов экстракта и определением основных зон, содержащих исследуемый элемент с применением метода ВЭЖХ с УФ и ИСП-АЭС детектированием. Подобраны оптимальные параметры работы приборов, обеспечивающие стабильное функционирование и максимальную чувствительность ВЭЖХ-ИСП-АЭС системы в режиме online. На примере синтезированных модельных соединений ртути с цистеином и глутатионом, которые могут образовываться в растениях, были изучены возможности метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС (рис. 1). Разделение проводилось в градиентном режиме элюирования. Параметры разделения: элюент А – 0,04% ТБАГ, 20 мМ NH_4Ac; элюент В – 0,04% ТБАГ, 20 мМ NH_4Ac; 50% ACN; скорость элюирования – 400 мкл/мин; объем пробы – 10 мкл. Параметры детектирования: скорость работы перистальтического насоса – 10 об/мин, скорость распылительного потока аргона – 0,5 л/мин, скорость охлаждающего потока аргона – 12 л/мин, мощность источника – 1350 Вт.

Выделение соединений ртути из растений проводили по модифицированной методике, с учетом литературных и собственных экспериментальных данных. Для идентификации основных форм связывания ртути проводили разделение компонентов экстракта с последующим определением основных зон, содержащих ртуть с применением методов ВЭЖХ и ИСП-АЭС. Для снижения пределов обнаружения пневматический распылитель спектрометра был заменен на гидридную приставку; система включает в себя хроматографическое разделение компонентов экстракта с восстановлением соединений до элементной ртути в режиме online и детектированием методом ИСП-АЭС. На следующем этапе исследования в выделенных из экстракта фракциях, содержащих исследуемые элементы, определяли аминокислотный состав и содержание сульфгидрильных групп.

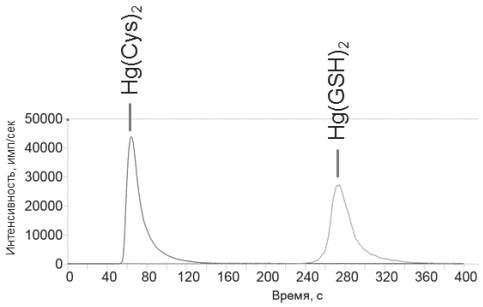


Рис. 1. Разделение соединений ртути с цистеином и глутатионом методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС. $Hg(Cys)_2$ – цистеинат ртути, $Hg(GSH)_2$ –глутатионат ртути.

При изучении способности растений, произрастающих в зоне сульфидного хвостохранилища, к аккумуляции элементов особое внимание уделялось ртути. Урское хвостохранилище (п. Урск, Кемероская область, Россия) содержит отходы цианирования первичных полиметаллических медно-цинковых серноколчеданных руд и руд зоны окисления Урского месторождения, для которых характерно повышенное содержание ртути. Отходы складированы в виде отдельных куч, по логу, где располагается хвостохранилище, протекает естественный ручей, воды которого в процессе взаимодействия с сульфидным веществом подкисляются до pH 2, а состав меняется с кальций-магний-гидрокарбонатного до железо-алюминий-сульфатного [5]. Известно, что при хранении материала отходов формируются кислые дренажные растворы с высокими концентрациями элементов широкого спектра. Высвобождение и миграция этих элементов приводит к их распространению и последующему концентрированию в различных объектах окружающей среды.

В настоящей работе была изучена способность водяного гиацинта, рдеста и рогоза к аккумуляции ртути в условиях хвостохранилища, а именно, в зоне впадения дренажного ручья в реку Ур (C_{Hg} = 0,35±0,04 мкг/л). В качестве фоновой точки использовали искусственный пруд (C_{Hg} < 0,01мкг/л). В эксперименте использовался рогоз и рдест, исконно произрастающий на данной территории. Завезенные из теплиц ИЦиГ СО РАН растения водяного гиацинта перед проведением эксперимента выдерживались на открытой воде озера течение недели для адаптации к условиям естественного водоема. Для оценки способности живых организмов к аккумуляции тех или иных элементов используют коэффициент биологического концентрирования (BCF – bioconcentration factor) [6]. $BCF = (C_t - C_0)/C_w$, где C_t – концентрация металла в ткани растения после эксперимента (мг/кг сухой массы), C_0 – концентрация металла в ткани растения до эксперимента (мг/кг сухой массы), C_w – исходная концентрация металла в среде (мг/л). Критерием высокой способности растения к аккумуляции металла является BCF > 1000. Наибольшие значения BCF (5600±700) характерны для почвенного растения – рогоза, произрастающего на данной территории. Водные растения, водяной гиацинт и рдест, также характеризуются высокой способностью к аккумуляции ртути, BCF = 1350±150 и 1500±170 соотвественно.

Предложен подход, позволяющий получать информацию о соединениях ртути, образующихся в растениях, в процессе биоаккумуляции. Оптимизированы условия разделения и детектирования соединений ртути методами ВЭЖХ-УФ и ВЭЖХ-ИСП-АЭС. В условиях произрастания в зоне сульфидного хвостохранилища водные растения (водяной гиацинт и рдест) и почвенное растение рдест проявляют высокую способность к накоплению ртути. Подобные исследования могут способствовать увеличению эффективности очистки загрязненных территорий при применении фиторемедиации на практике.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-31971.

1. Baker A.J.M. Accumulators and excluders strategies in the response of plants to heavy metals // J. of Plant Nutrit. 1981. № 3. P. 643–654.

2. Baker A.J.M., Brooks R.R. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements: A review of their distribution, ecology and phytochemistry // Bio-recovery. 1989. № 1. P. 81–126.

3. Zalups R.K. Molecular interactions with mercury in the kidney // Pharmacol. Rev. 2000. №52. P. 113–143.

4. Krupp E.M., Mestrot A., Wielgus J., Meharg A.A., Feldmann J. The molecular form of mercury in biota: identification of novel mercury peptide complexes in plants // Chem. Commun. 2009. № 28. P. 4257–4259.

5. Густайтис М.А., Лазарева Е.В., Богуш А.А., Шуваева О.В., Щербакова И.Н., Полякова Е.В., Бадмаева Ж.О., Аношин Г.Н. Распределение ртути и ее химических форм в зоне сульфидного хвостохранилища // Доклады академии наук. 2010. № 432(5). С. 655–659.

[6] Lu X., Kruatrachue M., Pokethitiyook P., Homyok K. Removal of cadmium and zinc by water hyacinth, Eichhornia crassipes // Science Asia. 2004. №. 30. P. 93–103.

СОВРЕМЕННАЯ МЕТАНОВО-РТУТНАЯ ЭМИССИЯ В ВОСТОЧНОМ ДОНБАССЕ

Рылов В.Г., Федоров Ю.А.
Институт наук о Земле, ЮФУ
fed29@mail.ru

Ртутная минерализация весьма характерна для древних рифтогенных палеоструктур, к которым относится Восточный Донбасс [1–3]. Отличительной особенностью строения и металлогении угленосных осадочно-породных бассейнов, приуроченных к таким структурам, является ограничение их зонами долгоживущих глубинных разломов, по которым могла происходить инфильтрация минерализованных гидротермальных флюидов сначала в бассейн седиментации и торфонакопления, а на последующих этапах тектоно-магматической активизации (P_2–T_1, $J_{2–3}$), совместно с золотом и полиметаллами – в дислоцированную угленосную толщу [4].

Среди приоритетных индикаторов загрязнения окружающей природной среды в углепромышленных районах Донбасса важнейшими являются такие оценочные параметры как обогащённость горно-породного массива ртутью, токсичным элементом 1-го класса опасности, и аномальный характер газоносности угольных пластов [5]. По имеющимся сведениям, [6, 7], ртуть остаётся единственным из тяжелых металлов, чьи концентрации в атмосферных осадках, природных водах и донных отложениях региона, по крайней мере, до 2006 г., не имели тенденции к снижению. В свою очередь метан, как и углекислый газ, является парниковым газом, негативное воздействие которого на атмосферу в региональном и глобальном масштабах хорошо известно. Эти обстоятельства, а также часто регистрируемая связь концентраций и потоков ртути и метана в окружающей природной среде [8–10], предопределили необходимость данного исследования.

Изучение ртути в пробах угля, отобранных из промышленных шахтопластов Восточного Донбасса, проведено на приборе АРП-1 атомно-абсорбционным методом без предварительного озоления проб. В качестве опорных были выбраны продуктивные угленосные толщи свит C_2^3–C_2^7, разрабатываемые шахтами в пределах Шахтинско-Несветаевского, Сулино-Садкинского, Гуково-Зверевского, Краснодонецкого и Каменско-Гундоровского районов Восточного Донбасса, а также разведанные буровыми скважинами до глубины от 300 до 1000 м на участках – Сулинский № 1 и Садкинский – Северный. По результатам исследования 378 проб, построены гистограммы распределения элемента, сгруппированные по выделенным геоэкологическим районам Восточного Донбасса – Северному, Центральному (с двумя подрайонами – Садкинскому – Северному и Гуково-Зверевскому) и Южному – Шахтинско-Несветаевскому. В связи с тем, что распределение ртути в проанализированных пробах характеризовалось высокой дисперсией (от 0 до 40,96 г/т или мкг/г), гистограммы были построены в логарифмическом масштабе (рис.1).

На графике распределения ртути в углях Восточного Донбасса имеют отчетливый 2–3 вершинный характер, что обусловлено полихронным и полигенным характером накопления элемента в угленосных отложениях. Известно, что наиболее высокие концентрации ртути установлены для угленосных осадочно-породных бассейнов, которые приурочены к ртутным поясам земли [6, 11]. К одному из таких поясов приурочен и Донецкий угольный бассейн, в палеозойских отложениях которого выделяется 3 основные формы нахождения ртути: металлическая (самородная), ртуть в виде органно-минеральных соединений и сульфидная, в ассоциации с осадочно-диагенетическим пиритом (рис. 2). Наличие элементной ртути определяет естественное «ртутное дыхание»

угленосных толщ. Эпигенетическое перераспределение ртути, приводящее к её локальному накоплению в отдельных угольных пластах по зонам трещиноватости в виде киновари, может быть обусловлено протеканием низкотемпературного гидротермального процесса, по типу углеводородной флюидизации [12].

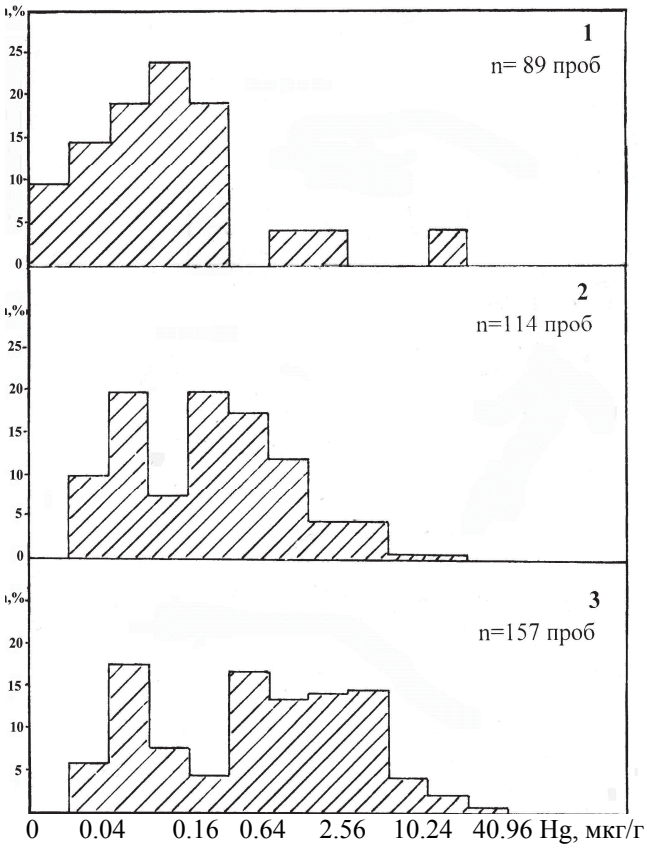


Рис. 1. Гистограммы распределения ртути в углях газоносных пластов по горнопромышленным районам Восточного Донбасса: 1– Каменско-Гундоровскому, 2 – Сулино-Садкинскому, 3 – Шахтино-Несветаевскому.

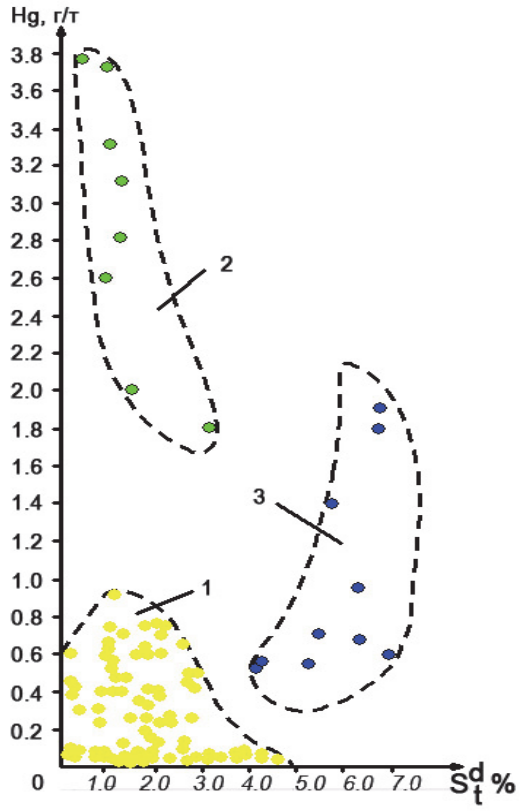


Рис. 2. Зависимость содержания ртути от серы в углях Восточного Донбасса.
Формы ртути: *1 – в виде органоминеральных соединений (фоновые); 2 – металлическая (резко аномальные); 3 – сульфидная (аномальные).*

В процессе ранее проведенных поисковых работ, высокие концентрации ртути обнаружены в песчаниках и жильных образованиях, локализованных вдоль трех линейно вытянутых в широтном направлении структурно-тектонических зон: Марьевско-Северодонецкой купольной структуры, Северной зоны мелкой складчатости, а также приосевой части Главной антиклинали, приуроченной к Сулино-Константиновскому глубинному разлому.

Аномально высокие содержания ртути (1,0–11,0 г/т) были обнаружены также в шахтах Свердловского района (сопредельной с Ростовской областью части Украины), в породах непосредственной кровли и почвы угольного пласта. Сходные данные по разрабатываемым угольным пластам Шахтинско-Несветаевского района, полученные методом нейтронно-активационного анализа, приводятся в работе Л.Я. Кизильштейна [13].

Таким образом, выявленный высокодисперсный характер распределения ртути в проанализированных пробах, подтверждает ранее сделанное предположение о том, что её накопление в углепородных формациях карбона Восточного Донбасса генетически связано, по меньшей мере с двумя самостоятельными процессами. Первый – осадочно-диагенетический, обусловил площадной характер распределения элемента в пределах палеозойского бассейна седиментации. Особенностью его проявления является закономерное снижение значений «фоновых» концентраций ртути в углях выделенных районов, в направлении от Главной антиклинали к Северной зоне мелкой складчатости (в среднем от 2,0 мкг/г до 0,12 мкг/г). Со вторым процессом – наложенным, связано перераспределение и локальное накопление ртути в отдельных структурно-тектонических зонах, пересекающих угольные пласты. Содержания элемента в этом случае достигало более высоких – аномальных и резко аномальных значений, составляя в среднем по отдельным зонам от 2,5–5,0 до 40,9 (и более) мкг/г.

С учетом изложенного выше материала, нами произведена предварительная оценка степени опасности загрязнения прилегающих к отвалам земель по отношению к ртути, в пределах нормативно-установленных границ санитарно-защитной зоны терриконика (радиус СЗЗ - 500 м, площадь СЗЗ – 0,785 км^2).

В выполненных расчетах, в качестве исходных, использованы следующие данные:

- Результаты объемного моделирования внутреннего строения отвалов конической и хребтовидно-конической формы, по гранулометрическому и вещественному составу отходов;
- Основные геотехнологические параметры терриконików, различающихся по физико-химическому состоянию складированных пород (горящий, не горящий, перегоревший) и распределению ресурсов горючих материалов по зонам отвала, снизу-вверх: крупно-блоковой, средне-блоковой и мелко-блоковой;
- Обобщенные результаты инвентаризации 337 не горящих и перегоревших отвалов Ростовской области.

Как видно из ниже приведенных материалов, содержания ртути в изученных пробах угля и вмещающих пород, значительно варьируют для изученных геоэкологических районов и шахтных полей. Так, в углях Северного района, установлены самые низкие содержания этого элемента, изменяющиеся от нулевых значений до 0,38 мкг/г (в среднем 0,12 мкг/г). В локальных зонах субмеридионального и диагонального простирания содержание ртути в пробах угля достигало 10,0 мкг/г и более.

В пределах Центрального района распределение ртути оказалось крайне неравномерным. В Гуково-Зверевском подрайоне её содержание изменялось от 0,02 до 5,12 мкг/г (в среднем 0,32 мкг/г при частоте встречаемости проб с вышекларковыми значениями 73%.). В углях разведочного участка Садкинский-Северный были установлены более высокие концентрации ртути – от 0,16 до 20,48 мкг/г (в среднем 4,9 мкг/г, при частоте встречаемости значимых проб около 50%). Обращает на себя внимание тот факт, что в пробах с аномально высокими значениями содержаний ртути, совершенно отсутствовали фоновые концентрации элемента, находящиеся на гистограмме в области значений 0,02–0,16 мкг/г, что, по-видимому, связано с эпигенетическим характером её перераспределения в локальных зонах угленосного массива, под воздействием гидротермально-метасоматических процессов.

Угли Южного района характеризуются площадным характером распределения повышенных содержаний ртути на уровне 2 мкг/г, при широкой дисперсии её значений в проанализированных пробах (от 0,2 до 40,96 мкг/г).

С учетом приведенных результатов, осуществлена оценка потенциальной опасности загрязнения техногенных ландшафтов по отношению к ртути вблизи перегоревших терриконików. Расчеты выполнены отдельно для трех геоэкологических районов Восточного Донбасса – Северного, Центрального и Южного, которые как установлено [5] совпадают с тремя одноименными структурно-тектоническими блоками.

Северный район. В процессе эксплуатации шахт в отвалах было накоплено 8,3 млн. тонн горючих материалов (угольных частиц и колчедана); в настоящее время оцененный объем складированных отходов угледобычи – 89,4 млн. тонн (перегоревших пород – 75,1 млн. тонн, термически не преобразованных – 14,3 млн. тонн); первоначальный объем ртути разных форм, связанных с органикой и колчеданом – 1000 кг; предполагаемая эмиссия ртути в результате горения отвалов при коэффициенте перехода элемента в газовую фазу (Кпгф. = 0,9) – 900 кг (1000 кг*0.9), осталось в не горящих отвалах – 160 кг; интенсивность загрязнения территории – 21,8г/км^2 (420 г: 4130 км^2/10 лет).

Центральный район: в процессе эксплуатации шахт в отвалах было накоплено 10,3 млн. тонн горючих материалов (угольных частиц и колчедана); в настоящее время оцененный объем складированных отходов угледобычи – 110,8 млн. тонн (перегоревших пород – 42,5 млн. тонн, термически не преобразованных – 68,3 млн. тонн); первоначальный объем ртути разных форм, связанных с органикой и колчеданом – 3300 кг; предполагаемая эмиссия ртути в результате горения отвалов при коэффициенте перехода элемента в газовую фазу

(Кпгф. = 0,9) – 2970 кг (3300кг*0.9), осталось в не горящих отвалах – 2030 кг; интенсивность загрязнения территории – 87,1 г/км^2/год (2970 кг: 3410 км^2/10 лет).

Южный район: в процессе эксплуатации шахт в отвалах было накоплено 13–6 млн. тонн горючих материалов (угольных частиц и колчедана); в настоящее время оцененный объем складированных отходов угледобычи – 146,6 млн. тонн (перегоревших пород – 51,9 млн. тонн, термически не преобразованных – 94,7 млн. тонн); первоначальный объем ртути разных форм, связанных с органикой и колчеданом – 27200 кг; предполагаемая эмиссия ртути в результате горения отвалов при коэффициенте перехода элемента в газовую фазу (Кпгф.=0,9) – 8721 кг (9690 кг *0,5), осталось в не горящих отвалах – 17510 кг; интенсивность загрязнения территории – 476,5 г/км^2 (9690 кг: 1830 км^2/10 лет).

По результатам проведенных исследований, потенциальная опасность загрязнения ландшафтов ртутью, обусловленная процессами угледобычи, углепереработки, отсыпки и последующей трансформации шахтных отвалов, может быть оценена для Северного, Центрального и Южного геоэкологических районов Восточного Донбасса, соответственно, как: низкая, низкая – средняя (локально) и высокая. Анализ материалов также показал, что зоны повышенных (до аномальных) концентраций ртути, установленные в виде локальных пятнисто-полосовых аномалий в пределах угленосных территорий Восточного Донбасса, зачастую пространственно совпадают с зонами аномально высокой метаноносности угольных пластов (от 18 до 25 м^3/т с.б.м. и более), что наиболее отчетливо проявлено в антрацитовых углях Сулино-Садкинской котловины и Краснодонецкого углепромышленного района. Установление такой закономерности предполагает возможность стационарной природной эмиссии угольного метана и ртути, которая усиливается техногенным вмешательством человека в процессе разведки, добычи и переработки угля, а также в результате угле- и породно-газовых выбросов, взрыва шахтного метана и горения террикоников.

Выводы

1. На основании приведенных данных опробования углей и вмещающих пород допускается универсальный механизм формирования ртутной минерализации в угленосных свитах за счет мобилизации глубинными растворами различного происхождения собственных минерагенических ресурсов Восточно-Донбасского осадочно-породного бассейна.

2. Выявленная пространственная связь между аномальными значениями природной газоносности углей и содержанием в них ртути, свидетельствует о существовании активизированных разработкой угольных месторождений локальных участков природной метано-ртутной эмиссии, что особенно актуально сейчас, когда возникла потребность в оперативном проведении инвентаризации метана, как парникового газа и квотирования его выбросов в атмосферу

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов НШ-5548.2014.5 и № 5.1848.2014/К.

1. Дворников А.Г., Кирикилица С.И. Ртутоносность углей Донецкого бассейна. М.: Недра, 1987. 158с.

2. Угольная база России. Т. 1. Угольные бассейны и месторождения Европейской части России. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. 483 с.

3. Mercury in coal: a review. Part 1. Geochemistry/International Journal of Coal Geology. 62 (2005) / 107–134.

4. Давыденко Д.Б., Зеленщиков Г.В., Бекезина А.Г. Вопросы глубинной тектоники и магматизма в связи с перспективами золотоносности западных площадей Восточного Донбасса // Труды ЮНЦ РАН.

5. Рылов В.Г., Федоров Ю.А., Гамов М.И. Геолого-структурное районирование Восточного Донбасса с привлечением данных по содержаниям ртути и метана в угольных пластах. Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки, 2012, № 2, с. 107–111.

6. Фёдоров Ю.А., Березан О.А., Величко М.Л и др. Распределение и уровни концентрации ртути в атмосфере и водоемах Азовского моря. В кн.: Экосистемные исследования Азовского моря и побережья. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2002. С.150–166.

7.Фёдоров Ю.А. Ртуть и метан: особенности образования и распределения в поверхностных водах // Проблемы гидрометеорологии и геоэкологии. Ростов – н/Д: СКНЦ ВШ, 2004. С. 200–213.

8. Федоров Ю.А., Рылов В.Г. Геоэкологическое районирование техногенной нарушенности Восточного Донбасса с привлечением данных по концентрациям и эмиссионным потокам ртути и метана // Дегазация Земли: геофлюиды, нефть и газ. Парагенезисы в системе горючих ископаемых. М.: Геос, 2006. С. 269–272.

9. Фёдоров Ю.А. Стабильные изотопы и эволюция гидросферы. М.: МО РФ Центр «Истина», 1999. 370 с.

10. Фёдоров Ю.А., Рылов В.Г., Чумаченко Ю.А. и др. Метаново-ртутная эмиссия и её влияние на окружающую среду // Тез. докл. «Экологические проблемы. Взгляд в будущее». Ростов н/Д: ООО «ЦВВР», 2004. С. 152–154.

11. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Проблема ртути в углях. Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН № 10, 2004, С. 6–12.

12. Труфанов В.Н., Гамов М.И., Рылов В.Г. и др. Углеводородная флюидизация ископаемых углей Восточного Донбасса. Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 2004. 270 с.

13. Кизильштейн Л.Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях. Ростов н/Д: СКНЦ ВШ, 2002. 295 с.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТРАНСПОРТА РТУТИ В СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ (ЮЖНАЯ КАМЧАТКА)

[1]Рычагов С.Н., [1]Нуждаев А.А., [2]Степанов И.И.
[1]*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский*
rychsn@kscnet.ru, envi@kscnet.ru
[2]*ОАО «Александровская опытно-методическая экспедиция»*
stepanovvi@mail.ru

Исследование поведения ртути в природных системах остается одним из наиболее актуальных направлений фундаментальной науки. В областях современного и четвертичного вулканизма значительная часть ртути, поступающей к дневной поверхности, связана с островными дугами, как наиболее проницаемыми структурами земной коры, в пределах которых Hg создает положительные аномалии в гидротермальных системах [1–3]. На высокую подвижность соединений ртути в гидротермальном процессе обращал внимание еще А.А. Сауков с коллегами [4]. Гидротермальным системам посвящено много исследований, в т.ч. касающихся геохимии ртути [5–8]. Но вопросов не становится меньше, несмотря на общее понимание большой роли Hg как индикатора магматических, структурных, геодинамических, геотермальных, минералорудообразующих и др. процессов; ее влияния на биосферу и экологию регионов. Ключевую роль в расшифровке причин высокой подвижности ртути может иметь изучение ее поведения в гидротермальных системах [3, 8, 9]. В настоящем докладе представлена модель транспорта (геохимического цикла) ртути на примере гидротермальных систем Паужетско-Камбально-Кошелевского геотермального (рудного) района Южной Камчатки (рис. 1). Детальная характеристика объектов исследований (вулканических массивов, основных гидротермальных систем, эксплуатируемых и разведанных геотермальных месторождений, термоаномалий и термальных полей) приведена в [9, 10].

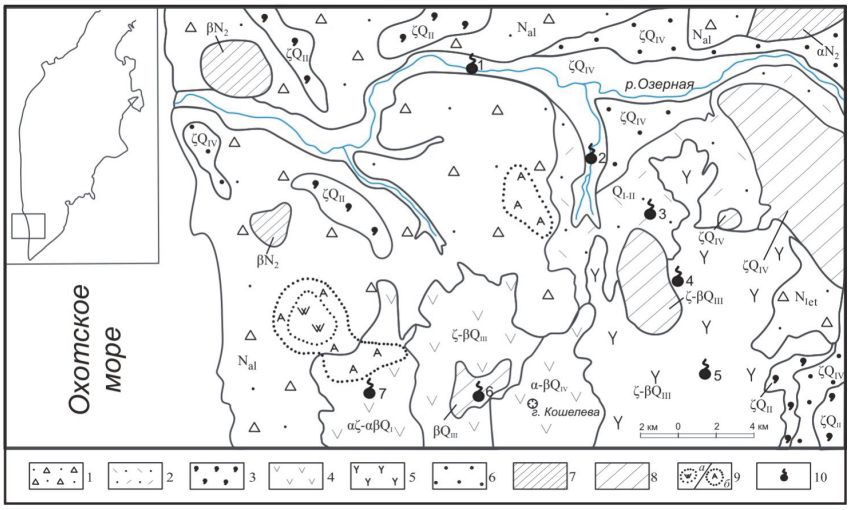


Рис. 1. Геологическая схема Паужетско-Камбально-Кошелевского геотермального (рудного) района, Южная Камчатка. 1 – лаво-пирокластические и вулканогенно-осадочные нерасчлененные отложения фундамента неогенового возраста; 2 – вулканогенно-осадочные отложения паужетской свиты; 3 – игнимбриты, дациты и риодациты среднечетвертичного возраста; 4 – лавовые комплексы Кошелевского вулканического массива; 5 – вулканиты Камбального хребта; 6 – пемзовые отложения дацитов верхнечетвертичного возраста; 7 – субвулканические и экструзивные тела базальтов и андезитов неогенового возраста; 8 – экструзивно-субвулканические тела средне- и верхнечетвертичного возраста от основного до кислого состава; 9 – поля гидротермально измененных пород: а – вторичных кварцитов, б – аргиллизитов; 10 – основные современные термоаномалии района: 1 – Первые Горячие Ключи, 2 – Вторые Горячие Ключи (Паужетское эксплуатируемое геотермальное месторождение), 3 – Северо-Камбальная, 4 – Центрально-Камбальная, 5 – Южно-Камбальная, 6 – Верхне-Кошелевская, 7 – Нижне-Кошелевская (одноименное разведанное геотермальное месторождение).

Методика исследований включала: 1) проведение полевых работ (изучение опорных геологических разрезов, отбор керна глубоких и картировочных скважин, проходку шурфов и скважин на термальных полях с послойным отбором материала, систематическое опробование солевых и др. твердых отложений; отбор всех типов природных вод, конденсата пара и поровых растворов), 2) пробоподготовку по стандартным методикам [3, 9] (консервирование водных проб и паро-газовой смеси выполнено согласно методике, разработанной Л.Д. Андрулайтис в ИГХ СО РАН), 3) аналитические исследования в ИВиС ДВО РАН (И.И. Степанов) и в ИГХ СО РАН (Л.Д. Андрулайтис и О.С. Рязанцева).

Фактические данные комплексных исследований свидетельствуют о том, что исходные горные породы (распространенные за пределами гидротермальных систем) характеризуются самым низким (фоновым) уровнем концентраций Hg (рис. 2). Наиболее высокими, до ураганных, значениями выделяются гидротермальные глины современных термоаномалий и мономинеральные фракции пирита, выделенного из глин и донных осадков. Солевые отложения отмечаются резко неоднородным распределением Hg, повышенные значения характерны для солей сложного состава, включающих сульфиды.

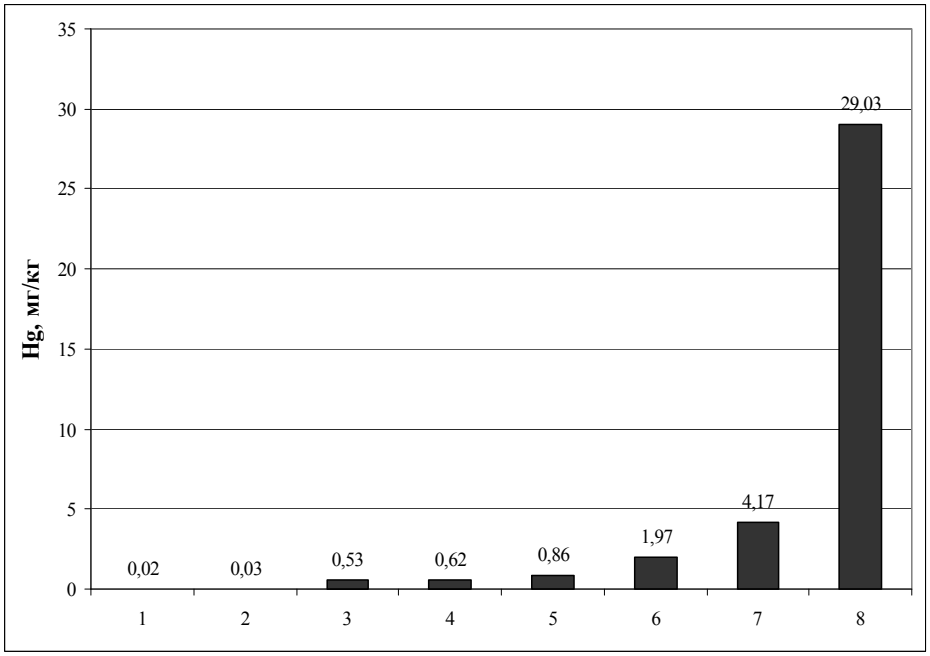


Рис. 2. Средние значения содержания ртути в различных типах твердых отложений. 1 – неизмененные горные породы; 2 – лимонит-гематитовые образования («плащи» на поверхности термальных полей); 3 – солевые отложения; 4 – монокварциты; 5 – опалиты и вторичные кварциты; 6 – кремнисто-сульфидные корки на устьях паро-газовых струй; 7 – гидротермальные глины; 8 – мономинеральная фракция пирита.

Гидротермально измененные породы, образовавшиеся на начальных этапах эволюции гидротермальных систем (пропилиты, вторичные кварциты и монокварциты) содержат, в среднем, повышенные концентрации Hg. При существенном объеме этих пород в структуре гидротермальной системы (> 10 км^3) запасы ртути в них составляют тысячи тонн [9]. Таким образом, гидротермально измененные породы могут служить вторичным источником ртути в современном гидротермальном процессе (см. Заключение). Распределение ртути в природных водах и конденсате пара показывает закономерное увеличение концентраций от фоновых вод (снеговых и речных) к смешанным термальным водам и растворам, которые формируются в грязе-водных котлах (рис. 3). Высокие содержания Hg в конденсате пара подтверждают представления о ведущей роли паро-газовой фазы, как агента в переносе атомарной ртути [2]. Обращают на себя внимание ураганные значения Hg в поровых растворах из гидротермальных глин, что характерно, прежде всего, для начальных этапов аргиллизации

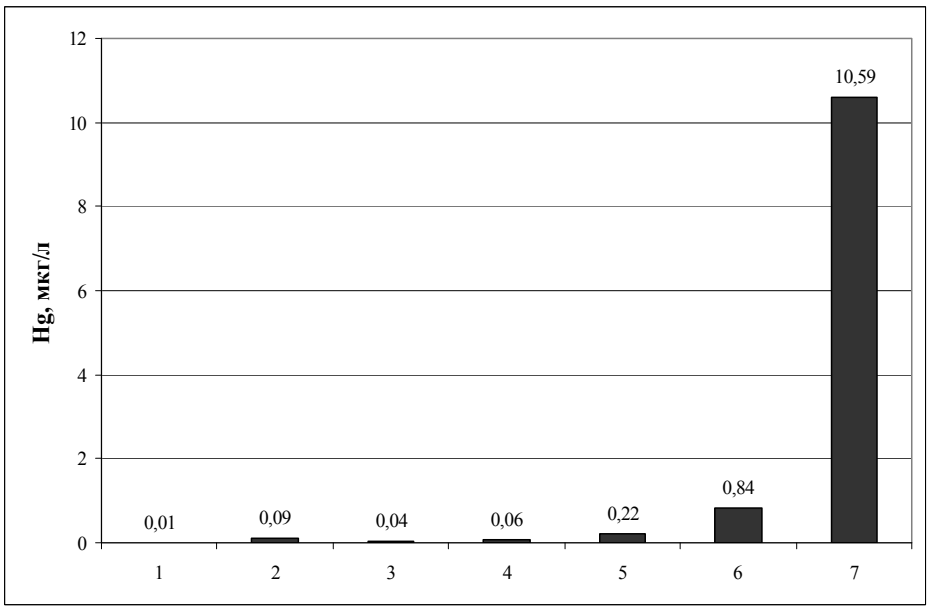


Рис. 3. Средние значения содержания ртути в природных водах. 1 – снеговая вода; 2 – морская вода; 3 – речная вода; 4 – смешанные воды; 5 – гидротермальные растворы из грязе-водных котлов; 6 – пароконденсат; 7 – поровые растворы из гидротермальных глин.

пород [11]. Показательно распределение Hg по разрезу кремнистых осадков, образующихся вследствие излива термальных вод на дневную поверхность (рис. 4). Ртуть высаживается из нейтральных (щелочных) хлоридно-гидрокарбонатных растворов сложного катионного состава практически на фоновом уровне. Но основание толщи таких осадков накапливает ртуть, вероятно, за счет высокой сорбционной емкости илистого и захораниваемого здесь органического материала.

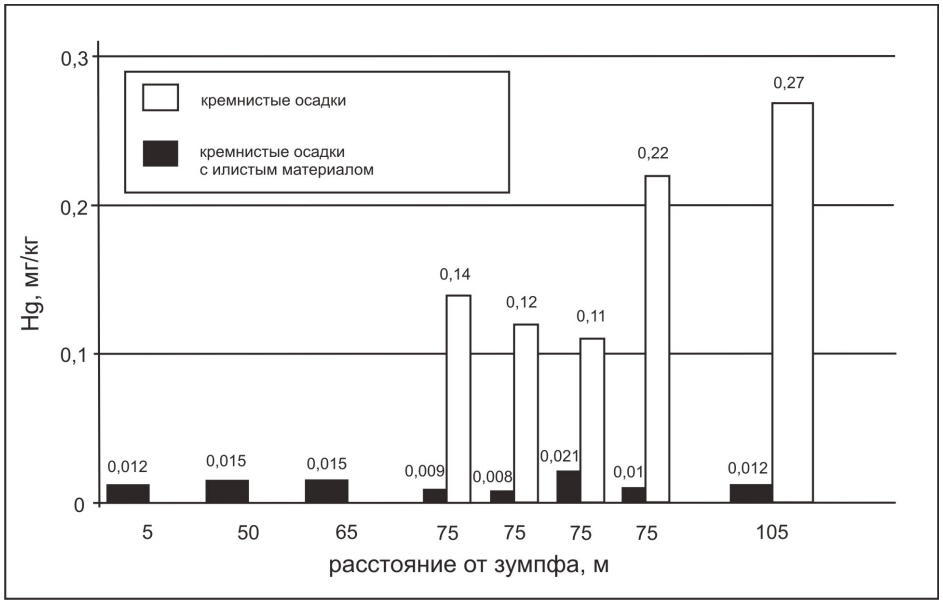


Рис. 4. Распределение ртути в кремнистых отложениях, образующих «плащ» на изливе парогидротерм из скважины ГК-3 (Паужетское геотермальное месторождение). Пробы отобраны последовательно от зумпфа скважины до фронтальной части «плаща». На расстоянии 75 м выполнен профиль из 4-х разрезов вкрест простирания отложений.

В свете изложенного, представляется следующая концептуальная модель транспорта (геохимического цикла) ртути в структуре современной гидротермальной системы (рис. 5).

Hg переносится из нижних высокотемпературных горизонтов системы (от источника тепла, которым чаще всего служит горячее магматическое тело) в составе некоего флюида. Поднимаясь к дневной поверхности, флюид влияет на состав глубинных термальных вод и, соответственно, обогащает их соединениями ртути. Таким образом, в вышележащей области формируются перегретые хлоридно-гидрокарбонатные сложного катионного состава газонасыщенные воды; в транспорте ртути, как и других металлов, широкое участие могут принимать хлоридные комплексы, что отмечают многие исследователи. В зоне активного смешения восходящих термальных и инфильтрационных метеорных вод (зоне гипергенеза) основным агентом переноса ртути к дневной поверхности служит парогазовая смесь. Hg экстрагируется также из вмещающих гидротермально-метасоматических пород за счет циркуляции трещинно-поровых гидротермальных растворов и постепенно (?) отгоняется из недр гидротермальных систем в зону гипергенеза. Зона гипергенеза гидротермальных систем прогрес-

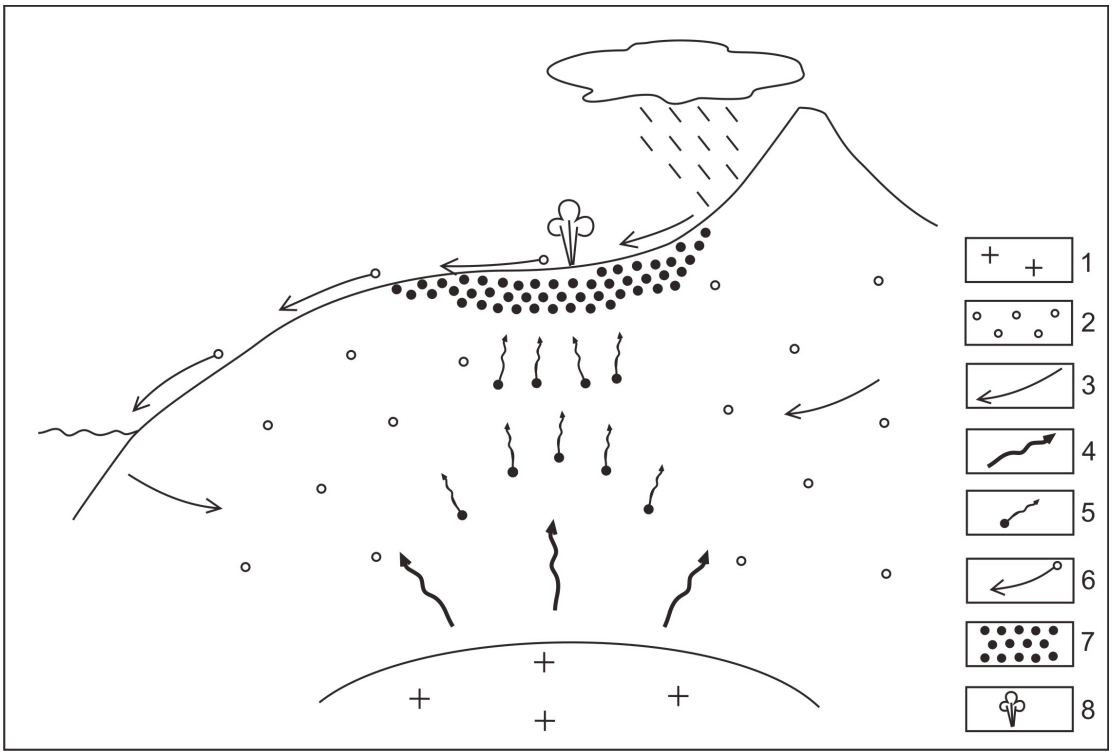


Рис. 5. Модель геохимического цикла ртути в современной гидротермальной системе Южной Камчатки. 1 – глубинный источник тепла; 2 – вмещающие породы, содержащие ртуть; 3 – движение метеорных и морских вод, питающих гидротермальную систему; 4 – глубинный флюид; 5 – транспорт ртути гидротермальными растворами; 6 – транспорт ртути метеорными водами; 7 – области накопления ртути в верхней части зоны гипергенеза гидротермальной системы; 8 – разгрузка парогидротерм на дневной поверхности.

сивного (первого, высокотемпературного) этапа развития служит эффективным геохимическим барьером ртути за счет широкого распространения аргиллизированных пород. При остывании системы значительная часть объема Hg, находящейся в породах и в парогазовой фазе, отгоняется из ее недр. Отгонка происходит даже из нижних слоев близповерхностной толщи гидротермальных глин – вплоть до фоновых значений. На дневной поверхности происходит «вымывание» Hg из глин, кремнистых и др. осадков: таким образом осуществляется механический и химический транспорт ртути разгружающимися термальными и метеорными водами к границам гидротермальных систем. Далее, определенная часть ртути, по-видимому, поступает с инфильтрационными водами в недра гидротермальной системы. Образуется конвективная саморегулирующаяся система, в которой Hg служит элементом-индикатором температуры, динамики, физико-химических свойств теплоносителя и относительного возраста (зрелости) гидротермальной системы и термальных полей. Результаты исследований

могут представлять интерес для оценки влияния гидротермальных систем, как правило, обогащенных ртутью, на биосферу и экологию областей современного и древнего вулканизма.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ (13-05-00262, 14-05-31158, 14-05-31263).

1. Озерова Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование. М.: Наука.1986. 232 с.

2. Трухин Ю.П., Степанов И.И., Шувалов Р.А. Ртуть в современном гидротермальном процессе. М.: Наука. 1986. 199 с.

3. Рычагов С.Н., Степанов И.И. Гидротермальная система вулкана Баранского, о-в Итуруп: особенности поведения ртути в недрах // Вулканология и сейсмология. 1994. № 2. С. 41–52.

4. Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А. Очерки геохимии ртути. М.: Наука. 1972. 336 с.

5. Сугробов В.М. Геотермальные ресурсы Камчатки, классификация и прогнозная оценка // Изучение и использование геотермальных ресурсов в вулканических областях. М.: Наука. 1979. С. 26–35.

6. Кононов В.И. Геохимия термальных вод областей современного вулканизма (рифтовых зон и островных дуг) // Труды ГИН, вып. 379. М.: Наука. 1983. 216 с.

7. Структура гидротермальной системы. М.: Наука. 1993. 298 с.

8. Рычагов С.Н., Нуждаев А.А., Степанов И.И. Поведение ртути в зоне гипергенеза геотермальных месторождений (Южная Камчатка) // Геохимия. 2009. № 5. С. 533–542.

9. Рычагов С.Н., Нуждаев А.А., Степанов И.И. Ртуть как индикатор современной рудообразующей газогидротермальной системы (Камчатка) // Геохимия. 2014. № 2. С. 145–157.

10. Белоусов В.И. Геология геотермальных полей. М.: Наука. 1978. 176 с.

11. Нуждаев А.А., Рычагов С.Н. Особенности поведения ртути в зоне гипергенеза Нижне-Кошелевской геотермальной системы (Южная Камчатка) // Материалы региональной конференции «Вулканизм и связанные с ним процессы», посвященной Дню вулканолога. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН. 2014.

РТУТЬ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ АРМЕНИИ

Сагателян А.К., Саакян Л.В., Беляева О.А.
Центр эколого-ноосферных исследований Национальной Академии наук Армении, Ереван, Армения

Ртуть не является экзотическим элементом для территории республики – здесь известны рудопроявления и пункты минерализации киновари, последняя также устанавливается в потоках рассеяния ряда речных бассейнов [1].

В то же время, до последних лет, каких-либо целевых исследований по загрязнению ртутью окружающей среды не проводилось и в международных публикациях можно найти лишь расчетные данные [2], согласно которым в 2009 г. суммарная эмиссия ртути на территории Республики Армения составила 222,723 кг, из которых большая часть приходится на производство меди – 88,057 кг, цемента – 57,094 кг, извлечение золота на крупных рудниках – 46,728 кг, отходы и другие выбросы, а также размещение на мусорных свалках негодного оборудования и материалов. Помимо этого, некоторое количество ртути образуется от амальгам, сжигания различных типов топлива и мусора и пр. Необходимо отметить, что это расчетные статистические данные, которые не отражают ни реальной перечень источников загрязнения, ни уровень загрязнения ртутью различных объектов окружающей среды.

Для оценки проблемы загрязнения окружающей среды ртутью в работе дано обобщение данных комплексных эколого-геохимических исследований, выполненных в последние годы подразделениями Центра в ряде горнорудных районов и столице республики – г. Ереване [3, 4, 5].

В целом, для территории республики характерно наличие в отдельных районах повышенных содержаний тяжелых металлов (Mo, Pb, Cu, Zn) – так называемые биохимические провинции [6, 7]. В пределах последних локализованы рудные месторождения, часть которых активно эксплуатируется. В геохимическом ландшафте превалируют главные рудные элементы, и экосистемы эволюционно адаптированы к их высоким естественным концентрациям. Однако руда содержит незначительные концентрации элементов-примесей, не имеющих экономического значения и, как правило, не фиксирующиеся в природных субстратах до начала освоения месторождений.

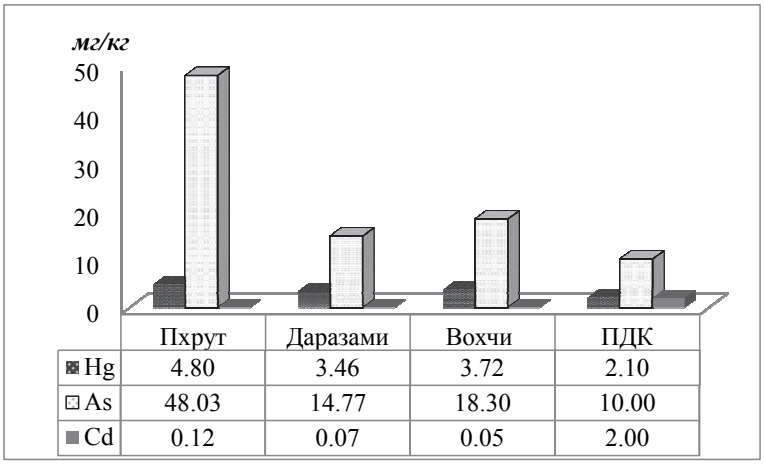
В процессе добычи и переработки руды эти извлеченные из недр элементы поступают в отвалы и отходы (хвосты) производства, где в новых условиях мобилизируются и вовлекаются в биогеохимические миграционные процессы, становясь по причине своих биоаккумуляционных свойств, значительным фактором экологического риска.

Как показали исследования, ртуть является одним из таких элементов-примесей для некоторых месторождений, где, по ряду причин, наличие ртути не учитывалось при разработке технико-экономического обоснования эксплуатации месторождения, и поэтому не выполнялся мониторинг ртутного загрязнения.

Характерным примером является крупное медно-молибденовое месторождение Каджаран, на базе которого с 1959 г. действует горно-обогатительный комбинат. В течение десятилетий отходы комбината аккумулировались в хвостохранилищах (Пхрут, Даразами, Вохчи), поверхность которых (в общей сложности 125 га) в начале 80-х годов прошлого века была рекультивирована насыпными почвогрунтами.

После распада СССР, в новых социально-экономических условиях, хвостохранилища остались без должного внимания, и местное население начало активно развивать здесь сельскохозяйственную деятельность: выпас скота, огородничество.

Исследование покрывающих хвостохранилища почвогрунтов показало превышения в них ПДК главных рудных элементов: меди, молибдена и одновременно наличие элементов первого класса опасности: ртути и мышьяка в концентрациях, превышающих норму в 1,7–2,5 раза (рис. 1).

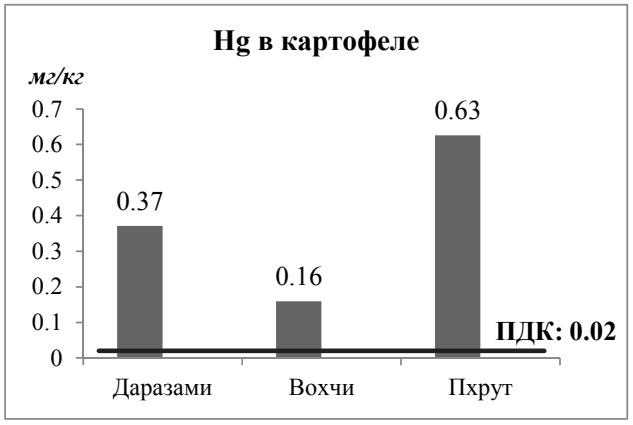


	Пхрут	Даразами	Вохчи	ПДК
Hg	4.80	3.46	3.72	2.10
As	48.03	14.77	18.30	10.00
Cd	0.12	0.07	0.05	2.00

Рис. 1. Содержания элементов первого класса опасности в почвогрунтах рекультивированных хвостохранилищ.

Прослеживание миграции элементов по цепи почва – растение выявило повышенные концентрации ртути практически во всей сельхозпродукции, выращиваемой на загрязнённых почвах. На рисунке 2 показаны содержания ртути в картофеле, выращиваемом на территории рекультивированных хвостохранилищ.

Аналогичная картина установлена для кормовых трав (рис. 2). Дальнейшее прослеживание по пищевой цепи выявило наличие ртути в молоке коров (рис. 3).



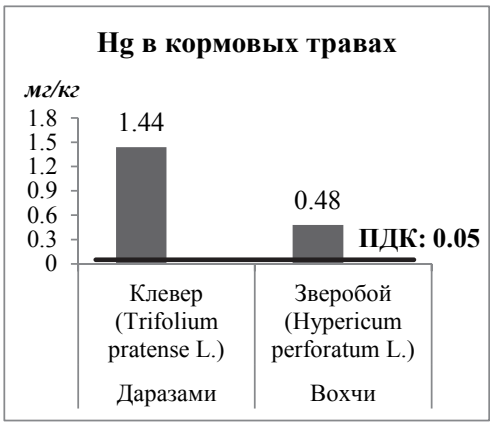


Рис. 2. Содержание ртути в картофеле и кормовых травах на территории рекультивированных хвостохранилищ.

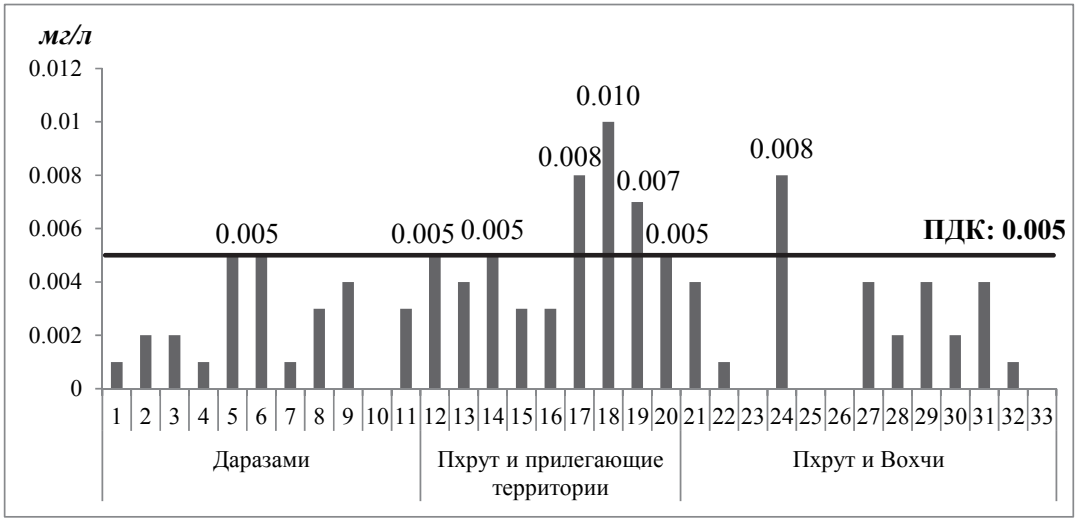


Рис. 3. Содержание ртути в молоке коров, пасущихся на территории рекультивированных хвостохранилищ.

Помимо старых хвостохранилищ, загрязнение ртутью установлено на действующем хвостохранилище, на расстоянии около 30 км от комбината. Анализ условно чистой воды, вытекающей из хвостохранилища, показал более чем шестикратное превышение содержаний ртути над ПДК (рис. 4). Данная вода беспрепятственно примешивается к ирригационной сети и, как результат, наличие высоких содержаний ртути в овощах, выращиваемых на орошаемых этой водой почвах (рис. 4).

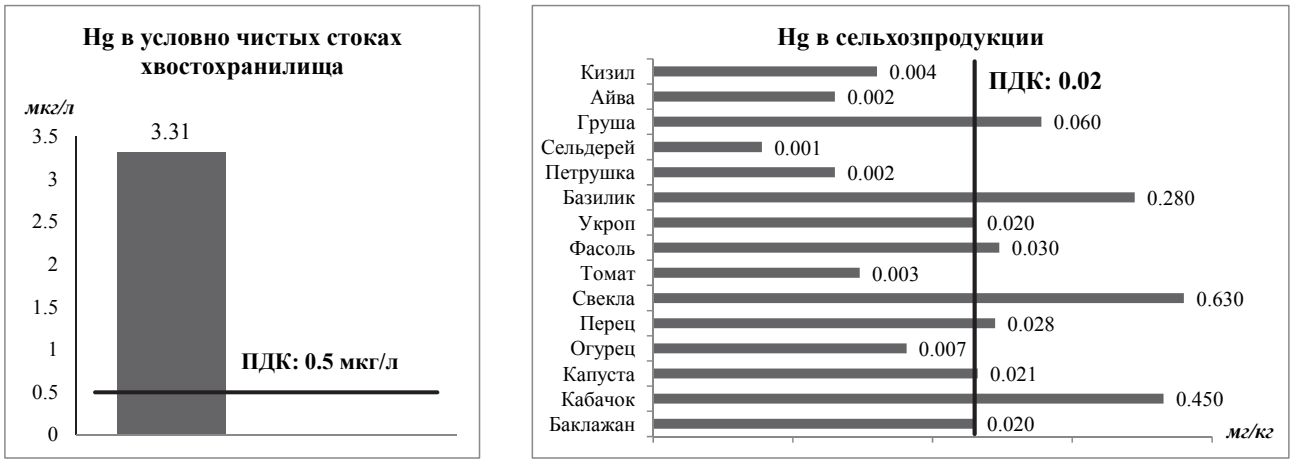


Рис. 4. Содержание ртути в условно чистых стоках действующего хвостохранилища и сельхозпродукции, выращиваемой на орошаемых загрязненными водами почвах.

Интересен факт установления ртути в меде, получаемом на пасеке вблизи хвостохранилища (рис. 5).

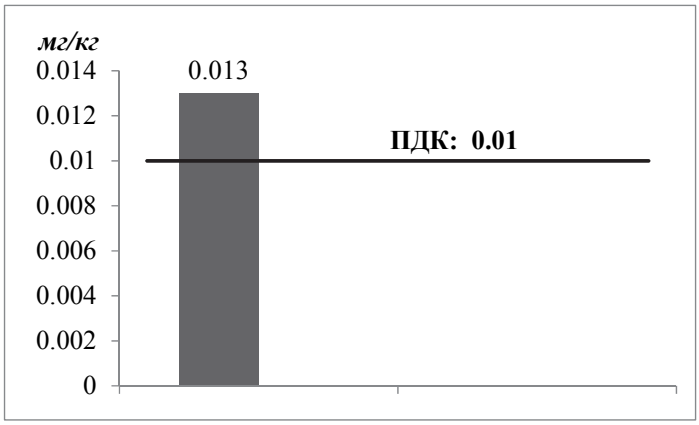


Рис. 5. Содержание ртути в меде.

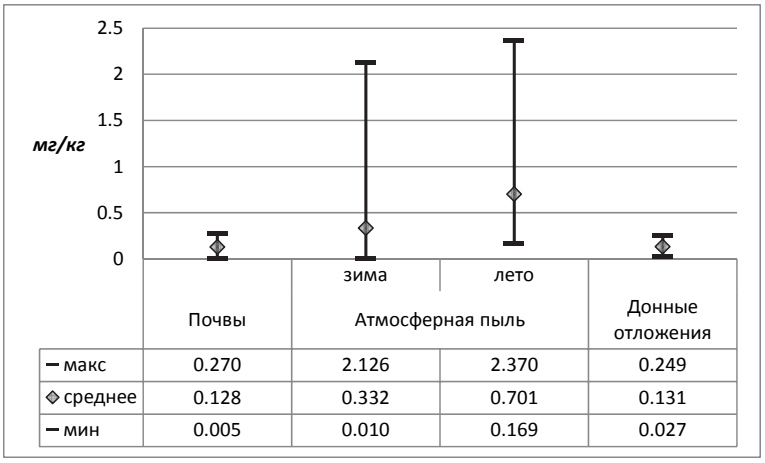
Таким образом, вследствие загрязнения окружающей среды ртутью, последняя проникла в пищевые цепи, что является значительным фактором риска для здоровья населения.

В 2012 г. в рамках многоцелевой педогеохимической съемки (М: 1:25000) исследовано содержание ртути в почвах г. Еревана. Концентрации ртути в почвах колеблются от количеств ниже предела обнаружения (< 0,005 мг/кг) до 0,27 мг/кг; среднее содержание ртути составляет 0,128 мг/кг, что в 6,8 раз превышает геохимический фон (0,017 мг/кг), однако ниже установленной в РА ПДК для почв (2,1 мг/кг) (рис. 6).

Загрязнение ртутью сформировало поле высокого и чрезвычайно высокого экологического риска, которое охватывает 94,8% территории города. В интегральном индексе потенциального экологического риска [8] доля ртути, наряду со свинцом доминирующая. Однако расчет коэффициента опасности [9] показал, что обусловленного ртутным загрязнением риска для здоровья не фиксируется.

Результаты исследования атмосферной пыли на территории г. Еревана [5], осуществленные в период 2011–2012 гг., выявили наличие ртути в пыли как зимой (снеговая съемка), так и летом (исследования пыли на поверхности листвы древесных растений), причем максимальное содержание ртути зимой на уровне ПДК, а летом чуть выше ПДК (рис. 6). Максимальные содержания ртути в пыли как зимой, так и летом зафиксированы в южной – индустриальной части города, где расположено большое количество предприятий тяжелой промышленности, в том числе ряд металлургических заводов.

Исследования главной водной артерии г. Еревана – р. Раздан не выявили содержания ртути в воде, однако в донных отложениях ртуть обнаружена от следов (ниже предела обнаружения) до 0,313 мг/кг (рис. 6).



	Почвы	Атмосферная пыль		Донные отложения
макс	0.270	2.126	2.370	0.249
среднее	0.128	0.332	0.701	0.131
мин	0.005	0.010	0.169	0.027

Рис 6. Минимальные, максимальные и средние содержания ртути в компонентах окружающей среды г. Еревана.

На территории г. Еревана проведено также пилотное исследование плодов шелковицы белой (*Morus alba* L.), широко используемой в системе озеленения города. Выбор данного растения обоснован также способностью аккумулировать тяжелые металлы (в том числе и ртуть) в плодах: излюбленным лакомством населения Еревана, и главным образом – детей. В 50% образцов плодов обнаружена ртуть, причем в концентрациях, превышающих ПДК в 2,8–43 раза.

Заключение

Приведенные факты свидетельствуют о наличии ртутного загрязнения в различных районах республики, что диктует необходимость проведения целевых, детальных исследований по оценке масштабов и степени риска загрязнения ртутью объектов окружающей среды.

Данные, представленные в статье, получены в рамках следующих проектов: "Оценка воздействия хвостохранилищ горнорудного производства на окружающую среду территории г. Каджаран (Сюникский марз)" (при финансовой поддержке ереванского офиса ОБСЕ, 2005г.); "Оценка экологического состояния г. Каджарана" (контракт с мэрией г. Каджарана, 2005–2007 гг.); "Исследования геохимического потока элементов в атмосфере г. Еревана" (грант Государственного комитета по науке Министерства образования и науки РА, № 11-1е054, 2011-2013 гг.).

1. Геология Армянской ССР. Том VI. Металлические полезные ископаемые. Ер.: Изд-во АН Армянской ССР. 540 с.

2. AMAP Technical background report for the global mercury assessment// Arctic monitoring Assessment Programme. Oslo, Norway/ UNEP Chemicals Branch Geneva, Switzerland, 2013, 263 p.

3. Сагателян А.К., Геворкян В.Ш., Аревшатян С.Г., Саакян Л.В. Эколого-геохимическая оценка состояния окружающей среды города Каджарана. Ер.: Изд-во Центра эколого-ноосферных исследований НАН РА. 2008, 200 с.

4. Saghatelyan A.K., Sahakyan L.V., Menchinskaya O.V., Zangiyeva T.D. et al. Medical Geology in Russia and the NIS// Medical Geology: A Regional Synthesis. Editors O. Selinus, R.B. Finkelman, J.A. Centeno Heidlberg, London, New York: Springer. 2010. P. 242–247.

5. Saghatelyan A.K., Sahakyan L.V., Belyaeva O.A., Tepanosyan G.H., Maghakyan N.R., Kafyan M.H. Dust and Stream of Heavy Metals in the Atmosphere of the City of Yerevan // Electronic Journal of Natural Sciences. 2013. Vol. 1, N 20. P. 38–44.

6. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 420 с.

7. Сагателян А.К. Особенности распределения тяжелых металлов на территории Армении. Монография. Ер.: изд-во Центра эколого-ноосферных исследований НАН РА, 2004. 157 с.

8. Ogunkunle C.O., Fatoba P.O. Pollution loads and the ecological risk assessment of soil heavy metals around a Mega Cement factory in southwest Nigeria. Polish Journal of Environmental Studies. 2013. Vol. 22, N 2. P. 487–493.

9. RAIS (The Risk Assessment Information System) Risk Exposure Models for Chemicals User's Guide http://rais.ornl.gov/tools/rais_chemical_risk_guide.html.

ПРОБЛЕМА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПИТЬЕВЫХ ВОД СОЕДИНЕНИЯМИ РТУТИ

Скогорев И.А.
Генеральный директор ООО «ПримТехнополис»
Алданов В.А.
Заместитель генерального директора – руководитель
Испытательной лаборатории (центра) ООО «ПримТехнополис»
Павлюшкевич К.Е.
Инженер-химик ООО «ПримТехнополис»

Значимость воды для живой природы невозможно переоценить. Как известно, человек состоит на 70% из воды. Соответственно, крайне важно иметь полную информацию о том, какую воды мы пьем. К сожалению, мониторинг состояния питьевых вод на предмет содержания ртути остается пока ещё на достаточно низком уровне. Статистика показывает, что плановые исследования проб питьевой воды не выявляют «зартученных» вод, однако, количество чрезвычайных ситуаций, связанных с обнаружением ртути в источниках питьевой воды говорит об обратном. Нижние границы содержания ртути в питьевой воде, при которых она бы не накапливалась в организме, до сих пор не установлены, а запредельные загрязнения питьевых вод наносят непоправимый вред. Актуальность проблемы безопасности здоровья человека будет предметом рассмотрения в нашем докладе.

Современная история Владивостока насчитывает несколько случаев загрязнения ртутью питьевых вод, которые, не будь своевременно замечены, нанесли бы значительный вред здоровью многих людей.

Так, например, в **2004** году в поселке на острове Попова, являющимся административной составляющей г. Владивостока, в одной из скважин, питающих населенный пункт, была обнаружена ртуть. Произошло это случайно. Одним из сотрудников ДВО РАН в рамках исследования грунтовых вод, для статистического разнообразия, была отобрана проба воды из водозаборной колонки рядом с домом по адресу: г. Владивосток, о. Попова, ул. Калининская, д. 12. В результате исследования пробы было обнаружено значительное превышение концентрации ртути.

Экстренно прибывшие сотрудники Приморского ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии» не смогли идентифицировать ртуть, имеющимися у них в арсенале, анализатором газортутным АГП-01 со встроенным блоком выделения ртути. Это связанно с тем, что метод, на котором основан принцип работы данного прибора, а именно атомно-абсорбционный, делающим невозможным определение ртути в соединениях неорганической и органической природы.

Было установлено, что снабжение питьевой водой поселка осуществлялось из трех скважин, расположенных по территории острова. Были отобраны пробы из них и направлены в исследовательскую лабораторию ДВО РАН, имеющую в своем арсенале атомный масс-спектрометр. На нем был установлен поэлементный состав проб. Вода из скважины «Новая» показала семнадцатикратное превышение концентрации ртути для питьевых вод. Трудно сказать, как долго жители поселка употребляли отравленную воду.

Для решения вопроса об источнике поступления ртути в питьевую воду острова Попова, были подключены ученые самых разнообразных направлений: геологи, химики, биологи. Были предложены несколько возможных ответов.

Проведённые геологический анализ показал, что в районе скважины расположен кварцевый пласт с вкраплениями киновари HgS, самого распространенного ртутного минерала, основного сырья для промышленного получения ртути. Таким образом, происходило длительное вымывание минералов грунтовыми водами, мелкие частицы которых с током воды, попадали в краны жителей острова.

Специалистами института Биологии моря ДВО РАН были проведены микробиологические исследования скважины. Были выделены анаэробные бактерии рода Enterobacter. Согласно расхожему среди ученых биологов мнению у этих микроорганизмов биохимическое метилирование идет по механизму переноса аниона CH_3^- и катализируется энзимом метилтрансферазой с метилированной формой витамина B_{12} в качестве простетической группы. В результате метилирования образуется монометилртуть CH_3Hg^+, которая очень

хорошо растворима в воде. По своей токсичности метилртуть в разы опаснее металлической ртути за счет более активного взаимодействия с сульфидными группами ферментов.

Ввиду невозможности демеркуризации скважины и опасности употребления воды из нее, администрацией поселка было принято решение о её консервации и блокировании.

В **2005** году в г. Владивостоке, в резервном подземном бункере, предназначенном для накопления питьевой воды, диггерами обнаружен разлив ртути. Порядка 11 килограмм этого жидкого металла было разлито на дне пустующего резервуара. Безусловно, это загрязнение является техногенным и сейчас уже не представляется возможным выяснить причины и главного злоумышленника этого происшествия. Но в случае возникновения чрезвычайной ситуации, эта емкость была бы наполнена резервной водой без предварительного обследования, что, в конечном итоге, пагубно сказалось бы на здоровье людей, которые бы пользовались этой водой, не зная какой опасности они подвергают свое здоровье.

К сожалению, к демеркуризации были привлечены бывшие военные тихоокеанского флота, и резервуар так и не был очищен, администрация КГУП «Приморский водоканал» приняла решение о консервировании подземного хранилища питьевой воды. Но пройдут годы, всё забудется, и возможно, чья-то незнающая рука примет решение о его возможном использовании.

В **2011** году в поселке Зима-Южная, близ Владивостока, в ходе работ по углублению дна колодца, гражданами была обнаружена ртуть. По словам местных жителей, колодец до этого не углублялся 15 лет. Можно себе только представить, как долго жители употребляли ядовитую воду. Сотрудниками компании ООО «ПримТехнополис», были отобраны пробы воды из этого колодца и отданы в исследовательский центр ДВФУ. Исследования показали двадцатикратное превышение ПДК по ртути в питьевой воде. Экстренно администрацией был организован подвоз чистой воды для жителей поселка.

Специалисты ООО «ПримТехнополис» произвели выемку загрязненного ртутью грунта из колодца с последующей утилизацией. Выемка была произведена на глубину 1 метра от первоначального уровня. Одновременно была проведена химическая демеркуризация для удаления микрочастиц ртути.

В **2009** году при осуществлении работ по замене изношенных канализационных труб между 1-м и 2-м этажами филиала КГУП «Приморский водоканал», ремонтной бригадой в коленах трубопровода была обнаружена ртуть в количестве 7,5 кг. Прибывшие на место происшествия специалисты ООО «ПримТехнополис» изъяли ртуть и все загрязненные трубы для дальнейшей демеркуризации. Сотрудники водоканала затруднились ответить, каким образом ртуть оказалась в канализационной сети. Либо ртуть поступила в канализацию из водопровода, либо кто-то, забыв правила техники безопасности и правила работы с опасными веществами намеренно вылил опасный металл.

Рассмотренные выше случаи, как показывает практика, не являются столь уж редкими. Согласно имеющимся данным, превышение гигиенических норм ртути выявлялось в Белгородской, Московской и Вологодской областях.

Объединяющим все эти происшествия свойством является их латентность (скрытность). О скрытых случаях пока еще никто не знает. Мы перечислили несколько событий, с которыми так или иначе тесно соприкасается проблема установления истинных размеров количества происшествий, связанных с обнаружением ртути в питьевой воде. Однако уже и по ним можно судить, насколько важные проблемные ситуации были при этом вскрыты, а они, в свою очередь, согласуются с потребностями сегодняшнего дня, требующими активизации работы с этим явлением. То есть, все другие скрытые случаи не стали достоянием органов и учреждений, регистрирующих их и осуществляющих поиск виновных, соответственно не учтенных в статистике, и в отношении которых не приняты предусмотренные законом меры реагирования. Таким образом, для своевременного выявления зартученных источников питьевой воды определяющее значение имеет своевременное и компетентное проведение углубленных и дорогостоящих лабораторных исследований.

Эти примеры, наглядно иллюстрирует необходимость мониторинга источников питьевой воды на содержание ртути, а, что самое важное, на содержание ее органических соединений, идентификация которых, часто бывает невозможна средствами, имеющимися у контролирующих органов.

ОСОБЕННОСТИ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ РТУТИ В ПОЧВАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗ. БОЛЬШОЕ ЯРОВОЕ

Страховенко В.Д., Маликова И.Н.
Институт геологии и минералогии, Новосибирск
strahova@igm.nsc.ru

Повышенное внимание исследователей к оз. Большое Яровое связано с нахождением на его берегу химического предприятия АО «Алтайхимпром» по производству оксида ртути. Было выявлено, что отходы химического комбината являются источником загрязнения ртутью взвеси из снеговой и озерной воды, зоопланктона, а также локального загрязнения почв и донных отложений [1, 2, 3, 4, 5, 6 и др].

Озеро Большое Яровое находится в Центральной Кулундинской впадине и является бессточным. Ландшафтно-климатические условия с повышенным испарением и малым количеством осадков (250–300 мм в год) являются причиной высокой степени засоления вод озера и почв его водосбора. Водное питание озера происходит за счет снеговых и грунтовых вод, многочисленных родников. Почвы большей частью представлены солонцами и солончаками, образовавшимися за счет черноземов обыкновенных и черноземов выщелоченных среднесуглинистых.

Микроэлементный состав почв сформировался на основе особенностей гранулометрического, минералогического и элементного состава почвообразующих покровных лессовидных суглинков. Согласно данных рентгенофазового анализа донные отложения озера представлены песчанистыми илами (кварц, плагиоклаз, калиевые полевые шпаты) с кальцитом и – иногда с прослоями мирабилита ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), примесью галита (NaCl) (табл. 1).

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа почв и донных осадков (оз. Большое Яровое).

№ п/п		Фазовый состав
1	Почвы	Доминирует кварц, присутствуют плагиоклаз (~15–25%), калиевый полевой шпат (~10–15%), кальцит (~5–7%), малая примесь иллита (~10%), хлорита, следы амфибола, гематита, сидерита, высоко (2,97 А) Mg-кальцит (~10%), низко – (3,028 А) Mg-кальцит (~10%), каолинит (~10%), смектит (~5%),
2	Донные отложения	Доминирует кварц, присутствуют плагиоклаз (~25–30%), калиевый полевой шпат (~10–15%), кальцит (~5–7%), малая примесь NaCl, иллита, хлорита, следы амфибола, следы гематита, сидерита?

Опробование почв проводилось по генетическим горизонтам до исходных пород. На площади водосбора в 14 разрезах (75 проб). Керны донных осадков опробованы на глубину до 90 см через каждые 3 см. специальными пробоотборниками с катамарана в 15 скважинах (73 пробы). В некоторых почвенных разрезах и кернах донных осадков проведен гранулометрический анализ методом отмучивания и выделены фракции для анализа (> 0,25, 0,25–0,16, 0,16–0,02 и < 0,02 мм).

Инструментальное атомно-абсорбционное определение ртути выполнялось на ртутно-гидридной приставке MHS-20 к прибору фирмы Perkin-Elmer в ИГМ СО РАН (аналитики Ж.О. Бадмаева, Н.В. Андросова) по аккредитованной методике. Кроме анализа на ртуть, атомно-абсорбционным (АА) методом проведен анализ еще на ряд макро- и микроэлементов.

Все полученные результаты статистически обработаны с помощью программ Statistica 12 и кластерного анализа. С использованием ГИС-технологий были построены изолинейные карты распределения микроэлементов в почвах и донных отложениях, которые выявили локальные зоны повышенных содержаний ртути, приуроченные к району сброса сточных

вод химкомбината г. Яровое [7]. Распределение элементов по акватории озера в донных осадках и в почвах по водосборной площади сложное, так как их формирование обусловлено действием многих разнообразных факторов (причин), что особенно существенно в условиях засоления. Исследование таких многопараметрических объектов всегда является сложной задачей. Поэтому для выявления влияния отдельных параметров на распределение ртути в донных отложениях озера и почвах водосборной площади использован факторный анализ [Бахтин и др., 2007].

Согласно факторному анализу, выполненному по валовым содержаниям в почвах (рисунок 1), значимое взаимовлияние на распределение ртути наблюдается с двумя группами элементов – 1 (Mn, Cu, Zn, Cr и 2) Ba, Al, и др., то есть с ассоциацией обломочной фракции почвообразующих пород. Отрицательная связь выявлена между содержанием ртути и концентрациями элементов Mg, Ca, Sr карбонатной группы (R около –0,4). Вероятно, хром присутствует в форме Cr^{6+} в слабощелочных условиях за счет окисляющей способности соединений марганца. Более высокие содержания Mn в верхнем горизонте почвенных разрезов, также как и Hg, свидетельствуют, очевидно, об их фиксации органическим веществом. Это совпадает с поведением в почвах Ba, который малоподвижен, осаждаясь в виде сульфатных и карбонатных солей, которые адсорбируются глинами и в марганцевых конкрециях.

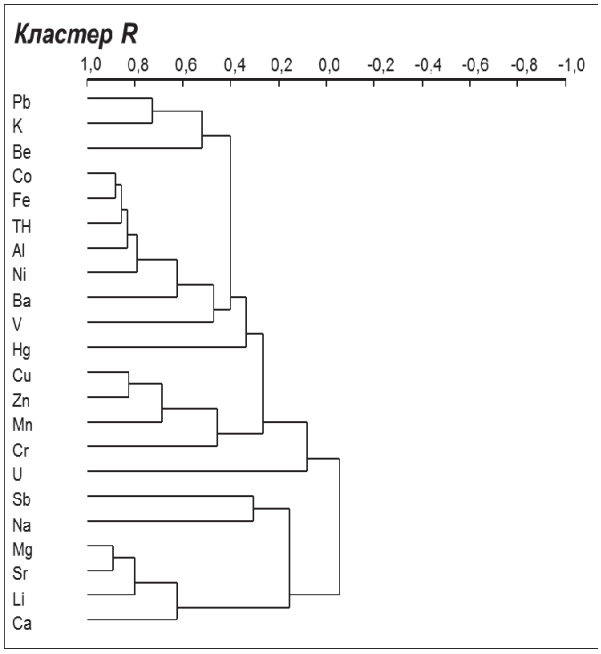


Рис. 1. Дендрограмма кластер-анализа R-типа содержаний макро- и микроэлементов в почвенных разрезах.

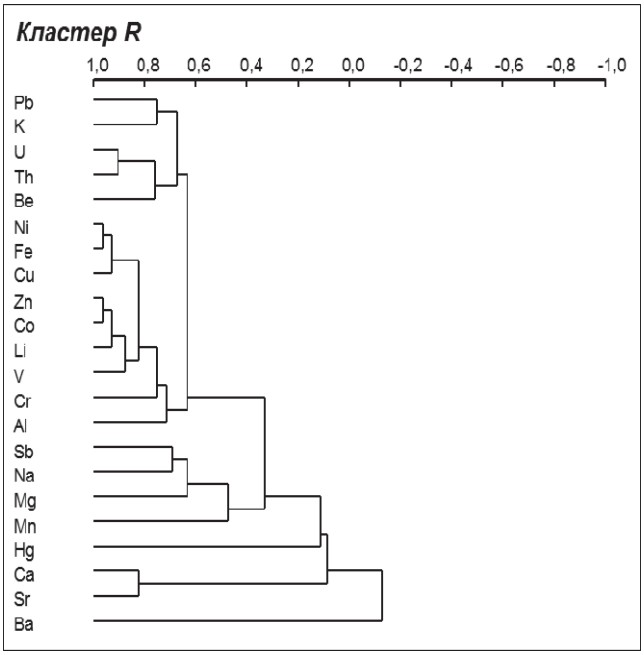


Рис. 2. Дендрограмма кластер-анализа R-типа содержаний макро- и микроэлементов в колонках донных отложений.

Факторный анализ, выполненный по валовым содержаниям элементов в разрезах донных отложений, показал, что ртуть находится обособленно и на её распределение имеет влияние как слабоположительная связь с большой группой элементов обломочной фракции, так и с Ca—Sr (карбонатная группа), и очень слабая отрицательная связь с Ba (рисунок 2).

Эти данные выявляют геохимические изменения, которые сопровождают перенос почвенного материала в озеро, его превращение в донный осадок и слабую связь ртути с аутигенными минералами осадконакопления. Характеристики валовых составов отражают общий результат этого процесса.

Для более детального понимания перераспределения концентраций ртути в процессе седиментогенеза озера Б. Ярового применен метод парной корреляции для аналитических данных по содержаниям элементов полученных методом АА по отдельным фракциям почв и донных осадков. Так, по результатам этого метода в почвах в гранулометрических фракци-

ях > 0,25 и 0,25–0,16 мм у ртути нет значимых корреляционных связей, как и по данным факторного анализа (таблица 2). Она, возможно, в основном присутствует в форме Hg^0. Во фракции > 0.25 мм обособляются следующие группы элементов с положительными связями: 1) группа Fe (Fe, Ni, Li, Zn, Mn, Co, V); 2) «полевошпатовая» группа (Al, Na, K, Ca, Be); 3) «карбонатная» группа (Ca, Mg, Sr), которая примыкает ко второй группе связью с Ca. Во фракции 0,25-0,16 мм изменяется состав «полевошпатовой» группы (Al, Na, K, Be, Ba, Pb) и нарушается связь с «карбонатной» группой: она сменяется отрицательной. Фракция 0,16–0,02 мм характеризуется значительным расширением значимых положительных связей между элементами. В единую цепочку с положительными значимыми связями объединены группа Fe и «полевошпатовая» группа. Они представляют основной состав терригенной составляющей. Сюда входит и ртуть, которая дополнительно имеет положительные связи с Zn, Mn, Cu, Cd и через них связана с группами Zn, Li, Mg и Mn Cd, Sb. Таким образом, ртуть полностью не отделена от «карбонатной» группы, которая включает Li. Во фракции < 0,02 мм ртуть имеет наиболее сильные положительные связи с Cu, Pb, V, Na и более слабые с Mn и Al. Она, вероятно, распределена между «алюмосиликатной» и марганцевой составляющими. «Карбонатная» группа Ca, Mg, Sr отделяется от других элементов отрицательной связью. Такое разделение дает основание полагать, что основное влияние процесса карбонатизации в почвах на содержание элементов происходит за счет тонкой фракции.

Таблица 2. Коэффициенты корреляции Hg в почвах и донных отложениях

Элементы	**Hg**									
	Почвы					Донные отложения				
	Валовые	Гранулометрические фракции				Валовые	Гранулометрические фракции			
		> 0,25	0,25–0,16	0,16–0,02	< 0,02		> 0,25	0,25–0,16	0,16–0,02	< 0,02
Li	**–0,3**	–0,2	0,0	0,1	–0,1	0,0	0,3	0,4	0,2	–0,2
Be	**0,3**	–0,1	0,0	**0,7**	**0,5**	0,1	0,2	–0,0	**0,4**	0,5
Na	–0,2	0,1	–0,0	–0,0	**0,5**	0,2	**–0,7**	–0,3	–0,0	–0,5
Mg	**–0,3**	–0,1	–0,0	–0,2	–0,3	0,1	0,3	0,3	–0,0	–0,2
Al	**0,3**	–0,1	0,2	**0,6**	**0,5**	0,1	0,4	0,6	0,4	0,2
Sb	**–0,3**	0,1	0,0	0,3	0,3	**0,4**	0,1	**0,7**	**0,7**	**0,6**
K	**0,4**	0,0	0,1	**0,6**	0,4	0,1	0,2	0,2	0,3	–0,1
Ca	**–0,4**	–0,0	–0,1	**–0,5**	**–0,6**	0,1	**0,8**	0,3	–0,1	–0,2
V	0,2	–0,2	0,2	**0,6**	**0,6**	0,0	0,4	0,4	0,3	0,2
Cr	0,2	–0,4	**–0,6**	0,2	0,1	0,0	0,4	0,5	0,4	–0,1
Mn	**0,5**	–0,1	0,3	**0,6**	**0,5**	**0,4**	**0,6**	0,1	0,5	0,4
Fe	**0,3**	–0,1	0,2	**0,6**	–0,1	0,0	0,4	0,4	0,3	0,0
Co	**0,4**	–0,1	0,1	**0,5**	0,4	0,0	**0,7**	0,5	0,4	0,3
Ni	**0,5**	–0,2	0,1	**0,7**	0,3	0,1	0,5	0,6	**0,5**	**0,6**
Cu	**0,4**	–0,1	0,2	**0,7**	**0,7**	0,1	0,5	0,5	0,3	–0,2
Zn	**0,4**	–0,2	0,3	**0,7**	0,4	0,0	0,4	0,5	0,4	0,5
Sr	**–0,4**	–0,1	–0,0	–0,4	**–0,5**	0,1	0,3	0,1	–0,1	–0,2
Cd	**0,5**	–0,3	0,4	**0,8**	0,3	0,1	0,5	0,5	**0,9**	**0,8**
Ba	**0,4**	–0,1	–0,0	0,4	0,2	**0,3**	0,3	0,5	0,2	0,2
Hg	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Pb	**0,4**	0,0	0,1	**0,5**	**0,6**	0,2	0,5	0,5	0,2	0,5
Th	**0,5**	н/о	н/о	н/о	н/о	0,0	н/о	н/о	н/о	н/о
U	0,1	н/о	н/о	н/о	н/о	0,1	н/о	н/о	н/о	н/о

Примечание:
н/о – не анализировался; **0,6 – значимые значения;** 0,3 – не значимые значения.

Выявленные особенности корреляционных связей элементов во фракциях вносят свой вклад в общую картину их распределения в почвах. По валовым содержаниям положитель-

ными связями между собой характеризуется объединенный ряд основных элементов «полевошпатовой» группы и группы Fe. В этот ряд входит и ртуть, которая дополнительно имеет сильные связи с Mg, Cd, Zn. К группе ртути можно также отнести Cu, Be, Na. «Карбонатная» группа с Li, а также Sb имеют с ртутью значимые отрицательные связи. Сравнение этих результатов с результатами по фракциям показывает, что максимальный вклад в общие закономерности распределения вносит фракция 0,16–0,02 мм (таблица 2).

В донных отложениях во фракции > 0,25 мм очень широкий круг элементов имеет положительные связи друг с другом. В отличие от почв, с рудными элементами здесь связан и Al, который имеет с Li и K дополнительные положительные связи. Учитывая положительную связь Li с Mg и Fe можно полагать, что эта группа в основном представлена измененным биотитом. Ртуть имеет очень мало значимых корреляционных связей: положительные – с Ca, Co и Mn, и отрицательную – с Na, как и большинство элементов (кроме Li, Be, Sb, K, Sr, Ba). Многие элементы имеют положительные связи с Al, Ca, и Mg и, таким образом, видимо, находятся и в терригенной, и в карбонатной составляющих, как и ртуть. Отрицательные связи с Na отражают наличие засоления. Во фракции 0,25–0,16 мм у ртути имеется только одна слабая положительная связь – с Sb. В свою очередь у Sb наблюдается широкий круг положительных связей: кроме основной с Al—Fe группой также с Ba. Таким образом, ртуть тоже оказывается в этой группе. Наблюдается начальная стадия обособления «карбонатной» составляющей (Ca, Mg, Sr, Li). Во фракции 0,16–0,02 мм «полевошпатовая» составляющая (Al, K, Ba, Be, Pb) и «рудная» (Fe, Co, Ni, V, Pb, Zn) представляют терригенную часть фракции. «Карбонатная группа (Ca, Mg, Sr с положительной связью Mg-Li) имеет с ней отрицательную связь. У ртути, кроме связи с Sb, проявлена более сильная связь с Cd, а также положительные связи с Be и Ni. В целом группа представлена Sb, Cd, Zn, Hg, Be, Ni, Mn, Cr, Al. Таким образом, ртуть имеет связи с Al—Fe группой и – с Mn. Связь Cr с Mn, вероятно, свидетельствует о его окисной форме. В этой фракции по корреляционным связям геохимически полностью разделяются «алюмосиликатная» и «карбонатная» ассоциации. У ртути сохраняются связи с Cd, Sb, Ni. Во фракции < 0,02 выделяются две группы элементов с положительными связями: 1) Fe, Be, V, Al, Ni и 2) Li, Mg, Sr, Na. С элементами 1-ой группы дополнительные положительные связи имеют Pb, K, Cr, Co, Sb, Ba, Hg, Cd, Mn, а со 2-ой группой - Ca и Cu. Между собой эти группы связаны отрицательными корреляционными соотношениями. Ртуть остается в «алюмосиликатной» части в группе Ni, Ba, Sb, Hg, Cd, Mn (таблица 2).

По валовым содержаниям в донных отложениях значительно расширился круг элементов, между которыми отмечаются только положительные связи. Ртуть имеет положительные связи только с Mn и Sb и отрицательную – с Ba. В свою очередь Mn и Sb положительно коррелируют с Ca в группе Ca, Mg, Sr, и, таким образом, ртуть входит в карбонатную составляющую. С другой стороны, Sb имеет слабую положительную связь с Fe и Al и, видимо, частично сюда можно отнести и ртуть. Отрицательную связь со многими элементами имеет Sr, вероятно, из-за его перехода из осадков в водную фазу.

Таким образом, установлены различия в корреляционных связях ртути во фракциях почв и донных отложений. Так, в почвах во фракциях > 0,25 и 0,25–0,16 мм у ртути отсутствуют значимые связи с другими элементами. В донных отложениях в этих фракциях у нее очень мало значимых положительных связей: во фракции > 0,25 мм – Ca, Co, Mn, а во фракции 0,2–0,16 мм – только с Sb. Такая особенность в распределении ртути. возможно связана с поступлением дополнительного ее количества с техногенным материалом. которое никак не зависит от природного состава. То есть с присутствием, кроме природной ртути, также и ртути из техногенного источника. Для большинства элементов в этих фракциях донных осадков характерна отрицательная связь с Na, что свидетельствует о засолении донных осадков. В более тонких фракциях наблюдается вхождение ртути (в основном, видимо за счет обменных процессов и сорбции, в том числе глинами и органическим веществом) в корреляционные связи с другими элементами. Во фракции 0,16–0,02 мм почв ртуть входит в корреляционную систему связей «терригенной» составляющей и наиболее сильные связи имеет

с Cd, Zn, Ni, Cu. Посредством связи Zn с группой Li, Sr, Mg, Ca она отчасти связана и с «карбонатной» составляющей. В донных отложениях в этой фракции характерны положительные связи ртути с Sb, Cd, Be, Ni, а за счет дополнительных связей Cd и Be они расширяются (Sb, Cd, Zn, Hg, Be, Ni, Mn, Cr, Al). И в почвах и в донных осадках отрицательными связями с большинством элементов «карбонатная» группа (Ca, Sr, Mg, Li) отделена от «терригенной». Во фракции < 0,02 мм ртуть и в почвах и в донных отложениях имеет значимые положительные связи с терригенной частью. Наиболее сильные связи в почвах с Cи, Pb, V, Na и более слабые – с Mn и Al, а в донных осадках – с Sb, Cd, Be, Ni. Устанавливается, что от более крупных гранулометрических фракций к более тонким происходит все большее разделение состава «алюмосиликатной» и «рудной» ассоциаций от «карбонатной». Особенно резко это выражено во фракции < 0,02 мм в донных отложениях.

Обособление карбонатной группы наблюдается и в валовых составах. У ртути в почвах много значимых положительных связей с «алюмосиликатной» группой и отрицательные связи с «карбонатной». В донных отложениях главные связи ртути с Sb и Mn свидетельствуют о ее принадлежности к обломочной терригенной ассоциации, к которой примыкает группа Ca, Mg, Sr за счет связей с Sb, Cr, V, Mn, Li, Zn, Mg. Установлено обособление группы Ca, Mg, Sr, но отрицательные корреляционные связи с другими элементами характерны только для Sr из-за достаточно высокой растворимости его солей. Переход в жидкую фазу очень слаборастворимых Ca и Mg – карбонатов, очевидно, регулируется исключительно закономерностями гидрохимических процессов в озерной системе. Исходя из полученного материала можно утверждать, что в донных отложениях озера Б. Яровое кроме природной ртути, присутствует также и ртуть из техногенного источника.

1. Темерев С.В., Галахов В.П., Эйрих А.Н., Серых Т.Г. Особенности формирования химического состава снегового стока в бессточной области. Обь-Иртышского междуречья // Химия в интересах устойчивого развития, 2002, т. 10, № 4, с. 485–496.

2. Щербов Б.Л., Страховенко В.Д., Маликова И.Н. Природный и техногенный источники формирования элементного состава донных отложений в водоемах Алтайского края. // Геология и геофизика, 2003, т. 44, № 10, с. 1024–1035.

3. Леонова Г.А., Бобров В.А., Богуш А.А. и др. Геохимическая характеристика современного состояния соляных озер Алтайского края. // Геохимия, 2007, № 100, с. 1114–1128.

4. Маликова И.Н., Устинов М.Т., Аношин Г.Н., Бадмаева Ж.О., Маликов Ю.И. Ртуть в почвах и растениях в районе озера Большое Яровое (Алтайский край). // Геология и геофизика, 2008, т. 49, № 1, с. 59–66.

5. Маликова И.Н., Страховенко В.Д., Устинов М.Т., Маликов Ю.И., Бадмаева Ж.О. Микроэлементы в почвах водосбора озера Большое Яровое и его донных отложениях (Алтайский край). // Материалы VI Международной конф. «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде», Семей, Казахстан, 2010, т. 2, с. 123–128.

6. Страховенко В.Д., Маликова И.Н., Щербов Б.Л. Распределение ртути в компонентах окружающей среды Сибири. // Химия в интересах устойчивого развития, 2012, т. 20, № 1, с. 117–123.

7. Маликова И.Н., Страховенко В.Д., Восель Ю.С., Чупина Д.Ю., Устинов М.Т. Некоторые геохимические особенности озерной системы Большое Яровое (Алтайский край). // Современные проблемы геохимити: материалы Всероссийского совещания (с участием иностранных ученых), посвящ. 95-летию со дня рождения Л.В. Таусона. Т. 1, Иркутск: Изд. Института географии СО РАН, 2012, с. 179–183.

8. Бахтин А.И., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М., Нуриева Е.М. Б30 Факторный анализ в геологии: Учебное пособие. – Казань: Казанский государственный университет, 2007. 32 с.

ЭМИССИЯ РТУТИ В АТМОСФЕРУ ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЯ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Таций Ю.Г.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
tatsy@geokhi.ru

Добыча и использование каменных углей является одним из важнейших источников загрязнения окружающей среды химическими элементами и их соединениями, присутствующими в ископаемом топливе в качестве естественных примесей, в том числе ртути. Эмиссия ртути в атмосферу из различных источников в Российской Федерации в 2001/2002 гг была оценена в соответствии с Arctic Council Action Plan to Eliminate Pollution of the Arctic (ACAP) и составила 38 т. На долю угля приходилось 14,3 т, т.е. 38%. Основная часть ртути выбрасывается из точечных источников – ТЭС и ГРЭС, муниципальных и частных котельных, заводов по производству кокса. В структуре производства электроэнергии тепловые электростанции составляют 68%, причем доля угля среди других видов топлива (газ, мазут, биотопливо и т.д.) составляет 26%. В противоположность мировым тенденциям, в электроэнергетике России уголь играет намного меньшую роль. Страна занимает второе место в мире по запасам угля и пятое место по добыче, однако доля угля в производстве тепла и электроэнергии составляет чуть более 25%. Сегодня уголь в качестве основного вида топлива используют немногим более 90 ГРЭС и ТЭЦ и еще более 20 станций используют его наряду с газом и мазутом.

«Газовая пауза» в теплоэнергетике России, объявленная в середине 1990-х, сильно затянулась, но так и не достигла своих целей. Ее результатом стал перевод многих угольных тепловых электростанций с угля на газ, а сегодня, когда цена на газ стала сопоставимой с ценой на уголь, ситуация изменилась, и речь идет уже о расширении использования угля, обратном переводе некоторых станций на уголь и строительстве новых мощных угольных станций. Однако не достигнута основная цель газовой паузы – не разработаны и не внедрены отечественные экологически чистые технологии сжигания угля.

В предлагаемой работе предпринята попытка количественно оценить эмиссию ртути в атмосферу при сжигании каменного угля в России.

Динамика добычи и потребления угля с 2000 г., показывает, что наряду с ростом добычи возрастал и экспорт. В результате внутреннее потребление оставалось примерно одинаковым – на уровне примерно 215 млн.т. За тот же период времени количество поставленного на внутренний рынок энергетического угля менялось в ту и другую сторону от 107 до 128 млн. т, а угля для коксования – от 38 до 44 млн.т. В 2013 г. на внутренний российский рынок (с учетом импорта) было поставлено 208,5 млн.т угля, из которого 115,8 млн.т на производство тепловой и электрической энергии, 39,9 млн.т – на производство кокса, 27,8 млн. т – на коммунальные нужды и в сельское хозяйство и 25 млн.т – в другие отрасли промышленности.

Для оценки эмиссии ртути в атмосферу можно использовать несколько способов:

1. По коэффициентам эмиссии. Это довольно грубая оценка по усредненным показателям, поскольку не позволяет учесть различные типы углей, различие в способах сжигания и очистки отходящих газов. Оценка по количеству выброшенной ртути на единицу выработанной электроэнергии или тепла (т.е. на кВт или кДж) был предложен в [2] для стран Евросоюза и составляла 1,6 г/ГДж для каменного угля и 3,5 г/ГДж для бурого угля. Можно также оценивать выбросы по количеству ртути на тонну сжигаемого угля. Pirrone и др. [3] предложили коэффициенты 0,05 г Hg/т угля для развитых стран и 0,12 г/т для развивающихся стран, а AMAP/UNEP [4] – 0,1–0,3 г Hg/т угля для теплоэлектростанций и 0,3 г/т для муниципальных котельных и бытовых котлов.

2. По количеству добытого угля, его потреблению и средней концентрации ртути.

3. Прямые инструментальные определения выбросов. Это самый надежный и точный, но самый сложный и дорогой путь. Применим только на крупных ТЭС и ГРЭС.

В нашей оценке мы использовали совместно первый и второй способы – определение средневзвешенной концентрации ртути в поставленном угле и коэффициенты эмиссии на ТЭС с учетом местных особенностей.

Повышенный интерес к эмиссии ртути при сжигании угля привел к резкому росту количества определений ртути в различных углях. В результате на основании большого количества экспериментальных данных была заново оценена кларковая концентрация ртути в угле [5], которая составила и для каменного и для бурого угля 0,1 г Hg на тонну угля. Кроме того, в 1988 г Клер с сотрудниками [6] определил значение фоновой концентрации в углях бывшего СССР – 0,05 г/т. Опубликованные данные по углям разных регионов [7] позволили оценить средние концентрации ртути для каждого региона. Они находятся в диапазоне от 0,02 до 0,85 г/т. Средневзвешенная концентрация для всего добытого в 2012 г. угля оказалась равной 0,082 г/т, т.е. общее количество ртути в добытом в 2012 г. угле составило 25,79 т.

Существенную часть добытых углей подвергают предварительной подготовке, в ходе которой может происходить определенное снижение уровней содержания в них ртути. В результате концентраты (обогащенный уголь) характеризуются более низкими концентрациями ртути, нежели рядовые угли. В настоящее время в нашей стране обогащается весь коксующийся уголь и только 28% энергетического угля. Практически весь обогащенный энергетический уголь уходит на экспорт.

В 2012 г. на электростанции российской Федерации было поставлено 125,8 млн.т угля, в которых по нашим оценкам содержалось 10,32 т ртути.

Коэффициенты эмиссии ртути для электростанций с различными методами очистки дымовых газов приведены в [8] для европейских электростанций и составляют для циклонов – 0,95, электростатических фильтров – 0,75, мокрых скрубберов – 0,75 и комбинации двух последних – 0,6.

Сегодня в России действует около 90 угольных тепловых электростанций и около 20 работают на смешанном топливе, где доля угля составляет от 5 до 50%. Общая электрическая мощность этих станций превышает 54 ГВт. Российские угольные электростанции значительно уступают лучшим зарубежным по степени улавливания золы, окислов серы и азота. Это объясняется не только более высоким КПД золоулавливания, но и тем, что на зарубежных электростанциях сжигается обогащенный уголь со значительно меньшей зольностью. В среднем обогащение угля может понижать содержание ртути почти на 40%. Большинство российских угольных станций имеют физически и морально устаревшее оборудование, не соответствующий современному технологическому уровню КПД. Более того, тепловые электростанции проектировали под конкретный тип угля и не всегда под качественный уголь и старались разместить недалеко от района угледобычи. Именно этим объясняется, что почти все станции расположены на Южном Урале, в Сибири и на Дальнем Востоке. Если в Европейской части России доля угля в производстве электроэнергии составляет 16%, то на Дальнем Востоке достигает 62%. Не очень хорошо обстоит дело и с системами золоочистки. Скрубберами оборудовано 46% котлов, электрофильтрами – 39%, циклонами – 10% и комбинированными системами только 5%. Учитывая вышесказанное, для расчета выбросов в российской теплоэнергетики был принят коэффициент эмиссии 0,8. Таким образом, в 2012 г в Российской Федерации станциями по производству тепла и электричества было выброшено в атмосферу 8,26 т ртути.

Еще одним из крупных источников эмиссии является производство кокса. В настоящее время в России действуют 12 коксохимических заводов, на которые в 2012 г было поставлено 39 млн.т угля. Основными поставщиками угля являются Кузнецкий и Печорский и Южно-Якутский угольные бассейны. Средневзвешенная концентрация ртути в угле этих бассейнов – 0,087 г/т, т.е с углем было поставлено 3,39 т. ртути. Ранее уже оценивали эмиссию ртути в окружающую среду при производстве металлургического кокса в России [9]. По результатам этой оценки общая эмиссия Hg в атмосферу коксохимической промышленностью страны в 2001 г. составила порядка 1,3 т, из которых около 1,2 т – непосредственно в ходе коксова-

ния углей. Для 2012 г. оценки, сделанные различными методами, дали величину выбросов ртути в пределах 1,36–1,56 т.

В муниципальные котельные, бытовые котлы и агропромышленный комплекс было поставлено 24 млн.т угля (11,1% от общей поставки), а другим потребителям, в основном промышленным предприятиям и НИИ, – 26,5 млн.т (12,3%).

Общие выбросы ртути в атмосферу от сжигания угля сведены в таблицу.

	Добыча/ потребление, млн.т	Всего Hg, т	Эмиссия в атмосферу	
			Коэффициент эмиссии, г/т	Hg, т
Общая добыча	354.8	25.79		
Теплоэнергетика	125.8	10.32	0.80*	8.26
ЖКХ и АПК	24.0	1.97	0.99	1.95
Другие потребители	26.5	2.17	0.90	1.95
Производство кокса	39.0	3.39	0.46	1.56
Всего	**215.3**	**17.85**	**0.064**	**13.72**

Проведенные расчеты содержит определенную погрешность, вытекающую из неопределенности содержания ртути в углях различных регионов, неопределенности коэффициента эмиссии ртути, распределения форм ртути в угле и в дымовых газах и т.д. Тем не менее, оценка общего объема выбросов является вполне реалистичной. При отсутствии прямых измерений эти данные хотя и являются условными, но они достаточно надежны и близки к значениям, полученным ранее. Обнадеживает также схожесть коэффициентов общей эмиссии. Для получения более точных данных по выбросам ртути в атмосферу необходимо контролировать содержание ртути в сжигаемом угле, а также непосредственно измерять ее концентрации в дымовых газах, по крайней мере, на наиболее крупных ТЭС и ГРЭС.

1. ACAP. 2005. Assessment of Mercury Releases from the Russian Federation // Arctic Council Action Plan to Eliminate Pollution of the Arctic (ACAP), Russian Federal Service for Environmental, Technological and Atomic Supervision & Danish Environmental Protection Agency. Danish EPA. Copenhagen. 2005. 332 p.

2. EMEP/EEA emission inventory guidebook 2009. Доступно на http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-emission-inventory-guidebook-2009.

3. Pirrone, N., Costa, P., Pacyna, J.M., and Ferrara, R. Mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources in the Mediterranean region // Atmos. Environ. 2001. V. 35. P. 2997–3006.

4. AMAP/UNEP: Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment, Tech. rep., Arctic Monitoring and Assessment Programme / UNEP Chemicals Branch. 2008.

5. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УРО РАН, 2005. 649 с.

6. Клер В.Р., Ненахова В.Ф., Сапрыкин Ф.Я. и др. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. М.: Наука, 1988. 256 с.

7. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник (Российская государственная компания «Росуголь»; Российский комитет по геологии и использованию недр). М.: Недра, 1996. 238 с.

8. Munthe J., Wängberg I., Chugaeva A.N., Kiseleva N.V., Smigol I.N., Bragina O.N., Anichkov S.N., Tumanovsky A.G. Emissions of mercury from coal fired power plants in Russia – final report to ACAP // IVL Swedish Environmental Research Institute, Sweden and VTI All Russia Thermal Engineering Institute. 2004.

9. Янин Е.П. Эмиссия ртути в окружающую среду при производстве кокса в России. М.: ИМГРЭ, 2004. 15 с.

БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ РТУТЬЮ В УСЛОВИЯХ ВОЗМОЖНОГО ЗАКИСЛЕНИЯ (НА ПРИМЕРЕ ВЛИЯНИЯ КРУПНОГО МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО КОМБИНАТА)

Таций Ю.Г., Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
tatsy@geokhi.ru

Южный Урал относится к регионам, где развитие промышленности нанесло громадный вред окружающей среде. В зоне действия горнопромышленных и металлургических предприятий образовались локальные техногенные геохимические аномалии, которые можно рассматривать в качестве природно-техногенных полигонов для изучения процессов вовлечения химических веществ в миграционные потоки.

Одним из экологически неблагополучных является район г. Карабаша Челябинской области, где с начала века происходит добыча и переработка сульфидных медных руд и выплавка черновой меди. Несоблюдение экологических нормативов привело к образованию вокруг комбината геотехногенной зоны с интенсивным загрязнением окружающей среды тяжелыми металлами и металлоидами за счет выбросов и сбросов металлургического комбината. В результате проводимой с 2004 г. коренной реконструкции и модернизации комбината и изменения технологии выбросы загрязняющих веществ в атмосферу снизились в десятки раз, однако район продолжает подвергаться, хотя и в меньшей степени, воздействию газообразных и пылевых выбросов, и ситуация далека от идеальной.

По оценкам, сделанным на 2001/2002 гг. [1], величина эмиссии ртути в атмосферу при производстве меди и цинка составляла по официальным данным (с определенной долей неопределенности) 14%, уступая только сжиганию угля (38%). К сожалению, до настоящего времени ртуть не входит в число элементов, подлежащих обязательному контролю на медеплавильных предприятиях. Поэтому судить о присутствии ртути в выбросах можно только опосредованно, по степени загрязнения природных объектов – атмосферных осадков, почв, вод, донных отложений, рыбы.

Карабаш расположен в плоской долине, протянувшейся с юго-запада на северо-восток. Ориентировка горных гряд с высотами до 600 м и преобладание западных ветров создает сложную картину распределения выбросов, а в безветренную погоду приводит к их оседанию на городской территории. Восточное горное обрамление города, являясь орографическим барьером на господствующем направлении эмиссий, препятствует их быстрому оттоку и способствует возникновению в долине инверсионных (смоговых) ситуаций.

Отбор «фоновых» дождевых осадков проводили в 2007–2010 гг. на расстоянии 25–30 км от Карабаша [2]. Техногенные выпадения отбирали в августе 2013 г. примерно в 2 км от точки выбросов при неблагоприятных метеорологических условиях. Сразу после отбора замеряли pH. Отбор проб воды, донных отложений и почв проводили во время полевых сезонов 2011–2013 гг. Для оценки загрязнения почв за счет атмосферных выпадений использовали отбор поверхностных проб с глубины 0–10 см, при этом опробовали горизонты A_0 (подстилка) и A.

В качестве рыбы-биоиндикатора был выбран лещ (*Abramis brama L.*). Из каждого водоема обследовали по 5 особей, вес которых находился в диапазоне 300–500 г. На анализ отбирались жабры, печень, почки, мышцы и скелет. Биоаккумуляция элементов в организме рыб может служить индикатором загрязнения окружающей среды и более информативно отражать степень воздействия на организмы, нежели содержание элементов в воде [3]. Для ртути это особенно актуально, поскольку в организме рыб она накапливается в форме метилртути. Оценку биоаккумуляции в рыбах проводили в сравнении с биоаккумуляцией у рыб оз. Селигер, расположенного вдали от горно-металлургических комплексов и рассматриваемого в качестве «фонового».

Концентрации ртути в жидких пробах и рыбах после соответствующей пробоподготовки определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, а в твердых пробах – атомно-абсорбционным методом с пиролитической отгонкой ртути и накоплением на золотом коллекторе.

Основным фактором техногенного воздействия на окружающую среду Карабашской геотехногенной системы, как и всей территории Южного Урала, являются пылегазовые выбросы предприятий металлургического комплекса (аэральный тип техногенеза). Атмосферные осадки являются основными концентраторами и временной депонирующей средой для выбросов металлургических предприятий, содержащих в больших количествах диоксид серы, что обусловливает формирование «кислых дождей» с pH 3.5–3.8 и аномальными концентрациями металлов в растворимой и нерастворимой (твердофазной) форме. Содержание растворимых форм ртути в дождевых осадках сильно варьирует и в большинстве проб, как фоновых, так и техногенных, находится в пределах 20 нг/л. Однако в отдельных пробах концентрация может достигать 1 мкг/л. Полученные результаты показали, что дождевые осадки не могут служить показателем аэротехногенных выбросов ртути. Даже в очевидно техногенных осадках, отобранных в первые минуты ливня при сильно загазованной выбросами атмосфере и показавших тысячекратные превышения концентрации по основным элементам-загрязнителям при pH около 3, концентрации ртути составила единицы нг/л.

Вместе с тем, в пробах почвогрунтов, отобранных на склоне горной гряды, подвергающейся интенсивному воздействию выбросов, отмечено значительное увеличение концентрации ртути вниз по склону. Можно предположить, что в условиях полного отсутствия верхнего почвенного слоя и интенсивного размывания склона в период дождей и снеготаяния, это может свидетельствовать о постепенном смыве выпадающей из атмосферы ртути. Характерно, что аналогично ведут себя и концентрации основных элементов-загрязнителей, присутствующие в выбросах комбината, – Cu, Zn, As и Pb.

Зональным типом почв в районе Карабаша являются серые лесные почвы, которые в естественном состоянии характеризуются субнейтральной или слабокислой реакцией почвенного профиля с pH от 5,8 до 6,7, низким содержанием гумуса, малой суммой обменных катионов и отсутствием карбонатов. Это определяет невысокую природную буферность почв и потенциально слабую комплексообразующую способность отдельных фракций почв для связывания поступающих с аэральным потоком тяжелых металлов.

Многолетняя деятельность медеплавильного комбината создала предпосылки для развития активных деградационных процессов – эрозии почв и исчезновения растительного покрова, в результате чего сформировались две природно-техногенные зоны – импактная и буферная. Импактная зона представляет собой фактически техногенную пустошь, где почвы испытывают максимальную техногенную нагрузку, а средняя величина показателя pH – 4,8 (минимальное зафиксированное значение в водной вытяжке верхнего горизонта – 2,5). Буферная зона характеризуется мертвопокровным березняком, выделенным по морфологическим признакам состояния единственного представителя древесного яруса – березы (*Betula pendula*), наиболее устойчивого к дымам медеплавильного производства. Травяной (травяно-кустарничковый) и моховой ярусы отсутствуют. Сильное антропогенное загрязнения снижает скорость биохимических процессов и тормозит или полностью прекращает процесс деструкции органического вещества в подстилке. В этих условиях изменяется фракционный состав подстилки вплоть до отсутствия в ее составе следов живого напочвенного покрова. Подстилка, отобранная в зоне мертвопокровного березняка, состоит из березового опада с отсутствием следов разложения. Однако, если концентрации Cu, Zn, и Pb As в опаде многократно превышают концентрации в верхнем горизонте почв, то для ртути эта разница не столь значительна, а в некоторых случаях концентрации в опаде даже ниже.

Результаты анализа образцов, отобранных в различных частях города, показали, что концентрация ртути во всех пробах в той или иной степени превышает фоновую концентрацию (0,01 мг/кг [4]), а 30 % проб дали превышение ПДК (2,1 мкг/кг) от 1,6 до 6 раз. Содержание гумуса по городу довольно низкое и составляет 2–4 %. Наиболее высокие

содержания (4,1–4,5%) зафиксированы в южной части, что совпадает и с повышенными концентрациями ртути. Характерно, что даже на искусственно созданных привозных почвах приусадебных участков концентрации тяжелых металлов постепенно повышаются со временем. На обследованном участке концентрация ртути в почве за 10 лет повысилась примерно в 3 раза, хотя и не достигла уровня содержания в окружающей «родной» почве (2,5 мг/кг). Полученные результаты показывают, что по степени загрязнения почв ртутью территория города может быть отнесена к зоне «чрезвычайной экологической ситуации».

Из водных источников было обследовано озеро Серебры, которое является одним из источников водоснабжения г. Карабаш и прямо и опосредованно подвергается аэротехногенному влиянию. Озеро расположено примерно в 5 км к северу от комбината, куда, в соответствии с розой ветров, переносится лишь 15% воздушных масс. Однако вследствие особенностей рельефа при неблагоприятных метеорологических условиях и образовании температурных инверсий б**о**льшая часть выбросов оседает в пределах межгорной долины.

Химический состав поверхностных вод в зоне деятельности комбината значительно отличается от природных и отражает характер техногенного загрязнения. Концентрации большинства элементов в воде оз. Серебры многократно превышают содержания этих элементов в оз. Селигер, рассматриваемого в качестве фонового. Если вода Селигера удовлетворяет требованиям, предъявляемым к питьевым водам по рассматриваемым элементам, то вода Серебров не удовлетворяет по мышьяку и сурьме, а нормативы для водоемов рыбохозяйственного назначения в превышены по 5 элементам, включая Hg (0,04 мкг/л), и превышают опасные для гидробионтов уровни. При этом pH озера остается нормальным – 6,5.

Содержания халькофильных элементов в донных отложениях оз. Серебры превосходят содержания в оз. Селигер уже на два порядка. Коэффициенты обогащения ртути в верхнем (0–2 см) слое донных отложений озера Серебры относительно их содержания в слое, соответствующем доиндустриальному периоду для разных колонок составляют от 150 до 250. В соответствии с [5] содержания Hg, Cd, Pb, Cu, Zn и As соответствуют IV классу загрязнения (опасно загрязненные).

Оценка биоаккумуляции элементов в физиологических системах рыб оз. Серебры как индикатора загрязнения окружающей среды является, в конечном счете, оценкой воздействия медеплавильного комбината на гидробионтов через цепочку выбросы – атмосферные осадки – почва – озеро (вода, донные отложения) – рыба. Рыбы, как и другие организмы, способны накапливать элементы в гораздо больших количествах, нежели их содержание в воде, а о степени их накопления можно судить по величине биоконцентрации – отношению содержания в том или ином органе или ткани к концентрации в воде.

Полученные результаты показали, что ртуть в рыбе накапливается в основном в мышцах и печени. Ни в Серебрах, ни в Селигере превышения нормативов содержаний ртути в рыбе обнаружено не было. Наибольшего накопления ртути следовало бы ожидать у лещей из озера Серебры, где и вода и в огромной степени донные отложения более загрязнены. Однако в Селигере содержание ртути во всех органах и тканях лещей озера в несколько раз больше, а биоконцентрация в печени и почках превышает 8000 (в Серебрах около 600) по отношению к концентрации в воде. Возможным объяснением может быть антагонистическое действие селена. Селен, обладая антиканцерогенными свойствами и антимутагенным эффектом, способен противодействовать токсическому влиянию тяжелых металлов. И хотя концентрация Se в воде невелика, его содержания в органах и тканях рыб оз. Серебры значительны, а биоконцентрация в печени превышает 10000. Более чем достаточное накопление селена в организме лещей, вероятно, препятствует излишнему накоплению ртути, что не умаляет ее токсичных свойств. Кроме того, в виду повышенного содержания серы в атмосферных выпадениях, почве и донных отложениях и при нейтральных pH, ртуть в озере Серебры может быть в значительной мере связана с соединениями серы.

Полученные результаты показали, что хотя источник или причина обширного загрязнения ртутью почв городской территории и донных отложений озера Серебры не установлены, несомненно, что это прямо или косвенно связано с деятельностью медеплавильного

комбината. Из-за повышенных содержаний серы ртуть находится в основном в связанном состоянии, и ее содержания в продуктах растениеводства (картофеле, моркови, луке, свекле) и рыбе не превышают допустимых норм. Вместе с тем, депонирование больших количеств ртути в почвах и донных отложениях не отменяет ее токсических свойств, которые могут в полной мере проявиться при резком изменении условий окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 14-17-00460.

1. ACAP. 2005. Assessment of Mercury Releases from the Russian Federation. Arctic Council Action Plan to Eliminate Pollution of the Arctic (ACAP), Russian Federal Service for Environmental, Technological and Atomic Supervision & Danish Environmental Protection Agency. Danish EPA, Copenhagen. 2005. 335 p.

2. Удачин В.Н., Джейджи М., Аминов П.Г., Лонщакова Г.Ф., Филиппова К.А., Дерягин В.В., Удачина Л.Г. Химический состав атмосферных осадков Южного Урала // Естетственные и технические науки. 2010. № 6. С. 304–311.

3. Moiseenko T. I., Kudryavtseva L.P. Trace metals accumulation and fish pathologies in areas affected by mining and metallurgical enterprises // Environmental Pollution, 2002, Vol. 114, N 2. P. 285–297.

4. Нестеренко В.С. Городские ассоциации элементов–загрязнителей окружающей среды в г. Карабаше Челябинской области как отражение рудно–химических характеристик минерального сырья // Известия Челябинского научного центра. 2006. Вып. 3. С. 58–62.

5. Нормы и критерии оценки загрязненности донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга. Региональный норматив. 1996.

РТУТЬ В ВОЛОСАХ КАК ИНДИКАТОР СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЕЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЧЕЛОВЕКА

Таций Ю.Г.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
tatsy@geokhi.ru

Окружающая человека среда является главным фактором, определяющим как здоровье отдельного человека, так и населения в целом. Анализ воздуха, поверхностных вод, почв хотя и дает представление об экологическом состоянии среды обитания, но не позволяет оценить влияние загрязнения на человеческий организм. Поэтому все большее значение начинает приобретать биомониторинг, как способ оценки результирующего воздействия загрязнения на человека на основе измерения концентраций химических веществ и их метаболитов в крови, моче, слюне, волосах или тканях. Мониторинг микроэлементов в организме человека имеет крайне важное значение, поскольку изменение их концентраций можно использовать как в качестве индикаторов избытка или недостатка конкретных питательных веществ в рационе, так и индикаторов воздействия элементов-токсикантов за счет неблагополучного состояния окружающей среды.

В настоящее время накоплено большое количество данных о функциональной роли многих элементов в микроэлементном статусе человека. На основе многочисленных исследований оценены количественные значения физиологической нормы, а также дефицита и избытка как эссенциальных, так и неэссенциальных, в том числе токсичных, элементов. Уровни микроэлементов в организме человека чаще всего оценивают по их содержанию в крови, моче, волосах или других тканях. Хотя анализы крови и мочи являются наиболее традиционными, они могут меняться в течение дня в зависимости от физиологического состояния, питания, внешних условий. В отличие от них, волосы обеспечивают постоянную регистрацию микроэлементов, связанных метаболизмом и ассимиляцией из окружающей среды, а также сохраняют эту информацию достаточно длительное время.

Волосы являются второй по порядку метаболической активности тканью после костного мозга. Питательным источником растущих волос является кровь, которая содержит следы всего, что попадает в организм человека. Любой ксенобиотик и его метаболиты могут быть включен в матрицу растущих волос, образуя временной профиль. Вырастая на 0,2–0,5 мм в день, они накапливают и хранят информацию о состоянии человека и среды, в которой он находится. Если биологические жидкости дают представление о коротком промежутке – от часов до суток, то волосы, в зависимости от длины, могут представлять период от нескольких дней до нескольких месяцев или даже нескольких лет. Наконец, человеческий волос является хорошим примером ткани, которую легко отбирать, легко хранить и готовить для анализа, поскольку для этого не требуется специальных методов. Именно поэтому химический анализ волос в последние годы получил такое широкое распространение при определении микроэлементного статуса человека и оценки воздействия элементов – загрязнителей окружающей среды.

В результате многолетнего использования волос в качестве биоиндикатора были выбраны оптимальные процедуры отбора образцов, методы их очистки от внешних (экзогенных) загрязнений и установлены нормальные значения для большинства элементов. Эти вопросы довольно подробно рассмотрены в литературе. Вместе с тем, следует отметить, что на сегодняшний день нет, и возможно не будет, достоверных данных по общеприменимым пределам нормальных уровней для отдельных микроэлементов в волосах. Они, как правило, варьируют от одного географического региона к другому, в зависимости от условий естественного фона, включая состав почвы, концентрации в воде и пище и особенностей питания. Поэтому все выводы по наблюда-

емому району необходимо сравнивать со значениями из не подвергавшихся воздействию контрольных групп.

В данной работе сделан краткий обзор содержания ртути в волосах, их влияния на здоровье населения, а также зависимости концентраций от среды обитания.

Ртуть не является эссенциальным (жизненно необходимым) элементом и ее несомненная роль в физиологии все еще остается неясной. Влияние ртути на процессы жизнедеятельности до сих пор рассматривается исключительно с точки зрения токсикологии. Тем не менее, отсутствие знаний о биохимических механизмах действия ртути не является основанием для отрицания ее биологической роли. Известно, например, что ртуть и ее соли еще с древних времен применяли для лечения туберкулеза, сифилиса и ревматизма.

Существует несколько основных путей попадания ртути в организм человека – поступление с водой и продуктами питания, вдыхание загрязненного воздуха (в том числе курение), а также в результате выделения из зубных амальгам. Элементарная ртуть (Hg°) является преобладающей формой в атмосфере, неорганические соли образуют основные химические формы в питьевой воде, а рыба и морепродукты являются основным источником органической ртути.

Мобильность, токсичность и накопление Hg зависит от ее формы. Если жидкая элементарная ртуть очень слабо поглощается в желудочно-кишечном тракте, то до 80% паров Hg° сорбируется в легких, а метилртуть почти полностью сорбируется в желудочно-кишечном тракте. Оказавшись в крови, ртуть примерно в течение 4 суток распределяется по всем тканям, накапливаясь в основном в головном мозге и почках.

Метилртуть легко включается в волосы во время их формирования и ее концентрация в волосах пропорциональна концентрации в крови. Соотношение уровней в крови и волосах составляет примерно 1:250 со значительными индивидуальными вариациями. При этом следует учитывать, что существует временной промежуток в 2–4 недели между нахождением ртути в крови и появлением соответствующего сегмента волос над поверхностью кожи. Появление пика MeHg в крови происходит через 4–14 часов после попадания в организм. Период полувыведения ртути составляет 35–100 суток (в среднем 65 суток) (WHO, 1991).

В отличие от MeHg включение неорганических форм Hg в период роста волос более ограничено. Это подтверждается случаями сильной интоксикации металлической ртутью и ее неорганическими солями, когда при высоких содержаниях ртути в крови, ее содержания в волосах были относительно невелики (см., например, [2]). Поэтому считается, что человеческие волосы являются наилучшим индикатором для оценки воздействия именно метилртути. В случае, когда в окружающей среде присутствуют летучие формы неорганической Hg, например, при наличии хлорно-щелочного производства или мелкомасштабной кустарной добычи ртути или золота, элементарная Hg может накапливаться в волосах за счет обычной сорбции из атмосферы. Обычная подготовка образцов волос к анализу включает их очистку от внешних загрязнений, однако такая очистка часто дает невоспроизводимых результатов. Поверхность волос не является однородной и имеет многочисленные повреждения и трещины, что делает степень проникновения экзогенной ртути трудно предсказуемой. Кроме того, чистка волос не исключает вероятности удаления и части эндогенной ртути, поступившей из крови в процессе роста.

Наиболее токсичными являются органические формы ртути. Известно, что MeHg способна нарушать деление нейронных клеток и их миграцию при развитии мозга. Из-за способности этого соединения пересекать плацентарный барьер, MeHg представляет особую опасность для развивающегося плода и с ее пренатальным воздействием связывают задержку развития и перестройку вегетативной нервной системы плода. Однако хроническое воздействие Hg и MeHg может иметь пагубные последствия для неврологической деятельности и взрослого человека. Большая часть ртути в волосах находится в виде метилртути, доля которой в некоторых регионах доходит до 90–100%.

Хроническое воздействие ртути на детей и взрослых может повредить нервную систему, вызывать сужение зрения, расстройства слуха и речи, атаксию (нарушение координации движений) и периферическую нейропатию. Метилртуть накапливается во многих тканях тела, включая центральную нервную систему, сердце, мышцы, печень и почки.

Для того чтобы волосы стали приемлемым индикатором воздействия ртути, должны быть установлены нормальные значения ее содержания. К сожалению, в настоящее время ученые и законодатели из международных и национальных организаций не достигли консенсуса по рекомендациям относительно поступления метилртути с пищей и, соответственно, о нормативах ее содержания в биосредех (крови, моче, волосах). Это связано с тем, что такие организации как Организация ООН по продовольствию и сельскому хозяйству (FAO), Всемирная организация здравоохранения (WHO) [3], американские Управление по контролю качества пищевых продуктов и лекарственных средств (FDA), Агентство по регистрации токсичных веществ и заболеваний (ATSDR) [4] и Агентство по охране окружающей среды (USEPA) [5] используют для выработки рекомендаций разные эпидемиологические исследования. FDA основывает свои рекомендации о поступлении MeHg с пищей по данным, полученным при изучении массовых отравлений в Минамате и Ниигате (Япония) и в Ираке; ATSDR и USEPA – из изучения групп на Сейшельских и Фарерских островах, соответственно, а WHO рассматривает группы и Сейшельских и Фарерских островов.

В РФ приняты фоновые уровни ртути в крови – 2 мкг/100 мл, моче – 2–5 мкг/л, волосах – 0,5–1 мкг/г. Биологически допустимыми считаются содержания ртути: в крови – 5 мкг/100 мл, моче – 10 мкг/л, волосах – 5,0 мкг/г [6].

В волосах, как правило, определяют общую ртуть, что в большинстве случаев считается достаточным, поскольку в большинстве исследований, посвященных MeHg, указывается, что большая часть ртути в волосах находится в метилированной форме. Основным источником поступления метилртути является рыба, поскольку из всех продуктов питания только рыба и морепродукты содержат MeHg. Вместе с тем, определение различных форм может дать дополнительную и важную информацию о характере поступления, эндогенном или экзогенном загрязнении волос.

Диапазон разброса содержаний ртути в волосах очень велик. Обычно уровень ртути в волосах человека, проживающего в экологически чистом регионе и не употребляющего в пищу рыбу, составляет менее 1 мг/кг, а у часто употребляющих рыбу может достигать 30 мг/кг. Самое высокое, упоминаемое в литературе содержание, составляло 2436 мг/кг [7].

На основании анализа обширной литературы по определению ртути в волосах можно сделать несколько выводов:

1. Содержание ртути в волосах часто не коррелирует с симптомами токсичности. Известны случаи высоких содержаний (более 300 мг/кг) при полном отсутствии симптомов.

2. Содержание ртути в волосах часто не коррелирует с концентрацией ртути в крови, поскольку кровь может содержать большие количества неорганической ртути, которая плохо передается в состав волос.

3. Волосы наиболее полезны при оценке воздействия ртутьорганических соединений (например, метилртути).

4. При анализе волос существует вероятность неправильной интерпретации результатов, особенно в случаях отклонения от «нормы». При решении вопроса, испытывал ли конкретный человек токсическое воздействие или нет, следует внимательно учитывать индивидуальные особенности, способные влиять на результат – возраст, пол, образ жизни, регион проживания, характер питания и т.д.

5. Определение ртути в волосах является неинвазивным, экспрессным и дешевым методом, позволяющим оперативно обследовать большие группы населения.

1. ВОЗ. Метиртуть. Гигиенические критерии состояния окружающей среды 101. Медицина. 1993. 124 с.

2. Моисеенко В.Г., Радомская В.И., Радомский С.М., Пискунов Ю.Г., Савинова Т.А., Леншин А.В. Интоксикация человеческого организма металлической ртутью // Вестник ДВО РАН. 2004. № 3. С. 100–110.

3. JECFA – Joint Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)/World Health Organization (WHO) Expert Committee on Food Additives. Summary and conclusions, sixty-first meeting, Rome, 10–19, June 2003. Доступно на: http://www.chem.unep.ch/mercury/Report/JECFA-PTWI.htm.

4. Toxicological Profile for Mercury. Department of Health and Human Services, ATSDR. Atlanta. 1999. 676 p.

5. USEPA (2001). Reference Dose for Methylmercury. Доступно на: http://www.epa.gov/iris.

6. Ориентировочные фоновые и допустимые биологические уровни некоторых тяжелых металлов в биосубстратах у населения, не имеющего с ними профессионального контакта. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия. Приложение 1. Утверждено МПР РФ 30.11.1992.

7. Pierce P.E., Thompson J.F., Likosky W.H., Nickey L.N., Barthel W.F., Hinman A.R. Alkyl mercury poisoning in humans // JAMA. 1972. Vol. 220. P. 1439–1442.

ПРОБЛЕМА РТУТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ АРКТИКИ НА ПРИМЕРЕ РЫБ ВОДОЕМОВ МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ

Терентьев П.М., Кашулин Н.А.
Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Апатиты
p_terentjev@inep.ksc.ru

Проблема загрязнения экосистем токсическими элементами антропогенного происхождения, как известно, не теряет своей значимости. Среди множества токсических агентов, в особенности чуждых природным системам, наибольшую опасность представляют соединения ртути [1–5]. Ртуть и ее соединения чрезвычайно токсичны для животных и человека. Известно, что ртуть способна проявлять свое токсическое воздействие для людей и в концентрации 0,005 мг/л, являясь кумулятивным ядом. Концентрация ртути в воде 0,008 мг/л способна оказывать токсическое действие на рыб [6]. Очевидность негативных последствий воздействия соединений ртути для организмов любого уровня организации делает токсикологические исследования в этой области весьма актуальными, в особенности в районах, где уровни нагрузки поллютанта на биологические системы чрезвычайно велика. Вместе с тем, для Арктики и субарктических широт, где отсутствуют значительные источники ртутного загрязнения, в последние десятилетия отмечается устойчивая тенденция к увеличению ее содержаний в природных средах [7].

Ежегодное поступление ртути в атмосферу от промышленных источников составляет более 2000 т. Основные источники ее поступления сосредоточены в Азии, где интенсивность выбросов соединений ртути в атмосферу имеет тенденцию к росту (рис. 1). Несмотря на значительную удаленность основных мировых источников поступления ртути в атмосферу, процессы глобального переноса загрязняющих веществ и изменения климата приводят к усилению нагрузки на экосистемы арктических широт [8].

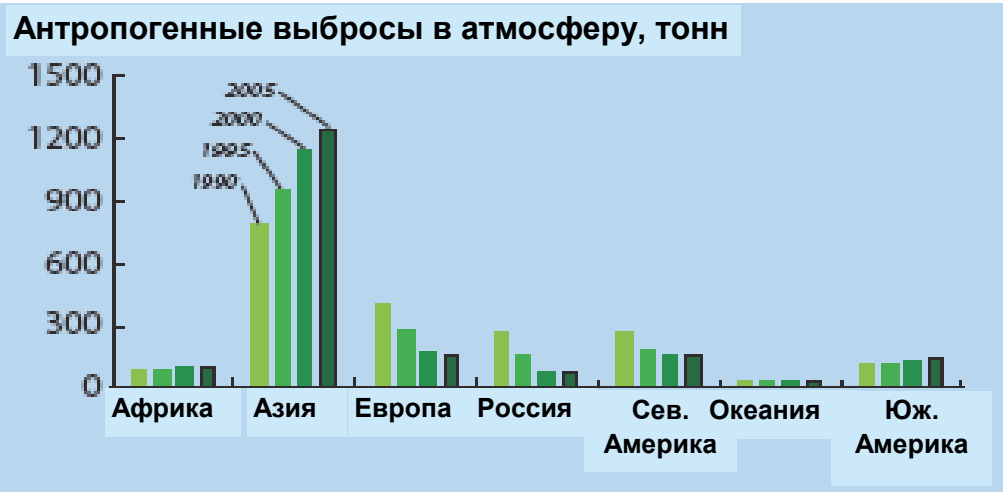


Рис. 1. Мировые выбросы ртути в атмосферу от промышленных источников.

Так, за последние 15 лет практически во всех водоемах Мурманской области отмечена тенденция к росту содержаний ртути. Это относится как к живым организмам (рыбам), так и к другим природным средам. В частности, аналогичные тенденции характерны и для донных отложений [9]. В рамках рассматриваемой работы приводятся результаты многолетних исследований по накоплению ртути в различных органах рыб водоемов приграничного района Норвегии, Финляндии и России (Мурманская область).

Результаты основаны на материалах исследований ИППЭС КНЦ РАН в ходе реализации международных программ мониторинга и оценки состояния пресноводных экосистем региона в 2002 по 2013 гг. Анализ содержания ртути проводили для сига, щуки, окуня,

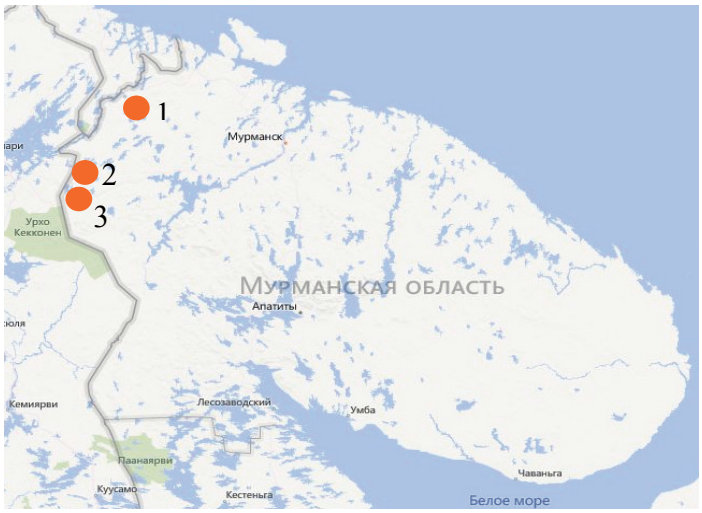


Рис. 2. Схема района исследований
(1 – оз. Шуонияур; 2 – оз. Виртуовошъяур; 3 – оз. Кочеяур).

а также арктического гольца и кумжи. В лаборатории навеску ткани высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105ºС. Пробы разлагались в микроволновой печи Multiwave 3000 (Anton Paar, AUSTRIA) в тефлоновых автоклавах по программе разложения мягких тканей рыбы, указанной в руководстве: навеска 0,5–0,7 г, 2 мл воды, 4 мл HNO_3, 0,5 мл HCl; 13 мин при мощности 600 Вт, 10 мин при мощности 400, 20 мин – охлаждение. После разложения объем пробы доводили до 15 мл. Определение содержания ртути проводили с помощью атомной абсорбции методом холодного пара на FIMS (Perkin-Elmer) с разбавлением проб от 5 до 500 раз.

Согласно санитарно-гигиеническим нормативам РФ [10] содержание ртути в рыбе пресноводной нехищной не должно превышать 0,3 мг/кг; а хищной – 0,6 мг/кг. В системе нормативов ПДК эта величина для рыбопродуктов составляет 0,5 мкг/г сырого веса [11]. Таким образом, в пересчете на сухой вес с учетом высушивания пробы предельно допустимая концентрация ртути в тканях рыб определяется значением порядка 2,2–2,3 мкг/г сухого веса.

В ходе исследований было показано, что в органах гольца и кумжи оз. Шуонияур содержание ртути не превышает установленных нормативов. Отмечено, что в печени и мышцах кумжи концентрации ртути выше. Кроме того, в последнее десятилетие регистрируется рост концентрации токсиканта в органах гольца (рис. 3). Наиболее высокие содержания ртути в почках рыб достигали 1,26 мкг/г (голец) и 1,14 мкг/г (кумжа). Достоверные отличия в накоплении ртути выявлены в жабрах и печени гольца в 2005 и 2012 гг. ($t = 2{,}54–4.99$, $p < 0{,}0001$).

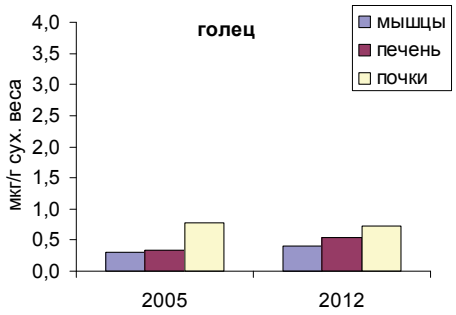


Рис. 3. Среднее содержание ртути в органах гольца
оз. Шуонияур за различные периоды исследований.

Особенностям накопления ртути в организмах рыб оз. Виртуовошъяур и Кочеяур было уделено особое внимание, поскольку здесь ранее были зарегистрированы превышения предельно допустимых концентраций по ее содержанию в мышечной ткани окуня и щуки [12].

Как правило, концентрации ртути у рыб в мышцах ниже по сравнению с печенью и почками. В оз. Виртуовошъяур содержание металла в тканях окуня и щуки лежали в пределах 0,7–2,8 мкг/г. В почках и печени наиболее высокие содержания ртути зарегистрированы у сига (1,9 и 1,7 мкг/г, соответственно). Для данного вида характерны и более высокие пределы варьирования минимальных и максимальных значений концентраций токсиканта в организме. Общей закономерностью для данного элемента является тенденция к постоянному росту содержания в организмах рыб, отмечаемой ранее для малых озер приграничного района [13] (рис. 4). Содержания ртути в мышечной ткани рыб достоверно отличались между рассматриваемыми видами ($t = 2{,}77–15{,}34$, $p < 0{,}001$). В печени межвидовые различия статистически подтверждались для сига и окуня в 2005 и 2013 гг. ($t = 2{,}61$ и $2{,}87$, $p < 0{,}05$).

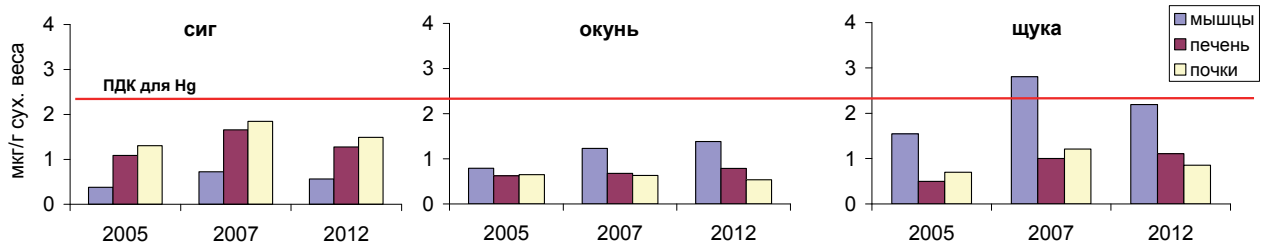


Рис. 4. Средние содержания ртути в органах рыб оз. Виртуовошъяур за различные периоды исследований.

Как и для оз. Виртуовошъяур в оз. Кочеяур были зарегистрированы превышения ПДК по ртути в мышечной ткани окуня и щуки. Средние содержания с превышениями нормативов отмечены у окуня (2,5–3,2 мкг/г) за весь период наблюдений, а у щуки (2,4 мкг/г) в 2007. В остальных органах концентрации ртути не превышали 2 мкг/г сухого веса (рис. 5). Содержания ртути в органах рыб в выборке варьировали в значительных пределах, в особенности у окуня. В целом отмечена закономерность, связанная с ростом содержаний ртути в тканях рыб в период с 2002 по 2009 гг. Уровни накопления ртути достоверно отличались у окуня по отношению к сигу и щуке в мышечной ткани ($t = 2{,}63–19{,}37$, $p < 0{,}001$), в печени ($t = 2{,}80–3{,}58$, $p < 0{,}001$), почках ($t = 2{,}68–3{,}05$, $p < 0{,}01$).

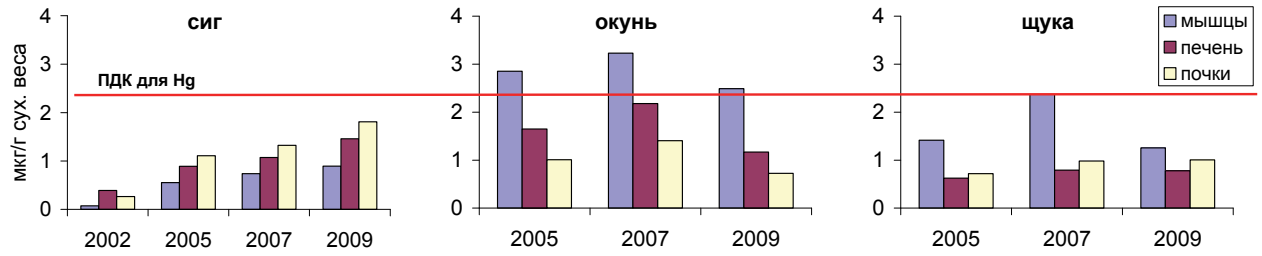


Рис. 5. Средние содержания ртути в органах рыб оз. Кочеяур за различные периоды исследований.

Рассматриваемые водоемы расположены на значительном удалении от крупнейшего в северо-западной части источника промышленного загрязнения – предприятия цветной металлургии «Печенганикель», входящего в структуру Кольской ГМК. Основными загрязняющими веществами, поступающими в атмосферу от данного предприятия, являются медь и никель. Подтверждением глобального характера распространения ртути является отсутствие градиентной зависимости ее накопления в органах рыб и донных отложениях водоемов в районе влияния указанного комбината. Ранее, было показано, что никель, являющийся приоритетным загрязняющим веществом, определяет интенсивность накопления других тяжелых металлов [14], и, в частности, ртути (рис. 6).

Таким образом, уровни накопления ртути в организмах рыб исследованных водоемов могут отражать процессы глобального загрязнения природных экосистем, о чем свидетельствует отсутствие градиентных зависимостей, определяемых нагрузкой металла на водоемы от локальных источников промышленного загрязнения. Как правило, наиболее высокие содержания ртути зарегистрированы в органах и тканях хищных видов.

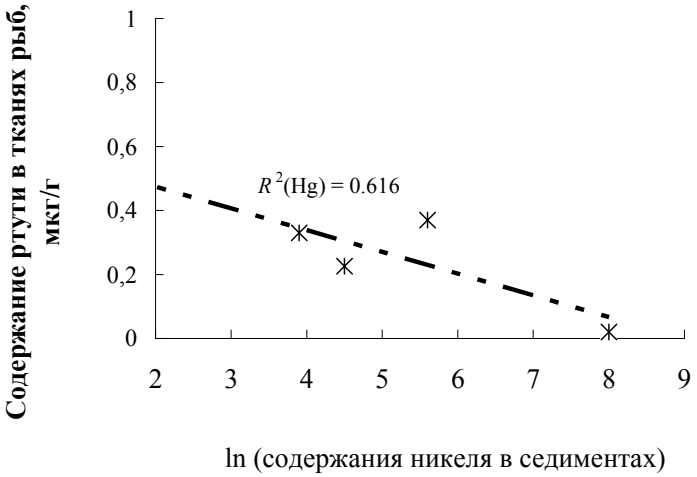


Рис. 6. Взаимосвязь между содержанием Hg в индикаторных органах сига и уровнем техногенной нагрузки на водоемы (натуральный логарифм концентрации Ni в поверхностном слое донных отложений).

Очевидно, что в будущем интенсивность нагрузки соединений ртути на экосистемы арктических и субарктических широт будет усиливаться, что требует более пристального внимания и решения на государственном и международном уровне. Необходим постоянный контроль уровней ее антропогенной нагрузки с периодичностью не реже одного раза в три года. Рыбы могут служить в качестве наиболее эффективных индикаторов ртутного загрязнения пресноводных экосистем Мурманской области.

1. Кочарян А.Г., Морковкина И.К., Сафонова К.И. Поведение ртути в водохранилищах и озерах // Поведение ртути и других ТМ в экосистемах Ч III. Новосибирск, 1989. с. 88–127.

2. Сухенко С.А. Ртуть в водохранилищах: новый аспект антропогенного загрязнения биосферы. Аналит. Обзор // СО РАН. Ин-т вод. и экол. Проблем. ГПНТБ. Новосибирск. 1995. 59с. (Сер. «Экология». Вып. 36).

3. Янин Е.П. Добыча и производство ртути в СНГ как источник загрязнения окружающей среды // Эколого-геохимические проблемы ртути (сборник научных статей). М., 2000, с. 38–59.

4. Воробьев В.И., Самилкин Н.С. Микроэлементы у растительноядных рыб // Роль микроэлементов в жизни водоемов. М. Наука, 1980. С.24–49.

5. Немова Н.Н. Биохимические эффекты накопления ртути у рыбы. М.: Наука, 2005. 168 с.

6. Шачнева Е.Ю. Воздействие тяжелых токсичных металлов на окружающую среду // Научный потенциал регионов на службу модернизации. Астрахань. АИСИ. №2 (3). 2012. С. 127–134.

7. AMAP Arctic Pollution (AMAP). Oslo, 2002. 212p.

8. http://www.amap.no/mercury-emissions

9. Кашулин Н.А., Даувальтер В.А., Сандимиров С.С., Терентьев П.М., Денисов Д.Б. Экологический каталог озер Мурманской области. Северо-западная часть Мурманской области и приграничные территории сопредельных стран. Апатиты Изд-во КНЦ РАН. Ч.1. 2009. 226 с.

10. Комов В.Т., Степанова И.К., Гремячих В.А. Содержание ртути в мыщцах рыб из водоемов Северо-Запада России: Причины интенсивного накопления и оценка негативного эффекта на состояние здоровья людей // Актуальные проблемы водной токсикологии. Борок: ИБВВ РАН, 2004. С. 99–123.

11. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V–VIII групп / А.Л. Бандман, Т.Д. Греков, В.И. Давыдова и др. – Л.: Химия. 1989. 592 с.

12. Терентьев П.М. Особенности накопления ртути в организмах рыб Кольского севера. Труды Всероссийской научной конференции с международным участием «Экологические проблемы пресноводных рыбохозяйственных водоемов России»,посвященная 80летию Татарского отделения ФГНУ «ГосНИОРХ» г. Казань, 18–20 октября 2011 г. С. 352–356.

13. Kashulin N.A., Dauvalter V.A., Terentjev P.M., Sandimirov S.S., Koroleva I.M. Catalogue of lakes in the Russian, Finnish and Norwegian Border Area // Finland, Kuopio: Kopijyva Oy, 2008. 141 p.

14. Kashulin N.A., Terentyev P.M., Amundsen P.-A., Dauvalter V.A., Sandimirov S.S., Kashulin A.N. Specific features of accumulation of Cu, Ni, Zn, Cd, and Hg in two whitefish *Coregonus lavaretus* (L.) morphs inhabiting the Inari–Pasvik lacustrine–riverine system // Inland water biology. V. 4. № 3. 2011. P. 383–392.

СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОЁМОВ ПОЛЯРНОГО УРАЛА И ПРИЛЕГАЮЩЕЙ ЧАСТИ БОЛЬШЕЗЕМЕЛЬСКОЙ ТУНДРЫ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ МАГИСТРАЛЬНОГО ГАЗОПРОВОДА

[1]Тикушева Л.Н., [2]Патова Е.Н.
[1]ФГБОУ ВПО Сыктывкарский государственный университет
[2]ФГБУН Институт биологии Коми НЦ УрО РАН
ist-lyudmila@yandex.ru

Одним из негативных и широкомасштабных видов воздействия на природные ландшафты является строительство и эксплуатация магистральных газопроводов [1]. Актуальность комплексного исследования трансформации водных экосистем Полярного Урала и прилегающей территории Большеземельской тундры обусловлена нарушениями природных комплексов в результате строительства и эксплуатации магистрального газопровода “Ямал-Центр”, и транспортных путей по его обслуживанию, пересекающих все основные водотоки и водосборы Полярного Урала. Серьезнейшей проблемой является загрязнение техногенными выбросами. При этом планомерного изучения изменений, происходящих в природных комплексах под влиянием этих объектов, не проводится в связи с удаленностью и труднодоступностью региона. Остается мало исследованной значительная часть фоновых территорий. Цель работы – определение содержания ртути в воде и донных отложениях водных объектов бассейна р. Кара в зоне влияния магистрального газопровода “Ямал-Центр”.

Материалы и методы.

Проведено обследование р. Кара (рис. 1), ее притоков Нярма (Нярма-Яха) и Большой Лядгей (Большая Лядгей-Яха), озер Манясейто, Коматы, безымянного термокарстового № 1, относящихся к бассейну р. Кара (рис. 1). Отбор проб природной поверхностной воды и донных отложений произведен с 20.07.2013 по 26.07.2013 в районе влияния на водотоки

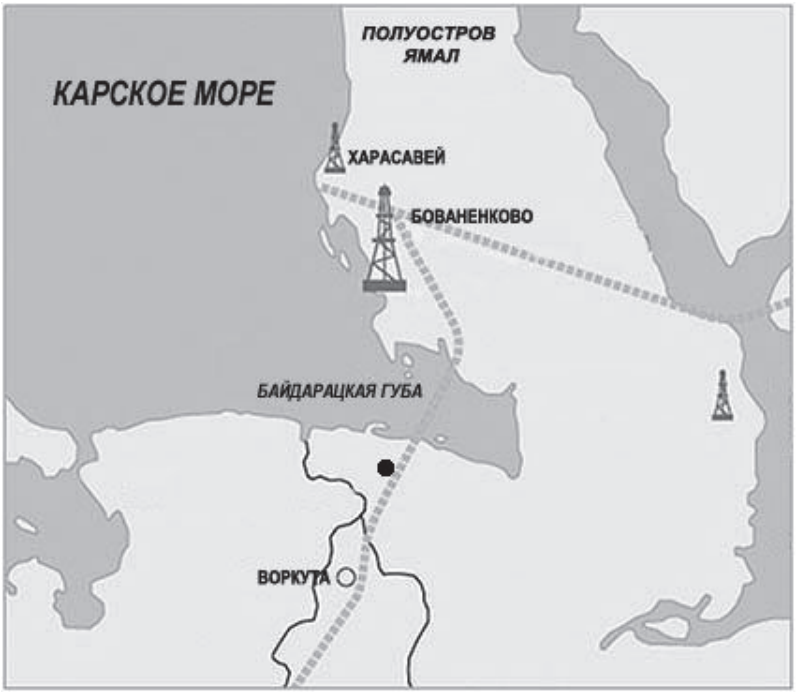


Рис. 1. Карта-схема местоположения района исследования

и озера наиболее значимых источников загрязнения (магистрального газопровода “Ямал-Центр” и объектов, связанных с его обслуживанием и эксплуатацией, автомобильной дороги). Все реки исследованы в местах их пересечения газопроводом (проложен по дну

водного объекта), в непосредственной близости с которым проходит грунтовая автомобильная дорога с забетонированными мостовыми переходами через реки. Пробы природной поверхностной воды и донных отложений отобраны на расстоянии 500 м от дороги, выше по течению (верхний (фоновый) створ – условно чистый участок) и ниже по течению реки (нижний створ – загрязненный участок). Оз. Манясейто – межгорное озеро ледникового происхождения, с глубиной до 40 м, расположено через гору Большой Манясей на расстоянии около 8 км от газопровода и автомобильной дороги. Координаты: 68º28' с.ш., 66º21' в.д., 160 м над ур. моря, взято в качестве фонового. Оз. Коматы расположено в непосредственной близости от газопровода и дороги, подвержено постоянному пылевому загрязнению. Координаты: 68º08' с.ш., 65º21' в.д., 90 м над ур. моря. Безымянное термокарстовое оз. № 1 находится рядом с компрессорной станцией газопровода, в него осуществляется сброс сточных вод. Донные отложения представлены наилком с запахом нефти. Координаты: 68º01' с.ш., 65º11' в.д., 90 м над ур. моря.

Проведено описание водных объектов, измерены глубины водоемов, температура, прозрачность и pH воды по общепринятым методам [2], взяты пробы воды и донных отложений на химический анализ, который был выполнен в аккредитованной лаборатории "Экоаналит" Института биологии Коми НЦ УрО РАН. Массовая концентрация ртути (Hg) в пробах природной поверхностной воды определена методом "холодного пара" (атомная абсорбция по ПНД Ф 14.1:2:4.243-07), массовая доля ртути в донных отложениях – методом атомной абсорбции (по ПНД Ф 16.1:2.23-2000). Для оценки степени загрязнения приняты предельно-допустимые концентрации (ПДК), утвержденные для воды водных объектов рыбохозяйственного значения [3]. При анализе полученных результатов использованы методические указания по осуществлению государственного мониторинга водных объектов [4]. Для установления степени и характера загрязнения произведена оценка загрязненности донных отложений и воды по коэффициентам донной аккумуляции (КДА), которые рассчитаны по формуле:

$$КДА = \frac{C_{до}}{C_{вода}},$$

где $C_{до}$– концентрация загрязняющего вещества в донных отложениях, мг/кг или мкг/кг; $C_{вода}$ – концентрация этого вещества в воде, отобранной одновременно в этом же створе, мг/л или мкг/л.

Результаты и обсуждение.

Проведенный анализ показал, что водные объекты в основном сохраняют свои природные особенности, при этом проявляется техногенное загрязнение вод и донных отложений. Значение pH исследованных водоемов находится на уровне 5,5–6,68. Значения электропроводности коррелируют с массовой концентрацией растворенных веществ и жесткостью воды: соответственно 41–42, 40 и 0,30–0,31 – для оз. Манясейто, 140, 120 и 0,99 – для термокарстового оз. № 1, в среднем – 85 мкСм/см, 77 мг/дм^3 и 0.65 ммоль/дм^3 для остальных обследованных водных объектов. Концентрация гидрокарбонат-иона наименьшая в оз. Манясейто (15,5–18,0 мг/дм^3), наибольшая в термокарстовом озере № 1 (56,4 мг/дм^3), в остальных водных объектах – на уровне 32,4-4,0 мг/дм^3. Аналогичное распределение проявляет сульфат-ион: 2,5–2,6 в оз. Манясейто, 10,4 – в термокарстовом оз. № 1, 3,4–6,5 мг/дм^3 – в других обследованных водных объектах. Содержание хлорид-иона отмечено на уровне 0,50–0,95 мг/дм^3. Указанные показатели находятся в пределах природной нормы для данного района. Поверхностные воды Полярного Урала и прилегающей части Большеземельской тундры относятся к гидрокарбонатно-кальциевому типу, что является общей особенностью водных объектов севера европейской части России, Сибири и Дальнего Востока, подтверждается данными других авторов [5, 6, 7, 8, 9]. Наибольшее химическое потребление кислорода установлено для оз. Коматы (24), для остальных водных объектов – 6,8–7,7 мг/дм^3, что соответствует природному уровню. Содержание нефтепродуктов наибольшее в р. Нярма (выше моста) – 0,022, термокарстовом оз. № 1 – 0,014, оз. Коматы – 0,011, р. Большой Лядгей (ниже моста) – 0,010, в остальных – менее 0,0050 мг/дм^3. Массовая концентрация анионных

поверхностно-активных веществ во всех пробах менее 0,025 мг/дм^3, фенола – менее 0,50 мкг/дм^3, полициклических ароматических углеводородов – менее 1,0 нг/дм^3.

Ореолы пылевых загрязнений от газопровода четко регистрируются в настоящее время по материалам космической съемки и достигают десятков километров [1]. При этом из всех обследованных водоемов по всем показателям наиболее чистым водным объектом является оз. Манясейто, расположенное на расстоянии 8 км от магистрального газопровода и грунтовой автомобильной дороги, закрытое от них горным массивом. Таким образом, горы являются естественным барьером, препятствующим техногенному пылевому загрязнению.

Исследованные нами водные объекты в зоне антропогенного воздействия имеют признаки загрязнения ртутью: наибольшие показатели в донных отложениях отмечены в термокарстовом оз. № 1 (46) и нижнем створе р. Нярма (52), в остальных – на уровне 6,0–23 мкг/кг, при этом во всех пробах воды содержание ртути менее 0,010 мкг/дм^3 (ПДК для поверхностных вод 0,0005 мг/дм^3). Опасность ртути обусловлена очень высокой степенью ее бионакопления, токсичными свойствами. Согласно методическим указаниям [4], значения КДА, равные от $n\times10^3$до $n\times10^4$ при концентрациях загрязняющего вещества в воде, существенно превышающих величину ПДК, свидетельствуют о высоком уровне хронического загрязнения водного объекта. В результате проведенного исследования установлен высокий уровень хронического загрязнения ртутью всех обследованных водных объектов (табл. 1), в том числе оз. Манясейто, испытывающего наименьшее загрязнение. Исключение составило оз. Коматы – значение КДА ртути находится на уровне, характерном для свежего загрязнения.

Таблица 1. Коэффициенты донной аккумуляции ртути в исследованных водных объектах

Водный объект	Массовая концентрация ртути в пробе воды, мкг/кг	Массовая доля ртути в пробе донных отложений, мкг/кг	Коэффициент донной аккумуляции
Термокарстовое оз. № 1 (воздействие дороги и компрессорной станции)	<0.010	46	>4600
оз. Коматы (воздействие дороги)	<0.010	6	>600
р. Нярма, выше моста	<0.010	23	>2300
р. Нярма, ниже моста (воздействие дороги)	<0.010	52	>5200
р. Большой Лядгей, выше моста	<0.010	10	>1000
р. Большой Лядгей, ниже моста (воздействие дороги)	<0.010	13	>1300
р. Кара, выше моста	<0.010	11	>1100
р. Кара, ниже моста (воздействие дороги)	<0.010	9	>900
оз. Манясейто	<0.010	20	>2000

Источником загрязнения ртутью является сжигание автотранспортом топлива, а также технологические утечки природного газа из системы трубопровода. Наиболее значимые выбросы загрязняющих веществ в процессе эксплуатации газопроводов возникают за счет так называемого потребления газа на собственные нужды [10]. К естественным источникам ртути относится выветривание горных пород и почв. Данный процесс усиливает интенсивное использование автомобильной дороги, которая не имеет твердого покрытия, построена с использованием общераспространенных полезных ископаемых, строительных отходов. Загрязнение ртутью Арктики также связывают с влиянием относительно нового явления, которое называют истощением атмосферной ртути (ИАР). Расчеты показали, что загрязнение

в результате ИАР в два раза превышает количество выпадающей в Арктике ртути в результате других процессов [11, 12, 13].

Полученные результаты по загрязнению ртутью вызывают опасения. Ртуть является неспецифическим загрязнителем окружающей среды в зоне интенсивного антропогенного воздействия. Основной способ попадания ртути в водные экосистемы – со сточными водами в виде гомогенных и коллоидных растворов и взвесей. Количество антропогенной ртути, поступающей в водные экосистемы (в том числе при загрязнении других компонентов среды), в 10 раз превышает ее поступление из природных источников. В воде катионы ртути Hg^{2+} образуют большое количество устойчивых комплексных соединений с различными органическими и неорганическими лигандами. Водные организмы и абиотические факторы превращают ее в метилртуть – металлорганическое соединение, которое в малых дозах намного токсичнее элементарной ртути (в воде ртуть примерно на 85% присутствует в виде метилртути). Метилртуть попадает в пищевые цепи водных экосистем, подвергается биоаккумуляции и биоконцентрации. Особую роль играют комплексы неорганических солей ртути с природными гуминовыми веществами. Так как в природных водах ртуть интенсивно связывается с твердыми взвешенными частицами, то процессы сорбции-десорбции и седиментации являются ключевыми для ртути в водных экосистемах. Интенсивное связывание ртути с твердыми взвешенными частицами приводит к тому, что фактор концентрирования составляет величину порядка $1{,}3–1{,}8\times10^5$, то есть доля ртути, связанной со взвешенными частицами, в 10 тысяч раз больше, чем растворенная доля [14, 15], что соответствует полученным нами данным.

Результаты проведенного исследования подтверждают прогноз других авторов, осуществленный с применением методов экологического моделирования, относительно достижения критических нагрузок к 2010–2015 гг. в результате загрязнения, а также проявления аддитивных синергетических эффектов уже на начальных стадиях работы магистрального газопровода “Ямал-Центр” [16, 17], при этом являются первичными, носят рекогносцировочный характер. В дальнейшем требуется дополнительное исследование источников загрязнения природных вод, их инвентаризация, выявление компонентного состава загрязняющих веществ сточных вод, наиболее загрязненных участков водотоков и водоемов, масштабов и ареалов загрязнения. Также рекомендуется организация и проведение мониторинговых исследований в районе антропогенного воздействия магистрального газопровода “Ямал-Центр”.

Выводы

Исследованные водные объекты имеют признаки загрязнения ртутью, которое является результатом естественных процессов и антропогенного воздействия объектов магистрального газопровода. Значения КДА свидетельствуют о высоком уровне хронического загрязнения ртутью водных объектов.

Трансформация водных экосистем приведет к значительному ухудшению качества среды и в конечном итоге окажет негативное воздействие на здоровье населения, проживающего в зоне влияния объектов газового комплекса, в том числе малых народов Севера, повлечет изменение условий традиционного природопользования.

Выполнено при поддержке: проекта УрО РАН Фундаментальные исследования «Арктика» № 12-4-7-004-АРКТИКА.

1. Патова Е.Н., Кулюгина Е.Е., Елсаков В.В., Стенина А.С., Лоскутова О.А., Сивков М.Д., Тикушева Л.Н. Влияние строительства газопровода “Боваренково-Ухта” на прилегающие экосистемы Большеземельской тундры и Полярного Урала // Освоение Севера и проблемы природовосстановления: Доклады IX Всероссийской научной конференции (27-29 мая 2014 г., г. Сыктывкар, Республика Коми, Россия). Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 2014. С. 68–75.

2. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: Справочные материалы. М.: ВНИРО, 1999. 304 с.

3. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов

рыбохозяйственного значения: приказ Росрыболовства от 18.01.2010 № 20 (Зарегистрировано в Минюсте РФ 09.02.2010 № 16326) // Справочная правовая система КонсультантПлюс / www.consultant.ru Дата сохранения: 13.12.2014

4. Об утверждении методических указаний по осуществлению государственного мониторинга водных объектов в части организации и проведения наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов: приказ Минприроды России от 24.02.2014 № 112 // Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти. № 39. 29.09.2014.

5. Голдина Л.П. География озер Большеземельской тундры. Л.: Наука, Ленинградское отделение, 1972. 102 с.

6. Даувальтер В.А., Хлопцева Е.В. Гидрологические и гидрохимические особенности озер Большеземельской тундры // Вестник МГТУ. Том 11. № 3. 2008. С. 407–414.

7. Миронова Н.Я., Покровская Т.Н. Лимнологическая характеристика некоторых озер Полярного Урала // Накопление веществ в озерах. М.: Наука, 1964. С. 102–133.

8. Особенности структуры экосистем озер Крайнего Севера (на примере озер Большеземельской тундры). СПб.: Наука, 1994. 260 с.

9. Хохлова Л.Г. Гидрохимическая изученность поверхностных вод Большеземельской тундры // Тр. Коми науч. центра УрО РАН. 2002. С. 5–14.

10. Методические рекомендации по определению и обоснованию технологических потерь природного газа при транспортировке магистральным трубопроводным транспортом (утв. Министерством энергетики РФ 09.07.2012) // Справочная правовая система Гарант / http://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/70118374/ /#ixzz3PP2 GapJy Дата сохранения: 20.01.2015.

11. Steffen A. et al., A Synthesis of Atmospheric Mercury Depletion Event Chemistry in the Atmosphere and Snow // Atmospheric Chemistry and Physics. 2008 / http://www.atmos-chem-phys.org/8/1445/2008/acp-8-1445-2008.pdf Дата сохранения: 20.01.2015.

12. Jens C. Hansen et al. Exposure of Arctic Populations to Methylmercury from Consumption of Marine Food: An Updated Risk-Benefit Assessment // International Journal of Circumpolar Health. 64:2. 2005. P. 121–136.

13. Laurier Poissant et al., Critical Review of Mercury Fatesand Contamination in the Arctic Tundra Ecosystem // Science of the Total Environment. 400, 2008. P. 173–211.

14. Вайнберг Джек. Ртутное загрязнение – введение в проблему для НПО // Работаем вместе во имя будущего без токсичных веществ. Буклет IPEN (Международная сеть по ликвидации СОЗ). 2010. 146 с. / http://www.ecoaccord.org/pop/mercury/IPEN_Mercury_Intro_Booklet.pdf. Дата сохранения: 20.01.2015.

15. Петросян В.С. Глобальное загрязнение окружающей среды ртутью и ее соединениями // Россия в окружающем мире: 2006 (аналитический ежегодник). М.: МНЭПУ, Авант, 2007. С. 149–163.

16. Казак А.С. Оценка воздействия эмиссий магистральных газопроводов на экологическое состояние окружающей среды. Автореф. дис. докт. техн. наук. Москва, 2002. 27 с.

17. Самсонов Р.О., Башкин В.Н., Казак А.С., Горлов Д.В. Оценка экологического риска в зонах воздействия магистральных газопроводов // Проблемы анализа риска. 2006. № 3 / http://www.dex.ru/riskjournal/ /2006/2006_3_3/238-249.pdf Дата сохранения: 20.01.2015.

АССОЦИАЦИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ПО ОБРАЩЕНИЮ С РТУТЬСОДЕРЖАЩИМИ И ДРУГИМИ ОПАСНЫМИ ОТХОДАМИ И ЕЕ ВОЗМОЖНОСТИ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ РТУТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Тимошин И.В., Янин Е.П.
Ассоциация предприятий по обращению с ртутьсодержащими отходами и другими опасными отходами (НП «АРСО»)
arso-nts@mail.ru

Некоммерческое партнерство «Ассоциация предприятий по обращению с ртутьсодержащими и другими опасными отходами» (НП «АРСО») учреждено в мае 2012 г. Его создание обусловлено давно назревшей необходимостью объединения отечественных предприятий, работающих, прежде всего, в сфере обращения с ртутьсодержащими отходами, в свой профессиональный союз, изменениями в законодательстве в сфере обращения с отходами, вступлением России в ВТО и принятием имеющего обязательную юридическую силу глобального документа по ртути (Конвенция Минамата), а также тем фактом, что именно ртутьсодержащие отходы в настоящее время являются одним из важнейших источников поступления токсичной ртути в среду обитания человека. Главной целью НП «АРСО» является объединение усилий и координация деятельности предприятий по обращению с ртутьсодержащими (РСО) и другими опасными отходами, по разработке и изготовлению демеркуризационного и другого природоохранного оборудования, демеркуризационных препаратов и ртутных анализаторов, а также организаций и физических лиц, занимающихся нормативно-техническим и научно-методическим обеспечением указанных видов деятельности, иных заинтересованных сторон в деле решения проблем и создания оптимальных условий для развития национальной индустрии утилизации РСО и других опасных отходов, предупреждения и ликвидации ртутного и иного загрязнения среды обитания, обеспечения экологической безопасности страны.

В настоящее время НП «АРСО» объединяет 41 предприятие из 27 городов (с филиалами – из 32 городов), которые расположены в 23 субъектах Российской Федерации (с филиалами – в 27 субъектах). Большая часть предприятий Партнерства имеет многолетний опыт работы в сфере обращения с РСО, а также в области демеркуризации различных помещений и объектов. Предприятиями Партнерства обрабатываются, обезвреживаются и утилизируются практически все виды РСО: ртутные лампы низкого давления (люминесцентные трубчатые линейные, фигурные, компактные, эритемные, бактерицидные, ультрафиолетового излучения, неоновые трубки и др.), ртутные лампы высокого и сверхвысокого давления (ДРЛ, ДРТ и т. п., натриевые, металлогалогенные, ртутно-ксеноновые, спектральные и др.), ртутные лампы задней подсветки (присутствуют в жидкокристаллических дисплеях и плазменных дисплеях мониторов и телевизоров, сканерах, ксероксах и т. п.), ртутьсодержащие приборы и устройства (ртутные термометры с неразрушенной колбой – медицинские, бытовые, промышленные и специальные, ртутные переключатели и датчики, ртутные вентили – игнитроны и экситроны, ртутные манометры и сфигмоманометры, ртутные барометры, порозиметры, гирокомпасы, газометры, ртутные насосы, гальванические элементы и др.), бой ртутных ламп и ртутных термометров, ртуть вторичная (некондиционная, «черновая») и ртуть товарная (с истекшим сроком), соединения ртути, а также загрязненные ртутью грунты, материалы и предметы, отработанные гальванические элементы, отходы производства винилхлорида (отработанный катализатор), графит-отходы, активированный уголь, ртутьсодержащие люминофор, пыль и шламы газоочистки, ртутьсодержащий осадок, ступпу и др. Все технологические и производственные операции осуществляются с соблюдением условий и требований нормативно-технических и санитарно-гигиенических документов, технологических инструкций и т. п. Все наши предприятия, занимающиеся обращением с РСО и другими опасными отходами, имеет лицензии на эти виды деятельности и другие необходимые разрешительные документы.

Входящие в Партнерство предприятия осуществляют, кроме того, сбор, транспортировку, обезвреживание и утилизацию медицинских и биологических отходов, отходов оргтехники, бытовой техники и электронного оборудования, полимерных отходов (с получением полимерпесчаной плитки и бордюрного камня), лакокрасочных отходов, твердых коммунальных отходов, лабораторных отходов, отработанных масел, аккумуляторов, автошин, регенерацию вторичного свинца, выполняют первичную переработку вторсырья, работы по ликвидации очагов загрязнений нефтепродуктами и др. Ряд предприятий, входящих в Ассоциацию, осуществляют разработку и изготовление демеркуризационных установок, контейнеров для отходов, демеркуризационных препаратов, производят вторичную ртуть, различные ртутные соединения, особо чистую ртуть, проводят экологическую оценку загрязнения окружающей среды, участвуют в разработке методических документов по ртутной безопасности, подготовке информационно-аналитических материалов по проблемам загрязнения окружающей среды и переработки отходов, разрабатывают природоохранную документацию и паспорта опасных отходов, выполняют экологическое проектирование и др. Одно из предприятий (ООО «ПримТехнополис», г. Владивосток), основным регионом деятельности которого является Дальневосточный округ России, оказывает также профессиональные услуги в обеспечении радиационной безопасности и в сфере обращения с радиоактивными отходами, занимается радиационным обследованием помещений и земельных участков и ликвидацией радиационных аварий, поставкой средств индивидуальной защиты, монтажом и ремонтом ремонт аппаратуры радиационного контроля и аппаратуры для ядерно-физических исследований и т. д. Как правило, в своих регионах предприятия – члены НП «АРСО» являются базовыми организациями формирующихся систем обращения с РСО.

Предприятия, входящие в НП «АРСО», обладают отечественными технологиями обезвреживания РСО, которые разработаны нашими Партнерами. Это, прежде всего, эффективная, энергоэкономичная и экологически безопасная технология вибропневматической переработки люминесцентных ламп, реализованная в установке «Экотром-2», в основу которой положен «сухой и холодный» способ сепарации изделий на три компонента: ртутьсодержащий люминофор (с последующим обезвреживанием), металлические цоколи и стеклобой [1, 2]. Установка «Экотром-2» отвечает российским экологическим и санитарно-гигиеническим требованиям, что подтверждено заключениями государственной экологической экспертизы и санитарно-эпидемиологической службы. Установки «Экотром-2» уже обеспечивают переработку и обезвреживание до 85% (более 10 млн. шт./год) отработанных люминесцентных ламп Московского региона, а также функционируют в других городах России и зарубежья (в Республике Белорусь, Польше, Украине). В настоящее время разрабатывается новый модельный ряд установок серии «Экотром» [3]. Хорошо известна также малогабаритная вакуумная термодемеркуризационная установка «УРЛ-2м» для переработки широкого спектра РСО, принцип действия которой основан на вакуумной дистилляции ртути с вымораживанием (конденсацией) ее паров на поверхности криогенной ловушки [4]. Эта установка нашла практическое применение во многих городах России и в ряде зарубежных стран (Колумбия, Латвия, Польша, Южная Корея). Указанными демеркуризационными установками («Экотром-2» и «УРЛ-2м») в основном оснащены не только предприятия нашего Партнерства, но и многие другие отечественные организации, декларирующие обращение с РСО (таких предприятий в стране насчитывает около 50). На некоторых предприятиях Партнерства (часто в качестве дополнительного оборудования) используются давние отечественные демеркуризационные термоустановки (типа УДЛ-100) [5]. Особый практический интерес представляет совместное использование установок «УРЛ-2м» и «Экотром-2», наличие и практическое использование которых полностью снимает зависимость от импортных технологий и импортного оборудования, которые нередко уступают отечественным разработкам по технологическим и технико-экономическим показателям и, к тому же, стоят существенно дороже (обычно на порядок).

В настоящее время предприятиями нашего Партнерства ежегодно обезвреживается несколько десятков миллионов вышедших из строя ртутных ламп, значительное количество

ртутных приборов, ртутьсодержащих изделий и других РСО. Например, ежегодно ООО «Мерком» (г. Лыткарино, Московская область) обезвреживает до 0,5 млн. ртутных ламп, ООО «Экорецикл» (г. Ногинск, Московская область) перерабатывает до 2 млн. ртутных ламп, 0,6–0,7 т ртутных термометров, 0,3–0,4 т ртутных приборов, собирает до 0,3 т черновой ртути; ООО «Экологическое предприятие «Меркурий» (г. Санкт-Петербург) обезвреживает до 2 млн. ртутных ламп, 1,1 т ртутных термометров, 0,3 т вторичной ртути, до 0,5–0,6 т прочих РСО и до 100–110 т отходов оргтехники; ООО «Научно-производственное предприятие «Экотром» (г. Москва) перерабатывает до 6,5–7 млн. люминесцентных (линейных) ламп, до 1–1,5 млн. компактных люминесцентных ламп, 4 т ртутных термометров и приборов, до 1,6 т вторичной ртути, порядка 500 т отходов оргтехники.

Для сбора, временного хранения и транспортировки различных видов РСО предприятиями НП «АРСО» разработаны, производятся и широко используются на практике специальные контейнеры. Транспортировка отходов к местам их обработки, обезвреживания и утилизации осуществляется специальным транспортом, полностью отвечающего требованиям существующих отечественных и международных нормативных документов (Правила перевозки грузов автомобильным транспортом, Правила перевозок опасных грузов по железным, Европейское соглашение о международной дорожной перевозке опасных грузов от 30 сентября 1957 г. (ДОПОГ), приложения А и В).

Химико-аналитические службы наших предприятий оснащены отечественными ртутными анализаторами, в том числе анализаторами известной группы компаний «Люмэкс», представитель которой является членом Научно-технического совета НП «АРСО». Отметим, что ежегодно членами нашего Партнерства в разных городах страны обследуются на ртутное загрязнение десятки тысяч кв. метров помещений и объектов. Например, в г. Санкт-Петербурге и Ленинградской области ежегодно обследуется порядка 2 тыс. $м^2$ различных помещений, в г. Москве – более 13 тыс. $м^2$.

Нельзя также не сказать об эффективных и экологически безопасных демеркуризационных препаратах и технологиях демеркуризации, разработанных предприятиями, входящими в НП «АРСО» [6]. Эти препараты и технологии находят практическое применение при ликвидации ртутного загрязнения в различных помещениях и на разных объектах. Площадь ежегодно демеркуризируемых в разных регионах России предприятиями нашего Партнерства помещений составляет тысячи кв. метров. Демеркуризационными комплектами, изготовленными на наших предприятиях, обеспечиваются поисково-спасательные отряды МЧС, медицинские, общеобразовательные учреждения, специальные лаборатории. Для населения разработаны специальные демеркуризационные комплекты, которые уже востребованы на практике (ежегодно реализуются тысячи таких комплектов). Они предназначены для устранения ртутного загрязнения в виде капельной ртути, возникающего при разрушении термометра, и/или для устранения ртутного загрязнения в виде люминофора с атомарной ртутью, образующегося при разрушении люминесцентной лампы в офисных, учебных, медицинских и жилых помещениях.

Металлургический завод нашего партнера ЗАО «НПП «Кубаньцветмет» (пос. Холмский, Краснодарский край) – единственный на территории России, способный перерабатывать практически все виды ртутьсодержащих отходов производства (мощностью до 10 тыс. т в год) с извлечением металла в товарную продукцию до 98,89%. До недавнего времени на заводе, основу которого составляет трубчатая вращающаяся печь (ТБГ-1), из отходов ежегодно получали более 20 т товарной ртути. Регенерированная и очищенная до 99,99999% в цехе высокой чистоты ртуть шла, при необходимости, на производство химических соединений. На предприятие освоен выпуск нитрата и сульфата, хлорида и роданида, сульфида и дийодида ртути и др. соединений [7]. Производственные мощности другого нашего партнера – ООО «Мерком» (г. Лыткарино, Московская область) – также позволяют перерабатывать черновую ртуть и получать соединения ртути [8].

В последние годы члены нашего Партнерства большое внимание уделяют проблемам сбора ртутьсодержащих отходов от населения, прежде всего, вышедших из строя («перего-

ревших») энергосберегающих люминесцентных ламп, использование которых в бытовом секторе в России неуклонно возрастает [9, 10]. Достаточно, сказать, что в последние два-три года рынок таких ламп в нашей стране оценивается в 50–60 млн. шт./год. Указанная деятельность осуществляется в тесном контакте с региональными, городскими и муниципальными органами власти. Например, в г. Москве при участии ООО «НПП «Экотром» к настоящему времени уже создано около 1300 пунктов приема ртутных ламп от населения. В г. Владивостоке при участии ООО «ПримТехнополис» стартовала реализация проекта «Утилизируй правильно», разработанного Управлением охраны окружающей среды и природопользования администрации Владивостока. Сейчас в столице Приморья оборудуются места для организованного сбора отработанных ртутных ламп, термометров и элементов питания (батареек). Аналогичную деятельность в своих регионах осуществляет ООО «ЭП «Меркурий», в том числе путем организации передвижных пунктов приема от населения вышедших из строя ртутных ламп. Специалистами НП «АРСО» разработаны и изданы «Методические рекомендации по организации сбора отработанных энергосберегающих люминесцентных ламп у населения», в которых обосновывается необходимость раздельного сбора и последующего обезвреживания вышедших из строя ртутных ламп, излагается методика определения объемов (количества) ежегодно используемых люминесцентных ламп и рассматривается действующая в России нормативная правовая база по организации сбора отработанных ртутных ламп [11].

НП «АРСО» достаточно активно ведет научно-техническую, научно-методическую и информационно-аналитическую деятельность. С целью координации этой деятельности в структуре Партнерства создан Научно-технический совет (НТС), который осуществляет разработку рекомендаций и предложений по вопросам научной, научно-технической, информационно-аналитической и издательской деятельности. При НТС формируется группа экспертов-консультантов. Ряд наших предприятий осуществляют научно-техническую деятельность, связанную с разработкой новых и совершенствованием существующих технологий обезвреживания РСО, созданием нового оборудования, новых демеркуризационных препаратов и технологий демеркуризации; особое внимание уделяется анализу зарубежного и отечественного опыта в сфере обращения с РСО и обеспечения ртутной безопасности [12–14]. Ряд научно-методических разработок НП «АРСО» осуществляет в сотрудничестве с Ассоциацией российских предприятий хлорной промышленности («РусХлор») [15–17] и Ассоциацией переработчиков отходов электронного и электротехнического оборудования [18]. Представители НП «АРСО» выполняли проекты, осуществляемые в рамках Федеральных целевых программ (например, в рамках ФЦП, курируемой Минобрнауки РФ, проект «Проведение проблемно-ориентированных поисковых исследований в области технологий переработки и утилизации всех видов современных энергосберегающих люминесцентных ртутьсодержащих ламп», в рамках ФЦП «Развитие водохозяйственного комплекса Российской Федерации в 2012–2020 годах» проект «Разработка системы природоохранного нормирования качества поверхностных вод»), участвуют в подготовке справочников по наилучшим доступным технологиям обезвреживания отходов.

1. Тимошин В.Н., Кочуров А.В. Утилизация энергосберегающих люминесцентных ртутьсодержащих ламп в Московском регионе // Информационный бюллетень «ЭНЕРГОСОВЕТ». 2010. № 6. С. 41–43.

2. Тимошин В.Н., Макарченко Г.В. Установка «ЭКОТРОМ-2» – эффективное решение проблем утилизации ртутных ламп // Экологические системы и приборы. 2006. № 3. С. 16–19.

3. Тимошин В.Н., Тиняков К.М., Макарченко Г.В., Кочуров А.В., Янин Е.П. Пневмовибрационные способы утилизации энергосберегающих люминесцентных ламп // Экономика природопользования. 2011. № 6. С. 67–71.

4. Альперт В.А. Двадцатилетний летний опыт производства и эксплуатации вакуумного термодемеркуризационного оборудования УРЛ-2 // Светотехника. 2010. № 3. С. 40–42.

5. Бессонов В.В. Опыт работы малого предприятия в сфере утилизации люминесцентных ламп и других ртутьсодержащих отходов потребления // Ресурсосберегающие технологии. 2007. № 4. С. 3–17.

6. Косорукова Н.В., Макарченко Г.В., Тимошин В.Н., Тиняков К.М., Янин Е.П. Оценка эффективности практического применения различных демеркуризационных препаратов // Экономика природопользования. 2012. № 4. С. 44–51.

7. Лассен К., Мааг Я., Ефимова Т., Трегер Ю., Янин Е., Ревич Б., Шенфельд Б., Дутчак С., Озерова Н., Лапердина Т., Кубасов Л. Оценка поступлений ртути в окружающую среду с территории Российской Федерации. Подготовлено для Совета стран Арктики. План действий Совета стран Арктики по предотвращению загрязнения Арктики (АСАР). Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору РФ, Датское агентство по охране окружающей среды. Copenhagen. 2005. 312 с.

8. Донских Д.К., Терюшков И.И. Обезвреживание ртутьсодержащих отходов: современное состояние // Рециклинг отходов. 2011. № 1. С. 18–21.

9. Янин Е.П. К оценке локальной эмиссии ртути из отработанных люминесцентных ламп // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. 2013. № 6. С. 17–24.

10. Янин Е.П. О необходимости раздельного сбора и утилизации использованных люминесцентных ламп // Экологический вестник России. 2014. № 2. С. 20–23.

11. Тимошин В.Н., Латышенко А.В., Тимошин И.В., Янин Е.П. Методические рекомендации по организации сбора отработанных энергосберегающих люминесцентных ламп у населения. М.: НП «АРСО». 2014. 39 с.

12. Макарченко Г.В., Тимошин В.Н., Тиняков К.М., Янин Е.П. «Экотром-2У» – новый технологический мини-комплекс по обезвреживанию и утилизации люминесцентных ламп // Экологические системы и приборы. 2012. № 7. С. 8–12.

13. Янин Е.П. Особенности обращения с ртутьсодержащими отходами в зарубежных странах // Экологическая экспертиза. 2014. № 1. С. 16–77.

14. Янин Е.П. Ремедиация территорий, загрязненных химическими элементами: общие подходы, правовые аспекты, основные способы (зарубежный опыт) // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. 2014. № 3. С. 3–105.

15. Эбериль В.И., Ягуд Б.Ю., Янин Е.П. Проблемы модернизации и конверсии производств хлора методом электролиза с ртутным катодом // Химическая промышленность сегодня. 2012. № 2. С. 22–27.

16. Эбериль В.И., Янин Е.П., Ягуд Б.Ю., Потапов И.И. Ртуть в хлорной промышленности России (прошлое, настоящее, будущее) // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. 2012. № 1. С. 2–80.

17. Ягуд Б.Ю., Эбериль В.И., Янин Е.П., Потапов И.И. Стратегия сочетания экономических и экологических подходов при модернизации хлорно-щелочного производства в России // Экономика природопользования. 2012 № 2. С. 10–25.

18. Комиссаров В.А., Тимошин И.В. Обращение с ОЭЭО в Германии // Твердые бытовые отходы. 2015. № 2. С. 44– 7.

ПНЕВМОВИБРАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЛАМП И ЕЕ ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ В РАЗЛИЧНЫХ УСТАНОВКАХ СЕРИИ «ЭКОТРОМ»

[1]Тимошин В.Н., [2]Макарченко Г.В., [3]Тимошин И.В.,
[1]Тиняков К.М., [3]Янин Е.П.
[1]ООО НПП «Экотром»
[2]ООО «НПП «Экотром Технология»
[3]Ассоциация предприятий по обращению с ртутьсодержащими и другими опасными отходами (НП «АРСО»)
arso-nts@mail.ru

Масштабы использования и экономическая значимость ртутных (особенно люминесцентных) ламп очень велики. Лампы широко применяются для освещения улиц и дорог, общественных и промышленных помещений, местного освещения, в медицинских и оздоровительных целях, в прожекторных установках, светокопировальных аппаратах, в дисплеях, на сельскохозяйственных объектах [1]. Например, в России ртутные лампы обеспечивают подавляющую часть световой энергии в промышленности и на объектах сферы обслуживания. В последние годы в нашей стране в бытовом секторе все большее применение находят компактные люминесцентные лампы. Вышедшие из строя («перегоревшие») ртутные лампы, согласно существующему в России законодательству, подлежат обязательному обезвреживанию на специализированных предприятиях, осуществляющих их переработку с использованием технологий и установок, обеспечивающих выполнение санитарно-гигиенических, экологических и иных требований.

В середине 1990-х гг. в ООО «НПП «Экотром» разработана и внедрена в практику так называемая «холодная и сухая» пневмовибрационная технология обезвреживания люминесцентных ламп, которая вначале была реализована в установке «Экотром-2» [2, 3]. В последующие годы на основе указанной технологии, были созданы различные модификации указанной установки (с разной производительностью), позволяющие перерабатывать практически все типы ныне используемых люминесцентных ламп. Принцип действия пневмовибрационных установок данной серии основан на разделении люминесцентных ламп на основные составляющие: стекло, металлические цоколи и люминофор, который в отработанных («перегоревших») лампах является основным концентратором и носителем ртути (до 98% от всей ртути, вводимой в лампу) [4, 5]. Очищенные от ртути стеклобой и металлические цоколи используются в качестве вторичного сырья. Люминофор может быть сырьем для получения товарной ртути на специализированных предприятиях. Рассмотрим кратко особенности основных установок серии «Экотром-2».

Базовая установка «Экотром-2, модель 1200» (максимальная производительность 1200 ламп в час) состоит из двух основных блоков: 1) устройства для разделения ламп, включающего узел загрузки, пневмовибрационный сепаратор с дробилкой или пневмовихревой сепаратор с вибрационной приставкой, циклон, 2) системы очистки, включающей в себя рукавный фильтр, адсорбер и газодувку с компрессором. Компрессор создает разряжение по всему тракту, что обеспечивает безопасность работы на установке, так как исключаются пылевоздушные выбросы в производственное помещение. Цоколи отделяются от стекла на вибрирующей решетке и удаляются в сборник – технологический контейнер. Отделение люминофора (главного носителя ртути) от стекла осуществляется за счет выдувания его в противоточно движущейся системе «стеклобой – воздух» в условиях вибрации. Очищенное от люминофора стекло поступает в бункер-накопитель. Конструкция пневмовибрационного сепаратора с дробилкой обеспечивает в процессе работы очистку стекла от ртути (от ртутьсодержащего люминофора) до величин значительно меньших ПДК ртути в почве (равной, как известно, 2,1 мг/кг). Воздушный поток последовательно очищается от люминофора в циклоне, рукавном фильтре и адсорбере. Очистка воздуха от паров ртути происходит

в адсорбере до ее содержания в воздухе менее 0,0001 мг/м^3. При превышении содержания ртути значения ПДК в выбросах в атмосферу производится замена отработавшего активированного угля в адсорберах.

В установках «Экотром-2, мод. 500 и мод. 300» (максимальная производительность 500 и 300 ламп в час соответственно) применен другой подход к измельчению ртутных ламп и последующей их очистке от ртутьсодержащего люминофора. Здесь использован специальный боек и пневмовихревой сепаратор, представляющий собой устройство типа «циклон в циклоне» с противоположно закрученными вихревыми потоками, выпускающей заслонкой и шиберным затвором с пневмоуправлением. Остальная часть пылеочистки является типовой: рукавный фильтр и адсорбер. Очистка стеклобоя происходит из-за аэродинамического торможения потока во внутреннем циклоне и разгоном во внешнем циклоне [6].

В установке «Экотром-2, мод. 150» (максимальная производительность 150 ламп в час) используется метод отдувки ртутьсодержащего люминофора, позволяющий сохранить в целостности стеклянную колбу (трубку) лампы. На поверхность трубки лампы наносят механические или термические риски, по которым происходит отделение металлических цоколей. Узел отдувки люминофора включает компрессор, ресивер с осушителем воздуха и отдувочное устройство, представляющее собой трубу в трубе. По внутренней трубке подается осушенный сжатый воздух. По межтрубному пространству, в которое вводится вскрытая люминесцентная лампа, люминофор и пары ртути удаляются в систему очистки технологических газов, включающей циклон, рукавный фильтр и адсорбер.

Технико-экономическая оценка различных способов утилизации отработанных ртутных ламп, в свое время выполненная Научно-исследовательским центром по проблемам управления ресурсосбережением и отходами [7], свидетельствует о том, что вибропневматическая технология, реализованная применяемая в установках серии «Экотром», является самой эффективной среди наиболее широко используемых ныне в отечественной практике.

Таблица. Технико-экономическая оценка различных технологий утилизации ртутных ламп [7]

Показатели	Вакуумная дистилляция (ФИД-Дубна)	Термическая переработка (ИНПРОН)	Пневмовибрационная технология, установка «Экотром»
Производительность установки, тыс. шт. ламп/год	400	1000	3500
Потребляемая (установленная) мощность, кВт	5	20,5	7
Численность персонала, чел.	до 15	5	5
Производственная площадь, м^2	30	100	36
Капитальные затраты на организацию производства, млн. руб.	2,9	3,2	1,22
Окупаемость капитальных затрат, лет	4,5	2,7	0,3
Энергоресурсы, тыс. руб.	17,4	47,3	16,5
Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования, тыс. руб.	288,8	347,8	119,4
Себестоимость переработки 1000 ламп, тыс. руб.	4,51	1,095	0,2
Сокращение поступления отходов в окружающую среду, т/год	100	250	875
Экономия затрат по платежам за размещение отходов, млн. руб./год	128,7	344	1319
Предотвращенный экологический ущерб, тыс. руб.	597,7	1599,0	6130,0

Для обезвреживания компактных люминесцентных ламп применяется специальное приспособление, которое подсоединяется к установкам «Экотром» любой модификации. С помощью указанного приспособления стеклянная часть лампы (стеклобой), в которой содержится люминофор и пары ртути, срезается и поступает в демеркуризационную установку. Основная масса люминофора и стеклянной пыли улавливается в циклоне и накапливается в технологическом сборнике, а оставшаяся часть (не более 3%, редко 5%) поступает в технологический сборник после продувки рукавного фильтра или в результате вибрационного воздействия.

Из-за относительно небольшого содержания ртути в люминофоре, в котором она в результате воздействия плазмоэлектрохимических эффектов находится преимущественно в связанном состоянии [4, 5], получение из него товарного металла термическими методами затруднено и экономически не целесообразно (особенно при незначительных объемах люминофора, что типично для предприятий, расположенных в малонаселенных регионах страны). Поэтому обезвреживание смеси ртутьсодержащего люминофора и небольшого количества стеклянной пыли можно осуществлять путем обработки ее раствором демеркуризационного препарата, содержащего структурообразующую добавку минерального вяжущего вещества [8]. В ходе этой обработки ртуть преобразуется в устойчивый сульфид ртути. Кроме того, при добавлении минерального вяжущего вещества в систему «галофосфат кальция (люминофор) – демеркуризационный препарат» образуется изоморфное соединение, в кристаллическую структуру которого входят ионы кальция и ртути, что обеспечивает дополнительную стабильность конечного продукта преобразования ртути и обуславливает возможность его безопасной доставки на вторичную переработку для получения ртути или для последующего размещения на полигонах ТБО (как отходы IV класса опасности). Обработка люминофора демеркуризационным препаратом производится в технологическом контейнере на специализированном смесителе. Необходимо отметить, что способы солюдификации и стабилизации ртутьсодержащих отходов, включая люминофор отработанных ртутных ламп, в настоящее время получают все большее распространение во многих странах мира [9].

В настоящее время оборудование серии «Экотром-2» эксплуатируется на четырех из пяти действующих в Московском регионе демеркуризационных предприятиях, на которых с 1990 г. обезврежено более 160 млн. использованных люминесцентных ламп.

1. Янин Е.П. Состояние и проблемы утилизации ртутных ламп в России // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. 2010. № 2. С. 25–84.

2. Макарченко Г.В. Патент РФ № 2050051 от 10 декабря 1995 г. Устройство для утилизации люминесцентных ламп.

3. Макарченко Г.В. Патент РФ № 2185256 от 20 июля 2002 г. Способ переработки отработанных люминесцентных ламп и вибрационная установка для его осуществления.

4. Doughty D.A. Wilson R.N., Thaler E.G. Mercury-glass interaction in fluo-rescent lamps // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. № 10. P. 3542–5351.

5. Макарченко Г.В., Косорукова Н.В., Волох А.А. Демеркуризация объектов городской среды // Эколого-геохимические проблемы ртути. М.: ИМГРЭ. 2000. С. 153–161.

6. Макарченко Г.В., Тимошин В.Н. Патент РФ № 2365432 от 21 мая 2008 г. Установка утилизации люминесцентных ламп и способ их утилизации.

7. Анализ эффективности технологий переработки типовых отходов, создающих одинаковые проблемы во всех регионах, и рекомендации по их внедрению. Мытищи: НИЦПУРО. 2000. 75 с.

8. Макарченко Г.В., Тимошин В.Н., Косорукова Н.В. Патент РФ № 2280670 от 27 июля 2006 г. Способ обезвреживания ртутьсодержащего люминофора.

9. Янин Е.П. Особенности обращения с ртутьсодержащими отходами в зарубежных странах // Экологическая экспертиза. 2014. № 1. С. 16–77.

РТУТЬ В ОТХОДАХ ЭЛЕКТРОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

[1]Тимошин В.Н., [2]Янин Е.П.
[1]ООО «Научно-производственное предприятие «Экотром»
[2]Ассоциация предприятий по обращению с ртутьсодержащими и другими опасными отходами (НП «АРСО»)
arso-nts@mail.ru

Жизненный цикл электронной техники, используемой в быту, в различных организациях и на предприятиях, в силу различных причин постоянно сокращается, что обусловливает образование значительных масс так называемого «электронного мусора», т. е. отходов электронного оборудования (ОЭО). Например, в современной России ежегодно образуется (средняя оценка) порядка 1,5 млн. т таких отходов. Более того, в нашей стране к настоящему времени уже накоплена значительная масса вышедшей из строя электронной техники, требующей обезвреживания и утилизации. Так, в 2010 г. масса только устаревших (неиспользуемых) компьютеров оценивалась примерно в 650 тыс. т. Принципиальным является тот факт, что ОЭО отличаются от других видов отходов достаточно сложной компонентной структурой, наличием в их составе значимых количество как полезных (ценных) компонентов (особенно металлов), так и токсичных веществ (включая ртуть). Согласно некоторым оценкам, на отходы электронного и электротехнического оборудования приходится до 70% всех вредных веществ, в конечном счете оказывающихся на свалках бытовых отходов. Все это определяет необходимость и обязательность раздельного сбор и последующей переработки (обезвреживания и утилизации) ОЭО на специализированных лицензированных предприятиях.

К сожалению, в нашей стране степень сбора, обезвреживания и утилизации вышедшего из строя электронного оборудования (в том числе и особенно ртутьсодержащего) невелика. Так, по оценке Ассоциации переработчиков отходов электронного и электротехнического оборудования (АПЭТ), в г. Москве ежегодно образуется 130 тыс. т ОЭО, из которых только 4 тыс. т собирается и перерабатывается, т. е. чуть более 3%. Очевидно, что указанная доля сбора и обезвреживания таких отходов типична для многих городов нашей страны и, соответственно, для России в целом. Судя по всему, большая часть образующихся ОЭО определенное время хранится (складируется) в организациях, в домохозяйствах, на дачах и т. п., поступает в ТБО и вывозится на различные свалки.

Ртуть, присутствующая в ОЭО, не только является опасным поллютантом, но и компонентом, в значительной степени осложняющим процесс безопасной утилизации таких отходов. Основным источником поступления ртути в ОЭО являются люминесцентные (флуоресцентные) лампы с холодным катодом (лампы так называемой задней подсветки – «backlighting»), которые используются в ЖК-дисплеях, ЖК-проекторах, цифровых фоторамках, сканерах, факсах, копирах и других устройствах. Ртуть также применяется в некоторых плазменных дисплеях (в их старых моделях) и присутствует в мониторах с катодно-лучевыми (электронно-лучевыми) трубками. По имеющимся данным, в странах ЕС потребление ртути для изготовления люминесцентных ламп задней подсветки в 2006 г. составило примерно 3–4 т, что соотносилось с ее количеством, использованной в тех же странах для производства обычных люминесцентных ламп [1]. При этом общее содержание ртути в лампах задней подсветки (присутствующих в одном устройстве) изменялось от 2,5 мг (например, цифровая фоторамка, факс и т. п.) до 75 мг (например, монитор с ЖК-дисплеем, ЖК-проектор и т. п.).

Люминесцентные лампы с холодным катодом (CCFL) являются очень ярким источником белого света и потребляют приемлемо небольшую мощность. Понятие «холодный катод» означает, что для «поджига» лампы не используются накальные цепи; как такового нет и катода – оба электрода равноправны, поскольку лампа работает на переменном токе. Тип разряда в лампах – дуговой, ток в цепи – несколько мА, поэтому электроды и вся колба лампы нагреваются. Лампы с холодным катодом имеют достаточно продолжительный срок

службы без серьезного снижения своей производительности (от 15000 до 22000 час.). Такая лампа представляет собой закрытую стеклянную трубку, которая имеет по одному электроду с каждого конца, внутренняя поверхность покрыта люминофором и заполнена газом аргоном, смешанным с малым количеством ртутного пара. Когда к электродам подводиться высокое напряжение, то формируется электрическая дуга, ионизирующая ртутный пар. Ионизированная ртуть испускает ультрафиолетовую радиацию, которая и засвечивает покрытие люминофора.

Дисплеи многих ЖК-мониторов в качестве задней подсветки имеют люминесцентные лампы с холодным катодом. До начала применения светодиодов такие лампы являлись единственным источником для подсветки жидкокристаллических экранов. Количество люминесцентных ламп задней подстветки в ЖК-мониторах определяется размером матрицы и яркостью, которой обладает монитор. На практике чаще всего можно увидеть применение четырех или шести ламп задней подсветки, хотя в больших мониторах их число достигает 13–18.

В табл. 1 приведены «проектные» содержания ртути в ЖК-дисплеях с люминесцентными лампами задней подсветки (для сравнения – количество ртути в современной компактной люминесцентной лампе обычно составляет 2,5–3 мг, в стандартной линейной трубчатой лампе – от 10 до 40 мг [3]). Важно отметить, что реальные содержания ртути в лампах задней подсветки могут превышать приведенные выше количества (табл. 2). Обращают на себя внимание достаточно большие количества ртути в лампах, используемых в сканерах-копирах.

Таблица 1. Типичное содержание ртути в ЖК-дисплеях с лампами задней подсветки [2]

Диагональ ЖК-дисплея (дюймы)	Количество ламп	Содержание ртути, мг
15	2	7
17	4	14
19	4	14
20	6	21
26	13	45,5
32–37	16	56
42	18	63

Таблица 2. Содержание ртути в люминесцентных лампах жидкокристаллических мониторов персональных компьютеров, телевизоров, копировальной техники [2]

Наименование изделия	Кол-во ртути в лампе (без цоколей), мг
ж/к телевизор Samsung, лампа типа 21CAf	23,49
ж/к телевизор Samsung, лампа типа S39A	43,42
ж/к телевизор Samsung, лампа типа W804D	29,05
ж/к телевизор Samsung, лампа типа EA2h	62,14
ЖК-мониторы персональных компьютеров	15–60
Сканер-копир 062 HAV15801Y0	92,78

Другим известным устройством, содержащим ртуть, является газоразрядный экран (широко применяется также английская калька «*плазменная панель*») – устройство отображения информации, монитор, основанный на явлении свечения люминофора под воздействием ультрафиолетовых лучей, возникающих при электрическом разряде в ионизированном газе (иначе говоря, в плазме). Плазменная панель представляет собой матрицу газонаполненных ячеек, заключенных между двумя параллельными стеклянными пластинами, внутри которых расположены прозрачные электроды, образующие шины сканирования, подсветки и адресации. Разряд в газе протекает между разрядными электродами (сканирования и подсветки) на лицевой стороне экрана и электродом адресации на задней стороне. Для создания плазмы ячейки обычно заполняются газами – неоном или ксеноном (реже используется гелий и/или аргон, или, чаще, их смеси) с добавлением (в старых моделях) ртути. Плазменные дисплеи в основном бывают AC-типа и DC-типа. В силу своей конструкции

именно плазменные дисплеи DC-типа содержат ртуть, количество которой может составлять до 30 мг на один дисплей. Причиной введения ртути в газоразрядные ячейки плазменного дисплея является увеличение срока службы его путём предотвращения попадания материала катода на анод. Сейчас практически все выпускаемые плазменные дисплеи являются AC-типа, хотя в России по-прежнему используются и дисплеи DC-типа, которые, таким образом, требуют особого внимания при их обезвреживании и тем более при утилизации.

В свое время для визуального представления информации в персональных компьютерах широко использовались мониторы с электронно-лучевой трубкой (ЭЛТ), а в России телевизоры с ЭЛТ ещё до сих пор можно встретить во многих домах. Прогнозируется, что поток данного «электронного мусора» в нашей стране иссякнет лишь к 2020–2025 гг. Установлено, что в различных компонентах таких ЭЛТ-мониторов содержится ртуть (табл. 3).

Таблица 3. Содержание ртути в мониторах компьютеров с катодно-лучевыми (электронно-лучевыми) трубками (вакуумные мониторы), мг/кг [2]

Наименование	Стеклобой	Сетка мелкая стальная	Лента алюминиевая	Фольга алюминиевая
Goldstar M41LF0803X	0,063	0,046	0,5–1,0	–
LG M41QBF423X31(P)	0,058	0,041	–	1,1
Panasonic M36KPC030X	0,047	0,183	–	0,41

Таким образом, при организации систем сбора и последующей переработки отходов электронного оборудования необходимо учитывать вероятность наличия в них ртути. Особенно актуально это для тех устройств, в конструкциях которых используются люминесцентные лампы задней подсветки. Такие устройства, вышедшие из строя, должны в обязательном порядке законодательно считаться ртутьсодержащими отходами, для них должен быть организован обязательный селективный сбор и последующее обезвреживание на специализированных предприятиях. Важно отметить, что транспортировка таких ОЭО до мест переработки должна проводиться таким образом, чтобы избежать повреждения ламп задней подсветки. Опыт работ ООО «НПП «Экотром» показывает, что нередко телевизоры и мониторы поступают на участок по их переработке с уже разбитыми лампами (до 20% разбитых ламп в телевизорах и до 5% в мониторах). В ходе предварительной подготовки к переработке устройства, прежде всего, демонтируются, а изъятые лампы задней подсветки, как правило, обезвреживаются по той же технологии, что и обычные люминесцентные лампы. Все это существенно увеличивает эколого-токсикологическую и санитарно-гигиеническую безопасность оставшейся части ОЭО, направляемой на дальнейшую утилизацию.

1. Mercury-containing lamps under the spotlight. Report from the EEB Conference. Brus-sels, 27 June 2008. Brussels: European Environmental Bureau. 2008. 56 p.

2. Тимошин В.Н., Яковлев С.И., Кочуров А.В. Электронный лом – потенциальный источник ртутных загрязнений // Твердые бытовые отходы. 2009. № 7. С. 34–36.

3. Янин Е.П. Ртутные лампы: опасность для окружающей среды // Экология производства. 2010. № 2. С. 53–55.

АЛЬТЕРАЦИЯ ТКАНИ ГОЛОВНОГО МОЗГА БЕЛЫХ КРЫС В ДИНАМИКЕ РТУТНОЙ ИНТОКСИКАЦИИ

Титов Е.А.
ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», Ангарск

Введение

Исследование механизмов отдаленных эффектов химических веществ, в том числе и избирательной нейротоксичности ртути, до сих пор находится в числе приоритетных и перспективных направлений научного поиска. Ртуть до сих пор чрезвычайно широко используется в промышленности и быту. В рамках концепции, разработанной добровольным Глобальным партнерством правительств по ртути с целью решения мировой проблемы выбросов этого трансграничного загрязнителя, угрожающего здоровью миллионов людей, указывается на необходимость расширения знаний об опасности и риске воздействия ртути на организм человека. В последние годы в клинике хронической ртутной интоксикации, в отдаленный постконтактный период, выявляется патология центральной и периферической нервной системы, обусловленная последствиями пролонгированного воздействия этого тяжелого металла [1]. Изучение существа и динамики патологического процесса в ЦНС при интоксикации различными соединениями ртути, который характеризуется значительной вариабельностью по локализации, степени охвата и выраженности нарушений тех или иных структур мозга, механизмам повреждения, продолжает оставаться одним из самых актуальных медицинских и нейробиологических направлений [2, 3]. Отравление ртутью и её соединениями (сулема, аммиачная ртуть) встречается среди рабочих предприятии по получению каустической соды, при изготовлении и утилизации ртутных измерительных приборов (термометры, манометры), кварцевых ламп, ртутных лечебных препаратов, а также при работе с некоторыми красителями и применении ртутьсодержащих мазей, золотодобыче и стоматологических клиниках [4, 5]. Данная проблема особо актуальна для жителей Иркутской области, так как территория входит в число 17 областей и регионов России, наиболее загрязненных тяжелыми металлами [2]. Проникая в организм в виде соединений, ртуть легко восстанавливается до двухвалентной ртути (Hg^2). Распределение этого металла в организме зависит от химической формулы ртутного соединения и путей его поступления, что и обусловливает различия поражения ЦНС при воздействии паров ртути и её неорганических соединений [4, 6].

Формирование органических изменений в нервной системе при воздействии ртути сопровождается появлением признаков токсической энцефалопатии с поражением пирамидной и экстрапирамидной систем, мозжечка, гипоталамической области, коры больших полушарий. Наряду с этим, есть основания полагать, что и после прекращения контакта с нейротоксикантом продолжают формироваться структурно-морфологические изменения в ЦНС, приводящие к прогредиентному течению интоксикации. Вместе с тем, в последнее десятилетие по морфологическим аспектам нарушений структуры нервной ткани при ртутной интоксикации выполнены немногочисленные исследования, в которых, в основном, представлены результаты секционного обследования лиц, подвергавшихся хроническому воздействию ртути [7, 8, 9].

В связи с этим целью данной работы являлось определение выраженности и точек приложения морфологических изменений ткани головного мозга белых крыс при ингаляционном воздействии парами металлической ртути в динамике эксперимента.

Материалы и методы

В эксперименте были использованы белые беспородные крысы массой 250–270 г., животные подвергались ингаляционному воздействию парами металлической ртути. Продолжительность воздействия ртути составляла 7 недель по 4 часа в сутки, не считая выходных дней. Средняя концентрация ртути в камере составила 0,6 мг/м^3. Отбор проб воздуха с последующим определением концентрации ртути осуществлялся в течение всего срока хронического воздействия. Обследование экспериментальных животных проводили в два

этапа: непосредственно после окончания ингаляционного воздействия и спустя 9 недель после окончания экспозиции. Следует заметить, что дозы металлической ртути, выбранные нами для воздействия на лабораторных животных, заведомо являлись высокими, что было обусловлено необходимостью изучения выраженного патологического процесса в ЦНС в отдаленном постконтактном периоде, а также изучения патофизиологических механизмов возможного прогредиентного течения ртутной нейроинтоксикации. Согласно поставленным задачам, эффекты нейротоксичности должны были сохраняться в течение длительного времени, в том числе и через 2 месяца после окончания воздействия, что соответствует 8–10 годам жизни человека. Обязательным условием экспериментальных исследований было использование животных одного возраста и массы, содержание их в идентичных условиях, соблюдение дозировок и стандартности методик, что позволило сопоставить результаты, полученные во всех сериях экспериментов у животных опытных и контрольных групп, а также нивелировать влияние возрастных изменений в ткани головного мозга. В основу выбора зон головного мозга белых крыс для проведения исследований были положены данные литературы и результаты углубленного клинического обследования лиц с ртутной интоксикацией, проведенного в условиях клиники Восточно-Сибирского института медико-экологических исследований, свидетельствующие о наличии у больных симптомов, характеризующих функциональные нарушения коры головного мозга, мозжечка, гиппокампа. Учитывая это, для изучения состояния ЦНС при длительном воздействии НСР мы исследовали кору головного мозга, как нервный отдел, деятельность которого обеспечивает регуляцию разнообразных функций организма и сложные формы поведения, к которому поступают сигналы от всех главных сенсорных образований. Мозжечок исследовался как центр равновесия, поддержания мышечного тонуса, координации движений и контроля сложных и автоматически выполняемых двигательных актов, а также гиппокамп, как центр ответственный за выработку условных рефлексов, отвечающий за обучение и память. Исследование структуры нервной ткани у контрольных и экспериментальных животных было проведено на светооптическом исследовательском микроскопе Olympus BX 51. Была изучена нервная ткань коры головного мозга и мозжечка. Ввод микроизображений срезов мозга в компьютер проводили при помощи камеры Olympus.

Головной мозг сразу после декапитации животных фиксировали в 10% нейтральном формалине, с последующей проводкой и заливкой в парафин. Далее на санном микротоме МС-2 (Россия) с использованием одноразовых ножей изготовляли сагиттальные, фронтальные и горизонтальные срезы головного мозга. Приготовленные стандартные серийные срезы толщиной 3–5 мкм наклеивали на стекла. Для оценки состояния клеток головного мозга препараты окрашивали по общепринятым методикам гистологической окраски: гематоксилином и эозином, и тионином (по Нисслю).

Всего было обследовано 4 группы животных: группа 1 – животные выводились из эксперимента сразу после окончания экспозиции, группа 2 – контрольная для группы 1, группа 3 – выводились из эксперимента в отдаленном периоде, группа 4 – контрольная группе 3.

Результаты

При обследовании головного мозга животных на протяжении всей динамики постконтактного периода отмечались выраженный перицеллюлярный отек коры головного мозга и периваскулярный отек сосудов. Данные процессы вызвали смещение слоев коры головного мозга, в результате чего нарушалась цитоархитектоника коры головного мозга (рис.1, 2).

На протяжении всей динамики постконтактного периода отмечалась дистрофия нейронов коры головного мозга у животных опытной группы, сохранявшаяся в оба срока обследования. В первый срок обследования отмечалось снижение общей численности плотности нормальных нейронов на единицу площади коры головного мозга по сравнению с контролем, нарастающее в отдаленном периоде обследования. Ультраструктурный анализ нейронов коры головного мозга выявил выраженную демиелинизацию аксонов в коре головного мозга, с усилением процессов демиелинизации в отдаленном периоде (рис.1, 2). Исследование митохондрий и ядер нейронов дает представление о воздействии исследуемых токсикантов

на клетку в целом и выполняемые ею физиологические функции. Как показали результаты проведенных исследований, воздействие ртути вызвало изменение размеров митохондрий нейронов коры головного мозга. Площадь наблюдаемых в препаратах нервной ткани митохондрий как отростков, так и перикариона нейронов в оба срока исследования в опытной группе была ниже таковой в контроле в 1,6–2,6 раз. Митохондрии выглядели отечными, с признаками распада. В то же время площадь ядер в препаратах опытных крыс в оба срока наблюдения была статистически значимо увеличена по сравнению с таковой у контрольных животных. Ядра нейронов деформированы, ядерный хроматин располагался глыбками по периферии клетки. Воздействие паров металлической ртути вызывало выраженную реакцию глии, проявляющуюся в статистически значимом снижении числа глиальных клеток в сравнении с контрольными значениями. Общее количество глиальных клеток в отдаленный период стало выше, по-сравнению с первым сроком, но, все же, значимо ниже, чем в контрольной группе.

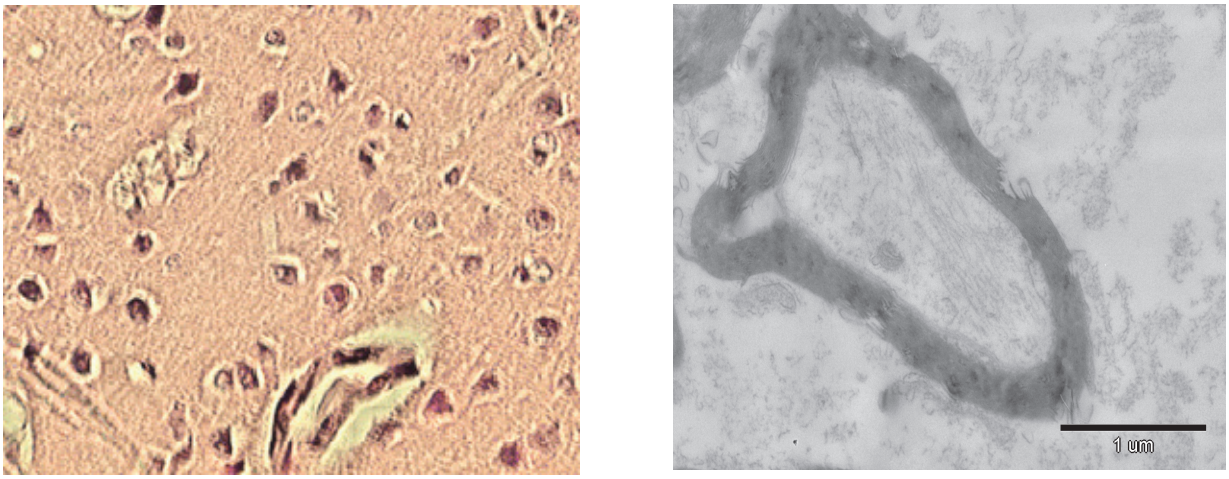


Рис. 1. Ткань головного мозга белых крыс при ингаляционном воздействии паров металлической ртути в первый срок обследования.

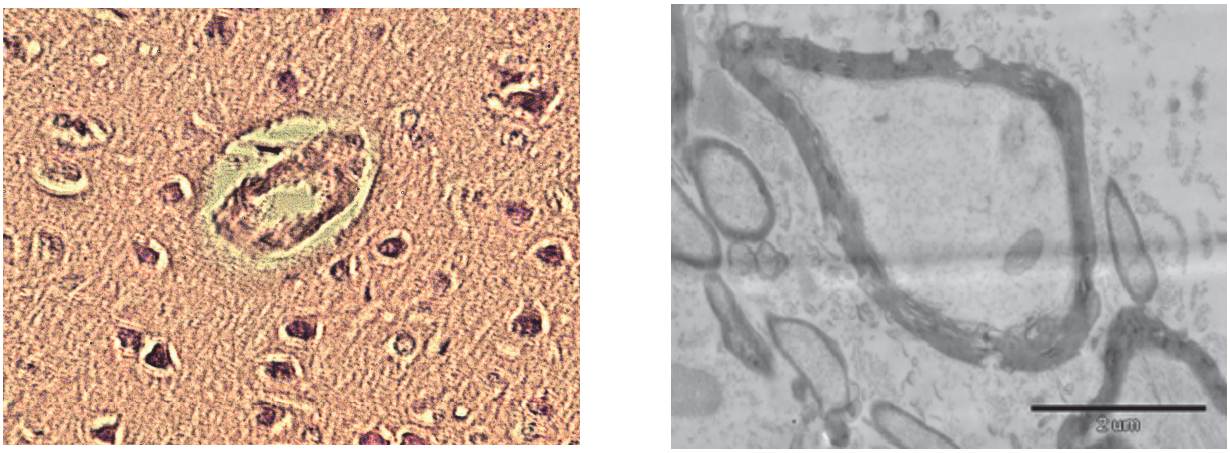


Рис. 2. Ткань головного мозга белых крыс при ингаляционном воздействии паров металлической ртути в отдаленном периоде интоксикации.

Проведенный иммуногистохимический анализ экспрессии нейроспецифического цитоплазматического белка S-100, являющегося маркером дифференцированной глии и участвующего в регуляции обучения и запоминания, показал снижение экспрессии данного белка при обследовании сразу после прекращения воздействия, в отдаленном периоде, несмотря на повышении экспрессии, его значение оставалось ниже контрольного. Наряду с этим резко уменьшилась в первый срок обследования и экспрессия GFAP, характеризующего состояние астроглиальных клеток, в отдаленном периоде эксперссия GFAP также возросла, но не достигла значений контрольной группы.

Морфологический анализ ткани мозжечка показал, увеличение числа дистрофически измененных клеток Пуркинье при воздействии паров металлической ртути в первый срок обследования. Повреждение ткани мозжечка белых крыс в отдаленном периоде воздействия паров металлической ртути было более выражено и характеризовалось нарастанием количества дистрофически измененных клеток Пуркинье, как по сравнению с контрольной группой, так и в динамике эксперимента. В первый срок количество дистрофически измененных клеток Пуркинье в опытной группе превышало данный показатель в контрольной группе в 1,8 раза. Во второй срок также отмечалось превышение в 1,8 раза. При сравнении по срокам количество дистрофически измененных клеток Пуркинье в опытных группах выросло на 35,8%.

В целом, анализируя нарушения в ткани головного мозга у белых крыс с ртутной интоксикацией можно заключить, что ингаляционное воздействие парами металлической ртути вызывало развитие у животных токсической энцефалопатии, которая сохранялась в течение всего постконтактного периода наблюдений. Дистрофия нейронов коры головного мозга, клеток Пуркинье, изменение содержания нейроспецифических белков, характеризующих функциональное состояние как нейрональных, так и глиальных клеток, свидетельствовали о развитии нейродегенеративных процессов в нервной ткани. В отдаленном периоде ртутной интоксикации сохранялись все морфофункциональные нарушения, к которым присоединялись нарастающие процессы демиелинизации, дистрофии клеток Пуркинье, нарушение цитоархитектоники нервной ткани, обусловливающие в совокупности прогредиентное течение токсической энцефалопатии в эксперименте.

Патоморфологический анализ ткани головного мозга, белых крыс, получивших длительное ингаляционное воздействие парами металлической ртути, выявил нарушения, имеющие различную степень выраженности в зависимости от срока обследования. Как мы считаем, первичными точками приложения ионов ртути на головной мозг белых крыс являлись эндотелиальные клетки сосудов и сосудистых сплетений. В результате этого происходило уменьшение просвета мелких сосудов, повышение проницаемости и возникновение периваскулярного отека вокруг как крупных, так и мелких сосудов головного мозга, интенсивность которого практически не изменялась в динамике постконтактного периода. Периваскулярный отек, в свою очередь, опосредованно приводил к нарушению трофики нейронов вследствие снижения поступления питательных веществ в клетки. Подобные гемодинамические нарушения отмечались и в исследованиях И.М. Трахтенберга [10].

При истощении энергетического и пластического потенциалов удаление метаболитов из ткани затрудняется, что способствует поддержанию отека тканей. Сохранение перицеллюлярного отека в отдаленном периоде обследования при воздействии паров металлической ртути свидетельствовало о значительных метаболических нарушениях в нервных клетках.

Нарушение энергетических процессов в нервных клетках подтверждалось снижением площади митохондрий коры головного мозга и мозжечка, их отечностью и появлением признаков распада митохондрий, выявляемых при электронно-микроскопическом исследовании. Следует заметить, что в целом, количество наблюдаемых в поле зрения митохондрий, как отростков, так и перикариона нейронов, в оба срока исследования в опытной группе было ниже такового в контроле. В отдаленном периоде обследования выявлялось некоторое повышение средней площади митохондрий в 1,3 раза по сравнению с первым сроком, связанное с появлением большего их количества в поле зрения (16 мкм^2), но показатели оставались значительно ниже, чем в образцах контрольных животных. Данный факт указывает на отсутствие полного восстановления структуры митохондрий в отдаленном периоде интоксикации.

По-нашему мнению, выявленные нарушения структуры митохондрий, влияют на процессы восстановления гомеостаза клетки в отдаленном постконтактном периоде, вследствие дефицита энергии, необходимой для подобных процессов. Площадь ядер же, напротив, в оба срока обследования возрастала, что, как мы считаем, связано с идущими в клетке дистрофическими процессами. Ядро является центральным элементом клетки. Повреждение ядра дискоординирует функции цитоплазмы, вызывает нарушение синтеза белков. В отдаленном пе-

риоде интоксикации площадь ядер существенно не снижалась, следовательно, дистрофические процессы в клетке сохранялись с течением времени. На сходные ультраструктурные нарушения указывает и И.М. Трахтенберг[10].

Нарушение метаболической активности, обусловленные угнетением окислительного фосфорилирования в митохондриях, процессов аэробного окисления, выявленные при токсическом воздействии, могут приводить к структурно-функциональным изменениям в нервных клетках, запуская при этом цепь патологических процессов.

1. Лахман О.Л. Нейрофизиологические методы диагностики профессиональных поражений нервной системы.// Лахман О.Л., Рукавишников В.С., Катаманова Е.В., Картапольцева Н.В., Русанова Д.В., Константинова Т.Н., Судакова Н.Г., Андреева О.К. Иркутск-Ангарск. 2008 г. 107 с.

2. Краснопеева И.Ю. Ртутная интоксикация // Сибирский медицинский журнал. 2005, № 7. С. 104–108.

3. Плетнева Т.В. Токсикологическая химия. Москва, Изд.Группа «ГЭОТАР – Медиа», 2005. 509 с.

4. Курляндский Б.А., Филов В.А. Общая токсикология. Москва, Медицина, 2002. 607 с.

5. Талакин Ю.Н. Ранние проявления воздействия на организм низких концентраций свинца, ртути, марганца (к проблеме патогенеза, диагностики и профилактики микроинтоксикаций тяжелыми металлами). Автореферат на соискание ученой степени доктора медицинских наук. Киев. 1979.

6. Komyo Eto, Yukio Takizawa, Hirokatsu Akagi. Differential Diagnosis between Organic and Inorganic Mercury Poisoning in Human Cases – The pathologic Point of View.// Toxicological Pathology. 1999. Т. 27. № 6. P. 664–671.

7. Eyer F. Neither DMPS nor DMSA is effective in quantitative elimination of elimination of elemental mercury after intentional IV injection. / Eyer F., Felgenhauer N., Pfab R., Drasch G., Zilker T.// Clin Toxicol (Phila), 2006.

8. Duri S. et all. Asymptomatic renal damages in persons with chronic professional exposure to elementary mercury low concentrations. Vojnosanit Pregl. 2008

9. Feitosa-Santana C. Irreversible color vision loses in patients with chronic mercury vapor intoxication. / Feitosa-Santana C., Barboni M.T., Oiwa N.N., Paramei G.V., Simues A.L., Da Costa M.F., Silveira L.C., Ventura D.F. // Vis Neurosci. 2008.

10. Трахтенберг И.М. Ртуть и её соединения в окружающей среде / И.М. Трахтенберг, М.Н. Коршун. – Киев: «Выща Школа», 1990. – 230 с.

ЭКОЛОГО-БИОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАКОПЛЕНИЯ РТУТИ В ОРГАНАХ И ТКАНЯХ ПРЕСНОВОДНЫХ РЫБ ЯКУТИИ

Тяптиргянов М.М., Тяптиргянова В.М.
Северо-Восточный Федеральный унивеситет им. М.К. Аммосова, Якутск
«Центр гигиены и эпидемиологии в Республике Саха(Якутия)»
vtyap@mail.ru

Рыбы, благодаря тесной связи с водной средой и ограниченной территорией обитания могут быть хорошими индикаторами химического загрязнения биосферы. Они аккумулируют элементы в доступных биологически активных формах и отражают фактический уровень загрязнения водных экосистем.

Кумуляция ртути организмом рыб, её транспортировка, взаимодействие с внутриклеточными биоструктурами и выведение металла из организма является сложным процессом, тесно связанным с общим обменом веществ, поэтому количество поглощенного металла оказывается фактором, определяющим состояние организма в целом и его воздействие на биохимические процессы и физиологические функции водных организмов Якутии [10, 11, 12]. Ртуть, попадая в водоемы, связывается с буферной системой воды, адсорбируясь с донными отложениями, которые являются кормовой базой и накапливается в организме рыб пресных водоемов Якутии [10, 11, 12].

Описание патологоанатомических симптомов интоксикации рыб проводилось в течение первого часа после отлова рыбы [1, 2, 5].

При подобном подходе кинетики аккумуляции может быть использована как для суждения о депо металла в организме и прогнозирования его накопления при разных уровнях нагрузки, так и для установления связи между концентрациями элемента в организме и начальными признаками проявления негативных процессов.

Хорошо известно, что общее количество металла, поглощенного организмом различными путями в период воздействия, зависит от концентрации данного элемента в среде и длительности его воздействия. Предполагается, что способность аккумулировать Pb у каждого организма имеет свою специфику, которая определяется особенностями его метаболизма. Такая, в целом обоснованная точка зрения базируется, главным образом, на результатах многочисленных работ, полученных при сопоставлении содержания металла в тканях различных видов животных, обитающих в регионах с различным гидрохимическим режимом [2, 3, 5].

Известно, что сложность и разнообразие популяционной структуры рыб определяют ее устойчивость и жизнеспособность. Для популяции рыб, обитающих в исследованных нами водоемах Якутии (10, 11, 12), характерно крайнее упрощение их структуры. Популяции представлены небольшим числом возрастных групп рыб и минимальным числом нерестующих генераций. Наблюдается сокращение жизни, снижение темпа роста и уменьшение средних размеров, раннее половое созревание, наступление его при экстремально малых для вида размерах или блокировка процессов созревания при увеличении темпов роста, растянутый период наступления половой зрелости, преобладающее число рыб младших возрастных групп. В условиях хронического субтоксического воздействия тяжелых металлов наблюдается изменение стратегии жизненного цикла сигов: переход к короткому моноциклу.

Для анализа были взяты хищные рыбы (щука, окунь), у которых идет накопление ртути по трофической цепи, и мирные (плотва, караси, чир и др.), в питании которых основу составляли организмы бентоса, растительных остатков и водоросли (в них идет накопление ТМ).

Полученные результаты исследований свидетельствуют о значительном накоплении ртути в органах и тканях, как растительноядных, так и хищных рыб.

Как следует, из полученных данных распространение ртути в организме рыб зависит от вида, возраста и времени года (табл. 1–4).

У мелких карасей в возрасте от 2 лет, из двух исследованных районов, содержание ртути находилось в пределах максимально допустимых уровней (МДУ для мирных пресноводных рыб 0,3 мг/кг сырой массы) (табл. 2).

В мышечной ткани особей в возрасте от 4 до 6 лет у карасей Момского улуса из озера Дьаргалах ртуть содержится на 0,071 мг/кг больше, чем у карасей из озера Эбэ Вилюйского района, что вдвое выше максимально допустимого уровня для не хищных пресноводных рыб. Более высокие уровни накопления ртути в мышечной ткани по сравнению с кишечником, жабрами и гонадами логичны и объясняются повышенным содержанием в мышцах функциональных групп белков (—SH, =NH², —COOH, —OH), с которыми ртуть обладает высоким сходством [10].

В мышечной ткани карасей обоих районов в зимний период наблюдается незначительное снижение концентраций ртути (у мелких карасей – от 0,097±0,068 мг/кг до 0,141 мг/кг, у крупных особей от 0,189 мг/кг до 0,201 мг/кг, при норме МДУ – 0,3 мг/кг.), что, возможно связано с замедлением обменных процессов в связи со снижением температуры и кислородной недостаточностью в озерах региона. Следовательно, в зимний период карась обыкновенный, выловленный в данных озерах, не представляет особой токсикологической опасности для употребления в пищу населением [10].

Исследования показали, что концентрация ртути в теле карася из озер республики распределяется неравномерно. При сравнении средних содержаний ртути ее уровень можно проследить в следующей последовательности: мышцы > печень > жабры > кишечник > кости. Неравномерное распределение концентрации ртути в этих органах, очевидно, обусловлено соответствующей дифференциацией клеток, в которых неодинаково протекают процессы обмена веществ [10, 11, 12].

В организме типичного представителя хищных рыб – окуня из рек Вилюя и Индигирки уровень содержания ртути различен и значительно выше в сравнении с другими видами рыб, их местообитания, что связано с особенностями питания окуня (МДУ 0,6 мг/кг).

У мелких особей окуня, выловленных из реки Вилюй (табл. 2) в мышечной ткани содержание ртути в летнее время составляло 0,832 мг/кг, а в зимний период – 0,937 мг/кг.

У крупных особей, имеющих возраст от 5+ до 7+ лет в летний период в мышцах накапливается – 1,621 мг/кг, а в зимнее время – 1,820 мг/кг. Практически те же значения наблюдаются у окуня, выловленного в р.Индигирка. Полученные показатели превышают максимально допустимые уровни для хищных пресноводных рыб от 2 до 3 раз.

Содержание ртути в различных органах и тканях окуня из р.Вилюй распределяется так же, как и у карасей: мышцы > печень > жабры > кишечник > кости. В мышечной ткани окуней, ртуть содержится в количествах, превышающих максимально допустимые уровни.

Столь высокое содержание концентраций ртути в организме рыб в летнее время можно объяснить сильным техногенным влиянием золотодобывающей промышленности, так, как только в летнее время проводится добыча полезного ископаемого, то есть в этот период сбрасывается в реку значительное количество промывочных вод из промприборов. В ледовый период прекращаются работы по добыче полезного ископаемого и, тем самым, минимизируется сброс промывных вод технологической цепи золотодобычи в речную экосистему.

Из нехищных рыб исследовалась в реке Вилюй – плотва, а в реке Индигирка – елец. По своим особенностям питания эти два вида рыб приблизительно схожи, их пищевой рацион в основном состоит из водной растительности и мелких беспозвоночных.

У плотвы в отличие от окуня не установили резких различий в содержании ртути в зависимости от времени года. Это можно объяснить тем, что крупные окуня в летнее время питаются в основном рыбой, а в зимний период беспозвоночными организмами. У крупных особей плотвы нет такой разницы в питании в течении года, вероятно, это и есть причина незначительного колебания содержания ртути в летнее и зимнее время. Что касается относительно одинакового содержания ртути у мелких и крупных особей, то это можно объяснить приоритетно растительноядностью этого вида рыб в течение года и в постнатальном онтогенезе [10, 11, 12].

Таблица 1. Накопление и распределение ртути у пресноводных рыб Амгинского района

	Возраст	Мышцы	Печень	Кишечник	Жабры	Кости
Щука (*Esox lucius*)						
Лето	до 2+	0,126±0,089	0,145±0,102	0,084±0,059	0,031±0,022	0,035±0,025
	от 4+ до 6+	0,200±0,141	0,218±0,155	0,190±0,134	0,048±0,034	0,041±0,029
Зима	до 2+	0,091±0,064	0,119±0,084	0,052±0,037	0,074±0,052	0,042±0,030
	от 4+ до 6+	0,103±0,073	0,190±0,134	0,047±0,033	0,097±0,068	0,054±0,038
Плотва (*Rutilus rutilus*)						
Лето	до 2+	0,131±0,093	0,141±0,100	0,076±0,054	0,026±0,018	0,069±0,049
	от 4+ до 6+	0,202±0,143	0,216±0,152	0,190±0,134	0,203±0,143	0,160±0,113
Зима	до 2+	0,061±0,043	0,057±0,040	0,041±0,029	0,034±0,024	0,076±0,054
	от 4+ до 6+	0,156±0,110	0,189±0,134	0,047±0,033	0,168±0,119	0,133±0,094
Окунь (*Perca fluviatilis*)						
Лето	до 2+	0,051±0,036	0,064±0,045	0,043±0,030	0,039±0,028	0,036±0,025
	от 4+ до 6+	0,120±0,085	0,109±0,077	0,075±0,053	0,087±0,061	0,056±0,039
Зима	до 2+	0,042±0,030	0,041±0,029	0,029±0,020	0,021±0,015	0,020±0,014
	от 4+ до 6+	0,098±0,066	0,077±0,054	0,041±0,029	0,054±0,038	0,043±0,030

Таблица 2. Накопление и распределение ртути у пресноводных рыб Вилюйского района

Период	Возраст	Мышцы	Печень	Кишечник	Жабры	Скелет
Карась обыкновенный (*Carassius carassius*)						
Лето	до 2+	0,191±0,135	0,149±0,105	0,077±0,054	0,109±0,077	0,051±0,036
	от 4+ до 6+	0,210±0,148	0,154±0,109	0,137±0,097	0,160±0,113	0,049±0,035
Зима	до 2+	0,141±0,100	0,138±0,097	0,074±0,052	0,096±0,068	0,073±0,052
	от 4+ до 6+	0,201±0,142	0,143±0,135	0,129±0,091	0,182±0,129	0,093±0,066
Плотва (*Rutilus rutilus*)						
Лето	до 2+	0,584±0,413	0,342±0,242	0,121±0,085	0,315±0,223	0,133±0,094
	от 6+ до 8+	0,721±0,509	0,982±0,694	0,409±0,289	0,201±0,142	0,153±0,108
Зима	до 2+	0,494±0,349	0,283±0,200	0,132±0,093	0,292±0,206	0,091±0,064
	от 6+ до 8+	0,712±0,503	0,395±0,279	0,216±0,153	0,237±0,167	0,137±0,097
Окунь (*Perca fluviatilis*)						
Лето	до 2+	0,832±0,588	0,109±0,077	0,061±0,043	0,111±0,078	0,054±0,038
	от 5+ до 7+	1,621±0,145	0,210±0,148	0,127±0,090	0,148±0,105	0,062±0,044
Зима	до 2+	0,937±0,662	0,093±0,066	0,056±0,040	0,231±0,163	0,049±0,035
	от 5+ до 7+	1,820±1,290	0,678±0,479	0,349±0,247	0,439±0,031	0,167±0,118

Распределение ртути в органах и тканях плотвы аналогичное, как и у других рыб, если не считать несколько большее содержание ртути в печени 0,982 мг/кг, нежели в мышцах 0,721 мг/кг (табл. 1-4) у крупных особей в летний период (превышение ПДК составляет 2–3 раза). Такое распределение, по-видимому, характерно для не хищных рыб пресноводных водоемов.

У ельца, выловленного в реке Индигирка, содержание ртути также зависело от времени года и возраста рыб. В мышечной ткани у мелких особей до 2+ лет в летний период концентрация ртути составляет 0,311 мг/кг, а в зимний – 0,189 мг/кг. У крупных особей в возрасте от 4+ до 6+ лет уровень ртути составляет в летнее время 0,762 мг/кг, а в зимний период 0,605 мг/кг (табл. 3), что примерно в 2,5 раза превышает значения ПДК для не хищных рыб пресноводных водоемов.

В р. Хроме содержание ртути у щуки до 4+ – 6+ лет превышение ПДК отличается, в летний и зимний периоды в мышцах и в печени в 1,5 раза (табл. 3). Содержание ртути у чира в возрасте 6+ лет превышение составляет 1,3–1,7 ПДК.

Таблица 3. Накопление и распределение ртути у пресноводных рыб Аллаиховского района

Период	Возраст	Мышцы	Печень	Кишечник	Жабры	Скелет
Щука (*Esox lucius*)						
Лето	до 2+	0,311±0,220	0,209±0,148	0,096±0,068	0,179±0,126	0,091±0,064
	от 4+ до 6+	0,931±0,658	0,774±0,547	0,157±0,111	0,533±0,377	0,141±0,100
Зима	до 2+	0,293±0,207	0,388±0,274	0,144±0,102	0,267±0,189	0,107±0,076
	от 4+ до 6+	0,829±0,586	0,962±0,680	0,348±0,246	0,514±0,363	0,192±0,136
Чир (*Coregonus nasus*)						
Лето	до 2+	0,194±0,137	0,142±0,100	0,098±0,069	0,145±0,102	0,073±0,052
	от 6+ до 8+	0,421±0,297	0,382±0,270	0,149±0,105	0,201±0,142	0,153±0,108
Зима	до 2+	0,224±0,158	0,183±0,129	0,112±0,079	0,112±0,079	0,061±0,043
	от 6+ до 8+	0,512±0,362	0,475±0,336	0,116±0,082	0,237±0,167	0,137±0,097
Карась обыкновенный (*Carassius carassius)*						
Лето	до 2+	0,159±0,112	0,115±0,081	0,081±0,057	0,135±0,095	0,062±0,044
	от 4+ до 6+	0,176±0,124	0,156±0,110	0,162±0,114	0,170±0,120	0,135±0,095
Зима	до 2+	0,110±0,078	0,097±0,69	0,079±0,056	0,129±0,091	0,057±0,040
	от 4+ до 6+	0,151±0,107	0,147±0,104	0,159±0,112	0,156±0,110	0,127±0,090
Елец (*Leuciscus leuciscus*)						
Лето	до 2+	0,311±0,220	0,175±0,124	0,101±0,071	0,146±0,103	0,062±0,044
	от 6+ до 8+	0,762±0,538	0,692±0,487	0,139±0,098	0,506±0,358	0,120±0,085
Зима	до 2+	0,189±0,134	0,321±0,227	0,165±0,081	0,274±0,194	0,153±0,108
	от 6+ до 8+	0,605±0,428	0,590±0,417	0,221±0,156	0,490±0,346	0,167±0,114
Окунь (*Perca fluviatilis*)						
Лето	до 2+	0,857±0,606	0,420±0,297	0,386±0,273	0,497±0,351	0,289±0,204
	от 4+ до 6+	1,877±1,326	1,375±0,972	0,621±0,439	0,734±0,519	0,499±0,353
Зима	до 2+	0,476±0,336	0,398±0,281	0,201±0,142	0,278±0,196	0,165±0,117
	от 4+ до 6+	1,236±0,873	0,732±0,517	0,330±0,233	0,520±0,367	0,220±0,155

Таблица 4. Накопление и распределение ртути у пресноводных рыб в Среднеколымском районе

Период	Возраст	Мышцы	Печень	Кишечник	Жабры	Скелет
Елец (*Leuciscus leuciscus*)						
Лето	до 2+	0,147±0,104	0,122±0,086	0,083±0,059	0,146±0,103	0,062±0,044
	от 4+ до 6+	0,576±0,407	0,365±0,258	0,165±0,081	0,311±0,220	0,146±0,103
Зима	до 2+	0,121±0,085	0,081±0,057	0,042±0,030	0,097±0,068	0,044±0,031
	от 4+ до 6+	0,211±0,149	0,149±0,105	0,108±0,076	0,183±0,129	0,089±0,063
Чукучан (*Catostomus catostomus*)						
Лето	до 3+	0,413±0,292	0,161±0,114	0,101±0,071	0,209±0,148	0,083±0,059
	от 6+ до 8+	0,927±0,655	0,701±0,495	0,157±0,111	0,471±0,333	0,119±0,088
Зима	до 3+	0,286±0,202	0,287±0,203	0,127±0,090	0,311±0,220	0,097±0,068
	от 6+ до 8+	0,601±0,425	0,712±0,503	0,311±0,220	0,509±0,036	0,198±0,140
Окунь (Perca fluviatilis)						
Лето	до 2+	0,932±0,656	0,401±0,283	0,516±0,365	0,521±0,368	0,311±0,220
	от 4+ до 6+	1,921±1,358	1,341±0,948	0,611±0,432	0,923±0,652	0,671±0,474
Зима	до 2+	0,576±0,407	0,311±0,220	0,276±0,195	0,311±0,220	0,211±0,149
	от 4+ до 6+	0,873±0,617	0,731±0,517	0,321±0,227	0,513±0,362	0,174±0,123

В р. Колыма (Среднеколымский район) у окуня в возрасте от 4+ до 6 + наблюдается увеличение ПДК по ртути до 3,1 раза в мышцах, в печени – 2,25 и в жабрах – 1,5 раза в летний период (табл. 4). В зимний период происходит некоторое снижение ПДК ртути до 1,4 в мышцах и 1,2 в печени у окуня. Это расхождение в некотором случае объясняется, тем что в зимний период промывочного сезона нет и амальгомации не происходит.

В отличии от них содержание ртути в мышцах и органах у рыб, обитающих в бассейне р. Амга считается низким и не превышает значений ПДК (табл. 1). Известно, что пагубное воздействие синхронного увеличения концентрации тяжелых металлов, и нефтепродуктов, пестицидов и фенолов в водах Волго-Каспийского региона отражается на физиологическом состоянии рыб и, как следствие приводит к снижению их численности. В большинстве случаев изменение физиологического состояния носит не патологический, а адаптивный характер [10, 11, 12]. В настоящее время большое научно-практическое значение имеют физиолого-морфологические исследования рыб, т.к. они необходимы для оценки влияния условий обитания на организм рыб. Как правило, наиболее четко на изменение состояние окружающей среды реагируют такие органы рыб, как жабры, печень, почки. Спектр изменений в строении этих органов довольно широк [2, 8, 9, 10, 11, 12, 13].

1. Аршаница Н.М. Патолого-морфологический анализ состояния рыб в полевых и экспериментальных токсикологических исследованиях // Методы ихтиотоксикологических исследований. Л.: ГосНИОРХ НПО Промрыбвод, 1987. С. 7–9.

2. Дырхеева Н.С. Пронин Н.М. Содержание металлов (Mn, Fe, Zn, Cu, Cd, Pb) в органах рыб с различным типом питания (Чивыркульский залив оз. Байкал) // Современные проблемы гидробиологии Сибири: матер. Всеросс. научно-практич. конф. – Томск, 2001. С. 114–115.

3. Кочарян А.Г., Морковкина И.К., Сафронова К.И. Поведение ртути в водохранилищах и озерах // Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах. – Новосибирск, 1989. Ч. 3. С. 88–127.

4. Леонова Г.А. Биогеохимическая индикация – перспективный метод изучения антропогенной трансформации водных экосистем // Современные проблемы гидробиологии Сибири: матер. Всеросс. научно-практич. конф. Томск, 2001. С. 124–125.

5. Леонова Г.А. Экологическая экспертиза состояния водных экосистем бассейна р.Обь методом биогеохимической индикации // Современные проблемы гидробиологии Сибири: матер. Всеросс. научно-практич. конф. Томск, 2001. С. 126–127.

6. Лукин А.А. Метод патоморфологической оценки состояния организма лососевых и сиговых рыб // Антропогенное воздействие на природу Севера и его экологических последствий. Апатиты: КНЦ РАН, 1999. С. 205–212.

7. Матковский А.К. К методике оценки ущерба от гибели кормовой базы рыб при загрязнении водоемов // Современные проблемы гидробиологии Сибири: матер. Всеросс. научно-практич. конф. Томск, 2001. С. 129–130.

8. Моисеенко Т.И., Яковлев В.А. Антропогенные преобразования водных экосистем Кольского Севера. Л.: Наука, 1990. 220 с.

9. Немова Н.Н. Биохимические эффекты накопления ртути у рыб. М.: Наука, 2005. 164 с.

10. Нюкканов А.Н. Накопление ртути в рыбе из водоемов Момского района Якутии // Сборник материалов II республиканской научно-практической конференции «Будущее якутского села». Якутск, 2000. С.174–180.

11. Нюкканов А.Н. Контаминированность реки Вилюй ртутью, свинцом и кадмием // Сб. материалов международной научно-практической конференции «Питьевая и сточные воды: Проблемы очистки и использования». Пенза, 1997. С. 43–44.

12. Нюкканов А.Н. Распределение ртути в пресноводных экосистемах бассейна Индигирки // Сборник материалов НПК посвященной Году образования: Тез.докл. Якутск, 1977. С. 82.

13. Решетников Ю.С., Попов О.А. Рыбы как тест-объект для оценки состояния экосистем // Физиологические, биохимические и молекулярно-генетические механизмы адаптаций гидробионтов. Борок: Изд-во Борок, 2012. С. 308–312.

ПОДВИЖНЫЕ ФОРМЫ РТУТИ В ЧЕРНЫХ СЛАНЦАХ ПРИБАЛТИЙСКОГО ПАЛЕОБАССЕЙНА

[1]Фадин Я.Ю., [2]Панова Е.Г., [2]Алампиева Е.В., [2]Воронин Д.О.
[1]ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург
[2]СПбГУ, Санкт-Петербург

Ртуть является одним из наиболее опасных элементов-загрязнителей биосферы с самым высоким показателем токсичности среди тяжелых металлов, что обусловлено химическими и геохимическими особенностями этого элемента. Ртуть способна блокировать белковые молекулы, нарушать их биосинтез, вызывать мутагенные изменения в ДНК, подавлять рост и ускорять старение растений. Особенно опасны ртутьорганические соединения, т.к. они намного токсичнее и активнее захватываются живыми организмами [1–3]. Распределение ртути в осадочных породах довольно равномерно, однако, в ряде случаев отмечается повышение ее содержания в породах, обогащенных углистым веществом.

Прибалтийский палеобассейн диктионемовых сланцев располагаются в юго-западном и южном обрамлении Балтийского кристаллического щита и входят в состав венд-палеозойского платформенного чехла. Осадки верхнего кембрия-нижнего ордовика протягиваются из районов южной Швеции и Эстонии в Ленинградскую область, где в широтном направлении прослеживаются до р. Сясь на востоке.

Диктионемовые сланцы – это углисто-глинистые породы с содержанием органического вещества до 25%, глинистых и алевро-песчаных частиц. В их составе присутствуют: гидрослюда, каолинит, монтмориллонит, хлорит, кварц, полевой шпат, пирит, кальцит, оксиды и гидрооксиды железа, а также карбонатные, силикатные, фосфатные и сульфидные конкреции.

Особенностью пород является специализация на U-V-Mo, кроме того они обогащены значительным количеством меди, никеля, кобальта, цинка и свинца и других халькофильных элементов. Для некоторых элементов содержания могут достигать следующих значений (ppm): U – 300, V – 1000, Mo – 360, Cu – 365, Ni – 190.

По данным М.П.Кетрис и Я.Э.Юдовича кларк ртути в черных сланцах (ЧС) достаточно высок и составляет 0,27±0,03 ppm [4].

Определение ртути в ЧС Прибалтийского палеобассейна было выполнено с использованием зеемановского атомно-абсорбционного анализатора ртути РА-915М на кафедре геохимии СПбГУ. Исследование показало, что ртуть присутствует в пробах в количестве от 0,002 до 0,644 (таблица).

Ввиду того, что потоки вещества из коренных почвообразующих пород создают региональный геохимический фон и могут влиять на состояние среды жизнедеятельности, отрицательно влияя на биоценозы, на развитие живых организмов, в том числе и человека, исключительно важным является изучение поведения подвижных форм токсикантов.

В современных условиях в результате процессов гипергенеза токсиканты переходят в миграционные формы, поступают в воды и донные осадки, накапливаются растениями и далее могут оказаться в организме животных и человека. Миграция осуществляется в минеральной, ионной, коллоидной, биогенной формах. Пути и формы миграции зависят от ассоциации химических элементов в породах, ландшафтно-климатических и геологических условий.

В последнее время работами многих исследователей было показано, что целый ряд химических элементов в черносланцевых породах может находиться не только в виде минералов и микроминералов, но и в виде частиц сверхмалых размеров (менее 1000 нм) [5–7].

Последние годы в связи с небывалым ростом аналитической техники и новых технологий стало возможным решить проблему выделения наночастиц из горных пород и почв [8–10].

Нанофракция представляет собой часть пробы, в которой химические элементы находятся в подвижной форме (ионной, молекулярной и коллоидной) и имеют размер частиц менее 1000 нм. Редкие и рассеянные элементы, которые в природе неохотно образуют

собственные минеральные формы, накапливаются в нанофракции. При этом, чем больше поровое пространство образца, тем выше в нем доля нанофракции (до 6 вес.%) и тем больше в ней редких и рассеянных химических элементов.

Таблица 1. Содержание ртути в черных сланцах прибалтийского палеобассейна (ppm)

Швеция (n = 42)	полное	сред	0,309
		min	0,002
		max	0,644
	нано	сред	0,146
		min	0,003
		max	1,79
Эстония (n = 10)	полное	сред	0,011
		min	0,002
		max	0,031
	нано	сред	0,019
		min	0,007
		max	0,035
Россия (n = 10)	полное	сред	0,018
		min	0,003
		max	0,045
	нано	сред	3,824
		min	0,031
		max	10,23

В разработку методики выделения фракции с размером частиц менее 1000 нм был положен тот факт, что при определенных условиях наночастицы в воде образуют коллоидные растворы, которые во многих случаях устойчивы в течение длительного срока. Применение фильтров с размером пор 1 мкм для фильтрации растворов позволяет строго соблюсти верхний размер выделяемых частиц. Массу вещества, присутствующего в анализируемом растворе, определяют весовым способом, удаляя воду выпариванием из аликвоты раствора. Такая фракция была названа нанодисперсной или нанофракцией (НФ), а способ ее выделения защищен патентом РФ № 2370764.

Метод основан на обработке проб пород водой при соблюдении определенных условий, призванных обеспечить полноту выделения в раствор всех форм химических элементов, имеющих размер частиц до 1 мкм. Коллоидно-солевой водный раствор анализируют методом ИСП-МС на максимально возможный круг химических элементов. Следует отметить, что анализ водных растворов позволяет в максимальной степени реализовать возможности метода ИСП-МС, поскольку отсутствует негативное влияние дополнительно вводимых при разложении проб химических реагентов и уменьшается влияние алюмосиликатного матрикса, что приводит к снижению пределов обнаружения на 2–3 порядка, составляющего для ртути 0,0008 ppm.

Используя разработанную методику, был проведен анализ нанофракций черных сланцев Прибалтийского палеобассейна (таблица 1). Анализ полученных данных показывает, что содержание нанофракции в пробах черных сланцев составляет от 0,3 до 7,1 вес. %, а содержание ртути достигает 10,23 ppm.

Таким образом, в черных сланцах Прибалтийского палеобассейна накапливается до 0,6 ppm ртути, что превышает кларковое значение. В водной вытяжке (нанофракции) черных сланцев зафиксированы содержания ртути до 10,23 ppm. Ртуть, находящаяся в породе в подвижной форме может вымываться из породы и поступать в воды и почвы района, создавая водные, почвенные и биогеохимические аномалии.

1. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 440 с.

2. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Ч. 5. Москва: Экология, 1997. 576 с.

3. Ефимова Н.В., Маторова Н.И., Коваль П.В., Андрулайтис Л.Д., Удодов Ю.Н. Опасность ртутного загрязнения и принципы здорового безопасного питания на территориях с повышенной ртутной нагрузкой. Иркутск, 2004. 48с.

4. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals /International Journal of Coal Geology 78 (2009). P. 135–148.

5. Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука. 1983. 287.

6. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. / Под ред. Юшкина Н.П., Асхабова А.М., Ракина В.И. СПб.: Наука, 2005. 581 с.

7. Конев Р.И. Наноминералогия золота. СПб.: Delta, 2006. 220 с.

8. Олейникова Г.А., Панова Е.Г. Информационный ресурс анализа нанофракций почв. /Вестник СПбГУ. 2007. Сер.7. В.3. С.60–66.

9. Олейникова Г.А., Панова Е.Г., Шишлов В.А., Русанова Л.И. Нанотехнологический способ определения наличия и количественного содержания редких и рассеянных химических элементов в горных породах, рудах и продуктах их переработки /Бюллетень «Роспатент» №10, 2010, стр.28–29.

10. Олейникова Г.А., Панова Е.Г. Геоинформационный ресурс анализа нанофракций горных пород / Литосфера, №1, 2011, 83–93.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ВОДЕ АЗОВСКОГО МОРЯ И УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ РЕКИ ДОН

Федоров Ю.А., Доценко И.В., Михайленко А.В.
Южный федеральный университет
fedorov@sfedu.ru

В гидрологическом отношении бассейн Азовского моря подразделяется на собственно море (открытая часть) и устьевую область реки Дон. Последняя включает Таганрогский залив и низовье реки Дон от устьевого участка до её речной границы (ст. Раздорская) [1]. В устьевой области реки Дон при встрече водных масс с различной соленостью резко изменяются физические, химические и биогеохимические характеристики всех компонентов водной экосистемы, благодаря этому все протекающие здесь процессы усложняются и трансформируются. Постоянным приток органического вещества и своеобразный гидрологический режим создают благоприятные условия для развития гидробионтов разных экологических групп, дающих здесь вспышку биологической продуктивности. В то же время, в этом районе отмечается значительное загрязнение воды и донных отложений, которое вызвано поступлением веществ природного и антропогенного происхождения с речным и склоновым стоком. Ртуть в воде Азовского моря и водных объектах его бассейна является компонентом перманентно присутствующим на уровнях, нередко, превышающих ПДК рыбохозяйственного назначения [2–4]. Как известно, ртуть является химическим элементом, под влиянием ряда факторов изменяющим свою форму нахождения и миграции в водных объектах и, как следствие, степень токсичности для гидробионтов. В числе факторов и процессов, определяющих ее трансформацию и распределение в воде, наряду с физико-химическими и биохимическими, определенное влияние на распределение концентраций наиболее токсичной растворенной формы миграции ртути и формы её нахождения может оказывать гидрометеорологическая обстановка [4–9].

С целью изучения распределения Hg в воде устьевой области реки Дон и Азовского моря, начиная с 1995 г. по настоящее время на станциях мониторинга кафедры физической географии, экологии и охраны природы под руководством проф. Ю.А.Федорова выполняются экспедиционные работы в различные сезоны года [4–10].Оригинальным является то, что время проведения этих экспедиций подбиралось с учетом гидрометеорологической обстановки и проводилось иногда в условиях относительного безветрия и штормовой погоды. Отбор проб производился на станциях мониторинга, осуществляемого кафедрой физической географии, экологии и охраны природы ЮФУ. В мелководных районах Таганрогского залива маршруты проводились на фелюге «Гроза», в то время как в более глубоководных – на судне ММД «БГК-244». В 2006г. для изучения воздействия гидрометеорологической обстановки на распределение Hg в воде Азовского моря в пределах устья реки Дон, Таганрогского залива и собственно моря были проведены экспедиционные работы в различные сезоны – летом при штормовой и осенью – относительно безветренной погоде [5]. В ходе экспедиций было отобраны пробы воды (из поверхностного и придонного слоев водной толщи) с помощью десятилитрового батометра Нискина. Содержание ртути определялось А.М. Аникановым методом атомной абсорбции в холодном паре по аттестованным методикам (РД 52.24.479-95 и РД 52.44.592-97) в фильтрованных (растворенная форма миграции) и нефильтрованных (валовая форма) пробах. Содержание ртути определялось методом атомной абсорбции в холодном паре по аттестованным методикам (РД 52.24.479-95 и РД 52.44.592-97) в растворенной и взвешенной форме миграции.

Среднее значение содержания валовой ртути в Азовском море в целом составило 48 нг/л и изменялось в пределах от 9 до 290 нг/л в поверхностном слое. В придонном слое воды отмечалось изменение значений содержания ртути от 3 до 250 нг/л (в среднем 41 нг/л). Концентрация общей растворенной формы варьировала в поверхностном слое от 6 до 63 нг/л и придонном от 2 до 183 нг/л, средние значения составили 20 и 23 нг/л соответственно.

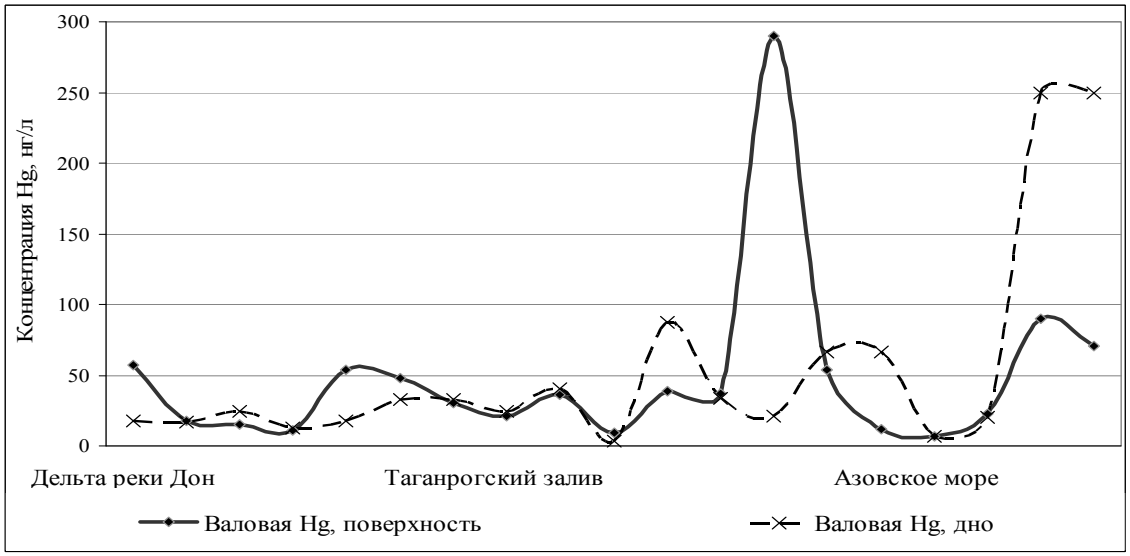


Рис. 1. Распределение содержания валовой ртути в поверхностном и придонном слое Азовского моря и устья реки Дон в летний период.

В большинстве случаев содержание растворенной ртути в водах Таганрогского залива и юго-восточной части Азовского моря превышали значения ПДК (10 нг/л) в 2 и более раз. По данным А.А. Кленкина [2] среднее содержание растворенной ртути в воде Азовского моря в целом в летний период с 2000 по 2006 года варьировало в пределах 40–300 нг/л. Данный интервал значений хорошо сопоставим с нашими сведениями за аналогичный период времени [4–9]. Наименьшее значение (40 нг/л) было в целом характерно (без разделения по погодным условиям) для лета 2006 г., что было выше, чем обнаруженные нами средние значения. В летний период, во время шторма (рис. 1 и 2) отмечена ярко выраженный тренд к гомогенизации содержания валовой и растворенной ртути и её синхронному поведению по разрезу река Дон – Таганрогский залив. Наблюдается возрастание концентрации обеих форм в направлении дельта Дона, Таганрогский залив → Азовское море. Содержание различных форм ртути в устьевой области р. Дон исследовалось на двух станциях. Одна была расположена непосредственно в р. Дон, а другая в кутовой части залива, где превалировали воды речного стока. Концентрация валовой ртути составляла на обеих станциях в поверхностном слое воды 18 и 15 и придонном – 17 и 24 нг/л. Концентрация растворенной формы ртути на этих же станциях изменялось соответственно следующим образом: в поверхностном слое воды оно было одинаковым – 9 нг/л, а в придонном соответственно 10 и 12 нг/л. При анализе распределения и поведения растворенной формы миграции ртути Таганрогский залив традиционно был разделен на три района: Восточный, Центральный и Западный. Восточный район залива характеризуется уровнями содержания ртути в пределах 3–30 нг/л, что составило в среднем 14 нг/л. В Центральном районе содержание растворенной ртути изменяется в интервале 9–33 нг/л, в то время как в Западном районе концентрация ртути варьировалась от 17 до 29 нг/л, а средние значения для этих районов составили 18 и 23 нг/л, соответственно. Таким образом, по уровням содержания растворенной ртути можно выстроить ряд последовательности: Западный район → Центральный район → Восточный район. Ранее [3] была выявлена несколько иная зависимость: Центральный район → Западный район → Восточный район. Не исключено, что это связано с гидролого-метеорологической обстановкой при ветре преимущественно северо-восточных румбов, приведшей к выносу ртути из района г. Мариуполя, где перманентно регистрировались очаги её повышенных концентраций в воде и донных отложениях.

В собственно Азовском море содержание валовой ртути в поверхностном слое воды изменялось от 7 нг/л до 290 нг/л, в среднем 63 нг/л. Концентрации растворенной ртути изменялись от 4 до 63 нг/ л (в среднем 23,2 нг/л). В придонном слое водной толщи содержание валовой и растворенной Hg колебалось от 3 до 250 нг/л и от 2 до 183 нг/л, соответственно,

средние величины составили 80 и 32 нг/л. Отметим существенно больший разброс значений содержания ртути по акватории и глубине открытой глубоководной части моря в сравнении с более мелководными Таганрогским заливом и дельтой реки Дон.

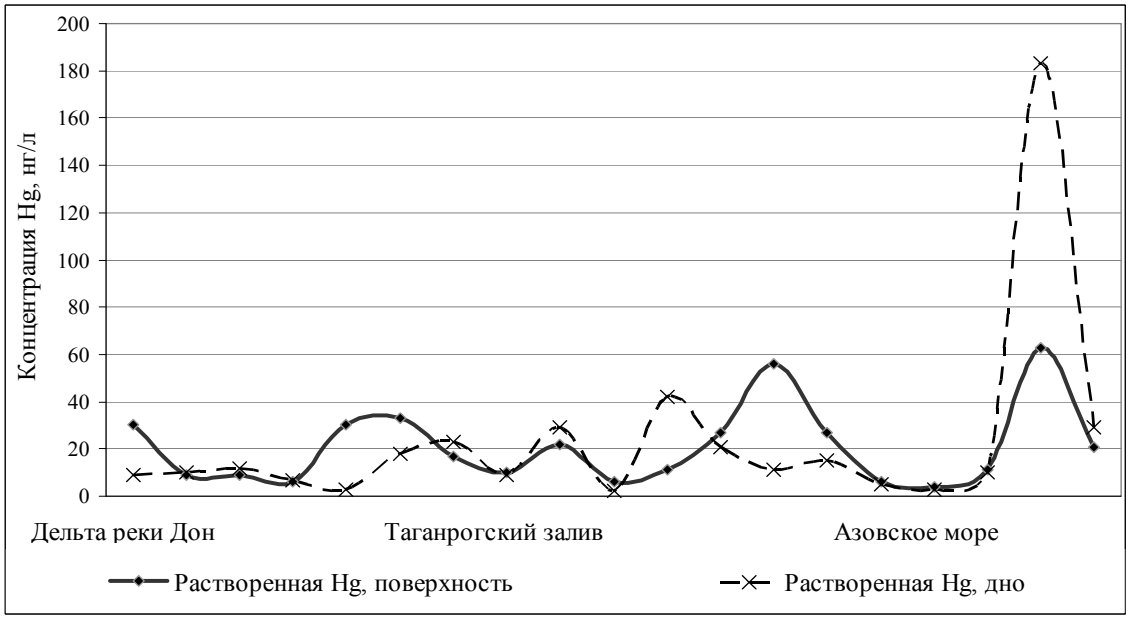


Рис. 2. Распределение содержания растворенной ртути в поверхностном и придонном слое Азовского моря и устья реки Дон в летний период.

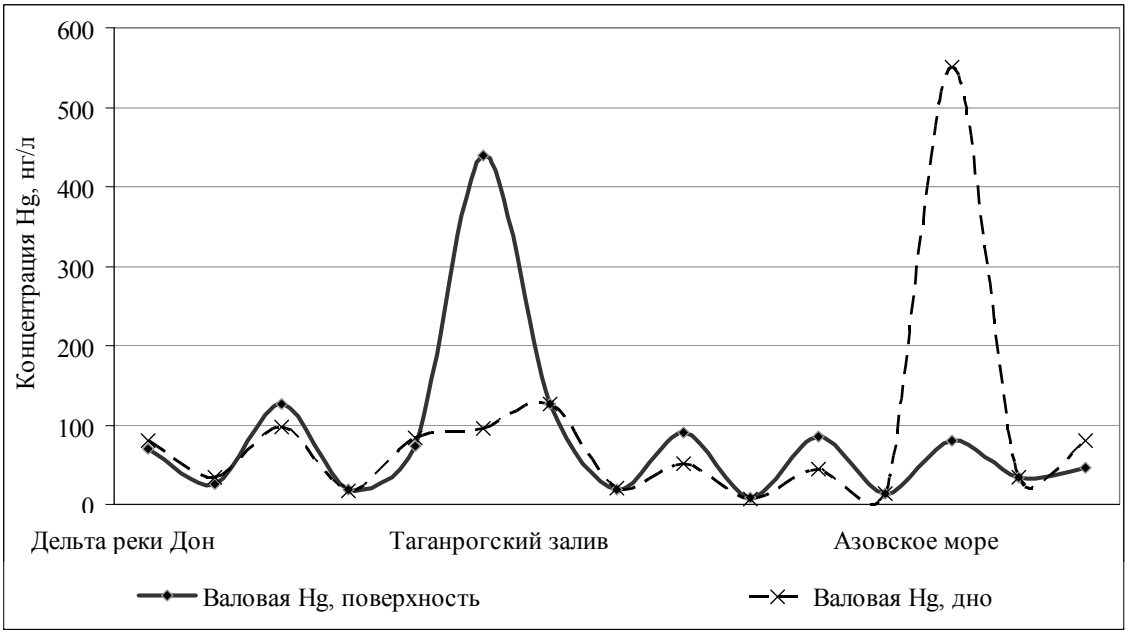


Рис. 3. Распределение содержания валовой ртути в поверхностном и придонном слое Азовского моря и устья реки Дон в осенний период.

Анализ проб, отобранных осенью, во время относительного безветрия (рис. 3 и 4), показал, что содержание валовой ртути в Азовском море в целом изменялось в поверхностном слое воды в пределах 9–440 нг/л, а в придонном от 7 до 550 нг/л, в среднем − 78 и 85 нг/л. Концентрация общей растворенной формы миграции ртути изменялась в пределах 8–126 нг/л, в среднем 47 нг/л – для поверхностного и 4-460 нг/л, в среднем 66 нг/л – для придонного горизонта. На станции, расположенной в устье реки Дон, содержание валовой Hg в поверхностном слое составило 26 нг/л, а растворенной − 12 нг/л. В придонном – 34 нг/л и 16 нг/л соответственно. Таким образом, в воде устья реки Дон отмечено некоторое возрас-

тание концентрации обеих миграционных форм ртути в штиль по отношению к шторму, а также более высокая обогащенность этим элементом придонного слоя воды по сравнению с поверхностным. Для Таганрогского залива характерна достаточно сложная картина распределения содержания валовой и растворенной ртути в поверхностном и придонном слое воды. В верхнем горизонте концентрации варьируют от 18 до 440 нг/л и 8-126 нг/л, что в среднем составило 157 нг/л и 72 нг/л соответственно. В придонном слое содержание валовой ртути значительно ниже – 17–126 нг/л (среднее – 84 нг/л), а растворенной – 10–120 нг/л (среднее – 64 нг/л). Отмечено, что в собственно Азовском море содержание ртути в поверхностном слое воды меньше, чем в Таганрогском заливе. Валовое содержание составило – 9–90 нг/л, в среднем – 47 нг/л, а концентрация растворенной ртути изменялась от 8 до 64 нг/л (в среднем – 32 нг/л). В придонном горизонте водной толщи обнаружена обратная картина, здесь содержание валовой и растворенной Hg выше, чем в Таганрогском заливе и изменяется от 7 до 550 нг/л и от 4 до 460 нг/л соответственно. Среднее значение для этих форм ртути составило 100 и 77 нг/л. Отметим, что, так же, как и в летний период, на большинстве станций концентрации превышают ПДК. Кроме того, для осени так же характерно значительное превышение концентраций ртути, описанных в работе Клёнкина А.А. [2].

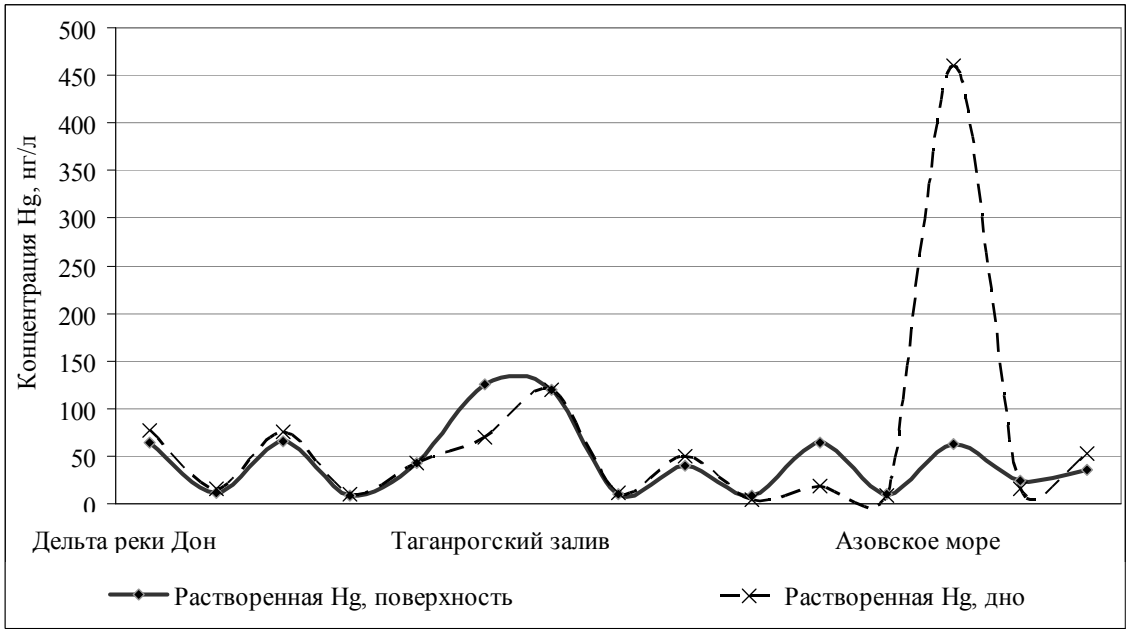


Рис. 4. Распределение содержания растворенной ртути в поверхностном и придонном слое Азовского моря и устья реки Дон в осенний период.

Таким образом, наши исследования показали, что концентрации ртути в воде на большинстве станций отбора проб превышают ПДК, как в поверхностном, так и в придонном горизонтах водной толщи. В пространственном распределении концентраций обнаружены следующие особенности. Вовремя относительно штилевой обстановки максимумы концентраций как растворенной, так и валовой форм ртути регистрируются в пределах Таганрогского залива, т.е. в районе максимального антропогенного прессинга и в Керченском предпроливье в зоне смешения азовоморских и черноморских вод. Во время шторма наибольшие значения отмечены в зоне смешения вод Таганрогского залива и собственно Азовского моря, что, по-видимому, связано с выносом ртути через гирло залива в более глубоководную часть. Второй максимум значений содержания как валовой, так и растворенной формы также, как и в осенний период, регистрируется в Керченском предпроливье. Отметим также, что во время сильного ветрового воздействия наблюдается гомогенизация содержания ртути по акватории и глубине в сравнении с безветренной погодой. Наиболее контрастно это проявляется в мелководных районах Азовского моря. Подобное явление на примере изотопного состава серы сульфатных ионов и содержания метана было впервые установлено в работе [10].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-05-00586 А и проекта № проекта №5.1848.2014/К.

1. Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А. Метан в устьевой области реки Дон. – Ростов-на-Дону – Москва: ЗАО «Ростиздат», 2010 г., 181 с.

2. Клёнкин А.А., Корпакова И.Г., Павленко И.Ф., Темердашев З.А. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение. Краснодар, Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства, 2007. 324 с.

3. Цема Н.И., Предеина Л.М., Федоров Ю.А., Тигунцев Л.А. К вопросу об уровне эвтрофирования и загрязнения Таганрогского залива Азовского моря: Сб.науч.тр./ Основные проблемы рыбного хозяйства и охраны рыбохозяйственных водоемов Азово-Черноморского бассейна. – Ростов-на-Дону: АзНИИРХ, 1998. С.522–529.

4. Фёдоров Ю.А., Березан О.А., Величко М.Л и др. Распределение и уровни концентрации ртути в атмосфере и водоемах Азовского моря. В кн.: Экосистемные исследования Азовского моря и побережья. Апатиты: изд-во КНЦ РАН, 2002, с.150–166.

5. Федоров Ю.А., Сапожников В.В., Агатова А.И.и др. Комплексные экосистемные исследования в российской части Азовского моря (18–25 июля 2006 г.) // Океанология. 2007. Т. 47. № 2. С. 316–319.

6. Федоров Ю.А., Доценко И.В., Михайленко А.В.Особенности распределения и мониторинга ртути в экосистеме Азовского моря при различной гидрометеорологической обстановке. Сборник трудов всероссийской конференции «Проблемы безопасности в водохозяйственном комплексе России», Краснодар, 2010, с.438–446.

7. Федоров Ю.А., Доценко И.В., Михайленко А.В. Поведение зон гипоксии, концентраций ртути и восстановленных газов в условиях перманентно изменяющейся гидрологической обстановки в Азовском море. Материалы Всероссийской научной конференции «Устойчивость водных объектов и прибрежных территорий; риски их использования. Сборник научных трудов», Калининград, 25-30 июля 2011г., 2011, с.413–420.

8. Fedorov Yu.A., Dotsenko I.V., Mikhailenko A.V. The role of the hydrological factors in the formation of field concentrations and fluxes of reduced gases and mercury in the Sea of Azov. Conference Proceedings of 11-th International Multidisciplinary Scientific GeoConference &EXPO Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection, SGEM 2011, Conference Centre Flamingo Grand, Albena Complex, Bulgaria, 20–25 june, 2011,vol.III, p. 717–723

9. Федоров Ю.А., Хансиварова Н.М., Березан О.А. Об особенностях распределения и поведения ртути в донных отложениях нижнего течения р.Дон и Таганрогского залива. / Известия высших учебных заведений. Естественные науки, 2001, № 3, с.76–81.

10. Федоров Ю.А. Стабильные изотопы и эволюция гидросферы. М.: МО РФ Центр «Истина», 1999. 370 с.

ХРОНОЛОГИЯ СОВРЕМЕННОГО МОРСКОГО СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА И ДЕПОНИРОВАНИЯ РТУТИ В БЕЛОМ МОРЕ

Федоров Ю.А., Овсепян А.Э., Доценко И.В., Савицкий В.А.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
e-mail: fed29@mail.ru

Настоящее сообщение является продолжением выполненных ранее исследований в бассейне Белого моря и на его акватории [1–5]. Для датировки донных осадков были привлечены результаты определения скоростей осадконакопления из работы [6], полученные с использованием данных по цезию-137. При проведении расчетов эти сведения привлекались по скважинам, наиболее близко расположенным к станциям, где производился отбор проб для определения содержания валовой ртути. Для ст. 34 и 27 скорость осадконакопления принята за 0,4 мм/год, ст. 20, 4 и 8, соответственно – 0.69, 0.85 и 0,46 мм/год.

Целью исследования явилось изучение распределения концентраций ртути по глубине в колонках донных осадков и установление хронологии современного седиментогенеза, а также загрязнения ртутью Белого моря.

Отбор проб донных отложений Белого моря осуществлялся сотрудниками ИО РАН с борта судна «Профессор Штокман» с использованием трубки Неймисто в разных частях Белого моря по схеме, приведенной в работе [4]. Для изучения вертикального распределения ртути в донных отложениях были выбраны колонки различной мощности из предположительно наиболее показательных районов Белого моря, включающих центральную часть Кандалакшского залива, южную и юго-западную части Двинского залива, центральный и северный районы Белого моря. Мощность колонок изменялась от 0–14 до 35 см. Шаг определения концентраций ртути составил 0,5–1 см. Глубины отбора донных отложений колебались в пределах 40–298 м. Определение общего содержания ртути проводилось методом атомной абсорбции в холодном паре аттестованной лабораторией Южного федерального университета. Всего было произведено порядка 350 определений. Контроль повторяемости получаемых результатов проводился в ФГУГП «Южгеология» и Гидрохимическом институте Росгидромета. Погрешность определения составила 10–15%. Расположение станций отбора проб представлено в работе [4].

В целом концентрации ртути в донных осадках Белого моря варьировали от 0,006 до 0,095 мкг/г с.м., в среднем составив 0,023 мкг/г с.м. Пространственное распределение ртути в донных осадках по акватории Белого моря относительно равномерно [4]. Для объяснения имеющихся флуктуаций содержания ртути по площади и разрезу донных отложений и изучения хронологии её поступления на акваторию Белого моря были привлечены сведения по глобальным, региональным и локальным событиям, способным повлиять на природное распределение ртути по площади и глубине залегания донных отложений.

Ртуть применяется человеком с древних времен. Однако, общепринято считать, что использование ртути возросло с началом индустриального периода, который по разным оценкам начался 250–300 (в среднем 270) лет назад. Промышленная революция как глобальное явление стартовала с середины XVIII века. В этот период ртуть начала широко применяться при добыче золота, в медицине, изготовлении осветительных приборов, сельском хозяйстве (для протравливания семян зерновых культур) и военном деле (гремучая ртуть – $Hg(ONC)_2$ использовалась для изготовления взрывателей и капсюлей для патронов и снарядов). Особенно сильно увеличилась эмиссия ртути в периоды двух мировых войн, когда резко возросла её добыча, производство и использование. Производство ртути в мире увеличивалось до конца 60-х годов, после чего наступил спад из-за ужесточения экологического законодательства в развитых странах. Выделим наиболее значимые события глобального, регионального и локального масштаба, способные повлиять на уровни содержания ртути в донных отложениях Белого моря. События мирового масштаба: начало промышленной революции – 1850 гг., Первая мировая война (1914–1918 гг.), Вторая мировая война (1940–1945 гг.), из-

вержение вулкана Св. Елена (1980 г.), Тамбора в Индонезии – 1815 г. и извержение вулкана Кракатау в Индонезии (1883 г.), Мон-Пеле – 1902 г., золотая «лихорадка» в США (1850–1864 гг). Региональные события – гражданская война в России (1918–1920 гг.), начало активной фазы индустриализации Севера ЕТР (конец 20-х начало 30-х гг.). Локальные события – развитие энергетики и промышленного производства, агломерации г. Архангельска, пуск в строй Соломбальского целлюлозно-бумажного комбината (СЦБК) – конец 1930-х и Архангельского целлюлозно-бумажного комбината (АЦБК) – начало 1950-х гг., использующих ртуть в технологическом цикле попутных производств. Рассмотрим распределение концентраций ртути в вертикальном разрезе донных осадков по станциям.

Станция 34 расположена в юго-западной части Двинского залива Белого моря, осадки отобраны с глубины 40 м, глубина разреза составила 15 см (рис.1). Содержание ртути колеблется в пределах 0,009–0,047, в среднем составляет 0,019 мкг/г с.м. (квадратичное отклонение 0,002). Здесь, при общей тенденции уменьшения содержания ртути с глубиной, отмечаются 3 пика повышенных концентраций. Эти пики приурочены к горизонтам 2, 4 и 10 см. На данной станции можно выделить поверхностный слой донных отложений (мощностью 2–3 см от границы контакта осадков с водной толщей). Он является, по-видимому, продуктом размыва «древних» илов, представлен песчано-глинистым наилком жидкой консистенции с погруженными в нем глинистыми катунами. К нему приурочен первый самый контрастный пик концентрации валовой ртути. Нижняя граница пика соответствует времени начала активной фазы индустриализации этого района и развития целлюлозно-бумажного производства. Вершина пика приходится на период промышленного бума, т.е. охватывает период до начала 90-х годов прошлого века. Во временной интервал конца тридцатых – начала девяностых годов попадает II-ая мировая война. Формирование повышенных концентраций ртути в это время можно объяснить её поступлением в донные отложения, главным образом, с поверхностным стоком р. Северная Двина. В меньшей степени это может быть связано с глобальным поступлением ртути через атмосферный канал. Второй пик менее значителен. Его формирование может быть обусловлено глобальным массопереносом ртути в арктические районы, выделившейся в тропосферу вследствие интенсификации сжигания угля, нефти, торфа и боевых действий на фронтах I–ой мировой и гражданской войн. Третий всплеск концентраций на фоне общего понижения отмечен для грунта, находящегося на глубине 10 см, содержание ртути составляет здесь 0,02 мкг/г с.м. Ниже этого горизонта все определенные концентрации располагаются в коридоре значений 0,01–0,02 мкг/г. с.м. Очевидно, обозначенный интервал концентраций валовой ртути характерен для доиндустриального периода. И, следовательно, для Белого моря его можно принять за природный фон. Наблюдаемые флюктуации содержания ртути, не выходящие за рамки диапазона фона, следует рассматривать как обусловленные естественными факторами. Например, присутствием в зеленовато-серых песчаных и глинисто-песчаных алевритах включений песчаного материала, гидротроилита или органического вещества. В среднем градиент снижения содержания ртути с глубиной для станции 34 составляет 0,0017 мкг/г с.м. на 1 см.

Станция 27 расположена в южной части Белого моря. Осадки отбирались с глубины 60 м, длина вертикального разреза составила 18 см (рис. 1). Содержание ртути колебалось в пределах 0,013–0,035, в среднем составив 0,023 мкг/г с.м., квадратичное отклонение составило 0,0006.

Здесь, также, как и на предыдущей станции, отмечается увеличение концентраций с поверхности донных осадков до горизонта 2 см и дальнейшее уменьшение содержания ртути с глубиной (градиент в среднем 0,022 мкг/г на 1 см). На глубине порядка 3,0 и 6,0 см отмечены всплески повышенных концентраций ртути. Затем наблюдается чередование пиков повышенных и пониженных концентраций ртути. Влияние антропогенной деятельности (в период с 1914 г. до середины 90-х гг. прошлого века) четко проявляется в интервале глубин 1,0–7,0 см. Выявленные ниже всплески концентраций в большей мере связаны с природным фактором – наличием гидротроилита (до 10% объема осадка). Коридор значений естественного фона может быть четко обозначен в пределах 0,01–0,02 с.м.

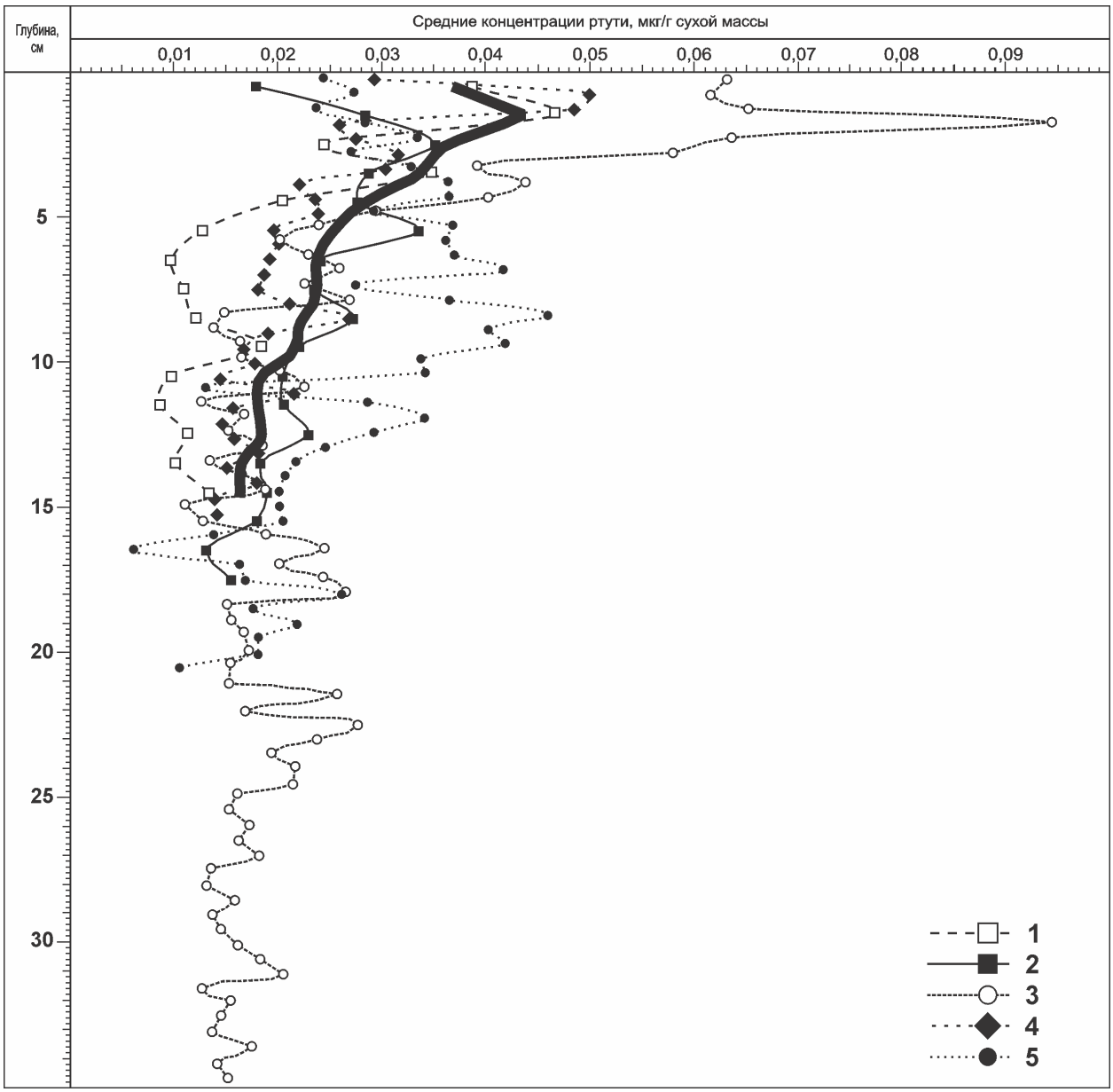


Рис. 1. Распределение валового содержания ртути по вертикальному разрезу донных отложений Белого моря (1 – ст. 34, 2 – ст. 27, 3 – ст. 20, 4 – ст. 4, 5 – ст. 8, толстой линией обозначены средние концентрации по глубинам опробывания)

Станция 20 расположена в северной части Белого моря, осадки взяты с глубины 81 м, мощность колонки составила 34,5 см (рис.1). Содержание ртути колебалось в пределах 0,012–0,095, в среднем составив 0,024 мкг/г с.м., квадратичное отклонение составило 0,0164. Максимальное содержание приурочено к глубине 2 см, дальше наблюдается уменьшение содержания ртути с глубиной, повышенные значения можно отметить также на глубинах 7–8 см, 11, 18, 22 см. В целом при анализе распределения ртути по разрезу донных осадков следует отметить, что оно очень неравномерно. Однако общая тенденция к уменьшению содержания ртути с глубиной сохраняется. Относительно низкие концентрации отмечены в слое 0–1,5 см. В нижележащем горизонте 1,5–2,5 см происходит резкое возрастание концентраций до максимальных значений, минимальные приурочены к нижним слоям колонки. Пиковые концентрации ртути отмечаются также в горизонте 7,5–10 см донных осадков. Отметим, что для данной станции характерна наибольшая разница между максимальным и минимальным значением концентраций (4,7 раза). Возможно, это связано с наибольшей удаленностью данной станции от воздействия промышленных выбросов различных предприятий, стока речных вод и транспортных путей, и основная доля накопившейся ртути

поступила с атмосферным переносом воздушных масс в индустриальное время. Кроме того, данная станция расположена в северной части Бассейна, к юго-западу от Горла. Известно, что именно вдоль западных берегов Горла в котловину Белого моря поступают более соленые воды из Баренцева моря [7]. Возможно, высокие средние содержания ртути и формирование максимальных концентраций металла и его соединений на данной станции обусловлено именно наличием здесь зоны контакта вод разной солености и связанной с этой активизацией процессов осаждения ртути со взвешенным веществом в донные отложения. По времени максимум концентрации валовой ртути приурочен к 70–80 годам прошлого века.

Станция 4 расположена в центральном районе Белого моря. Донные осадки отобраны с глубины 207 м, мощность разреза составила 15 см. Концентрации ртути колебались в пределах 0,014–0,05, в среднем составив 0,022 мкг/г с.м. (рис.1), квадратичное отклонение имеет значение 0,002. Максимальное содержание ртути отмечается на глубине 1 см, далее идет снижение концентраций – до глубины 8,5 см, где наблюдается некоторое возрастание значений (0,027 мкг/г с.м.). Повышенные концентрации в горизонте 8,5 см вполне могут быть обусловлены высокой долей примесей гидротроилита относительно всего разреза. Градиент понижения концентраций ртути с глубиной здесь равен 0,0012 мкг/г с.м.

Станция 8 расположена в Кандалакшском заливе Белого моря, осадки отобраны с глубины 298 м. Длина вертикального разреза составила 20,5 см (рис. 1). Содержание ртути здесь колебалось в пределах 0,006–0,046, в среднем составив 0,029 мкг/г с.м., значение квадратичного отклонения: 0,003. На этой станции, в отличие от других, отмечается монотонное увеличение содержания ртути от поверхности донных осадков до глубин 7,5–10,5 см. На глубине 8,5 см оно достигает максимальных значений. Далее наблюдается скачкообразное снижение концентраций ртути. Выскажем предположение, что подобное распределение ртути по разрезу, который можно назвать «перевернутым», могло образоваться вследствие переотложения донных осадков. Причиной этого, возможно, являются как природные, так и антропогенные факторы и процессы. Известно, что Кандалакшский залив относится к сейсмоактивной зоне. Так, в работе [8] приведено пространственно-временное распределение очагов ощутимых землетрясений Кандалакшской зоны. За период с 1847 по 1995 гг. выделено три цикла миграции очагов: 1847–1935 гг., 1935–1970 гг., 1970–1990 гг. Отмечается, что преобладающие направления миграции очагов пространственно близки к тектоническим разломам. Кандалакшский грабен, по их мнению, является структурой, в пределах ветвей которой происходит циклическая миграция очагов землетрясений, вследствие чего здесь создаются условия для формирования оползневых процессов.

Оползни могут быть также вызваны морозобойными ударами (морозное растрескивание грунтов и льда в водоемах). При растрескивании льда происходит его воздействие на борта залива, что, по нашему мнению, может инициировать оползневые процессы. По сведениям [9], анализ данных за 1996–1999 гг. показал, что наиболее загрязненными районами залива являются его кутовые части. В заливе проводилось строительство углубленного фарватера и расширение нефтебазы с использованием взрывов. Как считают авторы, это привело к изменению сложившейся литологической обстановки. Произошло переотложение донных осадков, в результате чего они из нижних горизонтов были перемещены в верхние. Мы полагаем, что, в результате течения природных и антропогенных процессов, имело место сползание загрязненных донных отложений в более глубокие районы залива. И в настоящее время они перекрыты слоями более молодых и менее загрязненных донных осадков.

Попытаемся рассчитать время формирования, зарегистрированного по данным валового содержания ртути оползня. Как уже говорилось выше по тексту, верхняя граница самого загрязненного слоя находится на глубине 7,5 см. При скорости образования осадков в Кандалакшском заливе, равной 0,46 мм/год, она могла быть перекрыта более молодыми осадками примерно за 163 года. Но возрастание содержания ртути выше «фонового» (0,03 мкг/с.м.) фиксируется с глубины 2,0–2,5 см. Поэтому, логично предположить, что именно на этих глубинах, по-видимому, и располагается кровля оползня. Тогда, время его проявления может быть датировано началом 50–60 годов прошлого столетия. Ниже до подошвы оползня

(на глубине 15 см) располагаются перемещенные донные осадки, сформировавшиеся в период проявления наиболее значимых техногенных событий.

Для всех станций мониторинга отметим наличие относительно более низких уровней содержания ртути в самом верхнем слое, т.е. на границе раздела вода – донные отложения (0–1 см). Но если на ст. 08 этот слой следует рассматривать как переотложенный, то на других станциях формирование самого верхнего слоя происходило в условиях снижения глобального и регионального поступления ртути на акваторию моря через атмосферный канал.

Работа выполнена при финансовой поддержке Проекта РФФИ №15-05-04977 и №1334.

1. Овсепян А.Э., Федоров Ю.А. Ртуть в устьевой области реки Северная Двина. Ростов-на-Дону – Москва: ЗАО «Ростиздат», 2011 г. 198 с.

2. Федоров Ю.А., Овсепян А.Э., Коробов В.Б. Особенности распределения, миграции и трансформации ртути в водах устьевой области р. Северная Двина // Метеорология и гидрология, 2010. № 4. С. 85–92.

3. Федоров Ю.А., Овсепян А.Э., Коробов В.Б., Доценко И.В. Донные отложения и их роль в загрязнении ртутью поверхностных вод (на примере устья р. Северная Двина и Двинской губы Белого моря) // Метеорология и гидрология, 2010. № 9. С. 44–55.

4. Федоров Ю.А., Овсепян А.Э., Лисицын А.П., Доценко И.В., Новигатский А.Н., Шевченко В.П. Закономерности распределения ртути в донных отложениях по разрезу река Северная Двина – Белое море // Доклады Академии Наук, 2011, том 436, № 1, С. 1–4

5. Fedorov Yu.A., Ovsepyan A.E. Chapter 8: Mercury and Its Connection with Physicochemical Water Parameters (Case Study of the Rivers of the Northern European territory of Russia), Pp.155-172 in the Book Mercury: Sources, Applications and Health Impacts, Published by Nova Science // Ki-Hyun Kim Richard J. C. Broun Editors, Published by Nova Science publishers. Inc. New York. USA., 264 p., 2013.

6. Aliev R.A., Bobrov V.A., Kalmykov St.N. et al. Natural and artificial radionuclides as a tool for sedimentation studies in the Arctic region // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2007. V. 274. № 2. P. 315–321.

7. Филатов Н.Н., Тержевик А.Ю. Белое море и его водосбор под влиянием климатических и антропогенных факторов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 2007. 349 с.

8. Юдахин Ф.Н., Французов В.И. Сейсмичность акватории Белого моря и прилегающих территорий и закономерности ее проявления. В кн.: Система Белого моря. Природная среда водосбора Белого моря. М.: Научный мир, т.1, 2010, с. 118–147.

9. Пересыпкин В.И., Романкевич Е.А. Биогеохимия лигнина. М.: ГЕОС, 2010. 340 с.

РТУТЬ В НЕРАСТВОРИМОМ ОСАДКЕ СНЕГА НА ТЕРРИТОРИИ г. ТОМСКА

[1]Филимоненко Е.А., [1,2]Ляпина Е.Е., [1]Таловская А.В., Язиков Е.Г.
[1]Томский политехнический университет, Томск
[2]Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск
filimonenkoea@mail.ru

В климатических условиях Западной Сибири снежный покров является одной из наиболее удобных и широко используемых депонирующих сред при проведении эколого-геохимических исследований окружающей среды. Изучение проб снега позволяет получать интегральные оценки загрязнения территории за весь период формирования снежного покрова (4–5 месяцев) оценивать величину, обусловленную в основном антропогенными факторами.

С позиций проведения эколого-геохимической оценки территории населенных пунктов и оценки нагрузок, создаваемых потоками химических элементов на компоненты природной среды, оценка ртутной нагрузки представляет особый интерес. Это обусловлено тем, что ртуть и ее соединения являются высоко токсичными веществами [1–3], обладающими повышенной миграционной способностью [4], высокой биодоступностью [5] и ввиду чего оказывают широкий спектр негативного влияния на живые организмы. Кроме того, наблюдения за содержанием ртути в компонентах окружающей среды урбанизированных территорий, где нет специализированных «ртутных» производств, обоснованы ее высокой экотоксичностью даже в весьма низких концентрациях [3, 6].

По данным площадной снегогеохимической съемки, проведенной на территории г. Томска в 2007 г. было установлено, что наиболее контрастными участками городской территории по уровню содержания в твердом осадке снега ртути являются территории, пространственно соответствующие месторасположению предприятий машиностроительной отрасли, имеющих чугунно-литейные цеха и осуществляющие металлообработку, и объекту теплоэнергетической отрасли [7]. Исследования уровней ртутной нагрузки в окрестностях некоторых промышленных предприятий г. Томска позволили установить, что величина притока ртути в составе нерастворимого осадка снега имеет наибольшие значения в окрестностях нефтехимического производства, а основная масса поступившей в атмосферный воздух ртути выпадает вблизи промышленных предприятий (предприятия строительной и теплоэнергетической отраслей) [8]. При этом основной формой нахождения ртути в твердом осадке снега из окрестностей промышленных предприятий г. Томска является свободная, а также присутствует физически и химически сорбированная и изоморфная ртуть [8].

В марте 2014 г. авторами был проведен отбор проб снега в пунктах ежегодно проводимого, начиная с 2009 г., ОГБУ «Областной комитет охраны окружающей среды и природопользования» Департамента природных ресурсов и охраны окружающей среды Томской области мониторинга снежного покрова на территории г. Томска. Работы, проводимые ОГБУ «Областной комитет охраны окружающей среды и природопользования» включают в себя контроль за плотностью выпадения таких загрязняющих веществ как взвешенные вещества, нитриты, нитраты, аммоний, фенолы, железо, цинк, свинец, медь, бенз(а)пирен, хлориды и нефтепродукты (кадмий и фосфаты только в 2009 г.) на снежный покров городских территорий, которые можно подразделить на три категории – зоны отдыха и детские площадки, окрестности промышленных предприятий, территории вблизи напряженных автотранспортных узлов. Несмотря на систематический характер исследований ОГБУ «Областной комитет охраны окружающей среды и природопользования», перечень контролируемых ими показателей весьма узок и в частности в него не входит один из наиболее токсичных металлов – ртуть. В связи с этим целью наших исследований было установление величины ртутной нагрузки на снежный покров – индикатор качества атмосферного воздуха, вблизи напряженных автотранспортных развязок; в окрестностях ряда промышленных предприятий г. Томска (теплоэлектростанции (Томская ГРЭС-2), манометрового завода, заводов по производству

железобетонных изделий, кирпичного завода, завода по изготовлению древесно-стружечных плит (завод ДСП), на двух площадках многопрофильного производства, на бывшей территории предприятия агропромышленного комплекса (бывший свинокомплекс)) и в местах отдыха горожан.

Работы по отбору и подготовке проб снега проводились согласно методическим рекомендациям [9, 10] и с учетом многолетнего практического опыта проведения снегогеохимических исследований [7, 8, 11]. Отбор проб проводили методом шурфа, на всю глубину снежного покрова за исключением припочвенного слоя. Подготовка проб включала в себя таяние снега при комнатной температуре, фильтрацию (фильтр «синяя лента»), просушивание фильтра с твердым осадком снега, просеивание и взвешивание. Во всех пробах твердого осадка снега было определено содержание ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии с зеемановской коррекцией (анализатор ртути РА-915^{+}, пиролитическая приставка ПИРО-915, Люмэкс; предел обнаружения ртути – 5 мкг/кг) в учебно-научной лаборатории Международного инновационного научно-образовательного центра «Урановая геология» кафедры геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета.

На основе экспериментальных данных были сделаны расчеты величины пылевой нагрузки (P_n, мг/м^2·сут): $P_n = P_0/(S \cdot t)$, P_0 – вес твердого осадка снега, мг; S – площадь снегового шурфа, м^2; t – количество суток от начала снегостава до дня отбора проб, сут. Рассчитывали коэффициент концентрации (Кс) $Кс = C_{Hg}/Сф$, где C_{Hg} – содержание ртути в твердом осадке снега (мг/кг); Сф - фоновое содержание ртути (0,057 мг/кг [12]). Проводили расчет среднесуточного притока ртути с пылевыми взвешенными частицами из атмосферного воздуха на снежный покров $P_{Hg} = C_{Hg} \cdot P_n$, мг/ (км^2·сут); Каа – коэффициент аэрозольной аккумуляции ртути в твердом осадке снега, который представляет собой частицы нерастворимых атмосферных аэрозолей, накопленных в снежном покрове, относительно кларка в гранитном слое континентальной земной коры ($К_{Hg}$ = 0,033 мг/кг по А.А. Беусу [3]), $Каа = C_{Hg} / К_{Hg}$; $Ф_{об}$ – фактор обогащения (реперный химический элемент – скандий [13]), $Ф_{об} = [(C_{Hg} / C_{Sc})_{снег}] / [(C_{Hg}/C_{Sc})_{земная\ кора}]$, $C_{Hg\ земная\ кора}$ = 0,083 мг/кг [14], $C_{Sc\ земная\ кора}$ = 15 мг/кг [15] (содержание Sc в пробах твердого осадка снега определено инструментальным нейтронно-активационным анализом).

По результатам исследования установлено, что среднесуточная пылевая нагрузка на территории городских зон отдыха составляет от 0,8 до 11,6 фоновых величин (7 мг/м^2 сут. [16]) при среднем превышении фона в 5,7 раз (таблица). В окрестностях промышленных предприятий г. Томска уровень пылевого загрязнения снежного покрова составляет 3,5 – 16,9 фонов (среднее – 10,4 фона), тогда как наиболее контрастное превышение величины регионального фона пылевой нагрузки наблюдается вблизи автодорожных перекрестков – в среднем 14,3 фона при разбросе значений от 4,2 до 33,9 фонов.

Из рассматриваемых трех категорий территорий г. Томска, наибольшие значения содержания ртути в твердом осадке снега установлены на территории городских зон отдыха, где превышение фона в среднем составляет 3,4 раза. Рассматриваемые зоны отдыха в основном являются лесопарковыми территориями, полностью или частично окруженными кварталами жилой застройки, площадками промышленных предприятий. Различия ландшафтных, высотных (ввиду высотной жилой застройки) и других характеристик между территориями зон отдыха и территориями, к ним прилегающими, вероятно, могут приводить к возникновению микроциркуляций атмосферного воздуха. А впоследствии к осаждению на снежный покров загрязняющих веществ, что, в некоторой мере, вероятно, может объяснить повышенные содержания ртути в твердом осадке снега на территории зон отдыха г. Томска. Однако в сравнении со средним значением содержания ртути в твердом осадке снега для города в целом, установленном по данным площадной съемки в 2007 г. (0,34 мг/кг [7]), наблюдаемые величины содержания ртути в твердом осадке снега проб, отобранных в городских зонах отдыха, в 1,2–5 раз ниже.

Таблица. Эколого-геохимические показатели ртутной нагрузки на территорию г. Томска (2014 г.)

Точка отбора пробы снега на территории г. Томска	P_n, мг/м^2 сут	C_{Hg}, мг/кг	Кс	P_{Hg}, мг/км^2·сут	Каа	$Ф_{об}$
Городские зоны отдыха и детские площадки						
Белое озеро	41,5	0,28	4,9	11,5	8,4	5,2
Городской сад	34,0	0,25	4,4	8,5	7,6	н.д.
Лагерный сад	43,9	0,34	5,9	14,8	10,2	6,9
Березовая роща	5,9	0,20	3,5	1,2	6,1	4,4
Поле Академгородка	30,8	0,12	2,2	3,8	3,8	н.д.
Озеро в мкр. Солнечный	81,2	0,07	1,2	5,5	2,1	2,1
Берег р. Ушайка	28,2	0,18	3,1	5,1	5,4	н.д.
Детская площадка (ул. Елизаровых, 54)	52,1	0,13	2,3	6,8	4,0	н.д.
среднее	*39,7±7,6*	*0,20±0,03*	*3,4±0,6*	*7,2±1,5*	*5,9±0,1*	*4,7±0,7*
Окрестности промышленных предприятий						
Томская ГРЭС-2 (запад)	42,5	0,18	3,2	7,7	5,5	3,9
Томская ГРЭС-2 (север)	105,0	0,14	2,4	14,4	4,2	2,8
Томская ГРЭС-2 (восток)	47,3	0,19	3,4	9,2	5,9	н.д.
Многопрофильное производство – 1	24,2	0,22	3,9	5,4	6,7	4,5
Многопрофильное производство – 2	95,5	0,14	2,4	13,3	4,2	2,9
Манометровый завод	34,1	0,12	2,2	4,2	3,7	н.д.
Заводы по производству железобетонных изделий	98,7	0,06	1,1	6,1	1,9	0,9
Кирпичный завод	118,2	0,07	1,3	8,6	2,2	1,0
Бывший свинокомплекс	60,9	0,08	1,4	5,0	2,5	2,0
Завод ДСП	104,9	0,15	2,5	15,2	4,4	5,8
среднее	*73,1±11,0*	*0,14±0,02*	*2,4±0,3*	*8,9±1,3*	*4,1±0,5*	*3,0±0,5*
Вблизи напряженных автотранспортных узлов						
Суворовское кольцо	215,8	0,05	0,8	10,1	1,4	0,6
пр. Кирова – ул. Красноармейская	79,7	0,08	1,4	6,2	2,4	2,6
пл.Транспортная	237,5	0,08	1,5	20,0	2,5	1,5
пл. Кирова	39,7	0,11	2,0	4,5	3,4	3,1
ул. Пушкина-ул. Яковлева	77,7	0,13	2,3	10,2	4,0	2,6
ул. Алтайская-ул.Красноармейская	68,4	0,18	3,2	12,5	5,5	н.д.
пр.Комсомольский-ул.Герцена	29,7	0,22	3,9	6,5	6,7	3,4
ул. Балтийская	85,9	0,04	0,7	3,4	1,2	1,3
пр. Ленина – ул. 5-й Армии	68,2	0,18	3,2	12,3	5,5	3,6
среднее	*100,3±24,7*	*0,12±0,02*	*2,1±0,4*	*9,5±1,7*	*3,6±0,6*	*2,3±0,4*
фон	7,0 [15]	0,057 [12]		0,4	1,7	н.д.

Примечание:
P_n – среднесуточная пылевая нагрузка (мг/м^2 сут), C_{Hg} – содержание ртути в твердом осадке снега (мг/кг), K_c – коэффициент концентрации ртути в твердом осадке снега относительно фона, P_{Hg} – среднесуточный приток ртути с пылевыми частицами на снежный покров (мг/км^2 сут), Каа – коэффициент аэрозольной аккумуляции ртути в твердом осадке снега относительно гранитного слоя континентальной земной коры, $Ф_{об}$ – фактор обогащения твердого осадка снега ртутью по сравнению со средним составом земной коры; н.д. – нет данных; ± – стандартная ошибка среднего

Наибольшими концентрациями ртути в твердом осадке снега (2,4–3,4 фонов) среди проб из окрестностей промышленных предприятий г. Томска характеризуются пробы, отобранные в окрестностях теплоэлектростанции. Это подтверждает, что сжигание органического топлива (в среднем в зимний период года в топливном балансе Томской ГРЭС-2 доля Кузнецкого угля составляет 33–48%, природного газа – 52–67%) является одним из основных

техногенных источников эмиссии ртути [3, 7, 17]. Наименьшие содержания ртути в твердом осадке снега, сопоставимые с фоновым уровнем, установлены вблизи предприятий строительной отрасли (кирпичные, железобетонные заводы), что подтверждает ранее установленные данные о неспецифичности поступления ртути в атмосферный воздух от предприятий данной отрасли [7, 8]. Также концентрации ртути в твердом осадке снега близкие к фоновым характерны для проб, отобранных вблизи наиболее напряженных автотранспортных узлов г. Томска. Повышенное содержание ртути в твердом осадке снега на уровне 3,4 фонов в пробе с пересечения пр.Комсомольского и ул.Герцена в сравнение с другими перекрестками города, вероятно, обусловлено влиянием от близ расположенных промышленных объектов (Томская ГРЭС-2, манометровый завод).

Ртутная нагрузка, являясь мультипликативной функцией среднесуточной пылевой нагрузки и содержания ртути в твердом осадке снега, характеризуется сопоставимыми величинами для всех 3-х рассматриваемых категорий территорий г. Томска (в среднем 17,9–23,9 фонов). При этом наиболее контрастные превышения фона по уровню среднесуточного притока ртути на снежный покров наблюдаются в окрестностях Томской ГРЭС-2, что аналогично ранее установленным ореолам повышенной ртутной нагрузки на данную территорию г. Томска [7]. Повышенные величины притока ртути на снежный покров наблюдаются и в некоторых городских зонах отдыха (территория Белого озера, Лагерный сад). Вблизи наиболее загруженных автотранспортных узлов города (пл. Транспортная, Суворовское кольцо, перекрестки ул. Пушкина и ул. Яковлева, ул. Алтайская и ул. Красноармейская) величины ртутной нагрузки, составляющие от 25,4 до 50 фонов, обусловлены общим высоким уровнем пылевой нагрузки на снежный покров.

Расчет коэффициента аэрозольной аккумуляции показал, что твердый осадок снега, значительно обогащен ртутью (Каа > 1) относительно гранитного слоя литосферы. Результаты расчета фактора обогащения, который больше 1 для всех проб твердого осадка снега подтверждают, что поступление ртути на территорию г. Томска носит, вероятно, техногенный характер [18].

Таким образом, в результате проведенных исследований на территории г. Томска в марте 2014 г. было установлено, что наибольший уровень пылевой нагрузки на снежный покров характерен для территорий вблизи автотранспортных узлов города, наименьший – на территории зон отдыха. Содержания ртути в твердом осадке снега на территории г. Томска в 2014 г. характеризуется более низкими величинами в сравнении с результатами ранее проводившихся исследований [7], однако установлено сохранение основных вероятные источники эмиссии ртути в атмосферный воздух г. Томска – теплоэлектростанция и манометровый завод. Величина ртутной нагрузки на территорию г. Томска распределена относительно равномерно, хотя и отмечаются локальные аномалии, связанные в основном с высоким уровнем общей пылевой нагрузки на снежный покров. Расчеты эколого-геохимических критериев ртутной нагрузки на территорию г. Томска показали, что источник поступления ртути, вероятно, носит техногенный характер.

1. Clarkson T.W. Mercury: major issues in environmental health // Environmental Health Perspectives. 1993. № 100. p. 31–38.

2. Facemire C., Augspurger T., Bateman D., Brim M., Conzelmann P., Delchamps S., Douglas E., Inmon L., Looney K., Lopez F., M. Morrison, Morse N., Robison A. Impacts of mercury contamination in the southeastern United States // Water, Air, & Soil Pollution. 1995. № 80. p. 923–932.

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

4. Meili M. The coupling of mercury and organic matter in the biogeochemical cycle e towards a mechanistic model for the boreal zone // Water, Air, and Soil Pollution. 1991. № 56. p. 333–347.

5. Кузубова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н. Метилртуть в окружающей среде (распространение, образование в природе, методы определения) Аналит. обзор // Новосибирск: ИНХ СО РАН. 2000. 82 с.

6. Гладышев В.П. Хемодинамика и мониторинг ртути в окружающей среде // Материалы Симпозиума «Контроль и реабилитация окружающей среды» / под общ. ред. М.В. Кабанова, Н.П. Солдаткина. Томск: Изд.-во «Спектр» Института оптики атмосферы СО РАН. 2000. с. 34–38.

7. Таловская А.В., Филимоненко Е.А., Осипова Н.А., Язиков Е.Г. Ртуть в пылеаэрозолях на территории г. Томска // Безопасность в техносфере. 2012. №. 2. С. 30–34.

8. Филимоненко Е.А., Ляпина Е.Е., Таловская А.В., Осипова Н.А. Динамика распределения ртути в снеговом покрове в зоне воздействия промышленных предприятий г.Томска // Десятое сибирское совещание по климато-экологическому мониторингу: материалы докладов. 2013. Томск: Аграф-Пресс. С. 370–382.

9. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами. М.: ИМГРЭ. 1982. 111 с.

10. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.186 № 2932-83. М.: Госкомгидромет. 1991. 693 с.

11. Язиков Е.Г., Таловкая А.В., Жорняк Л.В. Оценка эколого-геохимического состояния территории г. Томска по данным изучения пылеаэрозолей и почв. Томск: Издательство Томского политехнического университета. 2010. 264 с.

12. Ляпина Е.Е., Головацкая Е.А., Ипполитов И.И., Прейс Ю.И. Ртуть в природных объектах Западной Сибири // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. №17. С. 167–173.

13. Pacheco A.M.G., Freitas M.D.C. Trace-element enrichment in epiphytic lichens and tree bark at Pico Island, Azores, Portugal // Journal of the Air and Waste Management Association. 2009. Vol. 59. № 4. p. 411–418.

14. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–572.

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

16. Шатилов А.Ю. Вещественный состав и геохимическая характеристика атмосферных выпадений на территории Обского бассейна: Автореф. дис. … канд. геол.-мин. наук. 2001. Томск. 24 с.

17. Streets D.G., Hao J.M., Wu Y., Jiang J.K., Chan M., Tian H.Z. Anthropogenic mercury emissions in China // Atmospheric Environment. 2005. № 39. p.7789–806.

18. Добровольский В.В. Основы биогеохимии: Учебник для студ. высш. учеб, заведений // М.: Издательский центр «Академия». 2003. 400 с.

РТУТЬ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ, ГАЗОПАРОВЫХ КОНДЕНСАТАХ И ВОДАХ ТЕРМ КАМЧАТКИ

Фяйзуллина (Мухамадиярова) Р.В., Алехин Ю.В.
Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
rinutiya@mail.ru

Настоящая работа представляет собой обзор наших последних аналитических данных для ртути в воздухе, почвах и термах Камчатки, который послужил базой для расчётов и оценки транспорта ртути в газо-гидротермальных (двухфазных) флюидных системах [1]. Термы Камчатки всегда привлекали внимание исследователей, изучающих генезис гидротермальных месторождений. Минеральный и газовый состав различных термальных источников обусловлен как газами магматической природы, так и активизацией транспорта в метеорных водах под действием температурного поля магматических очагов. Газопаровой поток глубинной ртути через разломы в земной коре, вулканы и молодые геологические структуры, и нисходящий поток с атмосферными выпадениями, несомненно, требуют более точных оценок при количественном описании геохимического цикла ртути. Для анализа составляющих цикла в качестве основных районов выбраны вулкано-тектоническая структура Узон, Апапельские термальные источники и Мутновская геотермальная система. При сравнительном анализе мы используем наши и литературные данные по этим термам Камчатки, включая данные по скважинам ГеоТЭС, термам влк. Карымский и др. Это позволяет обобщить новые результаты, расширяющие представления о геохимических особенностях и закономерностях миграции форм ртути в условиях камчатских терм, в том числе при возможном аэрозольном переносе в капельножидкой водной фазе.

Комплекс работ по исследованию ртути в термах включал в себя отбор твердых, жидких проб. Пробы термальных вод предварительно фильтровались через мембранные фильтры фирмы «Владипор» с размером пор 0,2 мкм, затем отбирались в специальные преформы из полиэтилена высокой плотности. Сразу после отбора жидких проб проводилась их консервация серной кислотой H_2SO_4 и раствором $KMnO_4$. Все пробы анализировались в Лаборатории экспериментальной геохимии МГУ методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) на универсальном комплексе УКР-1МЦ в соответствии с МУК 4.1.1468-03, МУК 4.1.1469-03 и МУК 4.1.1471-03 для воздуха, жидких и твёрдых проб соответственно. Твердые пробы анализировались методом термоэмиссии на приставке УВН-1А (результаты измерений представлены в таблицах 1, 2), жидкие - методом «холодного пара» на приставке ПАР-3м (в таблице 3 мы приводим результаты для термальных и талых вод кальдеры Узон). В качестве восстановителя был выбран борогидрид натрия.

Для учёта влияния сложной матрицы камчатских терм на аналитический сигнал была выбрана проба КМЧ-09/32 и проанализирована «методом добавок» как проба с наибольшей минерализацией и с наибольшей концентрацией ртути. Было установлено, что матричные эффекты практически отсутствуют, учитывая, что концентрация ртути в пробе определена как 10,8 мкг/л, а найденная (рис. 1) «методом добавок» 10,2 мкг/л. Стоит принять во внимание, что на момент повторного анализа проба хранилась уже более 2 месяцев и расхождения, вероятно, связаны с небольшой потерей ртути из пробы.

Несмотря на консервирование жидких проб, всегда существует вероятность плохой сохранности ртути в них, однако, как нами было ранее показано [2], при концентрациях не менее 0,5 мкг/л сохранность отвечает требованиям достоверного количественного анализа. Проба КМЧ-09/32 является одной из контрольных проб, анализ которой проводился с интервалом 2 месяца. Проверка показала, что за 2 месяца из проб, законсервированным подобным образом «потери» составили 0,4%, что укладывается в интервал ошибки аналитических измерений выбранного метода.

Таблица 1. Валовые содержания ртути в гейзеритах кальдеры Узон, Камчатка

Проба	Место отбора	GPS-привязка	Hg, мкг/г (n=3)
PALGEY	северная часть рудного поля (II участок, палеогейзерит)	N 54^{0}29.971' E 160^{0}00.291'	2.51±0.13
ОРАНЖ	Оранжевое поле	N 54^{0}30.397' E 160^{0}00.073'	7.48±0.64
И9-2 тв.	III участок Восточного поля, на изливе скважины	N 54^{0}30,060' E 160^{0}00,253'	8.5±0.1
И9-4 тв.	нефтяной участок Восточного поля (III участок)	N 54^{0}30.019' E 160^{0}00.099'	24±6
И9-5 тв.	I участок Восточного поля, в 20 м от котла Молочный	N 54^{0}29.926' E 160^{0}00.919'	3.85±0.16
И9-8 тв.	северная часть II участка Вост. поля, котёл «Аурипигментовый-2»	N 54^{0}29.999' E 160^{0}00.337'	1.58±0.04
И9-9/1 тв.	скважина в центр. части рудного поля (II участок)	N 54^{0}29.989' E 160^{0}00.315'	0.026±0.001
И9-9/2 тв.	скважина в центр. части рудного поля (II участок)	N 54^{0}29.989' E 160^{0}00.315'	0.037±0.003
И9-9/3 тв.	скважина в центр. части рудного поля (II участок)	N 54^{0}29.989' E 160^{0}00.315'	0.111±0.015
И9-12 тв.	близ источника «Центральный» (II участок)	N 54^{0}29.982' E 160^{0}00.219'	3.12±0.11
И9-16 тв.	южная часть рудного поля (II участок)	N 54^{0}29.966' E 160^{0}00.332'	13±2
И9-17 тв.	в 5 м западнее от точки И9-16 (II участок)	N 54^{0}29.966' E 160^{0}00.325'	26.8±3.2
И9-21 тв.	паровый выход, северная часть Западного поля	N 54^{0}29.955' E 159^{0}56.882'	2.68±0.18
И9-24 тв.	I участок Восточного поля, за серным бугром	N 54^{0}29.896' E 160^{0}00.849'	42±11

Таблица 2. Оценки валового содержания Hg в отложениях термальных котлов и почвах кальдеры влк. Узон, Камчатка

Проба	Место отбора	GPS-привязка	Описание пробы	Hg, мкг/г (n=3)
ПЭТ-09/1	в непосредственной близости к дому вулканологов, горизонт 0–10 см	N 54^0 30' 053" E 160^0 00' 829"	оторфованный гумус с корнями растений и органикой средней разложенности	0,064±0,002
ПЭТ-09/2	в непосредственной близости к дому вулканологов, горизонт 10–15 см	N 54^0 30' 053" E 160^0 00' 829"	вулканический аллювиальный песок маара оз. Дальнее	0,008±0,001
ПЭТ-09/3	серный пляж озера Хлоридное (II участок)	-	материал серного пляжа оз. Хлоридное	2,03±0,37
ПЭТ-09/4	у смотровой площадки, близ грязевых вулканов (II участок)	N 54^0 30' 035" E 160^0 00' 335"	каолинитовая глина (сухие осколки) без пирита	16,6±1,7
ПЭТ-09/5	у смотровой площадки, близ грязевых вулканов (II участок)	N 54^0 30' 033" E 160^0 00' 341"	каолинитовая глина (влажная кремообразная глинистая масса) с некоторым содержанием пирита	8,09±1,4
ПЭТ-09/6	у смотровой площадки, близ грязевых вулканов (II участок)	N 54^0 30' 032" E 160^0 00' 352"	каолинитовая глина (жидкая глинистая масса) с большим содержанием пирита	76±12
ПЭТ-09/7	у смотровой площадки, близ грязевых вулканов, северо-западнее тропы (II участок)	N 54^0 30' 028" E 160^0 00' 367"	глинистый материал красно-бурого цвета (наличие гидроокислов железа)	37±2,5

Таблица 3. Оценка концентраций ртути (мкг/л) в термальных и талых водах кальдеры Узон, Камчатка

Проба	t воды источника, ^{0}C	pH источника	lg mH_2S источника	GPS-привязка	Hg, мкг/л (n=3)
КМЧ-09/02	97,5	7,45	–4,57	N 54^{0}30,060' E 160^{0}00,253'	0,73±0,02
КМЧ-09/04	97,6	5,35	–5,07	N 54^{0}30,058' E 160^{0}00,147'	7,6±0,08
КМЧ-09/06	42,2	3,23	–3,17	N 54^{0}30,019' E 160^{0}00,099'	0,93±0,03
КМЧ-09/08	86,7	5,35	–4,79	N 54^{0}30,027' E 160^{0}00,085'	2,82±0,04
КМЧ-09/12	94,7	6,01	–4,60	N 54^{0}30,034' E 159^{0}59973'	1,21±0,02
КМЧ-09/14	91,4	5,03	–7,20	N 54^{0}30,001' E 160^{0}00,324'	2,04±0,04
КМЧ-09/16	98,5	6,10	–13,79	N 54^{0}29,974' E 160^{0}00,315'	0,52±0,014
КМЧ-09/18	63,0	5,63	–8,53	N 54^{0}29,999' E 160^{0}00,337'	1,33±0,02
КМЧ-09/20	99,0	7,03	–9,74	N 54^{0}29,989' E 160^{0}00,315'	1,03±0,03
КМЧ-09/22	94,0	6,20	–8,85	N 54^{0}30,010' E 160^{0}00,110'	1,34±0,01
КМЧ-09/26	74,5	5,58	–4,79	-	1,40±0,03
КМЧ-09/28	87,4	6,38	–5,94	N 54^{0}29,979' E 160^{0}00,732'	0,86±0,023
КМЧ-09/30	90,0	7,15	–5,19	N 54^{0}29,978' E 160^{0}00,122'	3,54±0,03
КМЧ-09/32	28,4	3,56	–4,12	N 54^{0}29,927' E 160^{0}00,501'	10,8±0,2
КМЧ-09/34	86,0	5,91	–5,75	N 54^{0}29,982' E 160^{0}00,219'	0,76±0,021
КМЧ-09/36	39,0	4,79	–21,06	N 54^{0}29,970' E 160^{0}00,890'	2,95±0,01
КМЧ-09/46	4,0	7,04	–25,17	—	0,54±0,012
КМЧ-09/48	20,0	7,18	—	—	0,50±0,010
КМЧ-09/50	96,4	6,89	–13,32	N 54^{0}30,426' E 160^{0}00,035'	1,13±0,01
КМЧ-09/52	98,1	6,15	–9,39	N 54^{0}30,444' E 160^{0}00,041'	2,79±0,02
КМЧ-09/54	76,5	5,33	–5,81	N 54^{0}30,019' E 160^{0}00,414'	0,54±0,004
КМЧ-09/58	67,5	6,46	–5,78	N 54^{0}29,963' E 160^{0}00,651'	0,52±0,010
КМЧ-09/64	24,3	5,87	–12,68	N 54^{0}29,936' E 160^{0}00,705'	0,43±0,003
КМЧ-09/66	82,0	5,94	–8,58	N 54^{0}29,939' E 160^{0}00,713'	0,73±0,002

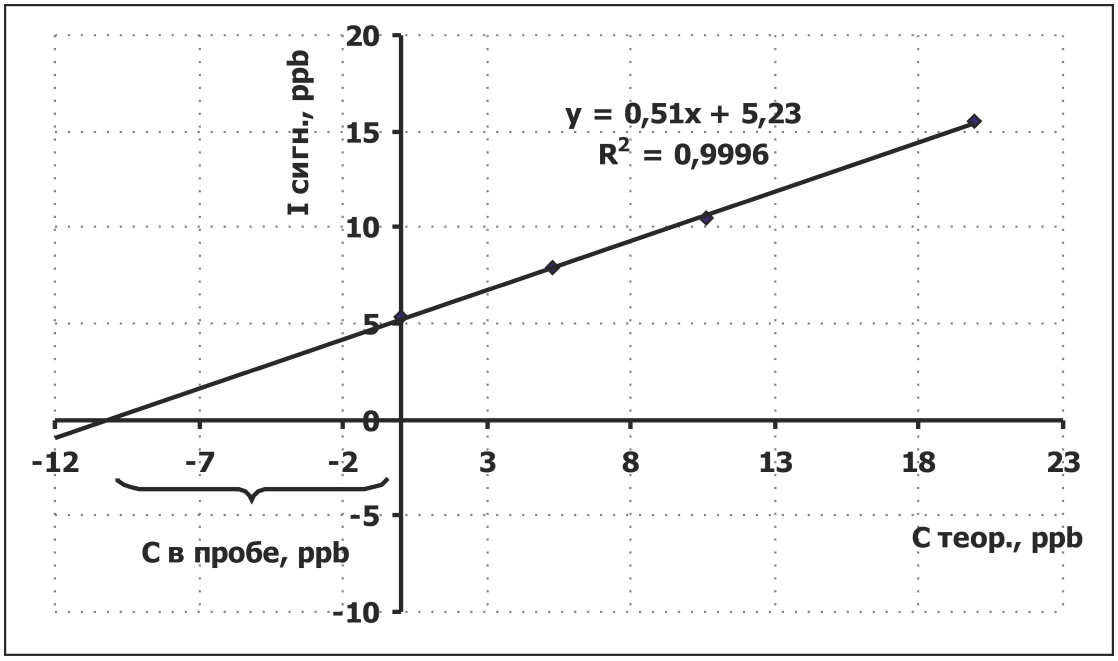


Рис. 1. Результаты анализа пробы КМЧ-09/32 «методом добавок»

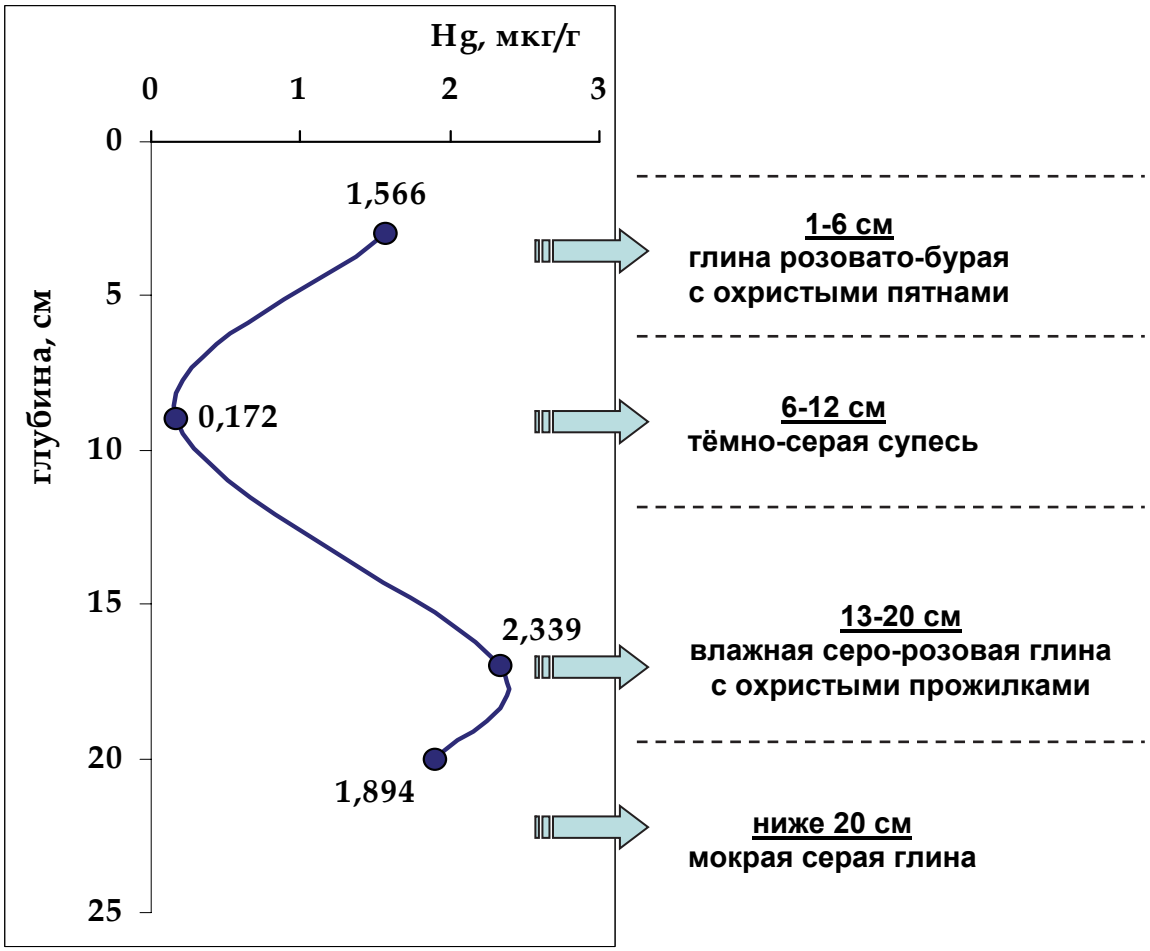


Рис. 2. Распределение ртути по глубине в пробах, отобранных из шурфа на термальном поле источников «Академии Наук» в районе оз. Карымское, Камчатка

Среди множества проанализированных твёрдых проб (табл. 1, 2, рис. 2, а также наших результатов, приведённых в работах [3–6]) особое внимание обращают на себя вулканические почвы или так называемые андосоли. В результате постоянного отложения

аэральных пеплов образуются слоистые почвы, профиль которых представляет собой чередование пепловых прослоек и погребённых гумусовых горизонтов. Такие почвы отличаются рыхлым сложением, большой водопроницаемостью, хорошей аэрацией, высоким потенциальным плодородием. Скорость нарастания почвенного профиля сверху благодаря отложениям аэральной пирокластики зависит от расстояния до очагов вулканизма. На рис. 2 хорошо прослеживаются погребённые под новой порцией пепла почвы из шурфа близ активно действующего влк. Карымский. Из-за специфики почвообразования в подобных районах обычно успевают образоваться лишь два первых почвенных горизонта: гумусовый (A_1) и элювиальный или горизонт вымывания (A_2). Почвенный разрез таких районов представляет собой чередование этих горизонтов. Для горизонта A_1 характерны большие содержания ртути, для горизонта A_2 – меньшие.

По результатам проведения многочисленных серий прямых прокачек атмосферного воздуха в разных регионах (более 2 тысяч) получены данные [2, 4, 5], которые позволяют сделать вывод о том, что содержания в атмосферном воздухе подвержены закономерным суточным и сезонным вариациям и находятся в зависимости от климатических условий [7–9 и др.]. В период дождей и ливней содержания ртути в атмосферном воздухе стремятся к пределу обнаружения (т.е. происходит её вымывание из атмосферы), а в солнечные периоды они существенно выше и достигают нескольких десятков нг/м^3, что связано с периодами активизации её термоэмиссии. Наши мониторинговые наблюдения показали, что закономерные вариации значимы и меняются ото дня ко дню. Отличие состоит лишь в том, что в районах, удалённых от явных источников загрязнений, колебания происходят в небольших пределах. Так, содержание ртути в воздухе в районе Апапельских источников (группа Верхнее-Апапельских источников [3]) в среднем составило 140±13 нг/м^3 (n = 10), а в воздухе в районе Мутновского вулкана (группа источников Дачные) – 83±8 нг/м^3 (n = 10). В районах же, удаленных от терм, мы наблюдали привычные для незагрязнённого атмосферного воздуха значения: в среднем 2,7 нг/м^3 (n = 150).

1. Алехин Ю.В., Фяйзуллина Р.В. Валовые содержания ртути в конденсированных фазах терм Камчатки, доминирующие формы переноса, плотности потоков и балансовые оценки // Материалы II Международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». Новосибирск, 2015. Данный сборник.

2. Мухамадиярова Р.В. Экспериментальные исследования геохимического поведения ртути в процессах межрезервуарного обмена. Автореф. канд. геол.-мин. наук, 2012. – 26 с.

3. Алехин Ю.В., Карпов Г.А., Лапицкий С.А., Мухамадиярова Р.В., Николаева А.Г. Поведение ртути в Апапельских термальных источниках (Камчатка) // Вулканизм и геодинамика: Материалы IV Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии. Т.2. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН. 2009. С. 688–690.

4. Алехин Ю.В., Мухамадиярова Р.В., Смирнова А.С. Методические исследования в области геохимии низких содержаний ртути в сопряженных геохимических резервуарах // Материалы Международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». М.: ГЕОХИ РАН. 2010. С. 43–47.

5. Мухамадиярова Р.В. Исследование потоков эмиссии, эвазии и механизмов межрезервуарной миграции ртути // Бюллетень МОИП. Отдел Геологический. М.: МГУ, 2011. Т. 86. Вып. 6. С. 64–71.

6. Мухамадиярова Р.В., Смирнова А.С. Определение ртути в природных твердых пробах // Вестн. Моск. ун-та. Сер 4. Геология. 2014. № 1. С. 43–47.

7. Pleijel K., Munthe J. Modelling the atmospheric mercury cycle – chemistry in fog droplets // Atm. Environ., 1995. Vol. 29. № 12. P. 1441–1457.

8. Schroeder W.H., Anlauf K.G., Barrie L.A., Lu J.Y., Steffen A., Shneeberger D.R., Berg T. Arctic springtime depletion of mercury // Nature, 1998. Vol. 394. P. 331-332.

9. Steffen A., Schroeder W., Macdonald R., Poissant L., Konoplev A. Mercury in the Arctic atmosphere: An analysis of eight years of measurements of GEM at Alert (Canada) and comparison with observations Amderma (Russia) and Kuujjuarapik (Canada) // Sci. Tot. Environ., 2005. Vol. 342. P. 185–198.

ANALYTICAL TOOLS FOR SPECIATION OF Hg IN AQUEOUS MEDIA IN WFGD TO CONTROL OXIDATION/REDUCTION CHEMISTRY OF MERCURY

Ermira Begu[1,2], Yaroslav Shlyapnikov[1,2], Andrej Stergaršek[3], Peter Frkal[3], Milena Horvat[1,2]
[1]*Department of environmental sciences, Jozef Stefan Institute, Jamova 39, Ljubljana, Slovenia*
[2]*International Postgraduate School 'Jozef Stefan', Jamova 39, Ljubljana, Slovenia*
Department of Inorganic Chemistry and Technology, Jozef Stefan Institute, Jamova 39, Ljubljana, Slovenia

In the wet flue gas desulphurization (FGD) process with forced oxidation, very soluble oxidised mercury (Hg^{2+}) is retained in the scrubbing solution while elemental Hg (Hg^0) is not retained, leaves the WFGD and it is emitted to the atmosphere. In previous work it was experimentally shown that the complex chemistry in WFGD solution can be modified so that dissolved Hg^0 (DEM) is oxidised by air introduced for the oxidation of S(IV) to S(VI) compounds. Chemical properties of the WFGD system dictate whether elemental mercury will be oxidised and dissolved in the scrubber solution or will the oxidised form of mercury be reduced and re-emitted from the solution to the atmosphere. With proper chemical conditions the Hg^0 removal efficiency from the gaseous phase achieved in laboratory testing was from 70 to over 95%. Based on the experimental data a chemical model of the system was developed where the important reactions that have been identified by experiments were included.

In order to control the oxidation/reduction processes continuous method for speciation of dissolved elemental Hg (DEM) and divalent mercury (reactive Hg – RHg) was developed and validated. It is based on flow injection analysis where gaseous Hg in liquid is partitioned between aqueous and gaseous phase and separated in gas-liquid separator. Mercury in gaseous phase is then determined by gold amalgamation cold vapour atomic absorption spectrophotometry (CV AAS) detector. RHg is measured by the same principle, with the addition of $SnCl_2$ to reduce Hg^{2+} to Hg^0. RHg is then determined by the same method as DEM. Validation steps included stability testing, linearity, robustness of analytical conditions, LOD and uncertainty validation. Issues related to proper calibration of the system has been identified as of primary concern to demonstrate comparability of data.

The method has been tested in small pilot experimental set up simulating wet limestone WFGD and the results have confirmed that continuous measurements of DEM and RHg provide experimental data for mercury oxidation kinetics as well as the kinetics of removal of Hg(II) from solution. Continuous measurements can thus be used as a diagnostic tool for the efficiency of DEM removal in the WFGD.

МАСШТАБЫ МИГРАЦИИ РТУТИ ПРИ СИБИРСКИХ ЛЕСНЫХ ПОЖАРАХ

Щербов Б.Л.
Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск
boris@igm.nsc.ru

Вступление

В Сибири сосредоточено 80% лесного массива России. Ежегодно на этой территории происходит 30 тысяч пожаров, за пожарный период сгорает около 20 млн. тонн биомассы. В результате в атмосферу выбрасывается 2 млн. тонн продуктов горения [1]. При этом влияние аэрозольных эмиссий может простираться на сотни и тысячи километров. В настоящее время ведущая роль человека в возникновении лесных пожаров никем не оспаривается – более чем в 90% случаев возгорания обязано ему. Антропогенная проблема в лесной пирологии возникла не сегодня. Например, освоение Сибири сопровождалось повышением частоты пожароопасных сезонов по схеме: 17–18 века 2-3 раза в столетие, 19 век – 11–26 раз, 20 век – 2–3 раза за десять лет [2]. Сюда же можно приплюсовать наблюдаемые нами пожарные сезоны 1997, 2010, 2011, 2013 гг., когда в Новосибирской области, Алтайском и Красноярском краях выгорели десятки и сотни тысяч га. В дымовые шлейфы лесных пожаров вовлекаются различные органические соединения, химические элементы, среди которых обнаруживаются тяжелые металлы и искусственные радионуклиды. По степени активного выноса из пожарищ ртуть вместе с другими токсикантами (Cd, Pb, As, ^{90}Sr, ^{137}Cs и другие) стоит в самом начале миграционных рядов. Прогнозы неутешительны: в 21 веке количество и размеры лесных пожаров будут возрастать, затронув все регионы Сибири и Дальнего Востока.

Объекты и методы исследования

20-летними экологическими исследованиям нашей лаборатории в различных регионах Сибири (Республики Алтай, Бурятия, Тыва и Саха (Якутия), Ямало-Ненецкий АО, Алтайский и Забайкальский края, Новосибирская, Кемеровская, Томская, Иркутская области) изучено содержание тяжелых металлов, естественных и искусственных радионуклидов в различных компонентах лесного биогеоценоза (лесные подстилки, мхи, лишайники, хвоя деревьев и др.). Как видно из таблицы 1, среди всех лесных горючих материалов (ЛГМ) лесные подстилки характеризуются самым высоким содержанием ртути.

В некоторых регионах обследовано 25 пирологических объектов, включающих в себя выгоревшие и фоновые площади. Большинство из них относится к возрасту от 1–3 до 5–10 лет, некоторые были обследованы практически сразу после пожара. Там, где это было возможно, опробовались наветренные и подветренные стороны пожарищ. Выбирались участки с одинаковыми ландшафтными показателями. Отбор проб проведен стандартным стальным кольцом (высота 50 мм, диаметр 82 мм), применяемым при экогеохимических исследованиях. В пробы на фоновых участках попадали все наземные лесные горючие материалы без их идентификации: опад, лесные подстилки или верхний (дерновый) слой лесных почв, мхи, лишайники и мелкие сучья, на пожарище – продукты их горения и также верхний слой почв. В подавляющем количестве пирологических объектов основным материалом в кольце служили лесные подстилки – наиболее информационный компонент лесного биогеоценоза. Это основывалось на том, что, во-первых, среди всех компонентов лесного биогеоценоза именно они служат самым значимым геохимическим барьером на пути миграции элементов, поступающих из атмосферы или из почвообразующих пород. Во-вторых, они распространены во всех лесах Сибири. В-третьих, подсчет запасов лесных подстилок в каждом конкретном случае не составляет никаких проблем, к тому же на этот счет существуют компетентные литературные данные об их средних значениях. Аналитические данные именно по лесным подстилкам позволили установить количественную сторону атмосферной миграции элементов из пожарищ.

Для сравнения средних значений данных достаточным считался отбор 10–15 проб с различных участков объекта. В некоторых случаях за пределами гари он ограничивался меньшим количеством образцов из-за изменения ландшафтных условий (смена растительно-

сти или ровной поверхности на болота, овраги, речные поймы и т.п.). Иногда эти же причины ограничивали и распространение огня.

Атомно-абсорбционное определение содержания тяжелых металлов осуществлено пламенными и электротермическим методами атомизации, а Hg – методом "холодного пара" [3, 4]. Применялись спектрометры SP-9 фирмы Pue-Unikam в пламенном варианте "воздух – ацетилен" и "закись азота – ацетилен", прибор 3030B с ртутно-гидридной приставкой MHS-20 и спектрофотометр 3030Z (Perkin-Elmer).

Все исследования выполнены в Аналитическом центре и лаборатории геохимии редких элементов и экогеохимии ИГМ СО РАН, аккредитованных в «Системе аккредитации аналитических лабораторий (центров)» и зарегистрированных в Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии № РОСС RU 0001.510590. Пределы обнаружения ртути в почвах и растениях составляют 0,01 мкг/г.

Результаты и обсуждение

Сравнение содержаний элементов на свежих и выгоревших площадях позволило выделить две группы, противоположные по характеру поведения в лесных пожарах. В первую группу вошли активно мигрирующие в составе дымовых аэрозолей и пыли Hg, Cd, Zn, Mn, As, Sb, Pb, а также искусственные радионуклиды ^{90}Sr и ^{137}Cs, в меньшей степени Pu. Атмосферная эмиссия некоторых из них при повальных верховых пожарах достигала 50–60 % исходного содержания. Вторая группа, инертно накапливающихся элементов, остается в площади пожарища и представлена Cu, V, Mg, Cr, Ni, Co и другими элементами [5].

Высокие температуры лесных пожаров послужили основой для рассмотрения поведения элементов в зависимости от их температуры кипения (а значит, и испарения) без учета форм их нахождения в исходном материале. Приведенная на рисунке 1 зависимость, построенная на обобщенных данных, показывает: чем ниже температура кипения элемента, тем выше его способность к вовлечению в атмосферную миграцию. Поэтому ртуть, имеющая самые низкие термические показатели (Т °С=357), в миграционном ряду стоит на первом месте.

Выносимые элементы частично оседают на подветренных площадях пожарищ, увеличивая содержание в лесных подстилках, хвое, мхах, лишайниках и т.д. Наши исследования в Байкальском регионе показали, что в почвах, попавших под влияние дымового шлейфа, содержание ртути увеличилось на 75%. Там же вблизи низовых пожаров и внутри пожарища эпифитные лишайники рода *Usnea,* собранные с деревьев на высоте 4–5 м, обогащены по сравнению с фоновыми пробами Hg – в 2,1 раза,Cd – в 1,4 и Pb – в 1,27 [6]. Подобные явления отмечены нами и в других регионах. Однако распространение дымовых шлейфов при определенных условиях на тысячи километров и способность, например, радиоцезия переноситься субмикронными аэрозолями на такие расстояния позволяют считать, что дополнительное загрязнение ландшафтов не ограничивается лишь примыкающими к пожарищам площадями. По аналогии с радиоцезием, можно утверждать и широкий ореол распространения ртути.

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что ртуть вовлекается в дымовые шлейфы при любом типе пожара. Этот показатель служит одним из основных факторов, влияющих на интенсивность миграции того или иного элемента [5]. Например, на пожарище в районе пп. Ерестная и Каменка (Новосибирская обл.) среднее содержание ртути на фоновых площадях составляет 0,089 г/т, на участках от низового пожара – 0,061 г/т (вынос около 31,5%), а на пройденных повальным верховым огнем – 0,039 г/т (вынос 56,2%), т. е. на 36% меньше. Отсутствие ветра при низовых пожарах способствует перераспределению ртути по ярусам леса. Это обстоятельство не позволяет количественно определить масштабы ее атмосферной миграции. Поэтому для примера разберем конкретный объект.

Ракитовское пожарище расположено в ленточных борах Алтайского края. Его исходные данные: год возникновения – 1997, год обследования – 2000, размеры – 26 тыс. га, тип пожара – повальный верховой. Запасы лесной подстилки в борах – 10,8 т/га [5], среднее содержание – 0,037 г/т, на 1 га – 0, 4 г, на всей площади – 10,4 кг, вынос – 48,6%. Легко подсчитать, что из Ракитовского пожарища в дымовой шлейф было вовлечено более 5 кг ртути.

Таблица 1. Среднее содержание тяжелых металлов в лесных горючих материалах Сибири

Эл-т	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Cr	Ni	Co	Sb	V	Hg
Лесные подстилки											
n	138	120	121	120	133	135	133	135	125	135	***138***
X	**0,132**	**10,9**	**10,0**	**55,0**	**1001**	**16**	**7,2**	**3,1**	**0,24**	**12,2**	***0,115***
S^2	0,106	8,9	6,3	43	993	16,5	1,8	0,23	0,23	8,1	***0,074***
Лишайники											
n	123	120	122	121	122	120	123	123	92	119	***122***
X	**0,137**	**22,4**	**4,3**	**20,9**	**156**	**3,9**	**1,9**	**0,51**	**0,44**	**3,2**	***0,081***
S^2	0,114	74,8	5,0	7,2	139	5,1	1,2	0,72	0.64	1,9	***0,122***
Мхи											
n	98	95	95	96	92	95	95	97	94	94	***98***
X	**0,172**	**6,4**	**5,9**	**39**	**420,6**	**5,8**	**3,7**	**1,26**	**0,12**	**5,56**	***0,103***
S^2	0,079	2,1	1,8	11,3	228	4,2	2,5	0,74	0,07	3,00	***0,048***
Травы											
n	54	55	57	57	55	54	53	54	55	22	***52***
X	**0,097**	**1,2**	**5,1**	**24**	**90**	**2,8**	**1,7**	**0,18**	**0,06**	**0,54**	***0,019***
S^2	0,083	0,8	3,0	14	66	2,7	1,5	0,15	0,07	0,48	***0,011***
Хвоя											
n	121	121	121	121	121	121	121	121	121	91	***121***
X	**0,094**	**1,42**	**3,0**	**34**	**366**	**1,2**	**1,4**	**0,19**	**0,068**	**0,51**	***0,024***
S^2	0,111	1,06	1,0	15	217	1,1	1,1	0,18	0,059	0,31	***0,020***

Примечание: n – количество анализов, X – среднее, S^2 – среднеквадратичное отклонение.

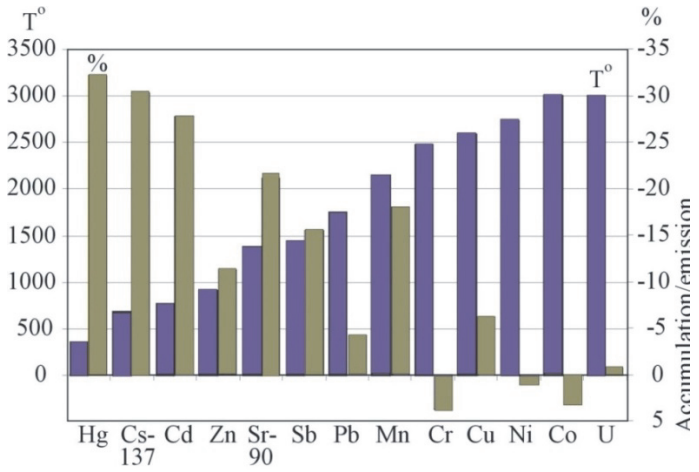


Рис. 1. Зависимость величины миграции элементов от температуры их кипения.

Вместе с ртутью в дымовую эмиссию вовлекаются и другие элементы. Поэтому для рассмотрения более широкого их круга приведем пример другого пожарища в тех же ленточных борах. Это Бастан-Николаевский объект на границе с Казахстаном. Его размер гари – 13 тыс. га: 10 тыс. га на Российской стороне, 3 – на Казахстанской. В результате пожара в атмосферу было вынесено кадмия 13,8 кг, ртути – 3,6 кг, селена – 36,5 кг, мышьяка – 54,5 кг, свинца – 650 кг, цинка – 2,2 т, марганца – 28 т, стронция -90 – $1,57\times10^9$, цезия-137– $3,8\times10^{10}$, плутония – 2×10^8.

Наш количественный подсчет ежегодной миграции некоторых тяжелых металлов и искусственных радионуклидов в среднем для Сибири основывается на следующих данных: минимальная ежегодная площадь пожарищ в Сибири – 5 млн. га [7]; средний запас лесной подстилки в лесах Сибири – 11 т/га [8]. Те же арифметические действия, что были показаны выше для конкретных пожарищ, дали следующие значения ежегодной атмосферной эмиссии химических элементов от пожаров в Сибири (тонн): **Hg – 2,7**, Cd – 5,2, Pb – 145, Zn – 511,5, Mn – 8,1 (тыс.), Sb – 4,2, Cs^{137} – $1,82\times10^{12}$ Бк или 49,3 Ки, Sr^{90} – $4,75\times10^{11}$ Бк или 12,8 Ки. [5].

Загрязнения элементами-мигрантами новых площадей ни у кого не вызывает сомнения. Это позволяет рассмотреть одну из самых важных проблем лесной пирологии – определение количественной стороны атмосферной миграции химических элементов. Решение этой проблемы имеет не только научный, но и практический интерес. Попытки такого рода в научных исследованиях существуют. Это можно сделать опосредованно, например, для ртути через эмиссию CO. Полученные таким образом оценки ежегодной эмиссии Hg для некоторых стран Средиземноморского региона Европы (Италия, Португалия, Испания, Франция и Польша) составляют от 400 кг до 4 т. Для России эта оценка варьирует в пределах 3,4–24,8 т/год [9]. Наши данные в этот ранг укладываются, однако требуют пояснения.

Как было показано выше, подсчет средних значений основан только на анализе наземных ЛГМ, захваченных кольцом, то есть в основном лесных подстилок. Несомненно, лесные подстилки, это один из самых важных компонентов биогеоценоза. Но при лесных пожарах горят и все остальные горючие материалы, а в северных регионах, например, огромная роль в запасах ЛГМ принадлежит наземным лишайникам и мхам, которые мало уступают лесным подстилкам в отношении насыщенности тяжелыми металлами и, в частности, ртутью (см. таблицу 1). Кроме того, невысокое среднее содержание ртути в хвое деревьев, легко компенсируется огромными запасами этого компонента лесного биогеоценоза.

Заключение

Приведенные нами значения атмосферной эмиссии ртути при лесных сибирских пожарах следует считать минимальными, поскольку основаны только на анализах верхних 5 см растительно-почвенного покрова. Несомненно, для огромной территории Сибири приведенное количество этого опасного элемента не кажется угрожающим. Однако показанный выше набор элементов, мигрирующих совместно с ртутью, дает основание более внимательно рассматривать проблему дымовых шлейфов: отрицательное воздействие тяжелых металлов на живые организмы в присутствии искусственных радионуклидов возрастает в полтора-два раза. К этому следует добавить, что развернувшаяся в последние десятилетия дискуссия вокруг отрицательного влияния на живые организмы малых доз так и остается дискуссией. По-прежнему одна часть исследователей настаивает на правоте своих аргументов, другая энергично возражает. Не имя права участвовать в этой дискуссии, в заключение отмечу следующее.

Как свидетельствует глава Департамента здравоохранения Москвы, на 9 августа 2010, смертность в Москве из-за дымового шлейфа от лесных пожаров достигла уровня примерно 700 человек в день, тогда как в обычные дни это значение составляет 360–380 человек. Количество вызовов скорой помощи возросло до 10 тысяч в день (в обычные дни – 7,5–8 тысяч). Общее число госпитализаций увеличилось на 10%, госпитализаций детей – на 17 %. И еще. Согласно двухлетним исследованиям лаборатории экологии НИИ медицины труда и экологии (г. Чита), в период лесных пожаров в городе возросла обращаемость за скорой медицинской помощью в 3–4 раза, а смертность – в 10–13 раз (http://ru.wikipedia.org/wiki/). Автор убежден, что заметную роль в увеличении негативных явлений в здоровье людей во время лесных пожаров играют не только газы. Тяжелые металлы совместно с искусственными радионуклидами, сколько бы их ни было мало, не могут не оказывать отрицательного воздействия на человека. Однако оно может проявиться лишь спустя какое-то время. Поэтому тщательные мониторинговые наблюдения за здоровьем людей, попавших под влияние дымовых шлейфов, совершенно необходимы в постпирогенный период. Несомненно, это потребует значительных усилий со стороны санитарно-гигиенических и медицинских служб, поскольку отделить факторы дымовых шлейфов от промышленных выбросов – задача не простая. Но в Сибири существуют села в фоновых районах, где техногенный пресс на порядки ниже пирогенного.

1. Валендик Э.Н. Экологические аспекты лесных пожаров в Сибири // Сиб. экол. журнал. 1996. № 1. С.1–8.

2. Иванова Г.А. Лесные пожары: возникновение, распространение, экологические последствия. Томск: ТПИ. 1995. С. 73-75.

3. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. Новосибирск: Наука. 1986. 212 с.

4. Андросова Н.В., Бадмаева Ж.О., Аношин Г.Н. Определение общей ртути в почвах, золе и донных отложениях рек и водоемов // Тез. докл. Всесо-юзн. симпоз. “Ртуть в реках и водоемах”. Новосибирск: ИНХ. 1990. С. 66.

5. Щербов Б.Л. Роль лесной подстилки в миграции химических элементов и искусственных радионуклидов при лесных пожарах в Сибири // Сиб. экол. журнал. 2012- № 2. С. 253-265.

6. Щербов Б.Л., Страховенко В.Д., Сухоруков Ф.В. Экогеохимическая роль лесных пожаров в Байкальском регионе // География и природные ресурсы. 2008. № 2. С. 60-66.

7. Валендик Э.Н., Матвеев П.М., Софронов М.А. Крупные лесные пожары. М.: Наука. 1979. 200 с.

8. Курбатский Н.П. Исследование количества и свойств лесных горючих материалов // Вопросы лесной пирологии. Красноярск: ИЛиД СО АН СССР.1970. С. 5-58.

9. Pirrone N., Mason R. Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere. Springer. 2009. 609 p.

ОЦЕНКА СОВРЕМЕННОГО И РЕТРОСПЕКТИВНОГО УРОВНЯ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В АТМОСФЕРЕ АЛТАЯ ПО ДАННЫМ ЛЕДНИКОВОГО КЕРНА

Эйрих С.С., Эйхлер А., Тоблер Л., Малыгина Н.С., Папина Т.С., Швиковски М.
Институт водных и экологических проблем СО РАН, Барнаул
stella@iwep.ru

Ртуть, являясь глобальным загрязнителем, остается предметом постоянного внимания ученых и мирового сообщества в течение многих лет. Однако до сих пор нет определенности в отношении понимания цикла и глобального бюджета ртути, соотношения природной и антропогенной эмиссии в атмосферу, оценки потоков осаждения и ре-эмиссии [1]. Высокогорные ледники, имея наилучшее временное разрешение по сравнению с другими палеоархивами, являются наиболее подходящими природными архивами для изучения региональных особенностей атмосферной эмиссии ртути и оценки вклада природных и антропогенных источников в общее загрязнение ртутью как на региональном, так и на глобальном уровне. В настоящей работе мы представляем результаты исследования содержания ртути в слоях ледового керна ледника г. Белуха, отражающие историю атмосферного осаждения ртути за 300 летний период.

Объект, материалы и методы исследования. Для оценки современного и ретроспективного уровня загрязнения атмосферы Алтая совместной Российско-Швейцарской экспедицией в июле 2001 года в седловине г. Белуха ($49^0$48' с.ш., $86^0$34' в.д., высота 4062 м) был отобран керн льда на глубину 140 метров, который был доставлен в лабораторию радиохимии и химии окружающей среды Института им. Поля Шеррера (Швейцария) в замороженном состоянии для дальнейшего гляциохимического анализа Проведенные исследования показали отсутствие эффектов плавления и перемешивания слоев льда, что свидетельствует о пригодности этого ледника для палеоархивных исследований [2]. Датирование выполнялось комбинацией нескольких методов: ^{210}Pb, реперные даты (1963 и 1945 г.г. – по максимальной концентрации соответственно трития и плутония) и трех-параметровый подсчет годовых слоев с использованием δ^{18}O и концентраций ионов аммония [2, 3]. Все полевые и аналитические работы при отборе и анализе керна были проведены с соблюдением техники «ультрачистого протокола» [4]. Для послойного анализа ледовый керн был разрезан в «холодной комнате» на фрагменты, затем в чистой комнате (класс 100) проведена процедура их очистки: для проб фирна наружный слой удалялся керамическим ножом, для проб льда - верхний «загрязненный» слой удаляли промыванием ультрачистой водой. Эффективность очистки подтверждена анализом радиальных слоев на содержание ртути – от наружного к внутреннему. Контроль чистоты процедуры пробоподготовки осуществлялся с использованием «холостой» пробы, приготовленной из замороженной ультрачистой воды (MQ Water). Анализ проб был выполнен атомно-флуоресцентным методом на ртутном анализаторе «Mercur» (Analytik Jena, Германия). Определение ртути проводили в соответствии с методом US EPA 1631E [5], позволяющем проводить определение ртути на субнанограммовом уровне. Особочистые условия пробоподготовки и оптимизация инструментальных параметров позволили достичь предела обнаружения 0,025 нг/л [6, 7]. Контроль правильности определения осуществлялся в соответствии с требованиями метода US EPA 1631E и с использованием сертифицированных образцов сравнения проб речной воды ORMS-2 и ORMS-3 (NRCC, Канада).

Результаты и обсуждение. Послойный анализ 110 м отрезка ледового керна репрезентативно представляет атмосферную эмиссию ртути за период 1700–2001 гг. в данном регионе [8]. Концентрация ртути в керне изменяется в пределах от 0,15 до 6,14 нг/л., исключая пиковые концентрации, характеризующие кратковременные природные события. Концентрационный профиль, представленный на рис. 1, отражает как пролонгированную эмиссию ртути (природную от океанов, почв и т.д. и антропогенную от промышленности, сжигания угля и т.д.), так и кратковременные события, такие как извержения вулканов, пыльные бури,

антропогенные катастрофы. Один из наиболее высоких пиков концентраций относится к 1884 г. и является сигналом от извержения вулкана Кракатау в 1883 г. В отличие от ледниковых кернов Фремонта и Гренландии, где пиковые концентрации ртути отмечены для нескольких вулканических сигналов, в нашем керне достаточно ярко проявились лишь следующие вулканические события: Кракатау (1883) и Безымянный (1956).

Индивидуальные масштабные антропогенные события, например, авария на Тынгизской нефтяной скважине в 1985 г. также отражены в концентрационном профиле и подтверждены траекторным анализом. При этом пик ртути в 1985 году, вероятно, отражает два взаимодополняющих события: пожар на Тынгизской нефтяной скважине в течение года и транспорт ртути с пыльной бурей [9].

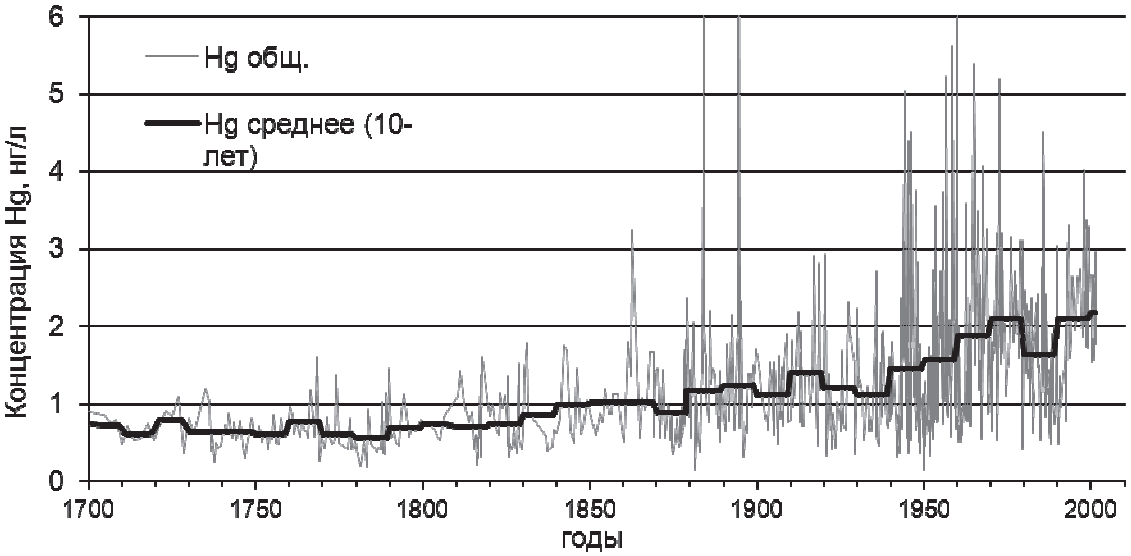


Рис. 1. Концентрация ртути в керне льда ледника Белуха с 1700 по 2001 гг.
(единичные концентрации – серая линия, усредненные по 10 годам значения – черная линия)

Исходя из мировых и региональных особенностей индустриального развития, нами были выделены 3 временных периода: доиндустриальный (1680–1850), переходный (1851–1940) и индустриальный (1941–2001). В доиндустриальный период концентрации ртути остаются на достаточно низком уровне, варьируя от 0,15 до 1,78 нг/л, при этом средняя концентрация за этот период (0,70 нг/л) находится на уровне, характерном для удаленных незагрязненных мест, таких как Гренландия (1±0,8 нг/л, NEEM), Арктика (0,38±0,22 нг/л, Mt.Oxford; 0,67±0,45 нг/л Agassiz) [10]. Средняя концентрация ртути возрастает в переходный период до 1,13 нг/л и далее в индустриальный – до 1,75 нг/л, отличаясь всё большим диапазоном варьирования: 0,15–2,93 нг/л (в переходный), 0,15–6,14 нг/л (в индустриальный период).

Для интерпретации долговременного тренда и удаления кратковременных флуктуаций, индивидуальные точечные данные были усреднены по 10-летним периодам. Динамика изменения средне-10-летних концентраций ртути в керне льда ледника Белуха представлена на рис. 1. Оставаясь на довольно низком уровне в период 1700–1850 гг., концентрации возрастают в переходный период, отличаясь гораздо большим интервалом варьирования по сравнению с доиндустриальным периодом. Возрастание эмиссии после 1850 г. связано как с увеличением мирового производства ртути [11], так и региональным развитием горнодобывающей и металлургической промышленности на Алтае и в Казахстане [8]. Резкий рост концентраций наблюдается с начала Второй Мировой войны и достигает максимума в 1970–75 гг., после чего постепенно снижается, достигая к 1990 годам уровня 1940–50-х годов, и вновь проявляет тенденцию к повышению в последнее десятилетие.

Усредненные по 10 годам величины мы сравнили с данными по мировому производству ртути и производству ртути в бывшем СССР, вычисленными из [11], компилированные данные представлены на рисунке 2.

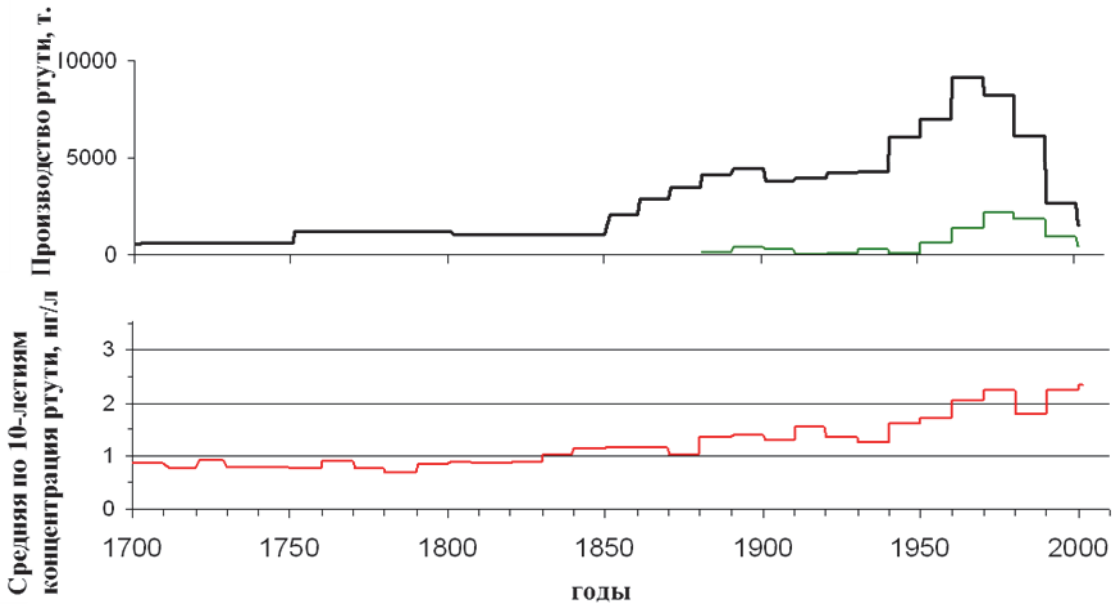


Рис. 2. Концентрация ртути в керне ледника Белуха (усредненные по 10 годам значения – красная линия), мировое производство ртути (черная линия) и производство ртути в бывшем СССР (зеленая линия).

Как видно из рис. 2, тренд изменения 10-летних концентраций Hg коррелирует с историей мирового производства ртути и производства ртути в СССР, за исключением последних лет. Будучи постоянной и довольно низкой в доиндустриальное время, концентрация ртути возрастает после 1850 г. благодаря росту мирового производства ртути и региональной эмиссии от горнодобывающей и металлургической промышленности в Алтайском регионе. Дальнейший рост концентраций ртути после 1940 г. связан с ростом мирового производства ртути, началом работы Хайдарканского ртутного комбината, расположенного в Кыргызстане, развитием промышленности Сибири и Казахстана и возросшей эмиссией от сжигания угля, как одного из крупнейших антропогенных источников ртути. Максимальные концентрации ртути в керне Белухи в 1970-х гг. совпадают с литературными данными – пиком ртути в Гренландии в 1970–80-х. Дальнейшее резкое падение в 1980-х гг. связано, главным образом, с падением добычи и производства ртути в глобальном масштабе, а также с экономическим кризисом в СССР. После 1990 г. вновь наблюдается повышение концентраций ртути, что отличается от ряда природных архивов (Upper Fremont ice core, sediments in Canada, etc.) [12], но согласуется с последними результатами исследования ледникового керна Канадской Арктики [11]. Так, для керна NEEM в 1990–2000 гг средняя концентрация возросла до 3,2±2,9 нг/л по сравнению с 1,9±2,3 нг/л в 1970–90 гг. Мы полагаем, что это может быть связано с возросшей эмиссией ртути от Азиатских источников, что подтверждается аналогичным увеличением концентраций в керне донных отложений Нам Ко [13], а также влиянием эмиссии от Хайдарканского ртутного комбината, который вновь начал свою работу в 1990-х.

Наиболее хорошо содержание ртути в керне г. Белуха согласуется с профилями Hg в ледовом керне г. Геладайндонг (Mt.Geladaindong, Тибетское Плато) и керне озерных донных отложений Нам Ко (Nam Co, Тибетское Плато), отражая похожую историю атмосферного ртутного осаждения: низкий и стабильный фоновый уровень до 1850 г., резкое возрастание содержания ртути с середины 20 века до 1980-х гг. В последующие годы как керн г. Белухи, так и керн донных отложений Нам Ко демонстрируют снижение концентраций, что согласуется с трендом глобальной ртутной эмиссии, а затем повышение концентраций после 1990 г.

В таблице 1 приведены данные по содержанию ртути в кернах льда различных ледников мира, а также Центральной Гренландии и Канадской Арктики. И в доиндустриальное,

и в индустриальное время концентрации ртути в керне Белухи сравнимы с величинами, сообщаемыми для Французских Альп (Mont Blanc) [14], Тибетского Плато [13] и Арктики [15].

Таблица 1. Содержание ртути (нг/л) в кернах льда ледников г. Белуха (Алтай, Россия), г.Mont Blanc (Альпы, Франция-Италия), г. Geladaindong (Тибетское Плато, Китай) и Penny Ice Cap (остров Баффин, Канада)

Русский Алтай [наши данные]		Канадская Арктика [15]		Тибетское Плато [13]		Французские Альпы [14]	
до 20 века	20-й век	до 20 века	20-й век	до 20 века	20-й век	до 20 века	20-й век
0,15-2,37 0,84	0,15-6,13 1,6	<0,2-0,59 0,41	0,2-4,68 0,97	<0,1-2,3 1,2	0,2-5,2	1,1	0,86-5,76 2,3

Примечание:
в числителе – минимальные и максимальные концентрации (исключая пиковые величины), в знаменателе – средние значения.

Для всех изученных кернов было выявлено значительное повышение концентраций большинства металлов в 20 веке, которое свидетельствует о возрастающем загрязнении атмосферы вследствие увеличения эмиссии тяжелых металлов, как в Европе, так и в Азии. По сравнению с другими металлами (такими как Pb, Cd) повышение концентраций ртути не столь драматично (в 2,1 и 2,3 раза для Алтая и Альп, соответственно). Аналогичная величина (в 2,5 раза) отмечалась для ледника Верх-Фремонт (США), тогда как абсолютные величины концентраций отличались существенно [16]. Таким образом, ледники отражают, в первую очередь, повышение глобального атмосферного фона металла в 20 веке.

Выводы. Впервые был получен непрерывный ряд данных содержания ртути в керне льда для внутриконтинентальных высокогорных ледников, охватывающий 300-летний период. Концентрационный профиль отражает как пролонгированную эмиссию, так и кратковременные события. Сравнение средних содержаний и диапазонов варьирования ртути в керне ледника г. Белуха с другими кернами Северного полушария для этого периода демонстрируют близкие уровни, хотя при детальном рассмотрении временных отрезков и индивидуальных событий находятся значимые различия, отражающие, в первую очередь, историю региональной индустриализации. Влияние индивидуальных событий и выделение их источников возможно с использованием траекторного анализа движения воздушных масс.

1. AMAP/UNEP Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2013. Arctic Monitoringand Assessment Programme, Oslo, Norway/UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland. 2013, 263 pp.

2. Olivier S., Schwikowski M., Brütsch S., Eyrikh S., Gäggeler H. W., Luthi M., Papina T., Saurer M., Schotterer U., Tobler L., Vogel E. Glaciochemical investigation of an ice core from Belukha glacier, Siberian Altai. // Geophys. Res. Lett. 2003, 30, 2019, doi:10.1029/2003GL018290.

3. S. Olivier, S. Bajo, L. K. Fifield, Gäggeler HW, Papina T, Santschi PH, Schotterer U, Schwikowski M, Wacker L. Plutonium from global fallout recorded in an ice core from the Belukha Glacier, Siberian Altai //J. Env. Sci. Technol., 2004, 38, 6507.

4. Ferrari C.P., Moreau A. L. and Boutron C. F.: 2000, Clean conditions for the determination of ultra-low levels of mercury in ice and snow samples, Fres. J. Anal. Chem. 366, 433–437.

5. US EPA Method 1631, Revision E, August 2002 Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division (4303), Washington, D.C.

6. Eyrikh S., Schwikowski M., Gäggeler H.W., Tobler L., Papina T. First mercury determination in snow from high-mountain sites in the Siberian Altai and Swiss Alps as reflection of present atmospheric concentrations of Hg. RMZ – Materials and Geoenvironment, 2004, Vol. 51, No. 2, pp. 1551–1555.

7. Эйрих С., Швиковски М. Опыт использования атомно-флуоресцентного анализатора «Mercur» для определения ультранизких концентраций ртути в пробах льда и снега// Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. Сборник научных трудов. Москва, ИМГРЭ, 2005, с. 111–114.

8. Eyrikh S., Eichler A., Tobler L., Papina T., Schwikowski M. 300 years of mercury emissions recorded in a Belukha ice core// Annual report 2013, Labor für radio- und umweltchemie der universität Bern und des Paul Scherrer Instituts, p. 27.

9. Малыгина Н.С. Реконструкция загрязнения атмосферы Алтая по ледовому керну седловины г.Белуха//Дис.на соискание ученой степени канд. географ. наук, 2009, с.90–102.

10. Zheng J. Archives of total mercury reconstructed with ice and snow from Greenland and the Canadian High Arctic// Science of The Total Environment 06/2014; DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.078

11. Hylander L.D., Meili M. 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions// The Science of the Total Environment 304 (2003) 13–27.

12. Goodsite M. E., Outridge P., Christensen J. H., Dastoor A., Muir D., Travnikov O., & Wilson S. How well do environmental archives of atmospheric mercury deposition in the Arctic reproduce rates and trends depicted by atmospheric models and measurements // Science of the Total Environment, 2013. 452–453, 196–207, 10.1016/j.scitotenv.2013.02.052.

13. Kang S.C., Wang F.Y., Morgenstern U., Zhang Y.L., Grigholm B., Kaspari S., Schwikowski M., Ren J.W., Yao T.D., Qin D.H., and Mayewski P.A. Decapitation of high-altitude glaciers on the Tibetan Plateau revealed by ice core tritium and mercury records// The Cryosphere Discuss., 9, 417-440, doi:10.5194/tcd-9-417-2015, 2015.

14. Jitaru P., Infante H.G., Ferrari C.P., et al. (2003): Present century record of mercury species pollution in high altitude alpine snow and ice. J. Phys. IV France, 107, pp. 683–686.

15. Zdanowicz C., Kruemmel E., Lean D., Poulain A., Kinnard C., Yumvihoze E., Chen J., Hintelmann H. Pre-industrial and recent (1970–2010) atmospheric deposition of sulfate and mercury in snow on southern Baffin Island, Arctic Canada// Sci Total Environ. 2015, Mar 15; 509–510:104-14. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.04.092.

16. Schuster, P.F., Krabbenhoft, D.P., Naftz, D.L., Cecil, L.D., Olson, M.L., DeWild, J.F., and Green, J.R., 2002, A 270-year ice core record of atmospheric mercury deposition to western North America, Environmental Science and Technology, v. 36, pp 2303–2310.

ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОКСИКОКИНЕТИКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ В ОТДАЛЕННОМ ПЕРИОДЕ

Якимова Н.Л., Соседова Л.М.

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», Ангарск
tox_lab@mail.ru

Несмотря на переход большинства промышленных предприятий на безртутную технологию производства, ртуть все еще имеет широкое применение: в хлорной промышленности; в производстве ртутьсодержащих ламп; на металлургических производствах; в золотодобывающей промышленности и в производстве ртутьсодержащих пестицидов. Ежегодно в атмосферный воздух с выбросами от промышленных источников поступает до 20 тонн ртути (причем, с каждым годом загрязнение атмосферы ртутью увеличивается на 2%), со сточными водами и твердыми отходами производств попадает до 30 тонн ртути. Не менее актуальной является и проблема загрязнения ртутью жилых и общественных зданий, в том числе школ и детских дошкольных учреждений [1, 2]. Не удовлетворительно проводится оценка и учет техногенной эмиссии ртути в окружающую среду; малоэффективна работа единой системы переработки ртутьсодержащих отходов потребления и производства [3, 4].

Соединения ртути являются одними из наиболее распространенных, чрезвычайно токсичных веществ, тропных к нервной системе. Важным для понимания отдаленных эффектов хронического воздействия ртути на организм является информация о накоплении ртути в организме, ее распределении по органам и тканям, анализу содержания в биосредах человека [5–7]. Высокая кумуляционная способность ртути может вызывать и поддерживать патологический процесс в отдаленном периоде после экспозиции [8, 9]. Поэтому не всегда бывает возможным связать прогрессирование заболевания с предыдущим контактом с ртутью. Если процессы распределения ртути во время острого или длительного воздействия неорганическими соединениями ртути (НСР) и в раннем периоде после прекращения экспозиции изучены достаточно хорошо [10–12], то работы, посвященные анализу содержания ртути в организме и ее поглощенной дозы, в отдаленном периоде интоксикации НСР являются единичными [13]. Исследование распределения ртути у человека по понятным причинам затруднено, но, опираясь на общие принципы клеточной биологии и функционирования органов и систем, можно транслировать получаемые на животных данные на человеческий организм.

В связи с этим, целью работы являлось изучение токсикокинетики и токсикодинамики ртути у белых крыс в отдаленном периоде длительного воздействия НСР.

Материалы и методы. Эксперимент проведен на беспородных белых крысах-самцах массой 220–260 г. в соответствии с принципами гуманного обращения с экспериментальными животными (Приказ МЗ СССР № 755 (Приложение 4) от 12.08.1977). Животные содержались при соблюдении санитарных правил по устройству, оборудованию и содержанию экспериментально – биологических клиник (вивариев) («Правила по защите позвоночных животных, используемых для экспериментальных и иных целей (Европейская конвенция, Страсбург, 1986)». Умерщвление животных проводилось методом декапитации в соответствии с «Правилами проведения работ с использованием экспериментальных животных», утвержденными приказом МЗ СССР от 12.08.1977 г.

Анализ кинетики обмена ртути у белых крыс выполняли на двух группах животных в раннем и отдаленном постконтактном периоде после окончания длительного ингаляционного воздействия парами металлической ртути и парентерального введения сулемы. Сулема была взята нами для сравнения эффектов накопления и распределения ртути, как эталонный представитель НСР и соединение, использующееся на предприятиях химической промышленности в составе катализатора при получении винилхлорида [14]. Воздействие парами металлической ртути в средней концентрации 0,61±0,05 мг/м^3 проводили в течение 7 недель

за исключением выходных дней. В камеры контрольным животным подавался воздух. Сулему в физиологическом растворе вводили подкожно из расчета по ртути 0,05 мг/100 г массы животного в течение 6 недель, исключая выходные дни. Белые крысы контрольной группы получали физиологический раствор. Ртуть во внутренних органах определяли на химическом анализаторе «Юлия-2». Содержание металла после воздействия паров ртути в головном мозге, легких, почках животных и в головном мозге и почках после интоксикации сулемой определяли сразу (1 срок), и через 9 недель (2 срок) после окончания экспозиции.

Анализ результатов проводили с применением критерия Манна-Уитни пакета прикладных программ STATISTICA 6.0.

Результаты. Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствовал о наличии неравномерности и специфики накопления ртути в тканях и органах, отражающих воздействие металла на организм как в раннем, так в отдаленном постконтактном периоде (табл.1).

Таблица 1. Количество ртути в органах белых крыс при воздействии паров металлической ртути и сулемы, нг/г

Показатели	1 срок		2 срок	
	Пары ртути	Сулема	Пары ртути	Сулема
	контроль/опыт			
Кора головного мозга	2,00±0,08 139,00±12,00*	1,00±0,07 17,00±0,20*	2,00±0,80 11,00±0,90*	0,50±0,08 4,00±0,10
Ствол головного мозга	2,00±0,06 337,00±14,00*	1,00±0,10 37,00±2,30*	2,50±0,80 25,00±1,30*	1,00±0,10 5,00±0,20
Почки	10,00±0,60 27160,00±290,00*	6,00±0,50 12580,00±470,00*	8,00±0,50 1830,00±98,00*	4,00±0,20 749,00±52,00*

Примечание:
данные представлены в виде выборочного среднего и ошибки среднего (M±m); *– различия статистически значимы по сравнению с контрольной группой, $p < 0,05$; в группах по 8 животных.

Так, содержание ртути во внутренних органах белых крыс опытной группы в динамике обследования оказалось различным и являлось максимальным непосредственно после окончания ингаляционного воздействия.

Наибольшее количество металла сразу после окончания воздействия парами ртути определялось в почках, что подобно результатам других исследователей [11, 15, 16]. Ко 2 сроку обследования содержание ртути в почках резко снизилось. В стволовых структурах ртути в динамике обследования было больше в 2,3–2,4 раза, чем в коре головного мозга. Это подтверждает данные о большей тропности ртути к глубоколежащим отделам головного мозга [11, 17]. В отдаленном периоде интоксикации отмечено значительное снижение количества ртути как в коре, так и в стволовой части головного мозга. Нейротоксичность тяжелых металлов, в том числе и ртути, связана, прежде всего, с их способностью преодолевать гематоэнцефалический барьер и накапливаться в различных отделах богатых липидами тканей мозга [18, 19]. В легких ртуть определялась только в раннем периоде после ингаляционного воздействия (107,0 ±9,0 нг/г), и из-за быстрой элиминации из легочной ткани в отдаленном периоде после экспозиции в легких металл отсутствовал.

Распределение, накопление во внутренних органах ртути после введения сулемы экспериментальным животным имело сходство с таковым после ингаляционного воздействия паров ртути (табл.1). В стволовой части головного мозга металла накопилось примерно в 2 раза больше по сравнению с корой больших полушарий. Вместе с тем физико-химическое состояние металла и путь его поступления в организм способствуют формированию некоторых особенностей его токсикокинетики. При ингаляционном введении ртути содержание металла в мозге в оба срока обследования было на порядок выше, чем при введении сулемы. Аналогичные особенности установлены в исследованиях А.Б. Ермаченко (1987), свидетель-

ствующих о значительно большей задержке металла в ткани головного мозга при ингаляционном поступлении паров ртути, чем при поступлении в организм ее солей [16]. В динамике обследования животных с интоксикацией сулемой содержание ртути также уменьшилось и в коре, и в стволе головного мозга. Как и при интоксикации парами металлической ртути, наибольшее количество металла в оба срока обследования животных, получивших сулему, было обнаружено в почках и значительно снизилось в отдаленном периоде обследования (рис. 1).

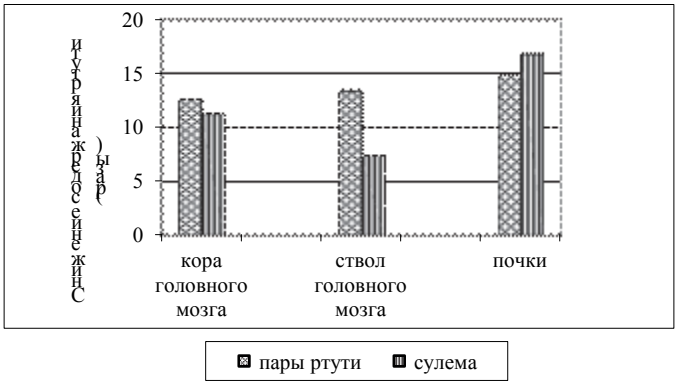


Рис. 1. Динамика снижения содержания ртути (кратность) в органах белых крыс во 2 срок относительно 1 срока обследования после воздействия НСР.

Установленная токсикодинамика и токсикокинетика ртути при экспозиции парами металлической ртути и эталонным представителем НСР – сулемой отражала особенности биологического действия металла, в первую очередь связанные с нефротоксичностью и нейротоксичностью. При этом специфичность накопления ртути не зависела от путей ее поступления в организм животных.

Определение ртути во внутренних органах не в полной мере отражает истинное содержание накопленного металла в организме, так как значительное его количество депонируется в жировой ткани. В связи с чем, несомненный интерес представляет количественный анализ введенных и поглощенных доз ртути, рассчитанный на момент окончания экспозиции белых крыс парами металлической ртути и сулемой.

Введенная доза ртути при ингаляционном воздействии рассчитывалась по формуле Флюри [20]:

$$Д = \frac{C * t * V}{g},$$

где Д – введенная доза ртути при ингаляционном поступлении; С-концентрация ртути в затравочных камерах, 0,61 мг/м^3; V – минутный объем дыхания крысы, 7,3*10^{-5}м^3/мин; t – время экспозиции, 8400 мин; g – масса тела белой крысы (в среднем), 0,24 кг. Таким образом, величина Д составила 1,56 мг/кг. Фактическая поглощенная доза ртути при длительном ингаляционном воздействии ($Д_1$) рассчитана с введением поправочного коэффициента, учитывающего задержку ртути при ингаляционном пути поступления (К = 0,8). Так, $Д_1$ = = 1,26 мг/кг массы животного.

При парентеральном поступлении в организм экспериментальных животных сулемы введенную дозу рассчитывали по формуле:

$$Д_2 = n * V,$$

где $Д_2$ – введенная доза ртути при парентеральном введении сулемы; n – количество введений раствора сулемы, 31; V – доза ртути, 0,5 мг/кг. Следовательно, $Д_2$ составила 15,5 мг/кг. Фактически поглощенную дозу ртути при воздействии сулемой ($Д_3$) определяли по методу В.С. Безель [13], согласно которому в характере накопления ртути у животных выделено два периода: начальный (4–5 нед.), с интенсивным накоплением ртути, когда в организме ежедневно задерживается 50–75 % вводимой дозы, и более поздний, когда депонирование ртути

значительно снижается. С учетом этого, за 4 недели в организме белых крыс, получавших парентерально сулему, накопилось ртути 5 мг/кг. По мнению В.С. Безель дальнейшее поступление металла не оказывает существенного влияния на средний уровень его в органах и накопление ртути продолжается со значительно меньшей интенсивностью (7–10%). Учитывая вышеизложенное, за последующий период во внутренних органах белых крыс в наших условиях воздействия накопилось еще 0,38 мг/кг ртути. В целом, $Д_3$ к окончанию воздействия была равна 5,38 мг/кг массы животного.

Вывод. Нами установлены общие закономерности в проявлениях органной специфичности ртути, накоплении, распределении и выведении металла при длительном воздействии различных НСР. Проявления поражения головного мозга в отдаленном постконтактном периоде определяются, в основном, количеством аккумулированной ртути в нервной ткани, следовательно можно заключить, что ртутная нейроинтоксикация моделируется НСР на лабораторных крысах в широком диапазоне содержания ртути в головном мозге: от 4 до 11 нг/г в коре и от 5 до 25 нг/г в стволовой части.

Появляются все новые данные о токсикокинетике ртути на клеточном уровне. Так, Пыхтеевой Е.Г. выявлена определяющая роль металлотионеинов в связывании и выведении токсиканта [21]. Таким образом, необходимы дальнейшие исследования механизмов кинетики соединений ртути в организме.

1. Ефимова Н.В. Рукавишников В.С. Медико-экологическая оценка ртутной опасности для населения иркутской области// Гигиена и санитария. 2001. № 3. С. 19–21.

2. Рукавишников В.С., Безгодов И.В., Ефимова Н.В. Спорадические случаи загрязнения ртутью объектов окружающей среды// Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 2005. № 8. С. 61–63.

3. Измеров Н.Ф. Прошлое, настоящее и будущее профпатологии // Медицина труда и промышленная экология. 2001. № 1. С. 1–9.

4. Онищенко Г.Г. Санитарно – эпидемиологические проблемы обращения с отходами производства и потребления в Российской Федерации// Гигиена и санитария. 2009. № 3. С. 8–16.

5. Малов А.М., Карпова Л.С., Петров А.Н. и др. Содержание ртути в крови женщин г. Санкт- Петербурга с различными сроками беременности// Токсикологический вестник. 2001. № 5. С. 6–10.

6. Малов А.М., Семенов Е.В., Федичева Н.С. Ртуть в биосредах жителей и окружающей среде северо-западного региона России// Социально-гигиенический мониторинг здоровья населения. 2004. Ч. 2. С. 340–342.

7. Малов А.М., Сибиряков В.К., Марченко М.В. Особенности токсикокинетики ртути в органах и тканях крыс// Актуальные проблемы химической безопасности в Российской Федерации: Материалы Всероссийской научно- практической конференции. Спб., 2007. С. 254–255.

8. Андреева О.К., Колесов В.Г., Лахман О.Л. Поражение нервной системы в отдаленном периоде хронической ртутной интоксикации// Бюллетень ВСНЦ СО РАМН, 2002. № 3. С. 72–75.

9. Колесов В.Г., Андреева О.К., Лахман О.Л. и др. Психоэмоциональные расстройства в отдаленном периоде хронической ртутной интоксикации// Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 2003. № 2. С. 93–95.

10. Красовский Г.Н., Юрасова О.И., Чарыев О.Г. и др. О распределении ртути и серебра в организме// Гигиена и санитария. 1980. № 1. С. 69–71.

11. Курляндский Б.А., Филов В.А. Общая токсикология. М.: Медицина. 2002. 607 с.

12. Сидорин Г.И. Ртуть как ксенобиотик (обзор литературы)// Вестник С-Пб. гос. мед. Академии им. И.И. Мечникова. 2001. № 1. С. 78–86.

13. Безель В.С., Оконишникова И.Е., Попов Б.В. Анализ кинетики обмена ртути у крыс при длительной затравке малыми дозами сулемы// Гигиена труда и профзаболевания. 1979. № 6. С. 55–56.

15. Трахтенберг И.М., Коршун М.Н. Ртуть и её соединения в окружающей среде. Киев: «Выща Школа». 1990. 232 с.

16. Безель В.С., Розенберг Е.Е. К вопросу о скорости биотрансформации органических соединений ртути в организме экспериментальных животных// Гигиена труда и профзаболевания. 1981. № 7. С. 49– 51.

17. Ермаченко А.Б. Гигиеническая оценка распределения и накопления ртути в организме животных при хроническом поступлении из различных сред// Гигиена и санитария. 1987. № 6. С. 72 – 73.

18. Токсикологическая химия// Под. ред. профессора Т.В. Плетневой. М.: ГЭОТАР -Медиа. 2005. 509 с.

19. Aschner M., Aschner J. L. Mercury neurotoxicity: Mechanisms of blood-brain-barrier transport// Neurosci. and Biobehav. Rev. 1990. V. 14. № 2. P. 169–176.

20. Zheng W., Aschner M., Ghersi-Egea J.F. Brain barrier systems: a new frontier in metal neurotoxicological research// Toxicol. and Appl. Pharmacol. 2003. V.192. № 1. P. 1–11.

21. Жолдакова З.И., Рахманин Ю.А., Синицына О.О. Комплексное действие веществ. Гигиеническая оценка и обоснование региональных нормативов. М. 2006. 243 с.

22. Пыхтеева Е.Г. Металлотионеин в токсикологии тяжелых металлов. Автореф. дисс. докт. биол. наук. Киев. 2015. 43 с.

МИНАМАТА: КАК ЭТО БЫЛО И КАК ЭТО ЕСТЬ

Янин Е.П., Янин А.Е.
Ассоциация предприятий по обращению с ртутьсодержащими и другими опасными отходами (НП «АРСО»)
arso-nts@mail.ru

Небольшой японский город Минамата и одноименный залив, на берегу которого он расположен, сейчас известны всему миру трагическими событиями, связанными с массовым отравлением людей ртутью. Масштабы трагедии были настолько велики, что в то время сами японцы говорили, что на страну обрушилась третья атомная бомба, сброшенная собственной промышленностью. Болезнь, получившая название «болезнь Минамата», проявлялась в тяжелейших дисфункциях центральной нервной системы (атаксия, дизартрия, парестезия, нарушение слуха, сужение поля зрения и др., а в критических случаях – паралич и нарушение сознания, завершающиеся летальным исходом). У новорожденных (даже при отсутствии у матерей или наличии у них лишь слабых симптомов поражения болезнью Минамата) отмечалось развитие церебрального паралича, высокая частота уродства, установлен достоверный факт более высокой частоты хромосомных аберраций, причем частота лимфоцитов и лейкоцитов с хромосомными разрывами коррелировала с содержанием ртути в красных кровяных тельцах.

Со временем история с загадочной болезнью получила широкую огласку, но начальные этапы ее представляют настоящую детективную историю. В конце концов было доказано, что причиной заболевания является отравление метилртутью, содержащейся в сточных водах химического завода, принадлежащего концерну «Тиссо» (Shin Nihon Shisso Hiryo), а также непосредственно образующейся в заливе Минамата и накапливающейся в рыбах и других морепродуктах, которые составляли основу рациона местных жителей. По разным оценкам, в залив Минамата поступило (с 1932 г. по 1968 г.) от 50–70 до 150 т ртути. Некоторые исследователи называют цифру даже в 300 т. В опубликованной японским правительством в марте 1975 г. Белой книге сообщается о последствиях трагедии в Минамате: 21990 больных и 494 умерших.

В последующие годы в Японии принимались различные меры, в том числе по полной модернизации расположенного в г. Минамата химического завода. Залив Минамата был закрыт на карантин с запрещением рыбной ловли и добычи морепродуктов, в нем долгое время (до 1995 г.) проводились ремедиационные работы (в основном связанные с удалением загрязненных ртутью донных отложений) и наблюдения за поведением и перераспределением ртути в различных компонентах водной системы; учрежден Национальный институт болезни Минамата (Japan's National Institute for Minamata Disease), сотрудники которого сегодня занимаются изучением ртутного загрязнения в различных районах мира; организован Музей болезни Минамата и создан Мемориал жертвам болезни Минамата. В октябре 2013 г. состоялась Дипломатическая конференция ООН, на которой представители более 140 стран мира подписали имеющий обязательную юридическую силу глобальный международный документ (Конвенцию) по ртути, направленный на регулирование практического использования ртути, сокращение производства содержащих этот металл изделий, на ликвидацию ртутного загрязнения и названный в память о трагических событиях «Конвенцией Минамата».

В докладе излагаются важнейшие факты из истории выявления и изучения болезни Минамата, рассматриваются уникальные условия и причины ее возникновения, основные последствия. Особое внимание уделяется мероприятиям по ремедиации бухты Минамата, Музею Минаматы, уникальному Экопарку Минаматы, созданному на мелиорированных землях, городу Минамата, удостоенного звания «Лучший экогород Японии».

РТУТЬ В ТЕХНОГЕННЫХ РЕЧНЫХ ИЛАХ: ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ, ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ, ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ПОДВИЖНОСТЬ

Янин Е.П.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
yanin@geokhi.ru

Ртуть поступает в окружающую среду с выбросами, сточными водами и отходами самых разнообразных производств и видов человеческой деятельности. Особенно интенсивно она накапливается в техногенных илах (ТИ), являющихся потенциальным источником вторичного загрязнения водной массы и биоты. Это определяет необходимость изучения содержания в ТИ не только валовых содержаний ртути, но и особенностей ее закрепления в их гранулометрическом спектре, минералого-геохимических форм нахождения, интенсивности концентрирования в иловых водах. В настоящем сообщении суммируются результаты исследований, выполненных на р. Нуре в зоне влияния г. Темиртау (Центр. Казахстан), где расположен завод «Карбид» [1–4]. Общая техногенная эмиссия в окружающую среду ртути, использованной на указанном заводе в качестве катализатора при производстве ацетальдегида, оценивается в 1200 т, причем заметная часть металла в составе сточных вод, сбрасываемых по Главной канаве стоков (ГКС), поступило в р. Нуру. Это обусловило формирование в реке интенсивной зоны загрязнения этим металлом, основными аккумуляторами которого являются ТИ, прослеживаемые в речном русле на расстояние до 100 км ниже города. Мощность илов, выстилающих значительную площадь русла реки, колеблется от 0,2–0,3 до 2–3 м.

В табл. 1 приведены данные о распределении Hg в различных гранулометрических фракциях ТИ и фонового аллювия (ФА) р. Нуры. Результаты по ФА подтверждают известный факт – закономерное увеличение удельных концентраций Hg от грубых к более тонким фракциям. Основным концентратором Hg в ФА является фракция глины, основным носителем – фракция среднего песка, с которой связано > 40% валового содержания Hg в отложениях, что обусловлено, в первую очередь, ее высокой долей в общем балансе гранулометрических фракций. Заметное количество Hg (до 25–30%) связано с глинистой фракцией, что в большей степени определяется высокими удельными концентрациями металла в данной фракции. В условиях загрязнения аномалии Hg в ТИ проявились за счет резкого увеличения ее содержаний во всех рассматриваемых фракциях и на всем изученном отрезке р. Нуры. Однако характер распределения Hg в гранулометрическом спектре ТИ принципиально иной, чем в ФА. Так, характерным является тот факт, что вблизи источника поступления сточных вод основными концентраторами Hg являются, как правило, более грубые фракции ТИ. Особенно четко различие между ФА и ТИ фиксируется различными соотношениями (рис. 1). Графики, приведенные на указанном рисунке, подтверждают значимость грубых фракций как концентраторов ртути. Характерно, что и интенсивность проявления техногенных аномалий в более грубых фракциях выражена резче. Такое своеобразие в распределении Hg может быть объяснено особенностями структурно-агрегатного состава ТИ. В частности, на крупных частичках ТИ (при исследовании под бинокуляром) наблюдалось присутствие («налипание») тонких частиц, что, возможно, является следствием сорбционных процессов. Не исключено, что эти тонкие частицы, обогащенные Hg, и дают отмеченный эффект. Отметим, что гранулометрический (точнее, структурно-агрегатный) анализ осуществлялся так, чтобы не было резкого воздействия на образец в целом, поскольку ставилась цель выяснить реальную структуру ТИ. Кроме того, часть более крупных частиц ТИ может формироваться при процессах коагуляции и флокуляции, столь характерных для ближних зон воздействия источников загрязнения. Это способствует образованию более крупных взвешенных частиц, обогащенных ртутью, последующая седиментация которых приводит к отмеченному эффекту.

*Таблица 1. Ртуть в различных гранулометрических фракциях донных отложений р. Нуры **

Расстояние от ГКС, км	Горизонт, см	Грубый песок		Крупный песок		Средний песок		Мелкий песок	
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
3	2–20	100	0,4	600	3,02	1000	90,10	100	1,27
	20–40	1000	5,44	500	3,25	1000	7,84	400	4,26
	40–60	300	1,47	600	3,53	600	66,90	600	9,31
	60–80	300	0,69	100	0,25	500	28,14	500	31,38
	100–120	1500	1,64	1000	1,11	1000	45,61	1000	5,21
	120–140	100	1,84	300	2,93	300	3,42	300	12,92
9	40–60	–	–	50	3,71	10	5,81	20	13,41
	80–100	–	–	4	1,58	3	1,35	42	23,71
	120–140	–	–	1,2	2,42	0,5	1,13	3	9,0
32	20–60	–	–	1,2	8,65	0,45	11,02	0,75	19,01
105	20–40	–	–	4	2,20	1,3	10,26	3,5	28,47
	90–120	–	–	0,35	25,94	0,28	27,94	0,29	20,34
Фон	0–20	0,010	0,72	0,031	20,21	0,12	41,15	0,26	5,39

Расстояние от ГКС, км	Горизонт, см	Тонкий песок		Алеврит		Глина	
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
3	2–20	100	2,62	100	0,62	100	1,97
	20–40	300	7,96	500	52,95	400	18,3
	40–60	300	9,37	200	1,52	400	7,90
	60–80	300	20,79	200	9,96	100	8,79
	100–120	500	39,61	500	2,61	200	4,21
	120–140	300	6,65	300	48,9	400	23,34
9	40–60	100	17,81	100	11,31	100	47,95
	80–100	50	10,88	60	5,6	200	56,88
	120–140	20	22,24	42	5,41	100	59,80
32	20–60	1,4	8,91	1,2	5,12	5	47,29
105	20–40	3,5	7,53	5	7,42	8	46,12
	90–120	0,9	5,27	1	2,27	1	18,24
Фон	0–20	0,50	2,83	0,46	1,55	0,80	28,15

* мг/кг – удельная концентрация ртути в фракции; % – доля ртути от вала, приходящаяся на фракцию, %.

Верхние слои ТИ представляют собой сильно насыщенную суспензию, состоящую в значительной массе именно из частиц, образующихся в результате коагуляции и флокуляции. Возможно также, что при различных технологических процессах, а также при очистке стоков происходит обогащение более грубых частиц, прежде всего за счет сорбции, коагуляции, флокуляции. Эти частицы, обладающие большей гидравлической крупностью, осаждаются вблизи источников загрязнения. Как правило, доля таких частиц в общей массе ТИ незначительна (~ 6%), поэтому общее количество связанной с ними Hg невелико (первые проценты от вала). Доля фракций среднего, мелкого и тонкого песка более существенна; обычно именно они являются основными носителями Hg в ближней к источнику загрязнения зоне. При удалении от него отмечается не только снижение валовых содержаний Hg, но и изменение в характере ее распределения в гранулометрическом спектре. Роль основных концентраторов переходит к алевритовым и глинистым фракциям, причем последние являются и основными (наряду с мелкими и тонкими песками) носителями ртути. Очевидно, это связано с определенной дифференциацией русловых наносов и более дальней миграцией тонких частиц. Еще более резко отмеченная тенденция проявляется в периферической части прослеженного потока рассеяния, т. е. при удалении от источника загрязнения характер и особенности распределения ртути в илах приближаются к фоновым параметрам. Таким образом, в ТИ аномалии Hg проявились за счет увеличения ее удельной концентрации во всех выделяемых фракциях. Основными фракциями-концентраторами ртути являются мелкий или средний песок, что обусловлено особенностями структурно-агрегатного состава ТИ.

Основным носителем ртути (в зависимости от удаления от источника загрязнения и горизонта ТИ) являются фракции среднего или мелкого песка, иногда – тонкого песка или алеврита.

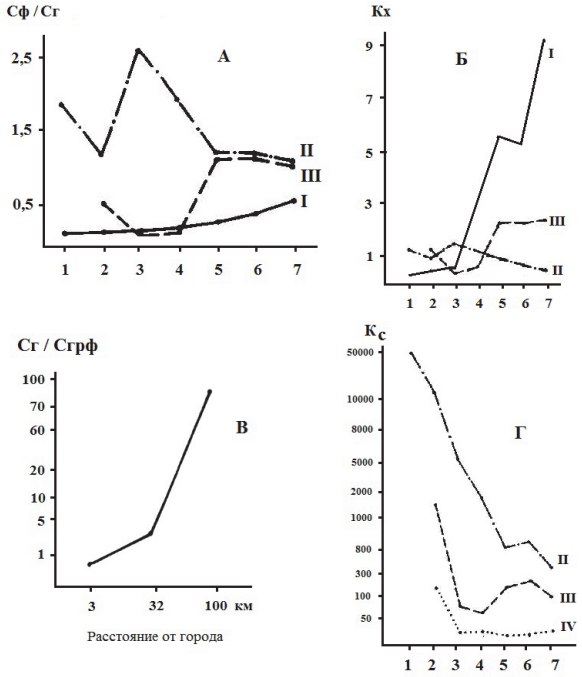


Рис. 1. Распределение ртути в гранулометрическом спектре отложений р. Нуры: I – фон, II – ГКС, III – р. Нура, 9 км ниже ГКС, IV – р. Нура, 32 км ниже ГКС; *1–7* – фракции, мм: *1* – 2–1, *2* – 1–0,5, *3* – 0,5–0,25, *4* – 0,25–0,1, *5* – 0,1–0,063, *6* – 0,063–0,04, *7* – < 0,04; А: Сф – удельная концентрация во фракциях, Сг – удельная концентрация в фракции глины; Б: Кх – отношение удельного содержания Hg во фракции к валовому; В: Сг – удельное содержание в фракции глины, Сгрф – удельное содержание в грубозернистом песке; Г: интенсивность концентрирования (в K_C) удельных концентраций Hg в разных фракциях относительно фонового содержания

Для установления минералого-геохимических форм ртути в ТИ использовался фазовый химический анализ (табл. 2). Естественно, что при указанном последовательном извлечении различных соединений Hg геохимическая интерпретация результатов анализа носит, отчасти, условный характер. Однако при массовых исследованиях получаемый материал достаточно объективно отражает реальное соотношение форм нахождения Hg с позиций ее геохимической подвижности, что является важным при эколого-геохимической оценке ситуации. В табл. 3 приведены результаты изучения форм нахождения Hg в пробах ТИ, отобранных из разных частей техногенного потока рассеяния – головной, средней и периферийной. Оксидные формы Hg, являющиеся в целом малоустойчивыми, особенно формы, связанные (адсорбированные и соосажденные) с оксидами и гидроксидами Fe и Mn, преобладают в общем балансе форм, составляя в ближней зоне ~58%. Однако фиксируется выраженная неоднородность распределения как относительных (от 25% до 75%), так и удельных (от 15,2 до 525 мг/кг) содержаний данной формы в толще ТИ. При удалении от источника загрязнения отмечается относительное увеличение (в среднем до 70% и 63% соответственно) доли оксидных форм, преобладающих над другими формами. При общем высоком уровне ртути в ТИ аномалии в них проявились за счет увеличения удельных концентраций во всех выделяемых формах, однако интенсивность концентрирования различна. Наиболее резко аномалии проявились в оксидной форме (коэффициенты концентрации относительно фона K_C изменяются от 345 до 11931), достаточно резко они фиксируется в прочносвязанной (до 1614) и элементарной (до 3182) формах нахождения. Степень концентрирования Hg, связанной с сульфатной формой, невелика (K_C 2–3). Выделение сульфатной формы наиболее условно в связи с относительно высокой ошибкой фазового анализа и незначительным количеством выхода

данной фракции в ходе анализа. По-видимому, соединения Hg, объединяемые в эту форму (сульфатные, легкорастворимые органические и др.), являясь малоустойчивыми, играют несущественную роль в общем балансе ее форм нахождения. Тем не менее удельная концентрация данной формы в несколько раз превышают валовую фоновую концентрацию. По мере удаления от источника загрязнения отмечается тенденция к росту как удельных концентраций, так и относительного содержания данной формы, что указывает на идущие в ТИ процессы трансформации устойчивых форм в подвижные. Элементарная форма (представленная атомарной ртутью) в ближней зоне воздействия составляет в среднем около 19% от вала. В разрезе ТИ ее доля и удельные концентрации также незакономерно изменяются. При удалении от города относительные и удельные содержания элементарной ртути в общем балансе форм снижаются. В частности, доля данной формы в средней и периферийной части потока рассеяния составляет в среднем соответственно около 10 и 13%, что также является следствием процессов трансформации соединений ртути. Прочносвязанные формы, представленные, по всей видимости, сульфидными соединениями Hg и каломельной Hg, составляют 19–22%. Как и в случае с другими формами нахождения фиксируются незакономерные изменения как относительного, так и удельного их содержания в толще ТИ. Важно отметить, что отмечается неплохая схожесть в структуре баланса основных выделяемых групп форм нахождения ртути в ТИ и речной взвеси (рис. 2). Это свидетельствует о ведущей роли, особенно в прошлые годы, техногенной взвеси в формировании аномалий ртути в отложениях. Наблюдаемые различия являются следствием трансформационных процессов, происходящих в илах и во взвеси.

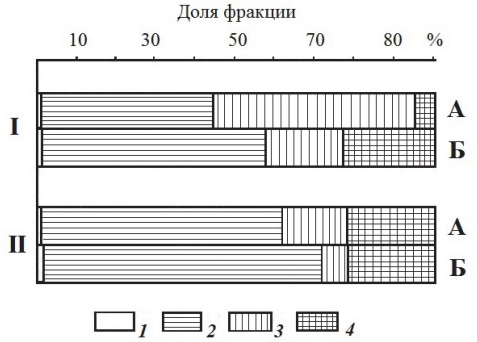


Рис. 2. Соотношение форм нахождения ртути во взвеси (А) и ТИ (Б): I – ГКС, II – р. Нура, 16 км ниже; формы нахождения: *1*– сульфатная, *2* – оксидная, *3* – элементарная, *4* – прочносвязанные.

Таблица 2. Схема фазового анализа техногенных илов

Последовательная обработка растворителями	Форма нахождения	Минералого-геохимическая интерпретация форм	Геохимическое поведение
0,1 N HCl	Сульфатная	Сульфат Hg, легкорастворимые органические соединения, хлорид Hg (II)	Неустойчивы, легкоподвижны
6N HCl	Оксидная	Оксиды, гидроксиды, оксихлориды Hg; ртуть, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, возможны сорбированные формы	Малоустойчивы, подвижны
HNO_3 – концентрированная	Элементарная	Ртуть металлическая (атомарная)	Относительно подвижны
Остаток	Прочносвязанные	Сульфидные соединения Hg, хлорид Hg (I)	Стабильны; есть данные о возможном их окислении при наличии ряда окислительных агентов

Таким образом, значительная часть техногенной составляющей ртути в ТИ накапливается в относительно подвижных формах. При удалении от источника загрязнения отмечается снижение валовых содержаний и удельных концентраций различных форм ртути. Фиксируется закономерное изменение в соотношении разных форм вниз по потоку, проявляющееся в увеличении относительной доли оксидных форм, в меньшей степени сульфатных, а также в снижении доли атомарной ртути. Это указывает на геохимическую трансформации форм в процессе миграции, которая сопровождается выделением Hg в водную массу. Доля прочносвязанных форм обычно не превышает 25–30 %. Коэффициенты подвижности (соотношение подвижных и прочносвязанных форм) для всей толщи ТИ достаточно велико. В любом случае очень высокие валовые содержания ртути в ТИ априори определяют их экотоксикологическую опасность.

*Таблица 3. Формы нахождения ртути в техногенных илах р. Нуры **

Место отбора проб	Горизонт, см	Вал, мг/кг	Сульфатная		Оксидная		Элементарная		Остаток (прочносвязанные)	
			мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
1,5 км ниже ГКС	0-20	21	0,06	0,28	15,2	72,38	4,8	22,86	0,94	4,48
	20-40	72	0,1	0,14	20,8	28,88	27,7	38,47	23,4	32,51
	40-60	280	0,7	0,25	180	64,28	15	5,36	84,3	30,11
	60-80	169	0,1	0,06	62,6	37,05	35,3	20,88	71	42,01
	80-100	117	4,5	3,84	46,5	39,75	31	26,5	35	29,91
	100-120	62	0,1	0,17	15,6	25,57	25,6	41,97	19,7	32,29
	120-140	690	0,1	0,02	470	68,11	130	18,84	89,9	13,03
	140-160	310	0,1	0,03	210	67,75	33	10,64	66,9	21,58
	160-180	680	0,2	0,03	525	77,21	140	20,58	14,8	2,18
	180-200	340	0,1	0,03	250	73,52	37	10,89	52,9	15,56
	200-220	70	0,2	0,29	36,5	52,14	12,7	18,14	20,6	29,43
	220-240	35	0,02	0,06	26	74,29	8,9	25,42	0,08	0,23
	240-260	230	0,1	0,04	150	65,22	9,9	4,3	70	30,44
	260-280	32	0	0	24	75	3	9,37	5	15,63
40 км ниже ГКС	0-30	22	0,1	0,45	14,1	64,09	1,6	7,28	6,2	28,18
	30-60	19	0,2	1,05	15,1	79,47	1,4	7,36	2,3	12,12
	0-30	20	0,5	2,5	13	65	1,9	9,5	4,6	23
	30-60	22	0,4	1,81	16	72,73	3,1	14,09	2,5	11,37
90 км ниже ГКС	0-30	60	1,4	2,34	40	66,66	6	10	12,6	21
	30-60	29	0,6	2,07	17,1	58,96	4,2	14,49	7,1	24,48

* мг/кг – удельная концентрация; % – доля фракции от вала; фоновое общее содержание ртути – 0,044 мг/кг.

Таблица 4. Ртуть в ТИ, иловых и поверхностных водах р. Нуры

Место отбора проб (ниже г. Темиртау)	Вода, мкг/л		ТИ, мг/кг
	иловая	поверхностная	
1,5 км	4,90	4,0	500
9 км	2,70	1,1	100
17 км	2,60	1,9	78
31 км	0,65	0,5	33

Результаты исследования распределения ртути в иловых водах, выделяемых из ТИ центрифугированием, показали их заметную обогащенность этим металлом, причем его концентрации стабильно выше, нежели в речных водах (табл. 4). Фиксируется прямая зависимость уровня Hg в иловой воде от ее уровня в илах. Очевидно, в пределах слоя на границе раздела вода/ил существует постоянный градиент концентрации растворенных форм Hg, направленный из илов в воду.

Ртуть, входящая в состав растворимых соединений (сульфатные и оксидные формы), является геохимически активной и может включаться в миграцию. В восстановительных условиях и при pH 6–8 происходит восстановление гидроксидов Fe и Mn с образованием соединений этих элементов низкой валентности, обладающих высокой миграционной способностью. Одновременно в раствор переходит и связанная с ними ртуть. Этот процесс активизируется при взмучивании. На отдельных участках р. Нуры отмечалось одновременное повышение уровней растворенных форм Fe, Mn и Hg [1]. Присутствие в ТИ элементарной ртути вполне закономерно, поскольку Hg способна восстанавливаться до элементарного состояния из многих ее соединений [5]. Окислению Hg способствует присутствие органических веществ. Сульфидные соединения Hg могут постепенно окисляться под действием ряда окислительных агентов. Одним из факторов, способствующих переходу Hg из ТИ и особенно из иловых вод, является изменение гидродинамических условий. Высокая связь Hg с тонкими частицами ТИ также определяет ее потенциальную миграционную способность. Вне гидродинамического фактора миграционный поток ртути из донных отложений в воду определяется в значительной мере концентрационной диффузией.

Таким образом, результаты изучения особенностей закрепления и форм нахождения ртути в ТИ указывают на потенциальную значимость последних как долгосрочного источника вторичного загрязнения речной системы.

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

2. Янин Е.П. Экогеохимическая оценка загрязнения реки Нуры ртутью. М.: ИМГРЭ. 1989. 43 с.

3. Янин Е.П. Особенности поступления и распределения ртути в воде р. Нуры // Геоэкологические исследования и охрана недр. 1993. Вып. 3. С. 15–24.

4. Янин Е.П. Химический состав и минералогические особенности техногенных илов реки Нуры. М.: ИМГРЭ. 2004. 22 с.

5. Разенкова Н.И., Самойлова Ю.С. Ртуть в зоне окисления. М.: Недра. 1975. 73 с.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Begu Ermira 385
Frkal Peter 385
Galizky A.A. 225
Horvat Milena 385
Levchenko L.M. 225
Mitkin V.N. 225
Shlyapnikov, Yaroslav 385
Siperstein J. 255
Stergaršek Andrej 385

А

Абрамочкин А.И. 11
Адясов Я.В. 91
Аксентов К.И. 16, 19
Алампиева Е.В. 21, 262, 362
Алданов В.А. 314
Алехин Ю.В. 22, 380
Андреева Д.В. 196
Антонова А.С. 206
Арбузов С.И. 27
Ариунбилэг С. 32
Артемов Ю.Г. 145
Астахов А.С. 16
Афанасенко С.И. 267
Ашихмина Т.Я. 35

Б

Бабушкин А.В. 84, 267, 272, 279
Баттүшэг А. 32
Белая Е.В. 27
Белеванцев В.И. 38
Белозеров И.М. 84, 139, 267, 272, 279
Беляева О.А. 309
Бобылева А.В. 43
Богданов Н.А. 47
Борзых М.Н. 52, 56
Борисов С.В. 64
Бугаева Я.А. 69
Бударина Л.А. 210

В

Валерьева Е.В. 134
Василевич М.И. 74
Василевич Р.С. 74, 79
Владимиров А.Г. 32, 84
Вокина В.А. 87
Воронин Д.О. 362

Г

Гавриленко В.В. 91
Галицкий А.А. 84, 201, 226, 229, 267
Гаськова О.Л. 32
Гашкина Н.А. 324
Голованова И.Л. 94
Голубева Е.М. 180
Горшков-Кантакузен В.А. 98
Градов О.В. 103, 108
Гремячих В.А. 113, 193
Губина К.А. 162
Гулин С.Б. 145
Гундорева А.Н. 156
Густайтис М.А. 118

Д

Даувальтер В.А. 123, 128
Денисов Д.Б. 128
Дженбаев Б.М. 133
Домрачева В.А. 43
Доценко И.В. 365, 370
Дрюпина Е.Ю. 134
Дудукин В.В. 139
Дьякович М.П. 151

Дьякович О.А. 210
Дьяченко Е.Н. 189
Е
Егоров В.Н. 145
Ефимова Н.В. 151
Ж
Жителева А.Н. 156
Жуперин С.Е. 98
З
Заборцев Г.М. 279
Зайцев В.Ф. 156
Зайцева Ю.П. 27
Злобина В.Л. 159
И
Иванов А.Ю. 162
Иванов М.В. 165
Ивашов П.В. 169
Игнатов Е.И. 145
Иматали кызы К. 133
Исхакова Л.Д. 98
К
Калинчук В.В. 173
Калугин И.А. 16
Калумба М.М. 262
Камшилова Т.Б. 193
Капустина Е.А. 177
Катаманова Е.В. 210
Кашулин Н.А. 123, 128, 332
Керженцева В.Е. 229
Кику Д.П. 185
Кипер Р.А. 180
Ковековдова Л.Т. 185
Колпакова Н.А. 189
Комов В.Т. 94, 113, 193, 215, 236
Кондратьева Л.М. 180, 196
Корольков И.В. 229
Корпусова Ю.В. 283
Косенко В.В. 84, 201, 226, 267
Крицков И.В. 241
Кропачева Т.Н. 206
Кудаева И.В. 210
Кузьмина В.В. 215
Курилкин А.А. 277
Л
Лазарева Е.В. 118
Левченко Л.М. 84, 201, 220, 226, 229, 267, 272
Лизариди А.Н. 267
Лисецкая Л.Г. 151, 233
Лобус Н.В. 236
Лодыгин Е.Д. 79
Ляпина Е.Е. 241, 375
М
Магарилл С.А. 64
Макарченко Г.В. 245, 346
Макашева А.М. 69
Малахова Л.В. 145
Маликова И.Н. 316
Малов А.М. 250
Малыгина Н.С. 391
Малышев В.П. 69
Маснавиева Л.Б. 210
Махура А.Г. 283
Машьянов Н.Р. 255, 258, 262
Милюков В.В. 283
Минин В.А. 84, 267, 272, 279
Митькин В.Н. 272
Михайленко А.В. 365
Михеев А.Н. 229
Моисеенко Т.И. 324
Мороз Е.Н. 32
Муратов Е.П. 139
Мутницкий Н.Г. 11

Мухин В.М. 277
Мыльникова И.В. 151
Мягкая И.Н. 118
Н
Новиков М.А. 87
Нуждаев А.А. 304
О
Оболкин В.А. 258
Овсепян А.Э. 370
Осипова Н.А. 27
Островский Д.Ю. 279
Островский Ю.В. 84, 279
Оськина Ю.А. 189
Оюун-Эрдэнэ Б. 32
П
Павлюшкевич К.Е. 314
Паничев Н.А. 262
Панкратов Ф.Ф. 283
Панова Е.Г. 21, 262, 362
Папина Т.С. 134, 288, 391
Парубов А.Г. 267
Патова Е.Н. 336
Пенькова Г.А. 94
Первухина Н.В. 64
Петухова А.М. 206
Печенкин И.Г. 292
Плотицына О.В. 145
Погарев С.Е. 255, 258, 262
Попкова О.В. 210
Поповичев В.Н. 145
Р
Романова Т.Е. 296
Рыжих А.П. 38
Рыжов В.В. 255, 258, 262
Рылов В.Г. 299
Рычагов С.Н. 304
С
Саакян Л.В. 309
Савицкий В.А. 370
Сагателян А.К. 309
Сагидуллин А.К. 201, 226, 267
Скогорев И.А. 314
Скугорева С.Г. 35
Соседова Л.М. 396
Степанов И.И. 304
Степанов И.Ю. 250
Стецюк А.П. 145
Страховенко В.Д. 316
Т
Таловская А.В. 375
Тарлева А.Ф. 215
Татур В.В. 11
Таций Ю.Г. 321, 324, 328
Терентьев П.М. 332
Тикушева Л.Н. 336
Тимошин В.Н. 245, 346, 349
Тимошин И.В. 245, 346, 341
Тиняков К.М. 245, 346
Титов Е.А. 352
Тиунов А.В. 193
Тихомиров А.А. 11
Тоблер Л. 391
Тяптиргянов М.М. 357
Тяптиргянова В.М. 357
Ф
Фадин Я.Ю. 362
Федоров Ю.А. 299, 365, 370
Филимоненко Е.А. 375
Филлипов А.А. 94
Фяйзуллина (Мухамадиярова) Р.В., 22, 380
Х
Ходжер Т.В. 258

Ц

Цыганков В.Н. 98

Ч

Чаганаков А.К. 139

Ш

Шавинский Б.М. 229

Швиковски М. 391

Шелудякова Л.А. 229

Шолупов С.Е. 255, 258

Шуваева О.В. 118, 296

Щ

Щербов Б.Л. 386

Э

Эйрих С.С. 134, 288, 391

Эйхлер А. 391

Я

Язиков Е.Г. 375

Якимова Н.Л. 396

Янин А.Е. 400

Янин Е.П. 245, 346, 341, 349, 400, 401

С О Д Е Р Ж А Н И Е

ОРГКОМИТЕТ 4

ПРИВЕТСТВИЯ ОТ ОРГКОМИТЕТА СИМПОЗИУМА 5

ДОКЛАДЫ 9

Абрамочкин А.И., Мутницкий Н.Г., Татур В.В., Тихомиров А.А.
НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ МОБИЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРОВ РТУТИ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ 11

Аксентов К.И., Астахов А.С., Калугин И.А.
СКОРОСТИ АККУМУЛЯЦИИ РТУТИ В ДОННЫХ ОСАДКАХ АМУРСКОГО ЗАЛИВА (ЯПОНСКОГО МОРЯ) 16

Аксентов К.И.
РТУТЬ В ДОННЫХ ОСАДКАХ БЕРИНГОВА МОРЯ И ПРИКАМЧАТСКОГО СЕКТОРА ТИХОГО ОКЕАНА 19

Алампиева Е.В., Панова Е.Г.
РТУТЬ В ОТХОДАХ МЕДНОКОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ 21

Алехин Ю.В., Фяйзуллина (Мухамадиярова) Р.В.
ВАЛОВЫЕ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗАХ ТЕРМ КАМЧАТКИ, ДОМИНИРУЮЩИЕ ФОРМЫ ПЕРЕНОСА, ПЛОТНОСТИ ПОТОКОВ И БАЛАНСОВЫЕ ОЦЕНКИ 22

Арбузов С.И., Осипова Н.А., Зайцева Ю.П., Белая Е.В.
ГЕОХИМИЯ РТУТИ В УГЛЯХ СИБИРИ 27

Ариунбилэг С., Баттүшэг А., Оюун-Эрдэнэ Б., Владимиров А.Г., Гаськова О.Л., Мороз Е.Н.
КОНЦЕНТРАЦИИ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИИ ЮЖНОЙ МОНГОЛИИ 32

Ашихмина Т.Я., Скугорева С.Г.
АККУМУЛЯЦИЯ РТУТИ РАСТЕНИЯМИ ИЗ ТЕХНОГЕННО-НАРУШЕННЫХ ПОЧВ В ПОЙМЕ Р. ВЯТКИ 35

Белеванцев В.И., Рыжих А.П.
ПОДХОД К ХИМИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ СОСТОЯНИЙ ТМ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ (НА ПРИМЕРЕ РТУТИ) 38

Бобылева А.В., Домрачева В.А.
ИЗВЛЕЧЕНИЕ РТУТИ СОРБЕНТАМИ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ 43

Богданов Н.А.
РТУТЬ И ЕЕ ТЕРМОФОРМЫ В ПОЧВОГРУНТЕ ПРИ ОЦЕНКЕ СОСТОЯНИЯ ГОРОДСКОЙ СРЕДЫ 47

Борзых М.Н.
УСТАНОВКА ОЧИСТКИ ГАЗОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ КАПСЮЛИРОВАННЫХ ГИЛЬЗ ПАТРОНОВ СТРЕЛКОВОГО ОРУЖИЯ 52

Борзых М.Н.
ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ ГАЗОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ БОЕПРИПАСОВ 56

Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.
РТУТЬ В МИНЕРАЛЬНОМ МИРЕ 64

Бугаева Я.А., Малышев В.П., Макашева А.М.
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РТУТИ 69

Василевич Р.С., Василевич М.И.
РТУТЬ В ФОНОВЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ЛАНДШАФТАХ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРО-ВОСТОКА РОССИИ 74

Василевич Р.С., Лодыгин Е.Д.
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Hg^{2+} С ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ТУНДРОВЫХ ПОЧВ В МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ 79

Владимиров А.Г., Бабушкин А.В., Минин В.А., Белозёров И.М., Островский Ю.В., Левченко Л.М., Галицкий А.А., Косенко В.В.
ТЕХНОГЕННЫЕ АНОМАЛИИ РТУТИ И ВОЗМОЖНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ 84

Вокина В.А., Новиков М.А.
ВЛИЯНИЕ РТУТНОЙ ИНТОКСИКАЦИИ НА ПОТОМСТВО САМЦОВ БЕЛЫХ КРЫС 87

Гавриленко В.В., Адясов Я.В.
РТУТЬ В ВОЗДУХЕ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА 91

Голованова И.Л., Филлипов А.А., Пенькова Г.А., Комов В.Т.
ВЛИЯНИЕ РТУТИ НА ПЕРЕВАРИВАНИЕ УГЛЕВОДОВ У РЫБ РАЗНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ГРУПП 94

Горшков-Кантакузен В.А., Цыганков В.Н., Исхакова Л.Д., Жуперин С.Е.
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РТУТИ С ИОДОМ 98

Градов О.В.
ВОЛНОВЫЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ И ТЕНЗАММЕТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МИНЕРАЛОГИИ САМОРОДНОЙ РТУТИ, ИХ РЕГУЛЯЦИЯ РЯДОМ ВНЕШНИХ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ И ВЕРОЯТНЫЙ «ЦИРКАДИАННЫЙ» ПЕРИОДИЗМ 103

Градов О.В.
ЕСТЕСТВЕННЫЕ ГЕОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ХЕМОМЕХАНИЧЕСКИЕ «РТУТНЫЕ СЕРДЦА» В ГЕОСФЕРЕ И ИХ СИНХРОНИЗАЦИЯ / РЕГУЛЯЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИМИ ГЕОХИМИЧЕСКИМИ И ГЕОФИЗИЧЕСКИМИ ФАКТОРАМИ 108

Гремячих В.А., Комов В.Т.
СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ В МЫШЦАХ РЕЧНОГО ОКУНЯ ИЗ НЕКОТОРЫХ КРУПНЫХ ОЗЁР РОССИИ 113

Густайтис М.А., Мягкая И.Н., Лазарева Е.В., Шуваева О.В.
ТРАНСФОРМАЦИЯ ФОРМ РТУТИ В ПОТОКЕ РАССЕЯНИЯ ВЫСОКОСУЛЬФИДНОГО ХВОСТОХРАНИЛИЩА 118

Даувальтер В.А., Кашулин Н.А.
РТУТЬ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕРА ИМАНДРА, МУРМАНСКАЯ ОБЛАСТЬ 123

Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Денисов Д.Б.
ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР СЕВЕРА ФЕННОСКАНДИИ В ПОСЛЕДНИЕ СТОЛЕТИЯ 128

Дженбаев Б.М., Иматали кызы К.
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЧВЕННО-РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА РТУТНОЙ ПРОВИНЦИИ ХАЙДАРКЕН (АЙДАРКЕН) 133

Дрюпина Е.Ю., Валерьева Е.В., Эйрих С.С., Папина Т.С.
МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ВЗВЕШЕННОМ ВЕЩЕСТВЕ РЕЧНЫХ ВОД И ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦАХ СНЕЖНОГО ПОКРОВА 134

Дудукин В.В., Белозеров И.М., Чаганаков А.К., Муратов Е.П.
ЧАГАН-УЗУНСКОЕ РТУТНОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ (РЕСПУБЛИКА АЛТАЙ) И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО РАЗРАБОТКИ 139

Егоров В.Н., Гулин С.Б., Игнатов Е.И., Поповичев В.Н., Малахова Л.В., Плотицына О.В., Стецюк А.П., Артемов Ю.Г.
БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ РТУТЬЮ ЧЕРНОГО МОРЯ 145

Ефимова Н.В., Дьякович М.П., Лисецкая Л.Г., Мыльникова И.В.
РЕЗУЛЬТАТЫ МНОГОЛЕТНЕЙ ПРОСПЕКТИВНОЙ ОЦЕНКИ РТУТНОЙ ОПАСНОСТИ ДЛЯ НАСЕЛЕНИЯ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ 151

Зайцев В.Ф., Гундорева А.Н., Жителева А.Н.
УРОВЕНЬ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В ПОЧВАХ, ИСПЫТЫВАЮЩИХ АНТРОПОГЕННУЮ НАГРУЗКУ 156

Злобина В.Л.
РТУТЬ В СИСТЕМЕ АТМОСФЕРНЫЕ ОСАДКИ – ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ 159

Иванов А.Ю., Губина К.А.
РТУТЬ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЛАБОПРОТОЧНЫХ ВОДОЕМОВ ЮГА ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ 162

Иванов М.В.
ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ РТУТИ В ДОННЫХ ОСАДКАХ АРКТИЧЕСКИХ И ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ МОРЕЙ 165

Ивашов П.В.
РТУТНАЯ ПРОБЛЕМА ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ СТРОИТЕЛЬСТВА КАТУНСКОЙ ГЭС 169

Калинчук В.В.
ОСОБЕННОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМАРНОЙ РТУТИ В ПРИВОДНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ НАД ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫМИ МОРЯМИ РОССИИ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЙ ЗА 2010-2013 ГГ.) 173

Капустина Е.А.
ТРАНСГЕНЕРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ХЛОРИДА РТУТИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА САМОК БЕЛЫХ КРЫС 177

Кипер Р.А., Кондратьева Л.М., Голубева Е.М.
ПРЕДПОСЫЛКИ МЕТИЛИРОВАНИЯ РТУТИ ВО ЛЬДАХ РЕКИ АМУР 180

Ковековдова Л.Т., Кику Д.П.
РТУТЬ В СРЕДЕ И ПРОМЫСЛОВЫХ ОРГАНИЗМАХ ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ МОРЕЙ 185

Колпакова Н.А., Дьяченко Е.Н., Оськина Ю.А.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ПО ПИКАМ СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ РТУТИ ИЗ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ 189

Комов В.Т., Тиунов А.В., Камшилова Т.Б., Гремячих В.А.
РЕСУРСНАЯ БАЗА УГЛЕРОДА – ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКТОР НАКОПЛЕНИЯ РТУТИ В РЫБЕ ИЗ БОЛОТНЫХ ОЗЕР. РЕЗУЛЬТАТЫ МНОГОЛЕТНИХ НАБЛЮДЕНИЙ В ДАРВИНСКОМ ЗАПОВЕДНИКЕ 193

Кондратьева Л.М., Андреева Д.В.
МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ РТУТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ РЕКИ АМУР 196

Косенко В.В., Левченко Л.М., Галицкий А.А., Сагидуллин А.К.
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ КОМПАКТНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЛАМП 201

Кропачева Т.Н., Петухова А.М., Антонова А.С.
СОРБЦИЯ ИОНОВ РТУТИ(II) КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ И АМОРФНЫМИ (ГИДР)ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА, АЛЮМИНИЯ И МАРГАНЦА 206

Кудаева И.В., Попкова О.В., Катаманова Е.В., Дьякович О.А., Маснавиева Л.Б., Бударина Л.А.
БИОХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ РАЗВИТИЯ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ПАТОЛОГИИ ПРИ ХРОНИЧЕСКОЙ ЭКСПОЗИЦИИ ПАРАМИ РТУТИ 210

Кузьмина В.В., Комов В.Т., Тарлева А.Ф.
ВЛИЯНИЕ ПОСТУПАЮЩЕЙ С ПИЩЕЙ РТУТИ НА ПРОЦЕССЫ ЭКЗОТРОФИИ У РЫБ 215

Левченко Л.М.
ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РТУТИ ИЗ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ, ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ СРЕД 220

Levchenko L.M., Mitkin V.N., Galizky A.A.
HYDROLYSED FLUOROCARBON BASED NANOCOMPOSITION MATERIALS AND THEIR APPLICATION IN SORPTION TECHNOLOGY 225

Левченко Л.М., Галицкий А.А., Косенко В.В., Сагидуллин А.К.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФИД-ИОНА В РАСТВОРЕ ПОЛИСУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕХНОЛОГИИ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ 226

Левченко Л.М., Шавинский Б.М., Керженцева В.Е., Галицкий А.А., Михеев А.Н., Шелудякова Л.А., Корольков И.В.
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕТРАЙОДИДМЕРКУРАТОВ КАЛИЯ 229

Лисецкая Л.Г.
БИОМОНИТОРИНГ РТУТИ У НАСЕЛЕНИЯ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ 233

Лобус Н.В., Комов В.Т.
РЕГИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ РЫБ ИЗ ВОДОЕМОВ ТРОПИЧЕСКОГО ВЬЕТНАМА 236

Ляпина Е.Е., Крицков И.В.
РТУТЬ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ 241

Макарченко Г.В., Тимошин В.Н., Тимошин И.В., Тиняков К.М., Янин Е.П.
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ МИНИ-КОМПЛЕКС ПО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЮ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЛАМП «ЭКОТРОМ-2У» 245

Малов А.М., Степанов И.Ю.
РТУТЬ КАК ПЕРСИСТЕНТНЫЙ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ЭКОТОКСИКАНТ 250

Машьянов Н.Р., Погарев С.Е., Рыжов В.В., Шолупов С.Е., Siperstein J.
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ РТУТИ В УГОЛЬНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ 255

Машьянов Н.Р., Оболкин В.А., Ходжер Т.В., Шолупов С.Е.,
Рыжов В.В., Погарев С.Е.
ПРОЕКТ GMOS (GLOBAL MERCURY OBSERVATION SYSTEM).
МОНИТОРИНГ АТМОСФЕРНОЙ РТУТИ НА СТАНЦИИ ЛИСТВЯНКА 258

Машьянов Н.Р., Погарев С.Е., Рыжов В.В., Алампиева Е.В.,
Панова Е.Г., Паничев Н.А., Калумба М.М.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ И ТЕРМОФОРМ РТУТИ
В ИСКОПАЕМОМ УГЛЕ 262

Минин В.А., Бабушкин А.В., Левченко Л.М., Афанасенко С.И., Парубов А.Г.,
Лизариди А.Н., Галицкий А.А., Сагидуллин А.К., Белозеров И.М., Косенко В.В.
РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РТУТИ ИЗ ГРУНТОВ И ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ 267

Митькин В.Н., Минин В.А., Бабушкин А.В., Белозеров И.М., Левченко Л.М.
КРАТКИЙ ОБЗОР ПРОБЛЕМЫ ЛИКВИДАЦИИ РТУТНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ
В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЗАВОДА Y-12 (США) 272

Мухин В.М., Курилкин А.А.
УГЛЕАДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ РТУТИ 277

Островский Ю.В., Белозёров И.М., Заборцев Г.М., Бабушкин А.В.,
Островский Д.Ю., Минин В.А.
ИММОБИЛИЗАЦИЯ РТУТИ
В ТВЁРДЫХ И ЖИДКИХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОТХОДАХ 279

Панкратов Ф.Ф., Махура А.Г., Корпусова Ю.В., Милюков В.В.
ФОНОВЫЙ МОНИТОРИНГ АТМОСФЕРНОЙ РТУТИ
В РОССИЙСКОЙ АРКТИКЕ И РЕГИОНА ОЗЕРА БАЙКАЛ 283

Папина Т.С., Эйрих С.С.
АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УЛЬТРАНИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ РТУТИ ПРИ АНАЛИЗЕ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ И ЛЕДНИКОВЫХ КЕРНОВ 288

Печенкин И.Г.
ОЧЕРК ИСТОРИИ ОСВОЕНИЯ
ЮЖНО-ФЕРГАНСКОГО СУРЬМЯНО-РТУТНОГО ПОЯСА 292

Романова Т.Е., Шуваева О.В.
ВЫЯВЛЕНИЕ ФОРМ СВЯЗЫВАНИЯ РТУТИ В РАСТЕНИЯХ
В ПРОЦЕССЕ БИОАККУМУЛЯЦИИ МЕТОДОМ ВЭЖХ-ИСП-АЭС 296

Рылов В.Г., Федоров Ю.А.
СОВРЕМЕННАЯ МЕТАНОВО-РТУТНАЯ ЭМИССИЯ
В ВОСТОЧНОМ ДОНБАССЕ 299

Рычагов С.Н., Нуждаев А.А., Степанов И.И.
ГЕОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТРАНСПОРТА РТУТИ
В СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ (ЮЖНАЯ КАМЧАТКА) 304

Сагателян А.К., Саакян Л.В., Беляева О.А.
РТУТЬ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ АРМЕНИИ 309

Скогорев И.А., Алданов В.А., Павлюшкевич К.Е.
ПРОБЛЕМА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПИТЬЕВЫХ ВОД СОЕДИНЕНИЯМИ РТУТИ 314

Страховенко В.Д., Маликова И.Н.
ОСОБЕННОСТИ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ РТУТИ В ПОЧВАХ
И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗ. БОЛЬШОЕ ЯРОВОЕ 316

Таций Ю.Г.
ЭМИССИЯ РТУТИ В АТМОСФЕРУ ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЯ
В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ 321

Таций Ю.Г., Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А.
БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
РТУТЬЮ В УСЛОВИЯХ ВОЗМОЖНОГО ЗАКИСЛЕНИЯ
(НА ПРИМЕРЕ ВЛИЯНИЯ КРУПНОГО МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО КОМБИНАТА) 324

Таций Ю.Г.
РТУТЬ В ВОЛОСАХ КАК ИНДИКАТОР СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
И ЕЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЧЕЛОВЕКА 328

Терентьев П.М., Кашулин Н.А.
ПРОБЛЕМА РТУТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ АРКТИКИ НА ПРИМЕРЕ РЫБ
ВОДОЕМОВ МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ 332

Тикушева Л.Н., Патова Е.Н.
СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОЁМОВ
ПОЛЯРНОГО УРАЛА И ПРИЛЕГАЮЩЕЙ ЧАСТИ БОЛЬШЕЗЕМЕЛЬСКОЙ
ТУНДРЫ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ МАГИСТРАЛЬНОГО ГАЗОПРОВОДА 336

Тимошин И.В., Янин Е.П.
АССОЦИАЦИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ПО ОБРАЩЕНИЮ
С РТУТЬСОДЕРЖАЩИМИ И ДРУГИМИ ОПАСНЫМИ ОТХОДАМИ
И ЕЕ ВОЗМОЖНОСТИ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ РТУТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ 341

Тимошин В.Н., Макарченко Г.В., Тимошин И.В.,
Тиняков К.М., Янин Е.П.
ПНЕВМОВИБРАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЛАМП И ЕЕ ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ
В РАЗЛИЧНЫХ УСТАНОВКАХ СЕРИИ «ЭКОТРОМ» 346

Тимошин В.Н., Янин Е.П.
РТУТЬ В ОТХОДАХ ЭЛЕКТРОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ 349

Титов Е.А.
АЛЬТЕРАЦИЯ ТКАНИ ГОЛОВНОГО МОЗГА БЕЛЫХ КРЫС В ДИНАМИКЕ
РТУТНОЙ ИНТОКСИКАЦИИ 352

Тяптиргянов М.М., Тяптиргянова В.М.
ЭКОЛОГО-БИОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАКОПЛЕНИЯ РТУТИ
В ОРГАНАХ И ТКАНЯХ ПРЕСНОВОДНЫХ РЫБ ЯКУТИИ 357

Фадин Я.Ю., Панова Е.Г., Алампиева Е.В., Воронин Д.О.
ПОДВИЖНЫЕ ФОРМЫ РТУТИ В ЧЕРНЫХ СЛАНЦАХ ПРИБАЛТИЙСКОГО ПАЛЕОБАССЕЙНА 362

Федоров Ю.А., Доценко И.В., Михайленко А.В.
ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ВОДЕ АЗОВСКОГО МОРЯ И УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ РЕКИ ДОН 365

Федоров Ю.А., Овсепян А.Э., Доценко И.В., Савицкий В.А.
ХРОНОЛОГИЯ СОВРЕМЕННОГО МОРСКОГО СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА И ДЕПОНИРОВАНИЯ РТУТИ В БЕЛОМ МОРЕ 370

Филимоненко Е.А., Ляпина Е.Е., Таловская А.В., Язиков Е.Г.
РТУТЬ В НЕРАСТВОРИМОМ ОСАДКЕ СНЕГА НА ТЕРРИТОРИИ г. ТОМСКА 375

Фяйзуллина (Мухамадиярова) Р.В., Алехин Ю.В.
РТУТЬ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ, ГАЗОПАРОВЫХ КОНДЕНСАТАХ И ВОДАХ ТЕРМ КАМЧАТКИ 380

Ermira Begu, Yaroslav Shlyapnikov, Andrej Stergaršek, Peter Frkal, Milena Horvat
ANALYTICAL TOOLS FOR SPECIATION OF Hg IN AQUEOUS MEDIA IN WFGD TO CONTROL OXIDATION/REDUCTION CHEMISTRY OF MERCURY 385

Щербов Б.Л.
МАСШТАБЫ МИГРАЦИИ РТУТИ ПРИ СИБИРСКИХ ЛЕСНЫХ ПОЖАРАХ 386

Эйрих С.С., Эйхлер А., Тоблер Л., Малыгина Н.С., Папина Т.С., Швиковски М.
ОЦЕНКА СОВРЕМЕННОГО И РЕТРОСПЕКТИВНОГО УРОВНЯ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В АТМОСФЕРЕ АЛТАЯ ПО ДАННЫМ ЛЕДНИКОВОГО КЕРНА 391

Якимова Н.Л., Соседова Л.М.
ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОКСИКОКИНЕТИКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ В ОТДАЛЕННОМ ПЕРИОДЕ 396

Янин Е.П., Янин А.Е.
МИНАМАТА: КАК ЭТО БЫЛО И КАК ЭТО ЕСТЬ 400

Янин Е.П.
РТУТЬ В ТЕХНОГЕННЫХ РЕЧНЫХ ИЛАХ: ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ, ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ, ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ПОДВИЖНОСТЬ 401

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 407

СОДЕРЖАНИЕ 411

ХИММЕД
www.chimmed.ru

КОМПЛЕКСНОЕ ОСНАЩЕНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ

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

Выбирая нас, Вы получаете возможность заказать всё необходимое для Вашей лаборатории в одном месте, и этим экономите время и средства. Каждому клиенту мы предоставляем индивидуальные скидки и условия работы, профессиональные консультации и послегарантийное сервисное обслуживание.

Наши поставщики – мировые лидеры в области производства химии и оборудования для лабораторий.

Наша продукция:

Химические реактивы

- Химические реактивы со склада и на заказ по каталогам
- Стандартные образцы
- Индикаторы, стандарт–титры
- Растворители для ВЭЖХ, УФ- и ИК-спектроскопии
- Сырьё для фармацевтики

Лабораторное оборудование

- pH-метры, кондуктометры, иономеры, электроды
- Анализаторы влажности
- Анализаторы вязкости
- Ареометры, бутирометры
- Весы
- Диспергаторы, гомогенизаторы
- Дистилляторы
- Дозаторы, диспенсеры
- Инкубаторы, CO2-инкубаторы
- Мельницы лабораторные, сита
- Мешалки
- Насосы лабораторные
- Печи муфельные
- Плитки лабораторные
- Плотномеры
- Посуда лабораторная металлическая, пластиковая, стеклянная, фарфоровая
- Рефрактометры
- Роторные испарители
- Системы очистки воды
- Сушильные шкафы, стерилизаторы
- Термоанализаторы, калориметры
- Термометры, термогигрометры
- Термостаты, водяные бани
- УЗ-мойки и моечные машины
- Фильтрация
- Холодильники, морозильники
- Центрифуги
- Шейкеры
- Мебель лабораторная

Аналитические приборы

- Газовая хроматография и масс-спектрометрия
- Жидкостная хроматография и масс-спектрометрия
- Хроматография низкого давления
- Тонкослойная хроматография
- Капиллярный электрофорез
- Спектрофотометры
- Элементный анализ
- Сорбенты и расходные материалы

sibir@chimmed.ru +7 (383) 335 6108

Биохимия и биотехнология

- Антитела
- Готовые тест-системы ИФА
- Рекомбинантные белки
- Готовые наборы для выделения, очистки ДНК, РНК, белков
- Липиды
- Расходные реагенты для ПЦР
- Маркеры молекулярного веса белков и ДНК (для электрофореза)
- Реагенты для трансфекции
- Красители
- Материалы для цитогенетики
- Культуральные добавки и факторы роста
- Изотонические растворы
- Наборы для обнаружения микоплазмы
- Питательные среды
- Растворы для разделения клеток
- Реактивы для исследования стволовых клеток
- Сыворотки
- Реактивы для молекулярной биологии
- Детергенты
- Средства для дезинфекции
- Пластиковая посуда для культур клеток
- Пластиковая посуда для ПЦР
- Пипетки и наконечники
- Центрифужные пробирки
- Фильтрационные системы
- Криопробирки и аксессуары
- Рентгеновская пленка
- Колонки для обессоливания
- Устройства для диализа
- Биомедицинские, поляризационные и стереомикроскопы
- Оборудование для секвенирования ДНК, проточной цитометрии, ПЦР и ПЦР в реальном времени
- Оборудование для электрофореза и блоттинга, системы гель-документирования
- Роботизированные раскапывающие станции, микропланшетные ридеры и промыватели
- Оборудование для биочипов

Химикаты и оборудование для микроэлектроники

- Фоторезисты, электронные резисты
- Антиотражающие покрытия
- Защитные материалы
- Временно связующие материалы
- Ионообменные смолы
- Высокочистые химикаты для отмывки, травления, фотолитографии, химико-механической планаризации
- Клеи и компаунды для монтажа полупроводников
- Системы очистки газов, фильтрации газов, фильтрации и очистки жидкостей
- Продукты для управления потоками и транспортировки химикатов
- Кассеты, боксы, лотки для работы с пластинами, фотошаблонами и готовыми кристаллами
- Оборудование для нанесения покрытия методом центрифугирования, термической сушки и проявления
- Установки ванной отмывки
- Установки отмывки кассет, боксов и кварцевых труб
- Вакуумные пинцеты
- Бумага, блокноты, лабораторные журналы для чистых помещений
- Перчатки, многослойные маты для входа в чистые помещения

Вы можете заказать полный печатный каталог «Химмед 2016/2017», а также печатные каталоги наших поставщиков: Merck 2014/2016, ChromBook (Merck), Sigma Life Science 2011/2012, Aldrich 2012/2014, Fluka 2012/2015, Supelco 2013/2015, ROTH 2015 на английском или немецком языке, Acros Organics, Fisher Chemical. Пришлите заявку на e-mail: sibir@chimmed.ru.

Контакты:

115230, г. Москва, Каширское шоссе, д. 9, корп. 3. Тел.: +7 (495) 728 4192, факс: 742 8341, e-mail: mail@chimmed.ru
630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 6/1. Тел./факс: +7 (383) 335 6108, e-mail: sibir@chimmed.ru
www.chimmed.ru

Нучное издание

ВТОРОЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ

РТУТЬ В БИОСФЕРЕ: ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

С Б О Р Н И К Т Р У Д О В

Ответственные за выпуск
д.х.н. Левченко Л.М., к.т.н. Галицкий А.А.

Техническое редактирование и верстка
Миронова Г.Н., Маслакова С.М.

Подписано к печати и в свет 3.09.2015.
Формат 60×84/8.
Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 52,4. Уч.-изд. л. 52,6.
Тираж 200 экз. Заказ № 158.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090