

2

18

32

18

8

2



80

РТУТЬ В БИОСФЕРЕ

**ЭКОЛОГО-
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ**

АСПЕКТЫ

$5d^{10} 6s^2$

МОСКВА - 2010

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Научный совет по проблемам геохимии
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН
Российский фонд фундаментальных исследований

РТУТЬ В БИОСФЕРЕ:
ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Материалы Международного симпозиума
(Россия, Москва, ГЕОХИ РАН, 7-9 сентября 2010 г.)

Москва – 2010

УДК 550.4:550.84

ББК 26.301

P81

ISBN 978-5-85941-380-5

Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. Материалы Международного симпозиума (Москва, 7-9 сентября 2010 г.). – М.: ГЕОХИ РАН, 2010. – 477 с.

В сборнике приведены материалы Международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты», состоявшегося 7-9 сентября 2010 г. в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН. Материалы публикуются в авторской редакции (выполнена лишь необходимая при подготовке оригинал-макета техническая корректура).

УДК 550.4:550.84

ББК 26.301

ISBN 978-5-85941-380-5

© Коллектив авторов, 2010

© ГЕОХИ РАН, 2010

ПРЕДИСЛОВИЕ

Уникальные геохимические и токсикологические свойства ртути обуславливают особенности ее концентрирования и перераспределения в различных компонентах окружающей среды, способность накапливаться в пищевых цепях, разнообразие форм миграции и специфику их трансформации в природных и техногенных условиях, а также широкий и разно-сторонний спектр негативных воздействий на человека и другие живые организмы, их популяции и экосистемы в целом. Ртуть и ее соединения обладают высокой токсичностью, способствуют нарушению белкового обмена и ферментативной деятельности живых организмов. Установленные к настоящему времени наиболее опасные и критические экологические ситуации, были связаны с загрязнением среды обитания именно ртутью. Свидетельством этому являются известные события в Японии, Ираке, Швеции, Северной и Южной Америке. В последние десятилетия выявлены обширные зоны интенсивного техногенного загрязнения этим токсичным металлом в Германии, России, Казахстане, Киргизии, Украине и других странах.

В большинстве стран мира ртуть и ее соединения относятся к приоритетным глобальным загрязняющим веществам и подлежат обязательному экологическому и санитарно-гигиеническому контролю в окружающей, жилой и производственной среде, в продуктах питания, животноводческих кормах, медицинских препаратах и т.д. Ртутьсодержащие отходы производства и потребления в большинстве случаев относятся к отходам первого класса опасности для окружающей среды и подлежат обязательному обезвреживанию с использованием специальных технологий или, в крайних случаях, временному захоронению на специальных полигонах.

Именно поэтому сейчас особое внимание уделяется изучению закономерностей поведения ртути и ее соединений в окружающей среде, формированию зон ртутного загрязнения, ремедиации загрязненных ртутью территорий, а также совершенствованию аппаратуры и химико-аналитических методов определения этого металла и его форм нахождения в атмосферном воздухе, почвах, природных и питьевых водах, в донных отложениях, живых организмах, сельскохозяйственных растениях, кормах, пищевых продуктах и биосредах, в промпродуктах, отходах производства и потребления и т. д.

Предлагаемый сборник содержит материалы Международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты», проходившего 7-9 сентября 2010 г. в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН. Многоаспектный характер проблемы, ее особая важность с позиций обеспечения экологической безопасности, охраны здоровья населения и окружающей среды нашли свое отражение как в программе симпозиума, так и в его материалах. Наряду с проблемами геохимии здесь рассматриваются техногенные источники поступления ртути, ее содержание в почвах, водных объектах и атмосфере, механизмы переноса и трансформации ртути и ее соединений, биоаккумуляция и метабо-

лизм ртути в живых организмах. Отдельно рассматриваются современные методы определения ртути, состояние и перспективы развития аналитической аппаратуры (ртутных анализаторов), а также разработка новых методик определения ртути и ее форм в объектах окружающей среды. Особое внимание уделяется проблемам переработки ртутьсодержащих отходов, способам выявления и экологической оценки зон ртутного загрязнения и восстановления загрязненных ртутью территорий.

Издание сборника осуществлено при поддержке РФФИ (грант 10-05-06074-г), Научного совета по проблемам геохимии РАН и Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Уникальные геохимические и токсикологические свойства ртути обуславливают особенности ее концентрирования и перераспределения в различных компонентах окружающей среды, способность накапливаться в пищевых цепях, разнообразие форм миграции и специфику их трансформации в природных и техногенных условиях, а также широкий и разносторонний спектр негативных воздействий на человека и другие живые организмы, их популяции и экосистемы в целом. Ртуть и ее соединения обладают высокой токсичностью, способствуют нарушению белкового обмена и ферментативной деятельности живых организмов. Установленные к настоящему времени наиболее опасные и критические экологические ситуации, были связаны с загрязнением среды обитания именно ртутью. Свидетельством этому являются известные события в Японии, Ираке, Швеции, Северной и Южной Америке. В последние десятилетия выявлены обширные зоны интенсивного техногенного загрязнения этим токсичным металлом в Германии, России, Казахстане, Киргизии, Украине и других странах.

В большинстве стран мира ртуть и ее соединения относятся к приоритетным глобальным загрязняющим веществам и подлежат обязательному экологическому и санитарно-гигиеническому контролю в окружающей, жилой и производственной среде, в продуктах питания, животноводческих кормах, медицинских препаратах и т. д. Ртутьсодержащие отходы производства и потребления в большинстве случаев относятся к отходам первого класса опасности для окружающей среды и подлежат обязательному обезвреживанию с использованием специальных технологий или, в крайних случаях, временному захоронению на специальных полигонах.

Именно поэтому сейчас особое внимание уделяется изучению закономерностей поведения ртути и ее соединений в окружающей среде, формированию зон ртутного загрязнения, ремедиации загрязненных ртутью территорий, а также совершенствованию аппаратуры и химико-аналитических методов определения этого металла и его форм нахождения в атмосферном воздухе, почвах, природных и питьевых водах, в донных отложениях, живых организмах, сельскохозяйственных растениях, кормах, пищевых продуктах и биосредах, в промпродуктах, отходах производства и потребления и т. д.

Предлагаемый сборник содержит материалы Международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты», проходившего 7-9 сентября 2010 г. в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН. Многоаспектный характер проблемы, ее особая важность с позиций обеспечения экологической безопасности, охраны здоровья населения и окружающей среды нашли свое отражение как в программе симпозиума, так и в его материалах. Наряду с проблемами геохимии здесь рассматриваются техногенные источники поступления ртути, ее содержание в почвах, водных объектах и атмосфере, механизмы переноса и трансформации ртути и ее соединений, биоаккумуляция и метабо-

лизм ртути в живых организмах. Отдельно рассматриваются современные методы определения ртути, состояние и перспективы развития аналитической аппаратуры (ртутных анализаторов), а также разработка новых методик определения ртути и ее форм в объектах окружающей среды. Особое внимание уделяется проблемам переработки ртутьсодержащих отходов, способам выявления и экологической оценки зон ртутного загрязнения и восстановления загрязненных ртутью территорий.

Издание сборника осуществлено при поддержке РФФИ (грант 10-05-06074-г), Научного совета по проблемам геохимии РАН и Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

Пленарные доклады

БИОГЕННАЯ МИГРАЦИЯ И ДЕТОКСИКАЦИЯ РТУТИ

В. В. Ермаков

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва, ertakov@geokhi.ru*

Введение. В настоящее время мы располагаем огромным массивом данных по биогеохимии ртути. Разработка высокочувствительных и селективных физико-химических методов определения ртути и ее соединений активировали исследования в данной области [1, 9, 15, 23, 29, 34, 36]. Получены чрезвычайно интересные результаты. Познание поведения ртути в земной коре и в биосфере не ослабевает и имеет не только научное, но и практическое значение. Несмотря на сокращение производства металла [27,40], применения ртутьорганических пестицидов в сельском хозяйстве [10], возникают проблемы контроля и утилизации металла при использовании газоразрядных ламп и термометров. Ртутные электроды продолжают использоваться в хлорной промышленности. Металлическая ртуть применяется как амальгамирующее средство при извлечении золота, а некоторые соединения ртути выступают в качестве дезинфицирующих средств в хирургии и дерматологии. В заметных количествах ртуть поступает в атмосферу в результате сжигания угля и нефти [26, 28]. Актуальность оценки циклов миграции ртути связана как с высокой токсичностью и широтой действия ее соединений, так и с трансформацией до чрезвычайно ядовитой метилртути. Но синтез метилртути – естественный путь трансформации ртути в биосфере. Однако антропогенные процессы усугубляют масштабы подобной трансформации ртути, что небезопасно для организмов [39].

Вопросы биогенной миграции ртути невозможно осветить без учета факторов техногенеза. Последние резко меняют направленность и интенсивность миграции элементоорганических соединений. В частности, при многократном и длительном применении соединений ртути в народном хозяйстве возможно возникновение локальных территорий с избытком элемента в водоемах, почвах, осадках, организмах. Известны природно-техногенные биогеохимические провинции, обогащенные ртутью в Словении, Испании, Бразилии, Кыргызстане (Южно-Ферганский ртутный субрегион биосферы), Украине (Никитское месторождение), России (локальные участки Алтая, Чукотки, Урала) и др. [13, 18-22, 25]. Данное сообщение касается актуальных вопросов биогенной миграции ртути и ее детоксикации, рассматриваемых с системных позиций и практической реализации.

Ртуть в основных блоках биосферы. Планетарный массообмен ртути включает основные процессы, протекающие между мантией и толщей осадочных пород, между корой выветривания и атмосферой, а также между океаническими, морскими, озерными, речными осадками, гидросферой и атмосферой (рис. 1). Практически на всех стадиях глобального цикла ртути движущей и регуляторной силой являются организмы.

Кларк ртути в земной коре невелик и составляет 20-90 мкг/кг, в осадочных породах – 50 мкг/кг, но в глинистых отложениях – 200-400 мкг/кг. Больше ртути содержат кислые изверженные породы (30-80 мкг/кг) [7, 21, 35]. Концентрация ртути в воде океана – 0,4 нг/л [14]. Однако существуют и другие данные, например 2 нг/л [22], или 30-50 нг/л [35]. По данным Л.Л. Деминой общая концентра-

ция ртути в воде биотопов составляет: район Среднеатлантического хребта - 0,2-100 (среднее 80) для низкотемпературных гидротермален, 0,2-400 (среднее 100) для высокотемпературных источников; район Восточно-Тихоокеанского поднятия – 0,4-7,8 (среднее 3,4) нг/л. Таким образом, уровень ртути в океанических гидротермах весьма высок и он увеличивается с ростом температуры [5, 22].

Для ртути в океаническом резервуаре характерен литогенный тип распределения, а интенсивность потока в системе атмосфера-континенты – $n \cdot 10$ (порядка 100) т/год [14]. Если учесть поступление в биосферу и Мировой океан флюидного потока элементной ртути и ее вулканических эманаций, а также неустойчивость алкилированных форм ртути в атмосфере (распад под влиянием УФ-излучения), то становится очевидным существенная доля Hg^0 в общем потоке глобального биогеохимического цикла ртути [9] (рис. 1).



Рис. 1. Схема трансформации флюидного потока ртути в биосфере.

Из субблоков биосферы целесообразно выделить экранирующие области на континентах – обширная поверхность зеленого вещества (древесные и травянистые растения), фитопланктон водных резервуаров (озера, пруды, реки), в морях и Мировом океане – фитопланктон и биосистема гидротерм.

Фоновое содержание Hg в атмосферном воздухе Северного полушария составляет около 3 нг/м^3 (над Европой и Сев. Америкой) и около 2 нг/м^3 над Атлантикой. В Южном полушарии атмосферный фон ртути заметно ниже – $1,3 \text{ нг/м}^3$, что отражает влияние антропогенных потоков ртути. 90% атмосферной ртути представлено парами Hg^0 , а остальное, по-видимому, это Hg^{2+} и метилртуть [26]. Фоновое содержание метилртути в атмосфере колеблется в диапазоне от $0,005$ до $1,3 \text{ нг/м}^3$ [26, 35].

Масса ртути вовлекаемой эвапотранспирацией в аэральную миграцию в ландшафтах Урала составляет: в таежных ландшафтах – $10-40$ (20) г/км^2 , в степных ландшафтах – $0,1-13$ ($6,6$) г/км^2 . Эта величина в 13 раз больше значения для масс ртути, поступающей в ландшафты с опадом [16].

Для освещения биогенной миграции ртути с биогеохимической точки зрения рассмотрим некоторые материалы по содержанию общей ртути в организмах (табл. 1). Если учесть, что коэффициент биологического накопления элемента микроорганизмами достигает 35, а некоторых макромицетов - 100, то концентрирование ртути по сравнению со средой их обитания изменяется в следующем порядке: микроорганизмы, высшие грибы > животные > высшие растения (табл. 1). Повышенное содержание ртути в органах и тканях животных и человека (особенно в почках) обусловлено биогеохимической пищевой цепью, связывающей

их с водными организмами. Последние занимают особое место, а одним из источников ртути в морских высших организмах является планктон [6].

С целью выявления зональных и локальных особенностей миграции ртути в биогеоценозах проанализирован большой массив данных по уровню содержания металла в почвах, растениях (укосах), листьях деревьев, макромицетах, насекомых, пойкилотермных животных и млекопитающих, обитающих в одном из аридных регионов Средней Азии (сероземы Южной Киргизии), Северном Кавказе и Воронежской области (Черноземье), Архангельской и Московской областях (Нечерноземье). Почвы трех регионов представлены в основном сероземами, черноземами, подзолами и разновидностями серых лесных почв. Во всех образцах ртуть определяли методом атомной абсорбции после гидролиза проб азотной кислотой в присутствии этанола и перманганата калия (ГОСТ 28612-90) [3, 11, 12]. В большинстве биоматериалов и воде измеряли концентрации алкилртути соединений методом газо-жидкостной хроматографии [8, 10, 34]. Расчет коэффициента биологического поглощения ртути (Кб) проводили с учетом естественной влажности.

Таблица 1. Содержание общей ртути в организмах [7, 17, 24, 30, 35]

Организмы	Ртуть, мкг/кг	Коэффициент концентрирования
Биомасса почвенных микроорганизмов	270-1770	4,1-34,6
Грибы	20-5000	1-100
Пресноводные растения	10-33	-
Водоросли	23-37	-
Травянистые растения	10-80	≤ 1-4
Листья и хвоя деревьев	8-26	≤ 1-3
Семена злаковых и масличных культур	4-12	≤ 1-1
Садовый слизень	142-220	-
Амфибии	33-230	-
Речные рыбы	12-150	0,5-5
Морские рыбы	30- 500	1,0-15
Водоплавающие птицы	11-743	-
Цыплята кур	10-110	-
Черный медведь	42-175	6-10
Котик	15-99	-
Органы и ткани человека	20-400	-
Органы и ткани домашних животных	3-80	-

Концентрации Hg в почвах и растениях аридного региона были следующими: почвы - 28-95 мкг/кг (среднее = 55 мкг/кг); укосы трав - 1,2-12,8 мкг/кг (среднее = 4,2 мкг/кг). Кб ртути для системы растение-почва в аридных условиях изменялся в пределах 0,05-0,22 (среднее = 0,104). Для блока биомасса почвенных микроорганизмов – почва Кб изменялся от 0,55 до 3,00, составляя в среднем 1,55. У млекопитающих (овец) аккумуляция ртути еще более возрастает (Кб ртути для блока мышечная ткань животных – растения равен 2.62) [6].

В условиях Северного Кавказа (Кабардино-Балкария) содержание Hg в черноземах варьировало от 33 до 72 мкг/кг (среднее = 48 мкг/кг), а в укосах растений – 2,8-8,5 мкг/кг (среднее = 5,3 мкг/кг). Кб для почвенно-растительного комплекса в среднем был равен 0,13 (0,06-0,26). Кб для блока растение-растительные насекомые колебался от 0,33 до 1,00, а для системы амфибии-растения, насекомые достигал 5,33.

Растения поймы р. Воронеж в среднем содержали ртути 2 мкг/кг сырого вещества. С учетом концентрации Hg в кормах и тканях животных Кб элемента для блоков мышечная ткань (олень, кабан, заяц-русак) – растения оказался равен

3,50; 3,50; 2,80 соответственно, а Кб ртути для системы мышечная ткань лисиц – мышечная ткань травоядных животных равна 4,00 [24].

В Московской области фоновые концентрации ртути в почвах варьировали от 30 до 86 мкг/кг, а в условиях техногенного загрязнения: 92-310 мкг/кг. Однако Кб ртути в почвенно-растительном комплексе изменялся от 0,008 до 0,052 (среднее = 0,02). Средние концентрации ртути в укусах Московской и Архангельской областей оказались равными 2,53 и 3,7 мкг/кг сырого вещества соответственно. Кб для системы мышечная ткань овец – растения в зоне Нечерноземья равен 1,98 [6]. Высокой аккумулятивной способностью по отношению к ртути обладают некоторые виды макромицетов. В некоторых грибах (белый гриб, грибок-зонтик, шампиньоны) содержится 3000-5000 мкг Hg/кг свежей массы [30].

Таким образом, по возрастающей степени аккумуляции ртути организмы континентальных биогеоценозов можно расположить в ряд: растения < насекомые < почвенные микроорганизмы < травоядные млекопитающие < хищные млекопитающие < макромицеты.

Практически для всех типов почв было характерно убывание уровня содержания Hg с глубиной почвенного профиля. Максимальным содержанием неизменно отличался гумусовый горизонт A₁. В отличие от водных систем, трансформация ртути в метилртуть в почвенно-растительном комплексе весьма ограничена. При нижней границе определения метилртути в почвах 0,5-1 мкг/кг алкилртути в исследуемых типах почв обнаружено не было. Однако можно считать установленным присутствие в почвах элементной ртути. Из большинства почв основная масса ртути извлекается слабо разбавленными растворами азотной кислоты [6, 13].

Трансформация ртути до метилпроизводного. При обследовании ряда территорий с различным уровнем ртути в среде в районе Северной Двины, Подмосковья, Кубани, Южного Кыргызстана был получен определенный массив данных по содержанию ртути и алкилртути в различных природных объектах, включая природные поверхностные воды. В водоемах Краснодарского края и Кубанского водохранилища определение метилртути проводилось в воде, донных осадках и рыбе в различные сезоны года [7-9, 13]. Оказалось, что метилртуть присутствовала только в водных экосистемах и водных организмах, а также в земноводных и более высоких консументах, связанных с предыдущими цепями питания. В почвах, биомассе аэробных почвенных микроорганизмов и растениях ни метил-, ни этилмеркурхлорида обнаружено не было при чувствительности методики 500-1000 нг/кг [13].

При анализе вод установлено следующее:

- концентрации метилртути в поверхностных водах изменяются от 2 до 80 нг/л и составляют 4-50% от ее общего содержания в фазе раствора (фильтрат);
- при резком увеличении концентраций общей ртути в природных водах содержание метилртути повышается медленно, а процент метилированной ртути падает;
- отмечается тенденция положительной корреляции между содержанием метилртути в водах и донных осадках (грунт, ил).

Рассматривая кратко вопросы метилирования ртути в поверхностных водах, необходимо напомнить существующие точки зрения об абиогенном и биогенном ее метилировании. Процесс метилирования Hg(II) в водной среде зависит от температуры, pH, Eh, концентрации элемента, типа воды, содержания органических веществ, сульфатов и хлоридов. Высокое содержание органических веществ (с преобладанием гуминовых кислот), восстановительная среда (дефицит

кислорода), низкое содержание сульфидов и железа, нейтральная или слабо кислая среда способствуют процессам алкилирования металлов.

Трансформация ртути во многом зависит от общей микробиологической активности среды и создается впечатление, что метилирование, достигая определенного уровня, сменяется и тормозится обратным процессом дезалкилирования. Метилирование имеет место на суспендированной взвеси органических веществ в воде и в верхней части осадков (рис. 2).

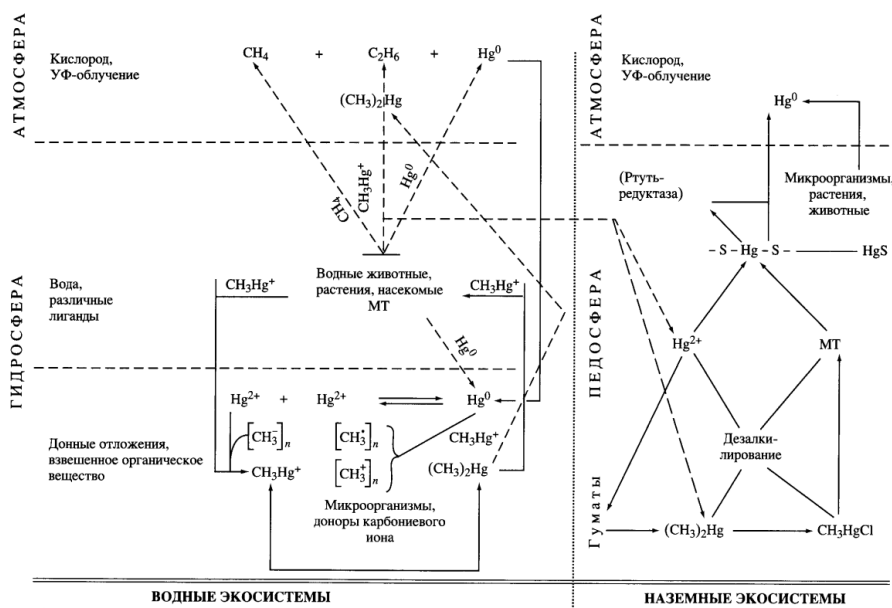


Рис. 2. Трансформация ртути и метилртути в биосфере.

Из аспектов абиогенного метилирования, кроме трансформации метилсиланами, существенное значение имеют два типа реакций: с участием метилкобаламинов и веществ гуминовой природы. Организмы, способные к синтезу CH_4 из углекислого газа и водорода, оказались активными в отношении метилирования ртути. В организмах возможно ферментативное и неэнзиматическое метилирование ртути с участием трех основных коферментов: S-аденозилметионина, производных 5,N-метилтетрагидрофолата и производных витамина B_{12} - кобальт(III)метилкорриноидов. В последнем случае карб-анион (CH_3^-) непосредственно реагирует с Hg_2^+ . Скорость реакции зависит от Eh. Если окислительно-восстановительный потенциал иона металла больше +0,805 в, то он метилируется карб-анионом (например, селен, ртуть, теллур, свинец), а если меньше, то при переносе радикала (олово, мышьяк, хром). Полагают, что алкилы свинца, кадмия и цинка в водных растворах неустойчивы. Однако существуют данные о присутствии метилированных форм кадмия в океанической воде и других средах [37-38]. В процессе трансметилирования происходит и образование диметилртути:



Соли метилртути аккумулируются водными организмами, в особенности рыбой и донными обитателями. Из детрита отмерших организмов метилртуть освобождается бактериями в виде металла. Образование диметилртути происхо-

дит при избытке карбониевого иона, неорганического азота и высоком значении рН, а окисление элементной ртути до иона (II) в присутствии кислорода и органического вещества. Хлориды, как правило, активируют процесс метилирования, а сульфаты ингибируют. Заметную роль в процессах алкилирования металла играют гуминовые кислоты [4]. Частично элементная ртуть выделяется в атмосферу водными растениями. У сухопутных животных преобладают процессы дезалкилирования метилртути и ее связь с металлотионеинами. При этом бактериальная регуляция трансформации ртути, по-видимому, весьма существенна. Она контролируется соответствующими генами и зависит от концентрации ртути в среде обитания организмов. Однако эти процессы изучены недостаточно.

Если учесть поступление в биосферу и Мировой океан флюидного потока элементной ртути и ее вулканических эманаций [22], а также неустойчивость алкилированных форм ртути в атмосфере (распад под влиянием УФ-излучения), то становится очевидным существенная доля Hg^0 в общем потоке глобального биогеохимического цикла ртути. При этом в атмосфере могут присутствовать разнообразные молекулы ртути [2]. При поступлении в организм животных солей этилртути образованию метилртути предшествует гидролиз до Hg_2^+ с участием цистеина, восстановленного глутатиона и, возможно, металлотионеинов (МТ) [8, 32]. Причем часть ртути связывается или выводится в виде меркаптосоединений, а Hg_2^+ подвергается частичному метилированию. Однако этот процесс не является преобладающим у теплокровных и индуцируется при введении в организм животных этилртути. Напротив, метаболизм ртутиорганических пестицидов у животных сопровождается интенсивным дезалкилированием, что подтверждается анализом органов и тканей на общую ртуть и ртутиорганические соединения. Кроме того, инкубирование этил- и метилртути с фракцией микросом печени крыс приводит к заметному разложению (дезалкилированию) исходных веществ. Трансформация метилртути в опытах *in vitro* составляла 0,018-0,019 нМ/мг белка/мин [7-8]. Основная масса метилртути в организме крыс связывалась с металлотионеином, накапливаясь в печени и почках. Выведение метилртути и ее дезалкилирование усиливались при скармливании животным тиосульфата натрия [31, 32].

В хронических опытах на овцах и крысах было установлено, что включение в рацион животных соединений селена, сурьмы и мышьяка не оказывало влияния на уровень ртути и МТ в органах, тогда как введение в диету тиосульфата натрия приводило к снижению концентраций и ртути и МТ в печени и почках [13, 32] (табл. 2).

Таблица 2. Сравнительное содержание МТ в печени и почках овец из Южно-Ферганского субрегиона биосферы в процессе детоксикации тиосульфатом натрия [13]

Животные	Содержание МТ и ртути, мг/кг сырой ткани	
	Печень	Почки
Овцы, рудник Хайдаркан (до введения тиосульфата)	451 ± 62 (943±144)*	1045 ± 321 (3630±602)
То же после месячного содержания на рационе с низким содержанием ртути	200 ± 29 (598±165)	270 ± 38 (2430±584)
То же с месячным введением в рацион тиосульфата натрия, 5 г в сутки	118 ± 12 (373±23)	163 ± 6 (1362±357)
Овцы контрольных хозяйств (фон)	82 ± 22 (26±8)	126 ± 8 (43±7)

* В скобках – общее содержание ртути

Следует заметить, что тиосульфат натрия обладает мощным детоксицирующим действием. В отношении выведения ртути из организма млекопитающих он более эффективен, чем метионин, цистеин и унитиол [32].

Метилирование ртути, вероятно, является отражением алкилирования, преобладавшего в условиях первичных атмосферы и гидросферы Земли, имевших восстановительный характер. Последующая эволюция организмов привела к утрате этого механизма, особенно в период повышенного выделения ртути из недр Земли. В этих условиях большая часть организмов становится способной к дезалкилированию метилртути, синтезированной в биосфере биологическим и абиогенными путями. Именно этот биогеохимический процесс установлен нами в организме сухопутных животных.

Следует заметить, что живые организмы осуществляют регуляцию глобального цикла ртути и в результате процессов детоксикации, заложенных в нуклеиновых кислотах (например, в плаزمиды бактерий) [13]. Накопление и миграция осколочных элементов ДНК в окружающей среде и их влияние на биогеохимические процессы - один из интереснейших вопросов естествознания.

Не менее важны аспекты общебиологического воздействия ртути, выявление ртутьсодержащих полимеров и выяснение их функций.

Из комплексных соединений, образуемых ртутью с тканевыми компонентами, следует отметить меркургипоксантин. Hg^{2+} реагирует с гипоксантином в молекулярном соотношении 1:1. Причем lgK_1 ртутного комплекса при 25-45° выше, чем lgK_1 координационных соединений кадмия и цинка [102]. Известно также, что Hg^{2+} связывается с ДНК, РНК и полинуклеотидами. Введение в растворы мРНК или гРНК ионов ртути или метилртути приводит к увеличению молекулярной массы рибонуклеиновых кислот, частичной их денатурации, что в ряде случаев усиливает функциональные свойства [13, 33].

О комплексообразовании Hg^{2+} с ДНК сообщалось еще в 1966 г. Предполагалось, что ионы ртути связываются с ДНК при помощи азотистых оснований как без выделения водорода, так и с его выделением. В настоящее время установлено, что ионы ртути стабилизируют двойную спираль ДНК. В кислой среде происходит дестабилизация, в щелочной - связывание Hg^{2+} с освобождением двух протонов ДНК на один ион металла. Ртуть локализуется вблизи оси спирали ДНК. Обнаружено также, что профлавин индуцирует конформационные изменения в участках ДНК, предварительно дестабилизированных лигандом Hg^{2+} . Комплексообразование ртути с основаниями ДНК или полинуклеотидами сопровождается выходом более высокомолекулярных продуктов и смещением основных полос поглощения к 285 и 293 нм. Обработка ДНК тимуса крупного рогатого скота метилмеркургидроксидом вызывала ее денатурирование и изменение спектральных характеристик [13, 33].

Небезынтересна специфическая кумуляция ртути липоамид-дегидрогеназой аскарид. Фермент имеет 2 SH-группы, 5-6 молей ртути на субъединицу и активируется при введении Hg^{2+} в среду [13]. Широта связей ртутьсодержащих соединений с клеточными компонентами обусловлена высокой реактивностью ионов ртути с такими лигандами, как -ОН, -СООН, PO_3H_2 , -SH, -NH₂, -имидазол. Однако наибольшее сродство у ртути отмечено с SH- и аминогруппами.

Заключение. Если сравнить уровень содержания ртути в земной коре (около 50 мкг/кг) и в почвах мира (в среднем 80 мкг/кг), то становится очевидным, что современные процессы выветривания и почвообразования в биосфере способствуют аккумуляции ртути в результате взаимодействия соединений ртути с гуминовыми кислотами и минеральными компонентами (глинистые ми-

нералы, гидроксиды алюминия и железа) и захватом биомассой микроорганизмов. Но основная масса живого вещества суши (растения) не способствует этому процессу. Исключение составляют грибы, но доля их в общем балансе живого вещества очень мала. Напротив, в Мировом Океане организмы более активно аккумулируют ртуть, и это отражается на увеличении концентрации ртути в осадках. Но этот процесс контролируется микроорганизмами и часть ртути мобилизуется ими, поступает в водные толщи, а затем выделяется в атмосферу.

Учитывая активирование ионами ртути дегидрогеназ, фагоцитарной активности лейкоцитов крови *in vitro* и *in vivo*, повышение интенсивности теплообмена, защиту транспортных РНК от действия РНК-азы и повышение ее термостабильности, комплексообразование с ДНК, а также постоянное присутствие малых количеств ртути в кормах и продуктах питания, некоторые авторы рассматривают ртуть как биоэлемент. Однако в настоящее время не доказана жизненная необходимость ртути для организмов. Нам известны отрицательные стороны соединений ртути при их избытке, т.е. в экстремальных условиях. Но жизненно важные функции ртути еще предстоит выявить.

Литература

1. Антипов А.Б., Генина Е. Ю., Мельников Н.Г., Каишан Г.В., Озерова Н.А. Мониторинг ртути в окружающей среде // Химия в интересах устойчивого развития, 1999. Т. 7. № 1.
2. Волкова В.М., Магарилл С.А. Об образовании катионов ртути // Ж. Структур. Химии, 1999. Т. 40. С. 314–323.
3. ГОСТ 28612-90. Метионин кормовой. Атомно-абсорбционный метод определения ртути. М: Стандартинформ, 2008. 7 с.
4. Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Ермаков В.В. Возможные пути распределения ртути в биосфере // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии, 2008, №3(7). С. 135–139.
5. Демина Л.Л. Биогенная миграция микроэлементов в океане. Автореф. дисс. ... доктора геол.-мин. наук. М.: Ин-т океанологии РАН, 2010. 46 с.
6. Дикарева А.В., Алексеева С.А., Ермаков В.В. Некоторые аспекты биогеохимии ртути // 2-я Российская школа «Геохимическая экология и биогеохимическое районирование биосферы». Мат-лы (тезисы, доклады, воспоминания). М., 1999. С. 49.
7. Ермаков В.В. Биогенная миграция ртути в условиях техногенеза биосферы // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Л.: Гидрометеориздат, 1980. С. 20–28.
8. Ермаков В.В. Биологическая трансформация хлорорганических и ртутьсодержащих пестицидов. Автореф. дисс. ... д-ра биол. наук. М.: МВА, 1986. 34с.
9. Ермаков В.В. Метилртуть в поверхностных водах: аналитическое концентрирование и трансформация // Геохимическая экология и биогеохимическое изучение таксонов биосферы: Материалы четвертой Российской биогеохимической школы (3-6 сентября 2003 г.). М.: Наука, 2003. С. 201–208.
10. Ермаков В.В. Методические указания по определению ртутьорганических пестицидов в овощах, продуктах животноводства, кормах и патматериале хроматографическими методами // Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Справочник. Т. 1. М.: Агропромиздат, 1992. С. 238–241.
11. Ермаков В.В. Атомно-абсорбционный метод определения ртути в тканях животных, мясе и других продуктах животного происхождения // Методы ветеринарной клинической лабораторной диагностики. М.: Колос, 2004. С. 429–431.

12. *Ермаков В.В., Дегтярев А.П., Дикарева А.В.* Метод концентрирования веществ из растворов посредством соосаждения // Наука производству, 1998, №2(4).
13. *Ермаков В.В., Летунова С.В., Конова Н.И., Алексеева С.А., Судницына И.Г.* Геохимическая экология организмов в условиях ртутного субрегиона биосферы // Проблемы геохимической экологии (Тр. Биогеохимической лаборатории. Том 22). М.: Наука, 1991. С. 24–68.
14. *Корж В.Д.* Биогеохимические аспекты формирования элементного состава вод Мирового Океана // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии (Тр. Биогеохим. Лаборатории, т. 23). М.: Наука, 1999. С. 6–37
15. *Лапердина Т.Г.* Определение ртути в природных водах. Новосибирск: Наука, 2000. 222 с.
16. *Мельчаков Ю.Л.* Эвапотранспирационная миграция химических элементов в ландшафтах (на примере Урала)». Автореф. дисс. ... доктора географ. наук. М.: МГПУ, 2010. 35 с.
17. *Моисеенко Т.И.* Рассеянные элементы в поверхностных водах суши. Технофильность, биоаккумуляция, экотоксикология. М.: Наука, 2006. 261 с.
18. *Оболенский А.А., Озерова Н.А., Васильев В.И.* Природные источники ртути в Сибири // Химия в интересах устойчивого развития, 1995. Т. 3. С. 11–22.
19. *Озерова Н.А.* Ртуть и эндогенное рудообразование. М.: Наука, 1986. 231 с.
20. *Роговой В.М.* Ртутоносные провинции СССР. М.: Наука, 1989. 96 с.
21. *Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А.* Очерки геохимии ртути. - М.: Наука, 1972. 336с.
22. *Степанов И. И.* Ртуть - индикатор «горячих» гидротермальных зон и динамических процессов, сопровождающихся деформациями горных пород. Автореф. дисс. ... д-ра геол.-мин. наук. М: ИМГРЭ, 1996. 53 с.
23. *Тацкий Ю.Г.* Атомно-спектрометрическое определение следов ртути после концентрирования на золотом коллекторе. Автореф. дисс... канд. техн. наук. М.:ГЕОХИ РАН, 1996. 26 с.
24. *Тютюков С.Ф.* Ртуть в окружающей среде и организме животных в Центральном Черноземье // Гигиена и санитария. 1999. № 3. С. 13–15.
25. *Федорчук В.П.* Геология ртути. М.: Недра, 1983. 270с.
26. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Ртуть в углях – серьезная экологическая проблема // Биосфера, 2010. Т. 1. № 2. С. 237–247.
27. *Янин Е.П.* Ртуть в России: ресурсы, производство, потребление // Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. М.: ИМГРЭ, 2005. С. 5–34.
28. *Янин Е.П., Тацкий Ю.Г.* Особенности распределения ртути в русловых отложениях малой реки в зоне техногенеза // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде: Мат-лы V междунар. науч.-практ. конф., Семей, Казахстан, 15-18 октября 2008 г. Т. 3. Семипалатинск: СГПИ, 2008. С. 45–48.
29. *Crompton T.R.* Determination of Organic compounds in Soil, Sediments and Sludges. London and New York: Taylor & Francis e-Library, 2002. (13.3. Organomercury Compounds).
30. *Ermakov V.V.* Mushrooms as a source of trace elements consumption // *Ecologica*, 2006. Vol. 13. No. 48. P. 3–6.
31. *Ermakov V., Khabarov V., Soboleeva A.* Metallothioneins as a bioindicator of the environmental geochemical situation // Proceedings of the 5th International Symposium: “Trace Elements in Human: New Perspectives”, Athens, 2005. P. 509–516.
32. *Ermakov V.V., Usenko S.I.* Effect of thiosulphate on metal-accumulation in animal tissues // Proceedings of 3rd Int. Symposium on Trace Elements in Human: New Perspectives. Athens, Greece, 2001. P. 964–973.
33. *Garban Z.* In vitro and in vivo studies concerning the Zn and Mn effects on deoxyribonucleic acid // Материалы II Российской школы «Геохимическая экология и биогеохимическое районирование биосферы. М.: ГЕОХИ РАН, 1999. С. 177–181.

- 33a. *Han F.X., Singer A.* Biogeochemistry of Trace Elements in Arid Environments// Environmental Pollution. Vol. 13. Dordrecht: Springer, 2007. P. 303-328.
34. *Johannson B., Ryhage R., Westoo G.* Identification and determination of methyl mercury compounds in fish using combination gas chromatograph-mass spectrometer// Acta Chim. Scand., 1970. Vol. 24. No. 7. P. 2349–2354.
35. *Kabata-Pendias A., Mukherjee A.B.* Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. 550 p.
36. *Mingelgrin U., Nasser A.* Diagnosis and prognosis of the distribution of contaminants in the geosphere/ / Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation. NATO Science Series No 69. Dordrecht: Springer, 200. P. 3–24.
37. *Pongratz R., Heumann K.G.* Determination of monomethylcadmium in the environment by differential pulse anodic stripping voltammetry // Ana. Chem., 1996. Vol. 68. No. 7. P. 1262–1266.
38. *Pongratz R., Heumann K.G.* Production of methylated mercury, lead, and cadmium by marine bacteria as a significant natural source for atmospheric heavy metals in polar regions // Chemosphere, 1999. Vol. 39. No. 1. P. 89–102.
39. *Scheuhammer A.M., Meyer M.W., Sandheinrich M.B., Murray M.W.* Effect of environmental methylmercury on the health of wild birds, mammals, and fish // Ambio, 2007. Vol. 36. No. 1. P. 12–18.
40. *Zhang M.Q., Zhu Y.C., Deng R.W.* Evaluation of mercury emission to the atmosphere from coal combustion, China // Ambio, 2002. Vol. 31. P.482–484.

СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ В ОРГАНАХ И ТКАНЯХ РЫБ, ПТИЦ И МЛЕКОПИТАЮЩИХ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ РОССИИ

В.Т. Комов

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

Токсический эффект ртутьорганических соединений для позвоночных животных неоднократно подтвержден в экспериментальных исследованиях, в то время как на природных популяциях такие работы единичны, а их результаты по установлению действующих доз не имеют однозначных выводов [1]. Данные по накоплению ртути (Hg) в животных, населяющих водные, наземные и околородные экосистемы России немногочисленны и, как правило, ограничиваются изучением рыбы и отдельных гидробионтов. Это не дает реального представления как о существующих путях миграции ртути из водных экосистем в наземные, так и об абсолютных уровнях содержания металла в промежуточных и конечных звеньях трофических сетей. Последнее необходимо знать хотя бы из соображений сохранения видового разнообразия и рационального использования существующего биологического ресурсного потенциала страны.

В связи с этим целью настоящей работы было определение уровней содержания ртути в органах и тканях рыб, птиц и млекопитающих Европейской части России на настоящий момент времени, оценка возможного риска для благополучного существования отдельных популяций, а также выявление территорий, где вероятность такого риска высока.

Рыбы. В большей части работ по определению ртути в рыбах из водоемов Европейской части России в качестве тест-объекта использовали окуня *Perca fluviatilis*, в отличие от исследований, проводимых в некоторых северных странах, где с этой же целью изучалась щука. Выбор окуня был определен двумя ос-

новными обстоятельствами. Во-первых, окунь обитает практически во всех реках, озерах и водохранилищах и является объектом питания околородных птиц и зверей. Единственный лимитирующий фактор расселения окуня - зимние заморы вследствие дефицита растворенного в воде кислорода. Во-вторых, это – один из самых популярных объектов спортивного рыболовства и, в некоторых водоемах, составляет значительную часть промысловых уловов. Для анализа зависимости содержания ртути в мышцах окуня от абиотических и биотических показателей использовали данные по 88 озерам. Какой-либо зависимости накопления металла от площади озера установлено не было, что позволило разделить всю выборку на несколько групп в соответствии с размером водоема. Наибольший интерес представляли озера с площадью свыше 30 квадратных километров, имеющие большое промысловое значение, а также озера с площадью менее одного квадратного километра, не испытывающие влияния хозяйственной деятельности человека на площади своего водосборного бассейна.

Содержание ртути в мышечной ткани окуня из больших озер (Онежское, Белое, Ильмень, Псковско-Чудское, Воже, Кубенское, Лача, Селигер, Суоярви, Неро, Плещеево, Чухломское, Вельё, Полисто) варьирует в пределах от 0.02 до 1.11 мг Hg на 1кг сырой массы. Максимальные (средние значения для всей выборки окуня из озера) уровни накопления ртути (0.29-0.36 мг/кг) зарегистрированы в окуне из озер Ильмень, Кубенское, Полисто и Суоярви), минимальные (меньше 0.1 мг/кг) – в озерах Онежское, Неро и Чухломское.

Концентрация ртути в мышечной ткани окуня статистически значимо зависела от величины отношения площади водосборного бассейна к площади поверхности озера ($r = 0.84, p < 0.01$). Вторым важным фактором – оказался уровень рН воды ($r = -0.63, p < 0.02$). Содержание ртути в мышечной ткани окуня положительно коррелировало с показателем цветности воды ($r = 0.54, p < 0.07$), отрицательно – с концентрацией фосфора и биомассой фитопланктона. Однако эти корреляционные связи не были статистически значимы.

Малые озера отличались от больших как уровнями накопления ртути в мышечной ткани окуня, так и зависимостью этого процесса от физико-химических параметров системы «озеро-водосборный бассейн». В светловодных озерах содержание металла составило в среднем 0.23 (n=9), в темноводных – 0.14 мг/кг сырой массы (n=8). Минимальное значение показателя зарегистрировали в рыбе из озер с нейтральными значениями рН воды. При снижении уровня рН воды ниже 5, концентрации ртути в мышцах окуня существенно возрастали: в светловодных озерах до 0.55 (n=8), в темноводных – до 0.42 мг/кг сырой массы (n=13). В отдельных малых озерах Вологодской и Новгородской областей обитал окунь, содержание Hg в мышечной ткани которого достигало 0.8-1.0 мг/кг сырой массы. Рекордные уровни металла в мышцах были зафиксированы у рыб из озер Темное, Вологодской обл. (3.01 мг/кг), Большое Гореецкое, Новгородская обл. (2.4 мг/кг) Вуонтоленярви, Карелия (2.0 мг/кг). Значения показателя в малых озёрах существенно превосходили таковые в больших озёрах и водохранилищах. Зависимость концентрации ртути от величины отношения площадь водосборного бассейна/площадь поверхности малого озера, также как и от цветности воды, имела отрицательное значение. Следует отметить, что содержание ртути в мышцах выше, чем в печени, и, тем более, в других органах и тканях.

Эффективные дозы и концентрации. У таких чувствительных видов рыб как лососевые уровни накопления ртути, приводящие к летальному исходу, определяются как минимум в 3-5 мг/кг сырой массы [2]. У других видов этот порогкратно выше. В заливе Минамата отлавливали рыбу без каких-либо признаков патологии,

в мышцах которой Hg содержалась в количестве 8-24 мг/кг [3], в озерах Флориды – большеротого окуня с 0.04-1.53 мг Hg/кг сырой массы [4]. Вместе с тем, у рыб, подвергавшихся воздействию метилртути на стадии икры и накопивших до 0.27 мг Hg/кг на стадии личинок, в возрасте трех лет были отмечены нарушения пищевого поведения [5]. Поступление метилртути в икру из воды (вполне реальные для водоемов концентрации - 0.1-7.8 нг/л) нарушало процесс выклева и влияло на сердечный ритм эмбрионов, в то время как поступление этого вещества из материнского организма не имело для них никаких последствий [6].

Таким образом, на Европейской территории России не обнаружено водоемов, населенных рыбой, содержащей ртуть в концентрациях даже приближенных к летальным. В тоже время определены озера, где концентрация ртути в рыбе достигает величин, способных влиять на процессы раннего развития или изменять гормональный метаболизм рыб [1].

Птицы. У всех исследованных птиц Ярославской и Вологодской областей в печени и почках содержалось ртути больше, чем в мышцах и мозге. Минимальные абсолютные концентрации ртути были зарегистрированы в органах и тканях галки и вороны: около 0.1 мг/кг. У чаек, крачек, чомги и цапли значения показателя выше. Самые высокие концентрации Hg были отмечены у крохалея – в мышцах около 1, а в печени около 5 мг/кг сырой массы. Содержание ртути в белке яиц разных птиц отличалось больше, чем на порядок. У чайки серебристой и озерной уровень содержания ртути в белке яиц не превышал 0.1 мг/кг. У малой и черной крачек – составил около 0.2 мг/кг, а у сизой чайки – почти 1 мг/кг. В желтке концентрация металла была существенно ниже. Поэтому пересчет показателя на всю массу яйца снижал указанные концентрации почти вдвое.

Эффективные дозы и концентрации. Данные по установлению уровней накопления ртути в организме птиц, способных негативно влиять на поведение и воспроизводство птиц, противоречивы и часто выглядят не вполне логично. Основной причиной этого возможно является способность птиц включать метилртуть в структуру перьев. В результате чего период полувыведения ртути из организма птиц может занимать меньше трех месяцев [7]. Поэтому, в отличие от рыб, более молодые особи птиц могут содержать Hg в органах и тканях больше, чем старшие. Зимой 1976 г в Голландии наблюдалась гибель серых цапель. Содержание ртути в печени у погибших птиц в среднем составляло 27 мг/кг – сублетальная концентрация металла для этого вида (пределы остро токсичных концентраций Hg в эксперименте – от 100 до 200 мг/кг в печени) [8]. Было высказано предположение о совместном действии на птиц метилртути и неблагоприятных климатических факторов (низкая температура воздуха), приведшем к летальному исходу. В экспериментах с инъекцией метилртути в яйца птиц была установлена 50%-ная гибель эмбрионов при концентрации ртути в яйце 1.7 мг/кг – у кряквы, 1.0 – у гуся, 0.4 – у курицы, 0.15-0.22 – у цапли, 0.12 – у ибиса и 0.18 – у скопы [9]. У полярной гагары нарушается воспроизводство, если в рационе её питания концентрация ртути составляет 0.21 мг/кг, становится невозможным – при 0.4 мг/кг [10]. При 0,1 мг/кг в корме негативные эффекты могут проявляться у более чувствительных к этому токсиканту видов птиц [11]. Вместе с тем, в полевых исследованиях показано, что у некоторых уток с высоким (больше 0.7 мг/л) и низким (меньше 0.7 мг/л) содержанием ртути в яйцах нет статистически значимых различий в показателях эмбриональной смертности [12].

Таким образом, пока на Европейской территории России в органах, тканях и яйцах птиц не отмечено уровней содержания ртути, которые могли бы оказаться причиной их гибели или снижения воспроизводства. Однако наличие водо-

емов, населенных окунем с высоким содержанием ртути, в пределах ареалов некоторых рыбоядных птиц (гагары и скопы, например) не исключает того, что в будущем эта проблема станет актуальной.

Млекопитающие. Для представителей грызунов Воронежской, Рязанской, Вологодской, Новгородской и Псковской областей характерны минимальные среди млекопитающих уровни содержания ртути. У пашечной полевки, желтогорлой, полевой и лесной мыши, рыжей полевки абсолютные концентрации Hg по всем органам и тканям с минимальными между ними различиями измеряются тысячными долями мг/кг сырой массы. Даже в пересчете на сухую массу это ниже Кларка ртути в литосфере. Однако в почках у отдельных животных значение показателя достигало сотых долей мг/кг, т.е. уровней свойственных мышцам и печени ондатры и бобра, представителям грызунов, обитающих около воды и наземным насекомоядным. У буроzubок, отловленных в Воронежской и Новгородской областях, содержание ртути было в среднем на порядок выше, чем у грызунов, и приближалось к уровням, характерным для рыб (0,1 мг/кг). Различия в концентрациях металла по органам и тканям были четко выражены: больше всего Hg содержалось в почках и печени, меньше – в мышцах и еще меньше – в мозге. Накопление металла животными зависело от характера биотопа. В органах и тканях буроzubок из увлажненных биотопов, почвы которых содержали больше ртути, концентрации металла были выше, чем у животных из относительно сухих биотопов. Виды, обитающие в водоемах или около них, накапливали Hg более интенсивно. Так концентрации металла в почках и печени обыкновенной куторы (Новгородская обл.) достигала 2-5 мг/кг, а в печени русской вяхухолы (Липецкая обл.) – десятков мг/кг (максимально зарегистрированная величина – 60 мг/кг). Хищные животные по уровням накопления ртути в организме были неоднородны. Представители мелких кунных (ласка, горностай) содержали ртуть в органах и тканях в меньших количествах (до 0.3 мг/кг), чем крупные (норка, выдра, хорь). У последних среднее содержание металла в мышечной ткани составило 0.3-0.5, печени и почках – 0.5-0.7, а в мозге 0.1-0.2 мг/кг сырой массы. Различия в накоплении металла между выборками норки из Липецкой, Рязанской и Вологодской областей были незначительны. В то время как куница из западных районов Вологодской обл. (регион насыщен водоемами, заболоченными территориями и располагает промышленными предприятиями) накапливала ртути в 3 раза больше (в мышцах 0.6 мг/кг), чем животные из восточных районов. У представителей псовых, особенно у енотовидной собаки, содержание металла в печени было максимально (0.5-1.0 мг/кг) и кратно выше, чем в почках, мышцах и мозге.

Эффективные дозы и концентрации. Для норки и выдры содержание ртути в мозге, превышающее 10 мг/кг и в печени в пределах 20-100 мг/кг, несовместимо с жизнью [13]. У лисы острый токсикоз с летальным исходом наблюдался при содержании ртути в печени и почках на уровне 30 мг/кг [14]. В печени пантеры, погибшей, вероятно, в результате отравления метилртутью концентрация металла составляла 110 мг/кг [15]. У домашних кошек острое отравление, приводящее к смерти, наблюдалось при концентрациях ртути в печени 37-145 мг/кг [16]. Пороговая концентрация ртути в пище норки, вызывающая функциональные нарушения, равна 1.1 мг/кг сырой массы [1].

Таким образом, проведенный анализ не выявил высоких уровней содержания ртути в органах и тканях грызунов и хищных животных Европейской части России, в то время как в печени представителей редкого вида, русской вяхухолы, были зарегистрированы концентрации металла, которые могут быть причиной функциональных нарушений.

Как правило, озера, населенные окунем с высоким содержанием ртути, на территории Европейской части России в значительных количествах расположены на водоразделах и на массивах верховых болот или рядом с ними – Псковская, Новгородская, запад Вологодской областей, юго-запад Карелии. Высока вероятность нахождения таких водоемов в республике Коми, Архангельской, Тверской, Смоленской и Ленинградской областях. Обитающих на берегах или в окрестностях этих озер животных и птиц, питающихся рыбой, можно рассматривать как подверженных риску накопления в организме ртути до уровней, нарушающих поведение или воспроизводство. Накопление металла до остро токсичных концентраций представляется мало вероятным. Насекомоядные, обитающие в водоемах или около водоемов (выхухоль, кутора), не обязательно населены рыбой с повышенным содержанием ртути, составляют вторую группу животных, для которых накопление ртути в организме может представлять угрозу их существованию – выхухоль внесена в Красную книгу, а плотность расселения куторы довольно низка.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований Отделения биологических наук РАН «Биологические ресурсы России: оценка состояния и фундаментальные основы мониторинга».

Литература

1. Scheuhammer A., M. Meyer, M. Sandheinrich, M. Murray, 2007. Effects of Environmental Methylmercury on the Health of Wild Birds, Mammals, and Fish. *Ambio*. v. XXXVI. N 1, p. 12-18.
2. Wiener, J.G., Spry, D.J., 1996. Toxicological significance of mercury in freshwater fish, in *Environmental Contaminants in Wildlife: Interpreting Tissue Concentrations*, Beyer, W.N., Heinz, G.H., and Redmon-Norwood, A.W., Eds., Lewis Publ., Boca Raton, FL, p. 297-339.
4. Kitamura, S., 1968. Determination on mercury content in bodies of inhabitants, cats, fishes and shells in Minamata District and in the mud of Minamata Bay, Chapter 7 in *Minamata Disease*, Study Group of Minamata Disease, Kumamoto Univ., Japan, p. 257-266.
4. Lange, T.R., Royals, H.E., Connor, L.L., 1993. Influence of water chemistry on mercury concentration in largemouth bass from Florida lakes, *Trans. Am. Fish. Soc.*, 122, 74-84.
5. Fjeld, E., Haugen, T.O., Vøllestad, L.A., 1998. Permanent impairment in the feeding behavior of grayling (*Thymallus thymallus*) exposed to methylmercury during embryogenesis, *Sci. Total Environ.*, 213, p. 247-254.
6. Latif, M.A., Bodaly, R.A., Johnston, T.A., Fudge, R.J.P., , 2001. Effects of environmental and maternally derived methylmercury on the embryonic and larval stages of walleye (*Stizostedion vitreum*), *Environ. Pollut.*, 111, p. 139-148.
7. Stickel, L.F., Stickel, W.H., McLane, M.A.R., Bruns, M., 1977. Prolonged retention of methyl mercury by mallard drakes, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 18, p. 393-400.
8. Van der Molen, E.J., Blok, A.A., de Graaf, G.J., 1982. Winter starvation and mercury intoxication in grey herons (*Ardea cinerea*) in the Netherlands, *Ardea*, 70, p. 173-184.
9. Heinz G.H., D. J. Hoffman, J. D. Klimstra, K. R. Stebbins, S. L. Kondrad, C. A. Erwin, 2009. Species Differences in the Sensitivity of Avian Embryos to Methylmercury. *Arch Environ Contam Toxicol.*, 56, p. 129–138.
10. Burgess N.M., M. W. Meyer, 2008. Methylmercury exposure associated with reduced productivity in common loons. *Ecotoxicology*, 17, p. 83–91.
11. Eisler, R., 1987. Mercury hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review, *U.S. Fish Wildl. Serv. Biol. Rep.* 85 (1.10).

12. Henny, C.J., Grove, R.A., Bentley, V.R., 2000. Effects of selenium, mercury, and boron on waterbird egg hatchability at Stillwater, Malheur, Seedskadee, Ouray, and Benton Lake National Wildlife Refuges and surrounding vicinities, Bureau of Reclamation, Nat. Irrigation Water Qual. Program Information Rep. No. 5, 79 p.

13. Dansereau, M., Lariviere, N., Tremblay, D.D., Belanger, D., 1999. Reproductive performance of two generations of female semidomesticated mink fed diets containing organic mercury contaminated freshwater fish, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 36, p. 221-226.

14. Borg, K., Wannorp, H., Erne, K., Hanko, E., 1969. Alkyl mercury poisoning in terrestrial Swedish wildlife, Viltrevy, 6, p. 301-379.

15. Roelke, M.E., Schultz, D.P., Facemire, C.F., Sundlof, S.F., 1991. Mercury contamination in the free-ranging endangered Florida panther (*Felis concolor coryi*), Proc. Am. Assoc. Zoo Vet., 20, p. 277-283.

16. Harada, M., Smith, A., 1975. Minamata disease: a medical report, in Minamata, Smith W.E. and Smith, A.M., Eds., Holt, Rinehart and Winston, New York, p. 180-192.

РТУТЬ В ГИДРОСФЕРЕ

Т.И. Моисеенко

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва, moiseenko@geokhi.ru

Ртуть, поступая в атмосферу с промышленными выбросами, в результате сгорания различных видов топлив, с пылью, поднятой ветром, продуктами вулканической деятельности, переноситься воздушными потоками на большие расстояния и оседает на поверхности Земли, с поверхностным стоком поступает в реки, озера и моря. Общее поступление ртути в окружающую среду оценивается в 5-10 тыс. т в год, из которых на долю антропогенных источников приходится от 1/2 до 2/3 общей эмиссии ртути [1]. За прошлое столетие, эмиссия ртути от горно-добывающей промышленности и сжигания различного вида топлив, увеличилось от 2 до 20 раз. Несколько крупных вулканических извержений в прошлом столетии добавили в глобальный круговорот ртути на Земле 10^3 - 10^4 т [2]. В последние два десятилетия использование и антропогенное рассеивание элемента снизились. Технофильность ртути (отношение добычи к кларку литосферы) в 60-х годах составила 5×10^8 [3] к 2000г. снизилась почти в два раза и составила до 2.8×10^8 [4]. На рис. 1 приведен пример снижения эмиссии и выпадения ртути в Европе.

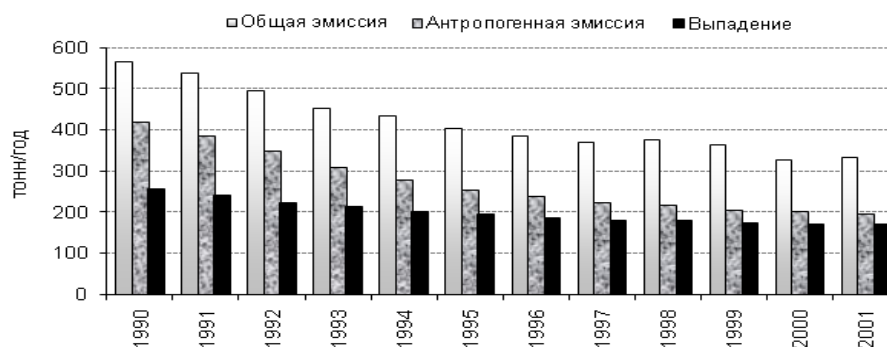


Рис. 1. Тенденции снижения эмиссии и выпадений ртути в Европе в период 1990-2001 гг. [5].

Глобальный поток поступления ртути в гидросферу оценивается в 6 тыс. т. Примерно 1/3 общего потока поступающей в круговорот ртути (2 тыс. т) циркулирует в системе океан – атмосфера [6]. В водной среде ртуть существует в виде множества физических и химических форм с огромным разнообразием свойств, которые определяют сложный механизм ее распространения, накопление в живых организмах и токсичные свойства. Наиболее важные химические формы ртути в водных экосистемах: элементарная ртуть (Hg^0), неорганическая ртуть (Hg^{2+}), метилртуть (CH_3Hg^+), диметилртуть (CH_3HgCH_3) [7]. В биогеохимическом цикле ртути можно выделить большой (литосфера↔атмосфера↔гидросфера) и малый (вода↔дно) круговороты. Бактериальное превращение неорганической ртути в метилртуть является важной особенностью круговорота ртути в любой водной экосистеме, первая стадия во всем процессе биоаккумуляции и миграции по трофической цепи.

Ртуть в поверхностных водах суши мигрирует в двух основных фазовых состояниях - в растворенной форме и в составе взвеси. В свою очередь, в растворенной форме она может находиться в виде двухвалентного иона, гидроксида ртути, комплексных соединений (с хлором, органическим веществом и др.). Важнейшими аккумуляторами ртути, особенно в условиях загрязнения, являются взвесь и донные отложения водных объектов. Процессы метилирования особенно интенсивно протекают в верхнем слое богатых органическим веществом донных отложений водоемов, во взвешенном в воде веществе, а также в слизи, покрывающей рыбу. Типичные фоновые уровни валовой ртути (растворенные формы) в природных пресных водах составляют 0,03-0,07 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. Метилртуть, выделяясь из донных осадков, включается в биогеохимические циклы [8]. Вследствие того, что производные ртути биodeградируют очень слабо, ртуть имеет тенденцию накапливаться в трофической структуре экосистем.

На примере озера Оногадо, Штат Нью-Йорк, которое ранее получало ртутные стоки, показано повышение концентрации ртути от фитопланктона и беспозвоночных к рыбам. Накопление ртути в хищных рыбах было значительно выше, чем у рыб, питающихся планктоном или бентосом. Фактор биоаккумуляции возрастал с более высоким трофическим уровнем как в пелагическом, так и бентосном компонентах пищевой сети, изменяясь от $8,3 \times 10^4$ для бентосных беспозвоночных, до $3,7 \times 10^6$ для рыбоядных рыб [9] (рис. 2).

По мере продвижения по пищевой цепи увеличивается как общее содержание ртути в организме, так и доля метилированной ртути. Watras et al. [10] на примере 15 озер в Северной Висконсин показали, что в воде основной формой содержания ртути является ионная, в органической взвеси на долю метилртути приходится 11%, в зоопланктоне – 18%, в пелагических рыбах – 95% (табл. 1) Метилированная ртуть относится к липофильным соединениям, чем объясняется ее высокое сродство к жирам и способностью к биоаккумуляции в рыбах.

В исследованиях показано, что накопление ртути в организме рыб зависит как от факторов среды (рН, минерализации, содержания органического вещества), так и от физиологического состояния самой рыбы – содержание ртути в организме рыб увеличивается с их возрастом. Накопление ртути зависит также от мест обитания, например концентрация ртути в щуке, обитающей преимущественно в литоральной зоне, может быть значительно выше, чем у других видов, живущих в открытых водах пелагической части водоемов [4].

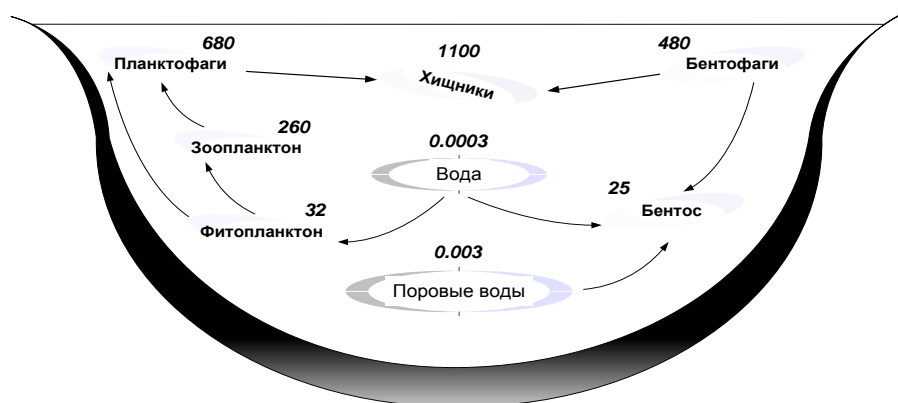


Рис. 2. Повышение концентрации ртути при передаче от низших к более высоким уровням трофической структуры экосистемы озера Оногадо (шт. Нью-Йорк), загрязненного ртутными стоками [9].

Таблица 1. Биоаккумуляция ртути и метилртути (нг/г сырого вещества) в трофической цепи для 15 озер Висконсина (в числителе средние значения; в знаменателе пределы варьирования) [10]

Компоненты экосистемы	Кол-во озер	Hg _{общ}	Hg ²⁺	Метил-Hg	% метил-Hg от общего содержания
РОВ	15	193 (84-326)	170 (77-279)	23 (3-61)	11 (4-22)
Микросестон	15	202 (43-343)	170 (30-316)	34 (13-94)	18 (7-34)
Зоопланктон	15	83 (33-206)	29 (10-48)	53 (6-161)	57 (11-83)
Пелагические рыбы	14	512 (131-924)	27 (7-48)	485 (124-876)	95

Антропогенное закисление вод способствует более активной миграции ртути в водные системы и ее аккумуляции в рыбах. Концентрация ртути в рыбе обратно пропорциональна рН или щелочности озерной воды, что связано с более активным процессом метилирования ртути микробами, которое в свою очередь обратно пропорционально рН на поверхности донных отложений [11]. Высокий уровень биоаккумуляции ртути отмечен в окуне из закисленных озер Карелии, как и в озерах с высоким содержанием гумусовых кислот [12]. Аналогичные факты установлены для озер всей Скандинавии [13], включая озера Кольского Севера – в закисленной воде рыбы накапливают большие количества ртути при одних и тех же концентрациях в воде [11]

Особо следует остановиться на проблеме биоаккумуляции метилированной ртути в водохранилищах и, соответственно, обитающих в них рыбах. Высокие темпы поглощения ртути рыбами отмечались во вновь созданных водохранилищах. В недавно затопленных почвах уровень содержания ртути повышается в несколько раз, что связано с увеличением темпов метилирования ртути в окислительных условиях. Последняя включается в пищевые цепи экосистемы и в высоких концентрациях накапливается в рыбах. Например, общее содержание ртути в большом американском черном окуне из новых водохранилищ (не более 3 лет) превышало 3,1 мг/кг сырого веса [14]. В «старых» водохранилищах (созданных более 35 лет назад) уровень содержания метилртути в рыбах значительно

ниже даже в тех случаях, когда в водоемы поступают сточные воды, содержащие ртуть. Это феномен объясняется восстановительными условиями у дна в «старых» водохранилищах, в которых происходит связывание ртути с соединениями серы и делает ее менее доступной для рыб. При одних и тех же концентрациях ртути в воде ее содержание в рыбах повышается при увеличении содержания в воде органического вещества [4].

Ртуть в морской среде. В морскую среду попадает около 5 тыс. т. ртути, общее ее количество в водах Мирового океана оценивается в 10 тыс. т при средней концентрации 0,01-0,03 мкг/л [6]. Поведение ртути в морской среде зависит от биологических факторов (включая активность фитопланктона, влияющую на процессы метилирования и восстановления ртути в водной толще, что непосредственно определяет биогеохимическое поведение и биодоступность ртути) и физико-химических условий морской воды (температура, содержание кислорода, содержание органического вещества). В распределении различных форм ртути в океанской экосистеме имеются некоторые закономерности. 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 – наблюдались самые высокие концентрации монометилртути и диметилртути [15].

Морские водоросли способны аккумулировать ртуть в своих клетках в концентрациях, которые в сотни раз превышают содержание ртути в морской воде. Фито- и зоопланктон аккумулирует ртуть в широком диапазоне концентраций 30 - 3800 мкг/кг сухой массы, в рыбах фактор аккумуляции ртути может превышать 40000 [16]. Среди морских животных тунец, оказывается, больше всех других видов в естественных условиях имеет тенденцию накапливать Hg в своих тканях. Концентрации ртути в мышечной ткани таких рыб Северной Атлантики, как треска, мерланг, камбала, лиманда, палтус, изменяются в пределах от 0,03 до 0,35 мг/кг сырого веса. В мидиях (*Mutilus edulis*) они находятся в пределах 0,002-0,17 мг/кг [9].

Большой вклад в биогеохимический круговорот ртути в океане вносят геотермальные области. Вокруг зон разгрузки «черных курильщиков» отмечаются самые высокие концентрации ртути в воде и накопления в моллюсках (табл. 2).

Хроническое действие сублетальных доз ртути на рыб может проявляться: 1) в подавлении интенсивности синтеза ферментов и протеинов в печени, почках и головном мозге; 2) в структурных изменениях эпидермальной слизи рыб; 3) в снижении жизнеспособности спермы, задержке эмбриогенеза и уменьшении выживаемости второго поколения мальков; 4) в ухудшении обонятельной функции, зрения и дыхания; 5) в ухудшении способности к осморегуляции и др. При изучении устойчивости различных стадий развития рыб к воздействию ртути, было установлено, что на стадии икры они более подвержены ртутной интоксикации. Органические соединения ртути более токсичны для рыб, нежели неорганические. Например, LC₅₀ (24ч) хлорида метилртути для мальков радужной форели составляла 0,084мг/л, тогда как хлорида ртути – 0,9 мг/л. В исследованиях было установлено, что у водных животных, обитающих в ртуть загрязненных водах повышалась толерантность к выживанию, которое оплачивалось снижением их адаптации к другим экстремальным условиям. Потомств у ртуть толерантных особей было также более устойчивым к действию высоких доз ртути. [9, 18]

Таблица 2. Сравнительные показатели содержаний и накоплений ртути в трех глобальных биофильтрах океана (построена по данным Л.Л. Деминой [17])

Область океана	Маргинальный фильтр	Открытый океан	Глубоководные гидротермы
Содержание растворенной ртути в воде, Моль/л, 10^4	0,4	0,001	1-5
Содержание (мкг/г сухого вещества)			
в планктоне	0,006	0,06	-
в макрофитах	0,06	-	-
в бентосе (моллюски)	0,029	-	0,57
Показатели биоаккумуляции (мкг/м ²) площади биотопа	0,022	0,025	0,26

Рыбоядные птицы, питающиеся рыбами из загрязненных водоемов, безусловно, подвергаются риску токсичного отравления ртутью. Например, большая северная утка гагара (*Gavia immer*) откладывает меньше яиц и охотнее покидает гнездо, если количество ртути в съеданной рыбе достигает 0,3–0,4 мг/кг веса. Ртуть часто обнаруживается в водных птицах в высоких концентрациях и считается возможной причиной их вымирания. Такие птицы как исчезающий лесной аист (*Mysticaria Americana*) содержат столь высокие уровни ртути, что, теоретически, они должны вызывать сублетальные эффекты. Например, в канадских озерах Сент-Клэр концентрация ртути в рыбах составляла 2–4, в мышцах большой голубой цапли 23, в печени – 175 мг/кг сыр.веса [14]. Максимальное среднее ее содержание ртути в рыбе, добытой для употребления, не должно превышать 0.3 мг/кг [19]. У людей, питающихся рыбой из некоторых финских озер, наблюдалась самая большая встречавшаяся высоких концентраций ртути в организме (до 30 мг/кг) [18].

Таким образом, экологическая опасность ртути в гидросфере заключается в ее непосредственном токсичном влиянии на водных обитателей, способности включаться в биогеохимические циклы с тенденцией к биоаккумуляции в трофической структуре водных экосистем, длительно циклировать и накапливаться в рыбах организмах в количествах, представляющих опасность для человека.

Литература

1. Maily M., Bishop K., Bridman L. et al. Critical levels of atmospheric pollution for operation modeling of mercury in forest and lakes ecosystems // Sc. Tot. Environ. 2003. V.304. P. 83-106.
2. Pyle D. M. Mather T.A. The importance of volcanic emission for global atmospheric mercury cycle // Atmospheric Environ. 2003. V.37. P. 5115-5124.
3. Перельман А.И. Геохимия природных вод. М.: Наука, 1982. 154 с.
4. Моисеенко Т.И. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. М.: Наука, 2006. 261 с.
5. Heavy metals:transboundary pollution of the environment. EMEP Status Report 2/2004 June 2004 // <http://www.emep.int>.
6. Phillips D.J.H. The Chemistries and Environmental Fates of Trace Metals and Organochlorines in Aquatic Ecosystems. // Marine Pollution Bulletin, V.31. 1995. P. 193-200.
7. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 270 с.
8. Никаноров А.М., Жулидов А.В. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 312 с.
9. Heath A.G. Water pollution and fish physiology. Lewis Publ., Amsterdam. 2002. 506 p.

10. *Watras C.J., Back R.C., Halvorsen S. et al.* Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs // *Sc. Tot. Environ.*, 1998. 219. P. 183-208.
11. *Моисеенко Т.И.* Закисление вод: факторы, механизмы и экологические последствия. М: Наука, 2003, 276 с.
12. *Haines T.A., Komov V.T., Matey V. E., Jagoe C.H.* Perch Mercury Content is Related to Acidity and Color of 26 Russian Lakes // *Water, Air, Soil Pollut.*. 1995. V. 85. P. 823-828.
13. *Rosseland B.O.* Ecosystem function: biological impacts of pollution of heavy metals in aquatic ecosystems; examples from ongoing projects. Proceeding from Workshop on Heavy metals (Pb, Cd and Hg) in surface water. Norway, Oslo, 2002. NIVA-reprint. P. 18-20.
14. *Мур Дж. В., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния. М. Мир, 1987. 288 с.
15. *Forstner U., Wittman GTW.* Metal pollution in aquatic environment. Berlin, Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 1981, 272 p.
16. *Gochfeld M.* Case of mercury exposure, bioavailability and absorption. // *Ecotoxicology and Environment Safety*. 2003. V. 56. P. 174 – 179.
17. *Демина Л.Л.* Биогенная миграция микроэлементов в океане. Дисс. ... докт. наук. М., 2010. 278с.
18. *Friedmann A.S., Kimble Costain E., Deborah L., MacLachy, Stansley W., Washuta E.J.* Effect of Mercury on General and Reproductive Health of Largemouth Bass (*Micropterus salmoides*) from Three Lakes in New Jersey. // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2002. V. 52. P. 117-122.
19. MAFF. Fishery and Food. Aquatic Environment Monitoring Report of Ministry of Agriculture,. Directorate of Fisheries Research, Lowestoft, 1995, No 44. 89 p.
20. *Wright, D.A.* Trace Metal and Major Ion Interactions in Aquatic Animals // *Marine Pollution Bulletin*, 1995. V.31. P. 8-18.

РТУТНАЯ ДЕГАЗАЦИЯ ЗЕМЛИ: ГЕОЛОГО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

Н.А. Озерова

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии
и геохимии РАН, Москва, o-zero-v@mail.ru*

Разработка концепции о ртутной дегазации Земли формировалась, начиная с 70-х годов, в рамках проблемы источников ртути (Hg) в рудных месторождениях на континенте.

Исследования проводились нами на основе всех известных геологических и геофизических материалов и результатов специальных геохимических исследований по поведению Hg в различных природных процессах – магматическом, осадочном, осадочно-мета-морфическом и в рудообразующих процессах, а также в метеоритах. Изучение ртутоносности магматических пород, включая различные типы ультраосновных пород, а также кимберлитов и заключенных в них ксенолитов – отторженцев верхней мантии, позволили прийти к заключению, что те глубинные уровни Земли, которые представлены на поверхности этими породами, обеднены Hg, т.е. верхняя мантия деплетирована, дегазирована в отношении Hg, а более глубокие уровни – нижняя мантия, судя по ртутоносности каменных метеоритов, существенно обогащены Hg (Ozerova et al., 1973). Поступление Hg из мантии Земли хорошо объясняется механизмом прожигания флюи-

дами вещества мантии, предложенным Ф.А. Летниковым (2001, 2002). На верхних этажах флюиды мигрируют по зонам глубинных разломов в периоды активизации этих разломов или их отдельных звеньев и участвуют в формировании месторождений различного состава.

Проиллюстрируем современную ртутную дегазацию на ряде примеров.

Линеамент Карпинского. Днепровско-Донецкая впадина (ДДВ) и Донбасс – фрагмент линеамента Карпинского (рис. 1), где в узлах пересечения продольных и поперечных глубинных разломов локализованы ртутьсодержащие месторождения: ртутно-полиметаллическое Славинское месторождение и Никитовское ртутное поле с широким развитием в его пределах ртутьсодержащих углей (Hg – до 0,03 %, извлекалась на Горловском коксохимическом заводе в количестве 17–40 т ежемесячно). Далее на восток находятся ртутьсодержащие месторождения: сурьмяное Веровское, свинцово-цинковые Нагольного Кряжа и угольные Донецко-Макиевского района.

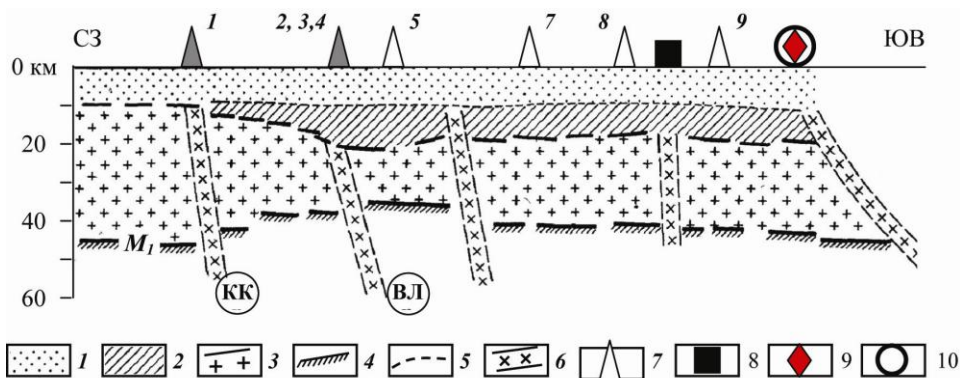


Рис. 1. Положение изученных месторождений на сейсмологическом разрезе вдоль ДДВ

1, 2 – осадочные комплексы: 1 – верхнего палеозоя и мезозоя, 2 – рифея и нижнего палеозоя; 3 – кристаллический фундамент; 4 – поверхность М; 5 – сейсмическая граница верхнего и нижнего осадочных комплексов; 6 – зоны поперечных глубинных разломов (в кружках: КК – Криворожско-Комаричский, ВЛ – Верховцевско-Львовский разломы); 7 – газовые месторождения с содержанием $Hg > 1 \cdot 10^{-6}$ г/м³: 1 – Гадячское, 2, 3, 4 – Опошнянское, Солоховское, Бельское; $Hg < 1 \cdot 10^{-6}$ г/м³: 5 – Машевское, 7 – Ефремовское, 8 – Шебелинское, 9 – Спиваковское (зачернены месторождения с повышенными концентрациями Hg); 8, 9 – рудные месторождения: 8 – Славинское, 9 – Никитовское; 10 – угольное месторождение (Центральный угольный район Донбасса)

Здесь же, в пределах ДДВ, нами установлены ртутьсодержащие газовые месторождения (Озерова, Пиковский, 1982; Озерова, Добрянский, 2001). Обращает на себя внимание тот факт, что практически все месторождения с наиболее повышенными содержаниями Hg приурочены к поперечным Криворожско-Комаричскому и Верховцевско-Львовскому разломам мантийного заложения, обрамляющим с запада и востока Криворожско-Кременчугскую тектоническую зону. Это месторождения Гадячское, Бельское и Солоховское. Особенно выделяется высокими содержаниями Hg месторождение Опошня (до $1 \cdot 10^{-2}$ г/м³). Оно находится в наиболее проницаемой для мантийных флюидов зоне – узле пересечения сразу двух линеаментов мантийного заложения: линеамента Карпинского и Верховцевско-Львовского разлома, одного из ветвей Аравийско-Африканского линеамента (Чекунов, 1972). Все другие месторождения, расположенные в пре-

делах линеамента Карпинского, но вне поперечных зон мантийного заложения, характеризуются чрезвычайно низкими содержаниями Hg: $(0,01-0,6) \cdot 10^{-6}$ г/м³. Появление Hg в газах рассматривается как следствие ртутной дегазации Земли – углеводородная ветвь ртутной дегазации. Современное ее проявление хорошо иллюстрируется по измерениям Hg в приземной атмосфере по поперечному региональному профилю через ДДВ. Установлены атмосферические ореолы Hg в приземной атмосфере, где максимальные концентрации Hg четко приурочены к зонам глубинных разломов мантийного заложения.

Западная часть линеамента Карпинского подробно описана в наших с Ю.И. Пиковским работах. Здесь в узлах пересечения разломов линеамента Карпинского с крупными поперечными глубинными разломами мантийного заложения (судя по геотраверсу TS-1) расположены газовые месторождения с весьма высокими концентрациями Hg (до пределов насыщения в месторождении Зальцведель-Пекензен) и запасами Hg до 3 тыс. т. В ряде этих месторождений Hg попутно извлекается. Кроме ртути содержащих газовых месторождений, в этой части линеамента Карпинского расположены ртутьсодержащие рудные месторождения, где Hg в разные годы попутно извлекалась на металлургических заводах: медно-серебряное месторождение Гортдрам в Ирландии и колчеданное Рамельсберг в Германии.

Курило-Камчатская провинция. Объекты исследования на Камчатке: вулканы Безымянный, Ключевской, Мутновский, Авачинский, Кихпинич, кальдера Узон, районы термальных Киреунских источников и холодных Пиначевских, участки зон глубинных разломов; на Курильских островах: вулканы Эбеко (о-в Парамушир), Менделеева и Головнина (о-в Кунашир). Исследовалось поведение Hg в приземной атмосфере, в продуктах фумарольной и гидротермальной деятельности, и описаны проявления Hg минерализации, сформировавшейся из фумарольных газов. Регистрация содержаний Hg проводилась во время пешеходных маршрутов и с движущейся платформы: вертолет, дельтаплан. Результаты анализировались на основе известных геолого-тектонических построений, сейсмовулканической модели глубинного строения изучаемых районов, сейсмических исследований и т.д. Все изученные объекты характеризуются повышенными содержаниями Hg в приземной атмосфере. Максимальная высота, где обнаружена Hg над вулканами – 500 м (на высоте 600 м от кратера Ключевского вулкана она уже не обнаружена), а на гидротермальных полях – 100–180 м (выше ртутнометрическая съемка не проводилась). Hg установлена в газе и конденсатах пара действующих фумарол. Она обнаружена также в газовом шлейфе на вулкане Безымянный на выходе из кратера. Возгоны (сульфаты и хлориды), отобранные на действующих вулканах, обогащены Hg в различной степени, особенно из высокотемпературных фумарол. Заметно выделяется фумарольная сера. В образцах, отобранных на выходе парогазовых струй на всех изученных нами вулканах, Hg содержится в количестве $n \cdot 10^{-5}-0,13$ %; это обогащение хорошо проявляется при сравнении с серой, образовавшейся в осадочных породах ($1 \cdot 10^{-6}$ % Hg), где нет подпитки за счет ртути содержащих флюидов.

Особо следует остановиться на ртутиносности Мутновского вулкана, где установлены высокие концентрации Hg в парогазовых струях. В нашем распоряжении был материал по конденсатам пара фумарольных струй из кратера вулкана за несколько лет; при этом мы дважды посещали кратер в периоды активности его фумарольной деятельности. Наблюдалась синхронная связь между усилением вулканической активности соседнего вулкана Горелый и поступлением Hg в составе флюидов в кратер Мутновского вулкана. Во время сильного взрывного

извержения вулкана Горелый в 1980 г. отмечалось значительное усиление фумарольной деятельности на Донном фумарольном поле Мутновского вулкана, и содержание Hg в газах высокотемпературных фумарол достигало $7 \cdot 10^{-5}$ г/м³, а в конденсате пара была установлена самая высокая среди известных концентрация Hg – $2 \cdot 10^{-3}$ г/л. Меньший по масштабу всплеск эксгаляций Hg в Мутновском вулкане наблюдался в 1963 г.: в донных фумаролах активной воронки было зафиксировано $7 \cdot 10^{-5}$ г/л Hg в конденсате пара. В это время усилилась деятельность фумарол Мутновского вулкана по сравнению с предыдущими годами, и заметно повысилась активность донных фумарол в кратере вулкана Горелый. С ослаблением вулканической активности содержание Hg в конденсатах пара из фумарольных струй Мутновского вулкана заметно снижалось ($n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-7}$ г/л).

Специальные исследования, проведенные нами совместно с В.А. Широковым для Мутновского блока Камчатки (где расположены вулканы Мутновский и Горелый), по выявлению взаимосвязи между сейсмической активностью (мантийные глубины 70–300 км), вулканической деятельностью и интенсивностью поступления Hg в составе флюидов, свидетельствуют о мантийном уровне ртутной дегазации в этой провинции.

Следует указать, что в ряде случаев установлены ртутные ореолы в приземной атмосфере в отсутствие каких-либо проявлений современной вулканической и гидротермальной деятельности, но четко приуроченные к зонам глубинных разломов.

При обсуждении глубинности процесса ртутной дегазации важно подчеркнуть корреляцию Hg с «мантийным» гелием. Детальные исследования, проведенные Б.Г. Поляком, А.М. Рожковым, Э.М. Прасоловым и И.Л. Каменским, показали, что в пределах Восточной Камчатки выделяются три геотермальных района, где изотопные отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ достигают максимальных величин: Узон-Гейзерный, Мутновский и Паужетско-Кошелевский. Именно в этих районах зафиксированы высокие содержания Hg в парогазовых струях – газах и конденсатах. Повышенные отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ отмечены и на вулкане Менделеева (Толстихин, Мамырин, Басков), где в настоящее время формируется ртутное оруденение при широком участии ртути содержащих парогазовых струй.

Из вышеизложенного следует, что процессы современной ртутной дегазации в Курило-Камчатском регионе проявлены весьма широко, и не только в связи с проявлениями вулканической и гидротермальной деятельности, но также и вне их, и реализуются по зонам глубинных разломов мантийного заложения в периоды активизации этих разломов.

Океан. В последние годы нами получен материал по ртутоносности океанических новообразований по трем регионам: Срединно-Атлантическому хребту, Восточно-Тихоокеанскому поднятию и Западно-Тихоокеанской транзитали, свидетельствующий о ртутной дегазации в океане (Озерова, 2007; Ozerova et al., 2004). Анализ глубинных рудогенерирующих структур, поставляющих ртутьсодержащие флюиды, предпринятый С.И. Андреевым (Озерова, Андреев, 2009) на примере Западно-Тихоокеанской транзитали, и сейсмо-томографические исследования, выполненные в районе котловины Северо-Фиджийского моря (Колобов и др., 2003), позволяют предполагать наличие мощного глубинного энергетического потока, поднимающегося из мантии с глубин в несколько сотен км, с которым, по-видимому, связаны ртутьсодержащие флюиды.

Проявление современных процессов ртутной дегазации в надводной атмосфере установлено нами в прибрежной с Камчаткой акватории Тихого океана в результате непрерывных измерений содержаний Hg с движущегося судна по

маршруту Петропавловск Камчатский– Усть-Камчатск (в прямом и обратном направлениях) при регулярной привязке к штурманской карте. Выявлена серия газортутных аномалий, которые по данным МОВ, приурочены к зонам тектонических нарушений. Разломы в пределах Камчатки СЗ простираются хорошо трассируются на ЮВ на ртутные аномалии в океане. Совокупное рассмотрение ртутоносности этих структур свидетельствует о ртутной дегазации в их пределах.

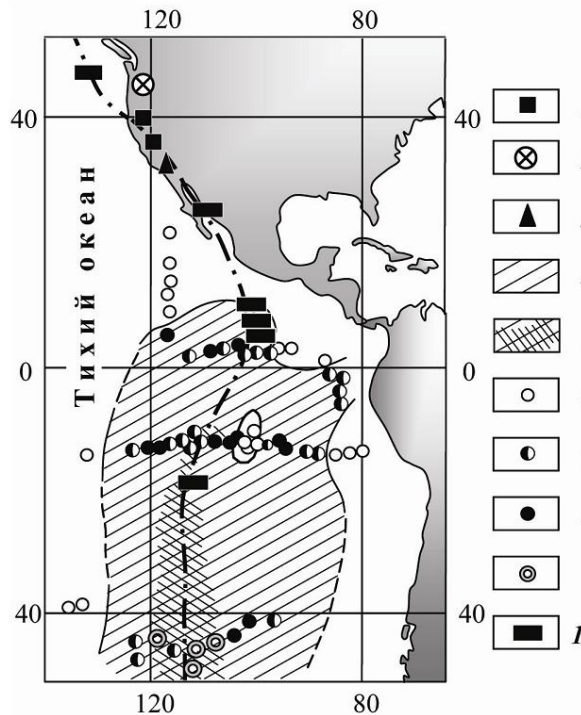


Рис. 2. Размещение Hg-содержащих объектов в пределах ВТП и его северного продолжения

1 – киноварные месторождения Калифорнии; 2 – вулкан Сент-Хеленс; 3 – Hg-содержащее газонефтяное месторождение Цимрик; 4, 5 – области ВТП с содержанием Hg в донных осадках (в %): 4 – $2 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-5}$, 5 – $> 2 \cdot 10^{-5}$; 6–9 – точки отбора проб с содержанием Hg (в %): 6 – $< 2 \cdot 10^{-6}$, 7 – $2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$, 8 – $1 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-5}$, 9 – $> 2 \cdot 10^{-5}$; 10 – ртутьсодержащие сульфидные постройки в океане

Такая сопряженность ртутьсодержащих природных объектов по единым зонам глубинных разломов океан-континент рассмотрена нами и в глобальном масштабе: Африкано-Аравийский линеймент (рифтовая зона Красного моря) и его северо-западные и северные ответвления (Красноморско-Вардарская зона, тектоническая зона

Верховцевско-Львовского разлома и Транскавказское поднятие) и Восточно-Тихоокеанское поднятие – разлом Сан-Андреас – срединно-океанические хребты на севере. В качестве примера охарактеризуем Восточно-Тихоокеанское поднятие и его продолжение на север, принадлежащее к основным меридиональным стволам мировой рифтовой системы (рис. 2). В пределах зоны регионального разлома Сан-Андреас на континенте находятся ртутные месторождения: Нью-Альмаден, Нью-Идрия, характеризующиеся широким развитием

углеводородов. Здесь же известны ртутьсодержащие термальные источники, где в настоящее время формируется ртутная минерализация: Сульфур-Бэнк и Стимбот-Спрингс. Газовая фаза источников Сульфур-Бэнк существенно обогащена ртутью. Южнее ртутных месторождений в пределах зоны разломов Сан-Андреас расположено газонефтяное месторождение Кимрик с чрезвычайно высокими концентрациями Hg в нефтях и углеводородных газах. Запасы Hg на месторождении порядка 1 тыс. т. В годы «ртутного бума» – 60-ые годы прошлого столетия месторождение эксплуатировалось как собственно ртутный объект. Геологоструктурная позиция ртутных и ртутьсодержащего нефтяного месторождений и данные по изотопному составу углерода, кислорода и водорода (Vredenburg, Cheney, 1971; White, Barnes, O'Neil, 1983) позволяют полагать, что Hg в составе

флюидов и гидротерм поступает из глубин Земли по зоне глубинного разлома Сан-Андреас, а углеводороды поступают в зону этого разлома с нефтяными водами из нефтегазоносного бассейна Great Valley, расположенного к востоку от ртутного пояса Калифорнии. И наконец, в северной части региона, в районе зоны разломов Сан-Андреас находится вулкан Сент-Хеленс, в эруптивной туче которого во время извержения вулкана в 1980 г. обнаружены повышенные содержания Hg в газовой составляющей – до $1,8 \cdot 10^{-6}$ г/м³ (Varecamp, Buseck, 1981).

В океанической части этой планетарной структуры нами установлены повышенные содержания Hg в сульфидных постройках на дне океана – до $1 \cdot 10^{-3}$ % в постройке Хуан де Фука. А.Ю. Лейн с коллегами (1988) приводит более высокие значения Hg в двух образцах сульфидов железа – 0,01 и 0,21 % (по данным рентгено-спектрального микроанализа). Кроме того, следует указать, что К. Boström и D.E. Fisher (1969) выявили в южной части Восточно-Тихоокеанского поднятия обширный ареал Hg в донных осадках, а Сох и McMarty (1981) обнаружили повышенные содержания Hg в колонках скважин. В пределах ртутного ареала в донных осадках Clark et al. (1969) установили «мантийный» гелий. Приведенные материалы позволяют полагать, что по всей этой сложной структуре океан-континент: Восточно-Тихоокеанское поднятие – разлом Сан-Андреас – срединные океанические хребты на севере проявляются процессы ртутной дегазации Земли.

Из вышеизложенного следует, если раньше ртутная дегазация была установлена для континентального блока земной коры, то теперь с учетом результатов исследований в океане ее следует рассматривать как глобальный процесс. Согласно предложенной концепции Hg в потоке флюидов поступает из мантии Земли по зонам глубинных разломов при активизации этих разломов (или их отдельных звеньев) и участвует в различных природных процессах, тем самым обеспечивая Hg различные природные образования на континенте и в океане, а также ртутные аномалии в подвижных поясах Земли.

В процессе исследований в ряде регионов выявлена интересная закономерность: приуроченность рудных и газонефтяных месторождений с повышенными концентрациями Hg к единым тектоническим структурам мантийного заложения. Это позволило предложить новое направление в металлогении Hg – нафтометаллогению Hg, а в рамках этого направления выделять ртутные пояса нового типа – по ртутьсодержащим месторождениям различного состава (рудным и газонефтяным). К ним относятся: западная часть линеамента Карпинского, Паннонско-Волынский линеамент и др. Подобные структуры являются основой для регионального прогнозирования ртутьсодержащих рудных и газонефтяных месторождений.

Несколько слов об *эволюции процессов формирования ртутных концентраций в истории развития Земли*. Известно, что ртутные (киноварные) месторождения формировались в основном в кайнозойскую и мезозойскую эпохи рудообразования; выделяется также позднегерцинский этап ртутного рудообразования. Это ранее рассматривалось как следствие направленного развития земной коры и мантии или разрушения ртутных месторождений при термометаморфизме. Широкие исследования ртутоносности рудных месторождений позволили внести определенные коррективы в наши представления о масштабах концентрации Hg в ходе эволюции Земли (Озерова, 1986). Нет оснований полагать, что направленное развитие Земли привело к образованию крупных ее концентраций лишь на поздних стадиях. Hg в больших количествах выделялась при процессах дифференциации и дегазации Земли на протяжении всей ее геологической исто-

рии. Менялась лишь форма ее проявления; и в этом заключается эволюция процессов формирования ртутных концентраций в истории развития Земли. На ранних стадиях развития основная часть Hg соосаждалась как изоморфная примесь в широко развитых колчеданных и свинцово-цинковых месторождениях, сверхкрупных по масштабам, и характеризующихся высокой ртутоносностью (позднее, в истории развития Земли подобное не повторилось); например, месторождения Брокен Хилл в Австралии, Сулливан в Канаде, Болиден в Швеции и др., и в значительной степени рассеивалась в связи с широко проявленным базальтоидным магматизмом. А на поздних стадиях, особенно в киммерийский и альпийский этапы, когда резко сократился базальтоидный магматизм и связанное с ним сульфидное оруденение (Смирнов, 1979), Hg получила возможность выделяться в основном в виде своих самостоятельных (киноварных) месторождений и лишь частично в месторождениях других металлов, а также в газовых и газонефтяных месторождениях.

Экологические следствия. Материалы по ртутной дегазации Земли полезны не только в теоретическом плане, но и в прикладном отношении. Это, в первую очередь, относится к экологическому мониторингу, поскольку по своему вредному воздействию на здоровье человека Hg занимает среди несколько сотен токсичных веществ одно из первых мест. Человек подвергается воздействию Hg как непосредственно в природных условиях, так и в процессе своей производственной деятельности вследствие переработки ртутьсодержащего природного сырья. В обоих случаях первопричиной появления повышенных содержаний Hg, приводящего впоследствии к вредному воздействию на здоровье человека, является ртутная дегазация Земли.

В природных условиях Hg в числе других токсичных компонентов, выделяющихся при извержениях вулканов, может негативным образом влиять на здоровье человека. В газах эруптивной тучи во время извержения вулкана Сент-Хеленс (1980 г.) в 15 км от кратера установлено содержание Hg $7 \cdot 10^{-7} - 1,8 \cdot 10^{-6}$ г/м³, что заметно выше ПДК Hg в атмосфере населенных пунктов – $3 \cdot 10^{-7}$ г/м³. Высокие содержания Hg установлены нами в кратере Мутновского вулкана в парогазовых струях фумарол и грязевых котлов, что представляет серьезную опасность для вулканологов и туристов, посещающих подобные объекты. Выделение значительных количеств Hg во время извержений или продолжительной фумарольной деятельности должно учитываться в районах с достаточно плотным населением с точки зрения охраны окружающей среды. Кроме того, должен быть обеспечен санитарный контроль на Hg при проектировании геотермальных станций и парниковых хозяйств с использованием природного тепла современных гидротерм. Известно, что некоторые из опробованных гидротермальных систем характеризуются повышенной ртутоносностью. Таков, к примеру, Узон-Гейзерный геотермальный район (особенно кальдера Узон), по запасам термальных вод и выносу тепла принадлежащий основным геотермальным районам Камчатки. В случае возобновления добычи фумарольной серы на вулканах Курильской гряды – Менделеева и Эбеко, следует помнить о повышенных содержаниях Hg в этих объектах.

Два следующих примера относятся к ртутьсодержащим углеводородным газам. Поскольку о Hg в углеводородных газах стало известно сравнительно недавно – около 50 лет назад, она далеко не всегда включалась в число компонентов, обязательных для предварительного опробования газовых и газонефтяных месторождений. Известны случаи, когда в распределительную систему подключались газы для последующего их использования в бытовых и производственных

целях с весьма высокими содержаниями Hg. Другой пример – локального значения. Были описаны случаи поражения нижних зубов у детей, проживающих на Украине, в населенном пункте Опошня. При консультации с медиками мы пришли к заключению, что это связано с Hg. На территории населенного пункта находится газовое месторождение Опошня с повышенными содержаниями Hg в газах. Миграция ртутьсодержащих газов по разломам, трещинам и порам могла создавать локальные участки с повышенным ртутным фоном, а длительная эксплуатация месторождения – с 1972 г. и газоперерабатывающий завод, построенный вблизи населенного пункта, только усиливали этот эффект. Hg, попадая с воздухом в ротовую полость, растворялась в слюне, которая омывала нижнюю челюсть, и у детей, как наиболее подверженных вредным воздействиям, вызывала поражение зубов.

Весьма значительно выделение Hg в технологических процессах при термической переработке и сжигании различных полезных ископаемых (руды, уголь, нефть, газ и др.), что оказывает значительное негативное влияние на здоровье человека. Поэтому на основе природных закономерностей в распределении Hg следует предварительно оценивать месторождения в отношении их ртутности и, в случае необходимости, предусматривать очистку или попутную добычу Hg. Такие рекомендации были представлены нами в Министерство цветной металлургии СССР по попутному извлечению Hg в экологических целях из цинковых концентратов колчеданных месторождений Урала на одном из металлургических заводов в г. Челябинск.

При оценке ртутности нертутных природных объектов следует особое внимание обращать на масштабы переработки основного сырья. Так, несмотря на низкие содержания Hg в углях и нефтях, огромные масштабы их переработки обеспечивают высокую эмиссию Hg в атмосферу: в 2008 г. она составила 1422 т/год из общего количества Hg в 2536 т/год, выделившейся в различных технологических процессах по переработке природного сырья. Для сравнения: ртутное производство поставило только 40 т/год (Pitone et al., 2008). Наиболее масштабный поставщик Hg в атмосферу за счет сжигания и переработки угля – Китай. Известно, что эта ртуть, вследствие ветрового переноса, достигает берегов Северной Америки и рассматривается там как один из важных загрязнителей атмосферы.

В заключение укажем положительные перспективы в использовании Hg. Появились убедительные данные о возможности включения Hg в число элементов-индикаторов активизации вулканических процессов и при прогнозе землетрясений, а также для выявления геотермальных зон. Учет результатов прогноза позволит своевременно принять превентивные меры и по возможности минимизировать влияние вредных веществ, в том числе ртути, которые будут поступать при реализации этих процессов.

МЕТОД ТЕРМОДЕСОРБЦИИ КАК СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ ФОРМ РТУТИ. РЕАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Ю.Г. Таций

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва; tatsy@geokhi.ru*

Постановка ртутной проблемы в глобальном масштабе послужила причиной для интенсивного развития аппаратуры и разработки новых методик опреде-

ления ртути в различных средах. Вместе с тем, повышенный интерес к процессам трансформации ртути в окружающей среде, особенно с точки зрения токсичности ее соединений, привел к постепенному переходу от методов определения общей ртути, ставших рутинными, к методам определения конкретных форм этого металла, которые и определяют мобильность и биодоступность ртути. Известно, что различные химические формы ртути по увеличению токсичности делятся на следующие три группы: соли неорганической ртути; элементарная ртуть, ариловые или метиловые соединения ртути [1].

Метод термодесорбции известен с начала XX века, когда его использовали для оценки количества ртути в добываемой руде. В основе метода лежит способность ртути покидать твердую пробу при ее нагреве и переходить в газовую фазу. С развитием атомной абсорбции и атомной флуоресценции этот метод стали использовать для определения общей ртути в твердых образцах. Это позволило существенно снизить пределы обнаружения за счет устранения процедуры растворения проб, что также уменьшило вероятность загрязнения пробы и потерь ртути.

Для определения форм этот метод впервые был использован В.П. Федорчуком при изучении закономерностей формирования ореолов вокруг ртутных залежей [2]. Навески проб из ртутных месторождений подвергали 8-часовому нагреву при температурах 100, 200, 300 и более 450°C, а оставшуюся после этого в пробах Hg определяли химически. Полученные результаты позволили сделать выводы о формах ртути в месторождениях разного типа. В дальнейшем использование атомной абсорбции существенно упростило метод, позволив при этом

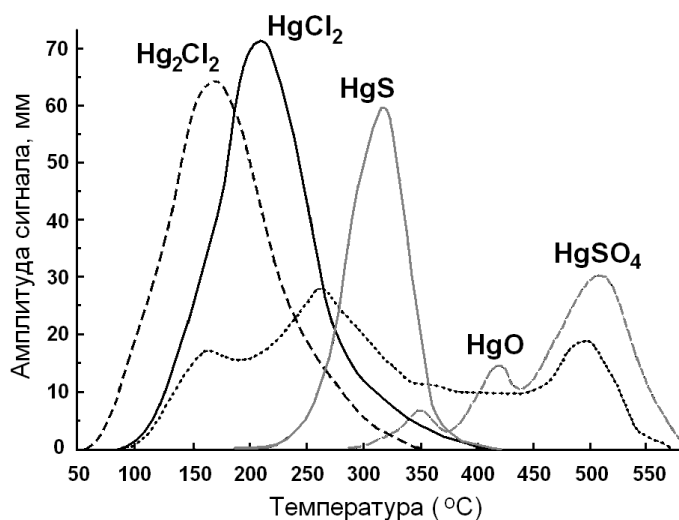


Рис. 1. Термограммы соединений ртути [3].

непрерывно регистрировать аналитический сигнал ртути при повышении температуры образца.

Первое систематическое исследование было опубликовано в 1973 г. [3], в котором была описана термодесорбция синтетических стандартов Hg_2Cl_2 , $HgCl_2$, HgO , $HgSO_4$ и HgS при нагреве со скоростью 17°C/мин в потоке воздуха (рис. 1). Для этих стандартов были получены различные термодесорбционные профили, что подтвердило применимость метода для определения

форм ртути.

Таким образом, сняв термоспектры реальных образцов и сравнивая их с предварительно полученными спектрами различных соединений ртути можно делать заключения о наличии конкретных форм металла и их возможной трансформации в окружающей среде. Такой подход использовали в основном для определения форм ртути и возможных путей их миграции в почвах и речных и

озерных донных отложениях загрязненных промышленных районов, а также возможности мобилизации Hg из хвостов и отвалов ртутных шахт [4,5-6].

Термодесорбционный метод определения форм ртути, но с несколько другой интерпретацией полученных термоспектров, использовали при исследовании первичных и вторичных ореолов рассеяния ртути при геохимическом поиске рудных месторождений. В результате этих работ было получено большое количество термоспектров для различных горных пород, рудопроявлений и месторождений ртути [7-10], при этом основное внимание уделялось качественной и полуколичественной оценке *минеральных форм* и самородной ртути, присутствующих в искусственных и природных минералах. На рис. 2 приведен усредненный термоспектр, предложенный на основе этого подхода, а в табл. 1 температурный диапазон, соответствующий максимуму каждой фазы [11].

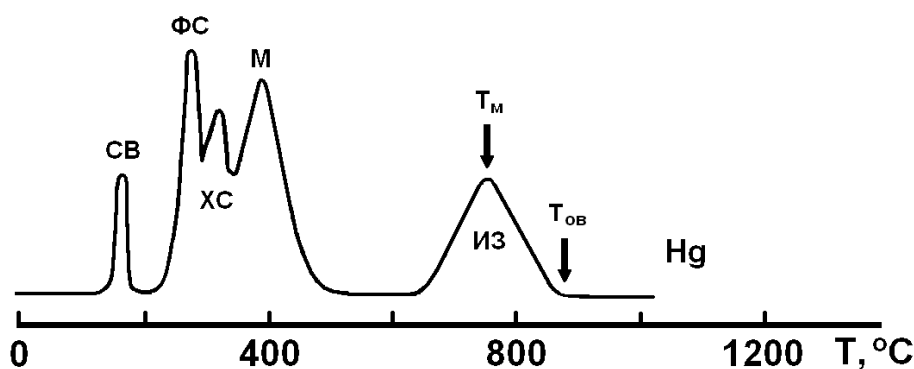


Рис. 2. Усредненный термоспектр неорганических форм ртути. СВ – свободная, ФС – физически сорбированная, ХС – хемосорбированная, М – минеральная (сульфидная), ИЗ – изоморфная.

В принципе оба подхода не противоречат, а дополняют друг друга, обладая общими достоинствами и недостатками. При этом, в первом случае, как правило, не учитывается существование сорбированных и минералогических форм, а во втором – в низкотемпературном диапазоне (<350°C) сделан упор на процессы сорбции без учета существования конкретных неорганических и органических соединений ртути.

Таблица 1. Температуры максимального выхода различных форм ртути [12]

Форма ртути	Температура максимума, °C
Свободная	150-160
Физически сорбированная	250-290
Хемосорбированная	310-320
Сульфидная	350-410
Изоморфная	500-1000

В обоих случаях различные формы ртути характеризуются температурным диапазоном, в пределах которого происходит высвобождение ртути, то есть ее переход из связанного в газообразное состояние в виде Hg⁰ или соединения ртути (при

этом следует учитывать, что методы АА и АФ регистрируют только атомарную ртуть). Этот диапазон начинается с температуры, соответствующей появлению аналитического сигнала, проходит через максимум и заканчивается возвращением сигнала к фоновому значению. Одни авторы считают, что характеристической для

каждой формы ртути является температура, соответствующая максимуму пика, и отождествляют отдельные максимумы с конкретными соединениями или минералами ртути [3-6], другие – температуры максимума и окончания выхода пика, а также разницу между ними [11,12]. Более того, большинство исследователей считают, что площадь под конкретным пиком пропорциональна содержанию этой формы в пробе. Однако если каждому минералу или соединению ртути соответствует более или менее определенная температура разрушения и конкретный вид термоспектра, то обратная задача – определения форм нахождения ртути при анализе проб неизвестного состава по их термоспектрам во многих случаях вызывает определенные сомнения и требует доказательств. В любом случае термодесорбционный метод определения форм ртути в твердых образцах не требует выполнения трудоемких операций, относительно дешев и быстр (снятие одного термоспектра занимает примерно 30 мин).

Однако кажущаяся простота метода обманчива. Рассмотрим лишь несколько факторов, влияющих на форму получаемых термоспектров и, следовательно, на их интерпретацию.

Характер нагрева. В большинстве случаев используют непрерывный нагрев, который позволяет оперативно получать термоспектры ртути. Вместе с тем, при ступенчатом нагреве был обнаружен замедленный выход ртути, если пробу выдерживать при постоянной температуре длительное время. Например, исследование выхода ртути из образца метеорита, представляющего собой гиперстеновый хондрит, показало, что при 100°C в течение первого часа выделяется около 70% от выделившейся при этой же температуре в течение 66 часов, а при 150°C - от 50 до 80% (для разных образцов) от выделившейся в течение 90 часов [13]. При маленьких экспозициях то это различие будет существенно больше. По характеру кривых, приведенных на рис. 3, можно предположить, что при температурах до 300°C испарение ртути из почвы может определяться диффузией, следовательно, скорость испарения будет зависеть от размера частиц. Эти результаты ставят вопрос о корректности количественного определения форм ртути по площадям соответствующих пиков при непрерывном нагреве образца.

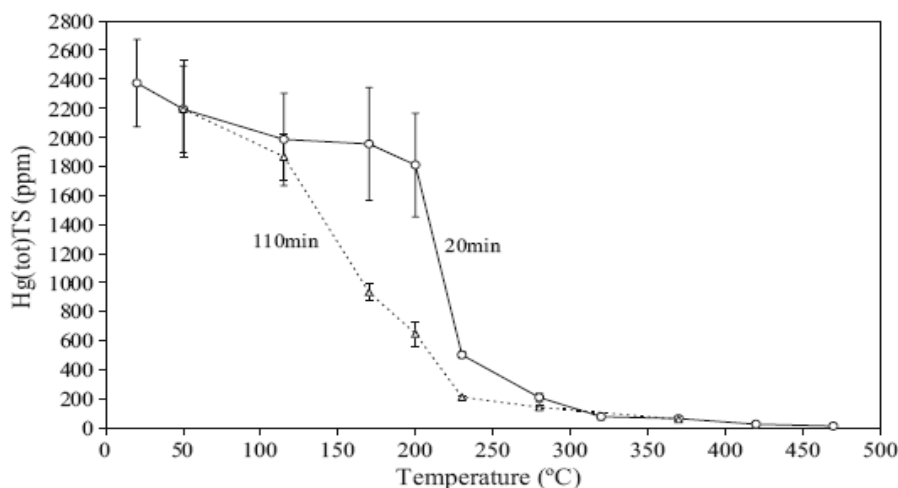


Рис. 3. Концентрация ртути ($[Hg_{tot}]$ в мкг/кг) в почве после термообработки при разных температурах и временах нагрева (20 и 110 мин) [14].

Условия нагрева. На величину и характер пиков получаемых при термодесорбции влияют:

- Скорость нарастания температуры. При снижении скорости нагрева максимумы пиков смещаются в сторону более низких температур, но при этом может улучшаться разрешение.

- Скорость потока и вид газа-носителя. Термоспектры, полученные в воздухе, будут отличаться от полученных в азоте или аргоне. Присутствие кислорода при нагреве пробы способствует протеканию, как в твердой, так и в газовой фазе, химических реакций, в результате которых формы, определенные по термоспектрам, могут не соответствовать формам в исходной пробе.

- Наличие дожига. Атомная абсорбция и атомная флуоресценция регистрируют только Hg^0 , поэтому, присутствующие в газовой фазе соединения ртути при отсутствии дожига не принимают участия в формировании аналитического сигнала, искажая получаемый термоспектр.

- Взаимодействие с другими компонентами образца. При нагревании ртуть из образцов выходит в результате самых различных реакций – возгонки, диссоциации, окисления-восстановления, взаимодействия. Поэтому на характер выхода, а, следовательно, и на форму термоспектров будет влиять наличие компонентов, с которыми ртуть может взаимодействовать в процессе нагрева - органическое вещество, сера, хлор, железо и т. д. Известен процесс карботермического восстановления соединений Hg , в результате которого некоторые соединения в графитовой печи АА спектрометра могут восстанавливаться даже без нагрева.

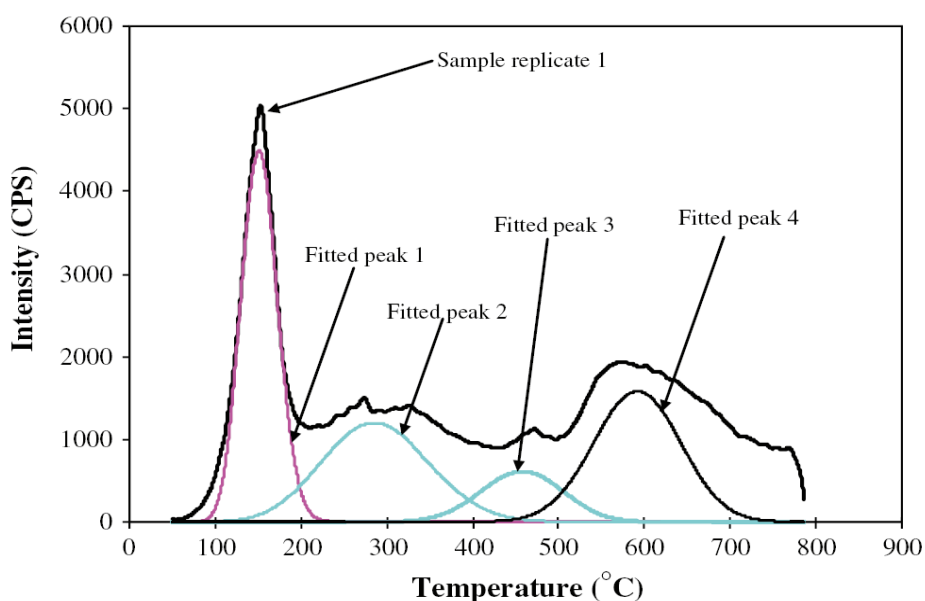


Рис. 4. Термограмма определения форм Hg , связанных с воздушным аэрозолем, отобраным Метеорологической службой Канады в ноябре 2001 г. [15].

В большинстве опубликованных работ по термодесорбционному определению форм ртути в образцах окружающей среды интерпретация сложных термоспектров осуществляется путем разложения на составляющие с помощью специализированных программ [15] и простого сравнения со спектрами стандартных соединений и минералов ртути, без учета кинетики и термодинамики реакций, происходящих непосредственно в процессе нагрева образцов.

Наконец, не следует забывать об особенностях поведения ртути в процессе пробоотбора и хранения образцов. Истертые твердые образцы начинают интенсивно сорбировать ртуть из атмосферного воздуха, которая со временем может переходить из физически сорбированной формы в хемосорбированную и даже давать пики, соответствующие некоторым ртутным минералам при отсутствии условий для образования таких минералов [9].

Все вышеперечисленное не умаляет достоинств метода термодесорбционного определения форм ртути в твердых образцах, а демонстрирует возможные направления дальнейших исследований для его совершенствования. Термодесорбционный анализ является быстрым и надежным методом скрининга для оценки связанных форм Hg во всех твердых материалах. Его преимущество том, что он дает общую Hg и связанные формы Hg в одном измерении. Кроме того, результаты термодесорбции форм Hg могут дать важную информацию для дополнительной обработки образца перед другими методами, например, выщелачивания или экстракции органических соединений ртути, где высокое содержание Hg⁰ может быть проблемой. Более того, метод предотвращает потери летучих соединений Hg при неадекватной пробоподготовке – сушке, рассеивании или измельчении.

Использование термодесорбционного метода определения форм ртути в геохимии позволяет понять закономерности формирования месторождений и ореолов вокруг них, что может способствовать поиску залежей полезных ископаемых. В экологии метод позволяет разделить природные и техногенные формы ртути. Кроме уровней общей ртути определение форм Hg в почвах и осадках дает необходимую информацию для оценки потенциального риска. При ремедиации загрязненных территорий метод позволяет выбрать оптимальный и наиболее экономичный способ ремедиации. При скрининге загрязненных мест и планировании стратегии ремедиации термодесорбционный анализ имеет преимущество перед мокрым разложением из-за своей небольшой продолжительности, экономической эффективности и дополнительных данных о связанных формах Hg.

К сожалению, метод до сих пор он не стал коммерческим, практически все исследования и определения проводятся на самодельных или экспериментальных установках.

Литература

1. *Wilken R.-D., Hintelmann H.* Analysis of Mercury - Species in Sediments / in Metal Speciation in the Environment. Broekaert J.A.C., Güçer S., Adams F. (eds.), NATO ASI Series. G 23. 1990. P. 339-359.
2. *Федорчук В.П.* О некоторых закономерностях формирования ореола прямых рудных индикаторов вокруг ртутных залежей // Геохимия, 1961. № 10. с. 911-919.
3. *Watling R.J., Davis G.R., Meyer W.T.* Trace identification of mercury compounds as a guide to sulphide mineralization at Keel, Eire / Proc. Int. Geochem. Explor. Symp. 1972, Inst. Min. Metall. 1973. P. 59-69.
4. *Windmüller C.C., Wilken R.-D., Jardim W.de F.* Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis // Water, Air, Soil Pollut., 1996. Vol. 89. No. 3-4. P. 399-416.
5. *Biester H., Scholz C.* Determination of mercury binding forms in contaminated soils: Mercury pyrolysis versus sequential extractions // Environ. Sci. Technol., 1997. Vol. 31. No 1. P. 233-239
6. *Biester H., Nehrke G.* Quantification of mercury in soils and sediments – acid digestion versus pyrolysis // Fresenius J. Anal. Chem., 1997. Vol. 358. No 3. P. 446–452.

7. Карасик М.А., Кирикилица С.И., Герасимова Л.И. Атмогеохимические методы поисков рудных месторождений. М.: Недра. 1986. 247 с.
8. Фурсов В.З. Ртуть – индикатор при геохимических поисках рудных месторождений. М.: Недра. 1977. 144 с.
9. Степанов И.И., Стахеев Ю.И., Мясников И.Ф., Сандомирский А.Я. Новые данные о формах нахождения ртути в горных породах и минералах // Докл. АН СССР, 1982. Т. 266. № 4. С. 1007-1011.
10. Жеребцов Ю.Д., Политиков М.И., Сикорский В.Ю. Технология ртутотометрических поисков рудных месторождений. М.: Недра. 1992. 176 с.
11. Таусон В.Л. Новые методы исследования форм нахождения рудных элементов в минеральном веществе // Геохимические процессы и полезные ископаемые. Вестник ГеоИГУ, 2000. Вып. 2. С. 117-128.
12. 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 № 3. С. 151-159
13. Jovanovic S., Reed G.R.Jr. The thermal release of Hg from chondrites and their thermal histories // Geochim. Cosmochim. Acta, 1985. Vol. 49. No 8. P. 1743-1751.
14. Taube F., Pommer L., Larsson T., Shchukarev A., Nordin A. Soil Remediation – Mercury Speciation in Soil and Vapor Phase During Thermal Treatment // Water Air Soil Pollut., 2008. Vol. 193. No 1-4. P. 155–163
15. Feng ., Lu J.Y., Gregoire D.C., Hao Y., Banic C.M., Schroeder W.H. Analysis of inorganic mercury species associated with airborne particulate matter/aerosols: method development // Anal. Bioanal. Chem., 2004. Vol. 380. No 4. P. 683–689.

ПРОГРАММА ЮНЕП ПО РТУТИ

Е.П. Янин

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва, yanin@geokhi.ru*

ЮНЕП (Программа ООН по окружающей среде) – орган Генеральной Ассамблеи ООН – была создана в соответствии с рекомендациями Стокгольмской конференции ООН по окружающей человека среде на основе резолюции Генеральной Ассамблеи ООН № 2997 ГА ООН от 15 декабря 1972 г.

В настоящее время рабочие программы ЮНЕП сосредоточены на следующих основных направлениях:

- 1) информация, оценка и изучение состояния окружающей среды, включая потенциал реагирования на чрезвычайные ситуации, а также усиление функций раннего оповещения и оценки;
- 2) улучшение координации деятельности конвенций по вопросам окружающей среды и разработка документов по экологической политике;
- 3) пресноводные ресурсы;
- 4) передача технологий и промышленность;
- 5) оказание поддержки Африки.

Основные функциональные программы ЮНЕП:

- 1) оценка состояния глобальной окружающей среды, прогнозирование возникающих проблем и раннее оповещение о них;
- 2) разработка политики в области окружающей среды и вопросы права окружающей среды;

- 3) проведение политики в области окружающей среды;
- 4) технология, промышленность и экономика;
- 5) региональное сотрудничество и представительство;
- 6) конвенции по вопросам окружающей среды;
- 7) вопросы связи и информирования общественности.

Программа ЮНЕП по ртути была создана (в рамках подразделения ЮНЕП по химическим веществам, «Подпрограмма 5. Вредные вещества и опасные отходы») по инициативе Совета управляющих (СУ) ЮНЕП в феврале 2003 г. Долгосрочная цель Программы по ртути заключается в содействии национальным, региональным и глобальным мерам по максимально возможному сокращению или устранению практического применения и техногенной эмиссии ртути и ее соединений, что в значительной степени поможет уменьшить неблагоприятные глобальные последствия для здоровья человека и окружающей среды, связанные с воздействием этого металла. Ближайшая цель состоит в том, чтобы поощрять все страны к определению соответствующих задач и принятию надлежащих мер на национальном уровне для выявления групп населения и экосистем, находящихся под угрозой, и сокращения техногенных выбросов ртути, оказывающих негативное воздействие на здоровье человека и окружающую среду.

К основным направлениям Программы по ртути относятся:

- 1) повышение осведомленности о сущности проблем, связанных с ртутным загрязнением, посредством организации региональных семинаров;
- 2) содействие странам в выявлении, планировании и осуществлении действий по смягчению любых проблем, связанных с ртутью;
- 3) разработка методических материалов и необходимого инструментария;
- 4) создание механизма обмена информацией, относящейся к ртути, с использованием Интернета и других средств;
- 5) поддержка усилий правительств и других заинтересованных сторон по формированию и обеспечению функционирования партнерств, осуществляемая прозрачным и подотчетным образом.

В своей деятельности Программа ЮНЕП по ртути руководствуется следующими приоритетами:

- 1) сокращение техногенных выбросов ртути в атмосферу;
- 2) разработка экологически приемлемых решений по управлению ртутьсодержащими отходами;
- 3) сокращение мирового спроса на ртуть, связанного с ее использованием в продукции и технологических процессах;
- 4) сокращение мирового производства ртути, прежде всего, путем ограничения добычи первичной ртути;
- 5) разработка экологически приемлемых решений по хранению ртути;
- 6) участие в ремедиации существующих загрязненных территорий, оказывающих влияние на здоровье населения и состояние окружающей среды;
- 7) повышение уровня знаний в таких областях, как инвентаризация источников загрязнения, влияние на человека и окружающую среду, экомониторинг, социально-экономические воздействия, обусловленные ртутным загрязнением.

Программой определены две основные области деятельности: 1) организация специальной Рабочей группы открытого состава по ртути для анализа и оценки возможностей усиления добровольных мер, а также разработка новых или адаптация существующих международных правовых механизмов, направленных на снижение рисков, связанных с поступлением ртути в окружающую среду; 2) укрепления партнерств, действующих в рамках Программы по ртути.

К настоящему времени в рамках Программы по ртути выполнен ряд организационных мероприятий по созданию потенциала и оказанию технической помощи, в том числе, подготовлен целый ряд информационных материалов о рисках, руководства, наборов инструментальных средств и учебных пособий, которые охватывают следующие тематические направления:

а) составление кадастров видов (сфер, областей) применения ртути и ее выбросов;

б) определение и оценка находящихся под угрозой групп населения;

в) информационно-пропагандистская работа с группами населения, находящимися под угрозой, в целях повышения их осведомленности о существующих рисках;

г) повышение информированности о продуктах, технологиях и процессах, в которых не используется ртуть, и содействие переходу на такие продукты, технологии и процессы или ответственному использованию ртути;

д) возможные меры, технологии контроля и стратегии по предотвращению ртутного загрязнения.

В разных регионах мира было также проведено несколько региональных семинаров-практикумов по повышению уровня информированности о глобальной проблеме загрязнения окружающей среды ртутью.

Глобальное партнерство ЮНЕП по ртути (ГП по ртути) призвано дополнить и поддержать соответствующую деятельность СУ ЮНЕП в выполнении Программы по ртути. ГП по ртути рассматривается как динамичный механизм, который может пересматриваться и обновляться на основе практического опыта его применения. Сектора (области) партнерств по ртути были созданы в 2005 г. СУ ЮНЕП и официально оформлены на совещании Партнеров в апреле 2008 г. посредством разработки Всеобъемлющей рамочной основы для ГП по ртути, в которой провозглашается его общая цель: охрана здоровья людей и глобальной окружающей среды от выбросов ртути и ее соединений путем сведения к минимуму и, где это практически осуществимо, полного прекращения глобальных антропогенных выбросов ртути в воздух, воду и на суше. Особое значение отводится возможностям для передачи технологий и оказанию помощи на основе партнерских связей. ГП по ртути открыто для любых правительств, региональных организаций экономической интеграции, международных организаций, промышленных, деловых и неправительственных организаций, академических институтов и т. п., которые разделяют его цель. Оно также открыто для любых других субъектов или отдельных лиц, которые договариваются работать в интересах достижения цели Партнерства. Порядок вступления в Партнерства описывается во Всеобъемлющей рамочной основе.

ГП по ртути осуществляет свою деятельность через области партнерского сотрудничества, охватывающие приоритеты, которые определены в пункте 19 решения 24/3 СУ ЮНЕП:

1) минимизация и, где это возможно, прекращение поставок ртути с учетом иерархии источников и изъятие ртути с рынка в пользу экологически обоснованного управления;

2) сведение к минимуму и, где это практически осуществимо, прекращение непреднамеренных выбросов ртути в воздух, воду и на суше из техногенных источников;

3) дальнейшая минимизация и прекращение глобального использования ртути и спроса на нее;

4) стимулирование создания безртутных технологий в тех областях, где подходящие экономически обоснованные альтернативные технологии отсутствуют.

В интересах решения этих задач в областях партнерского сотрудничества также следует:

1) укреплять потенциал развивающихся стран и стран с переходной экономикой;

2) осуществлять обмен информацией.

Партнеры в областях сотрудничества, среди прочего, обязуются:

1) инициировать и проводить деятельность в области партнерского сотрудничества, при необходимости, в координации с другими партнерами;

2) обмениваться информацией в рамках своей соответствующей организации о ГП по ртути и областях партнерского сотрудничества;

3) своевременно представлять ведущим партнерам доклады о прогрессе и результатах своей деятельности в рамках областей партнерского сотрудничества, с тем, чтобы эти доклады могли быть использованы для мониторинга и обзора прогресса партнерства, а также оценки результатов партнерства с точки зрения достижения согласованных целей;

4) намечать на основе инициативного подхода дополнительную деятельность, разрабатывать стратегии и изыскивать ресурсы для содействия достижению целей партнерства;

5) согласовывать кандидатуры ведущих партнеров для отдельных областей партнерского сотрудничества;

6) проводить активную работу по мобилизации финансовых средств от имени ГП по ртути.

Ведущий партнер в каждой области партнерского сотрудничества:

1) созывает совещания для планирования работы и другие совещания и председательствует на них;

2) оказывает помощь в разработке бизнес-планов;

3) поощряет предоставление и обмен информацией и стратегиями между всеми отдельными партнерами в области партнерского сотрудничества;

4) осуществляет регулярный обмен и распространение информации, включая предоставление ЮНЕП с целью более широкого публичного распространения докладов о ходе работы, извлеченных уроках и наилучших видах практики;

5) действует в качестве представителя соответствующей области партнерского сотрудничества в Консультативной группе по партнерствам;

6) представляет доклады ЮНЕП от имени области партнерского сотрудничества.

Всеобъемлющая рамочная основа предусматривает учреждение Консультативной группы по партнерствам, функции которой заключаются в поощрении работы в области партнерского сотрудничества; обзоре бизнес-планов областей партнерского сотрудничества, с тем, чтобы консультировать области партнерского сотрудничества по вопросам согласования их бизнес-планов; представлении Директору-исполнителю ЮНЕП докладов об общем прогрессе в работе; предоставлении информации о перекрестных вопросах и извлеченных уроках, стимулируя при этом синергизм и сотрудничество; а также в представлении докладов о деятельности, осуществляемой в рамках ГП по ртути.

К настоящему времени бизнес-планы подготовлены для следующих секторов (областей) партнерства:

1) кустарная и мелкомасштабная золотодобыча;

2) производство хлора и каустической соды ртутным методом;

- 3) исследование переноса по воздуху и экологической судьбы ртути;
- 4) ртуть в продуктах (изделиях);
- 5) выбросы ртути при сжигании угля;
- 6) регулирование ртутных отходов;
- 7) поставки и хранение ртути;
- 8) производство цветных металлов;
- 9) хранение ртути, выводимой из хлорного производства.

На своей 24-й сессии (февраль 2007 г.) СУ ЮНЕП учредил **Специальную рабочую группу открытого состава по ртути (РГОС)** из числа представителей правительств, региональных организаций экономической интеграции и заинтересованных субъектов для рассмотрения и анализа вариантов более эффективных добровольных мер и новых или существующих международно-правовых документов с целью решения глобальных проблем, обусловленных воздействием ртути.

Деятельность РГОС направляется вышеназванными глобальными приоритетами в отношении ртутного загрязнения. В качестве стратегической задачи в сфере «ограничения мирового использования ртути» РГОС определила сокращение производства первичной и попутной ртути.

Намечены следующие доступные меры:

- 1) определить иерархию источников ртути, отдающую приоритет вторичному использованию существующей ртути перед первичным металлом;
- 2) ограничить и затем прекратить добычу первичной ртути;
- 3) ограничить продажи попутной ртути и добиться ее постепенного прекращения; потребовать от добывающих компаний обеспечить хранение попутной ртути в экологически приемлемых хранилищах;
- 4) во время поэтапного сокращения добычи ртути разрешить горнодобывающим компаниям приобретать и продавать ртуть из существующих источников (из излишков, образующихся в хлорной промышленности, стратегических резервов и т. п.) вместо добычи первичного металла.

Первое совещание РГОС состоялось в ноябре 2007 г. В его работе приняли участие представители 91 правительства, 1 региональной организации экономической интеграции, 7 межправительственных организаций и 29 организаций гражданского общества. РГОС рассмотрела вопросы о том, какие существуют меры реагирования и стратегии, насколько осуществимы и эффективны добровольные и юридически обязательные подходы и как их можно было бы реализовать. РГОС также обсудила рамочную основу, опираясь на которую можно было бы наилучшим образом осуществлять меры реагирования, включая вопрос о том, в какой степени для этого подойдут различного рода юридически обязательные и добровольные меры.

Второе совещание РГОС по ртути состоялась в октябре 2008 г., на котором, среди прочего, были рассмотрены и обсуждены общие элементы всеобъемлющей рамочной концепции по ртути.

Глобальная конвенция по ртути, кардинально меняющая «экономическую судьбу» ртути. На своей 25-й сессии (февраль 2009 г.) СУ ЮНЕП постановил подготовить имеющий обязательную юридическую силу документ по ртути (Конвенцию по ртути) и просил Директора-исполнителя ЮНЕП учредить Межправительственный комитет для ведения переговоров (МПК) с целью подготовки этого документа, а также создать Специальную рабочую группу открытого состава для проведения одного совещания в целях обсуждения приоритетов переговоров, расписания и организации работы межправительственного комитета для

ведения переговоров. Были также согласованы принципы применения условий, которые будут сформулированы в новой Конвенции по ртути.

В октябре 2009 г. состоялось совещание Специальной рабочей группы открытого состава по подготовке к работе МПК для ведения переговоров по ртути, в котором приняли участие представители 101 правительства, одной региональной организации экономической организации, 6-ти межправительственных и ряда неправительственных организаций. Особое внимание было уделено вопросам, связанным с подготовкой к работе Межправительственного комитета для ведения переговоров с целью разработки глобального имеющего обязательную юридическую силу документа по ртути, а также обсуждению проекта правил процедуры МПК по подготовке Глобальной конвенции по ртути. Рабочая группа согласовала «Проект правил процедуры межправительственного комитета для ведения переговоров по подготовке глобального имеющего обязательную юридическую силу документа по ртути» (всего – 56 правил), которые должны быть рекомендованы МПК, в дополнение к работе, которая должна быть проведена секретариатом в рамках подготовки к первой сессии МПК, включая составление перечня вариантов структуры документа и описание вариантов положений существенного характера. Был также рассмотрен График переговоров для разработки имеющего обязательную юридическую силу глобального документа по ртути, включая факторы, которые могут повлиять на сроки рассмотрения конкретных предложений.

Первая сессия Межправительственного комитета для ведения переговоров по подготовке имеющего обязательную юридическую силу глобального документа по ртути (Глобальной конвенции по ртути) состоялась 7-11 июня 2010 г. в Стокгольме (Швеция).

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ГЕОХИМИИ РТУТИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ГЕОХИМИИ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ РТУТИ В СОПРЯЖЕННЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ РЕЗЕРВУАРАХ

Ю.В. Алехин, Р.В. Мухамадиярова, А.С. Смирнова

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, alekhin@geol.msu.ru*

Исследование особенностей геохимического поведения ртути является одной из актуальных и сложных задач современной геохимии. Высокая интенсивность обмена ртутью между геохимическими резервуарами и ее низкие содержания предопределяют сложность аналитической геохимии [1, 2] ртути на фоновых территориях, противоречивость и недостоверность многих оценок ее содержания. Отдельной проблемой является методическое обеспечение сохранности низких концентраций ртути в водных и газовых пробах. Миграция и межрезервуарный обмен ртути происходят, главным образом, по двум каналам - водному и атмосферному.

В глобальном масштабе более значимым, видимо, является второй, однако, формы миграции различны: для водных потоков – доминируют окисленные формы ртути, в основном в виде комплексов с органическим веществом, для воздушного переноса – пары элементарной ртути. Изучение интенсивности циклического массообмена между почвами, водами и атмосферой в результате эмиссии и атмосферных выпадений требует специального методического обеспечения при определении плотности потоков. Продемонстрируем это положение результатами наших работ в районе мыса Орсо (Малое море, Байкал) в пределах рифтовой зоны в 2002 и 2009 гг. В 2002 г. в этом районе были установлены аномально высокие содержания ртути в поровом воздухе пород разломной зоны (150 нг/м^3) и в скважине на её периферии (38 нг/м^3). Отметим, что в многочисленных каптированных скважинах различных регионов России нами получены устойчивые содержания ртути в поровом воздухе в пределах $6\text{--}8 \text{ нг/м}^3$. При этом содержания в атмосферном воздухе этих же территорий (Прибайкалье, Сев. Карелия, Сев. Кавказ, Камчатка, Европейская часть России) в большинстве случаев соответствовали общемировым фоновым значениям ($2\text{--}3 \text{ нг/м}^3$), но при более значительных сезонных и погодных вариациях. Так в засушливое лето 2002 года всё Прибайкалье характеризовалось высокими фоновыми значениями ($17,5\text{--}22 \text{ нг/м}^3$). В период с 12 по 17 июня 2009 г. на мысе Орсо нами отмечены обычные фоновые содержания, варьирующие в интервале $0,9\text{--}3,8 \text{ нг/м}^3$ при очевидных закономерных вариациях в течение суток с минимальными содержаниями в ночное время, однако стартовые содержания в скважине разломной зоны определено как 480 нг/м^3 .

Адсорбционно-десорбционные процессы и интенсификация эмиссии с поверхности почв в солнечное время достаточно очевидны, что заставляет нас оперировать не только найденными содержаниями, но и подробнее исследовать плотности потоков глубинной и почвенной эмиссии. Для каптированных скважин достигнуто хорошее согласие оценок плотности потока ртути методом натекания в ствол каптированной скважины при остановках прокачек и при определении стационарной концентрации и расчете содержания методом исчерпания в процессе длительных прокачек. В разломной зоне в течение 7 суток прокачки со

скоростью 1 л/мин из забойной зоны объемом 0,005 м³ концентрация уменьшилась с 480 нг/м³ до стационарного уровня 20 нг/м³, что соответствует плотности потока эмиссии 0,4 нг/м²·час. Для скважины в периферийной зоне разлома аналогичными методами получена величина плотности потока 0,2 нг/м²·час. В то же время для эмиссии с поверхности почвы отмечаются значительные вариации концентраций от 8 до 260 нг/м³ в течение нескольких суток при средней плотности потока эмиссии 2,8 нг/м²·час. Таким образом, необходимо осуществлять мониторинг вариаций концентрации ртути и определять интенсивность межрезервуарного обмена как плотность потока компонента. Ещё более наглядно мы демонстрируем это положение значительными вариациями концентраций в атмосферном воздухе г. Москвы в течение светового дня (рис. 1).

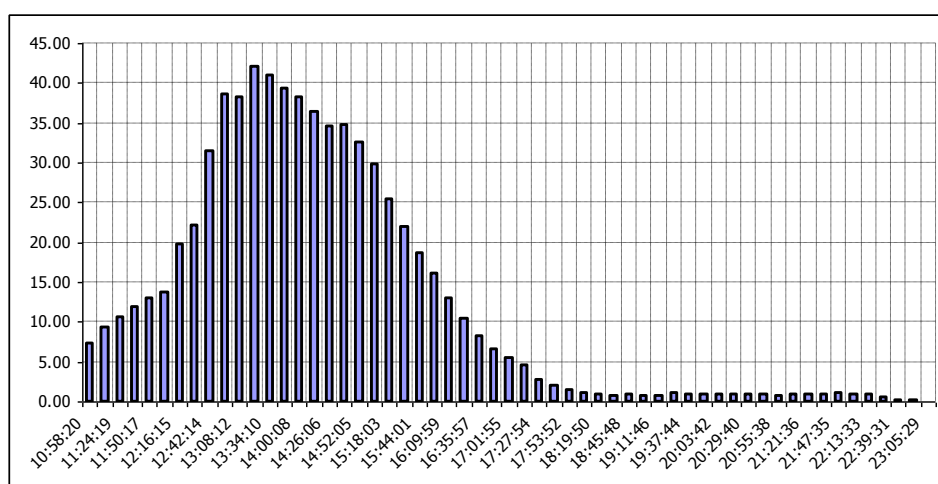


Рис. 1. Вариации концентраций ртути в атмосферном воздухе на уровне 23 этажа ГЗ МГУ 23 февраля 2007 г.

В результате адсорбционно-десорбционных процессов при эмиссии с поверхности почвы и зданий и конденсации в ночное время концентрации изменялись от низкофоновых значений 0,2–0,6 нг/м³ до 42 нг/м³. В жаркое лето 2002 г. для района МГУ зафиксировано аномально высокое значение 300 нг/м³. Таким образом, единичные оценки концентраций ртути в атмосфере носят случайный характер, эти составляющие геохимического цикла ртути весьма напоминают аналогичные составляющие цикла воды и естественные вариации влажности воздуха, с которыми они существенно коррелируют.

Важно отметить, что данные по прямым прокачкам воздуха с помощью полевого атомного адсорбера УКР-1МЦ хорошо согласуются с ранее полученными данными для этих же территорий с использованием независимой методики накопления на колонках [3] с золоченым цеолитом (табл. 1). Наши расчеты показывают: для того, чтобы содержание ртути в атмосфере в километровом слое воздуха повысилось на 1 нг/м³, необходимо испарить с поверхности земного шара 600000 т ртути. При ежегодной мировой добыче ртути около 6000 т ее полный переход в километровый слой атмосферного воздуха приведёт к увеличению концентрации лишь на 0,01 нг/м³. Полагаясь на эти расчеты, можно судить о масштабах природно-обусловленного поступления ртути в атмосферу и вклада техногенных процессов.

Распределение валовых содержаний (всех форм) ртути по почвенным разрезам наших скважин на территории различных регионов России достаточно типично и в основном определяется количествами двух потенциальных сорбентов: органического вещества гуминовой природы и гидроокислов железа. По сравнению с этими двумя факторами роль дисперсности почв и грунтов, а также роль геохимических особенностей подстилающих пород малозначима. Увеличение содержания ртути напрямую коррелирует с содержанием органического вещества и степенью ожелезнённости (наличие ортзандов и других окисленных высокожелезистых прослоев). На интервале 1–1,5 м почвенного разреза вариации валовых содержаний поэтому могут достигать 1,5 порядков, а по всему разнообразию почвенных разрезов – до 2,5–3 порядков. Таким образом, валовые содержания ртути в почвах, скорее, характеризуют наличие потенциальных сорбентов и высокую мобильность водной миграции ртути в их отсутствии.

Таблица 1. Согласование результатов по содержаниям ртути в воздухе двумя независимыми методами

Место опробования воздуха	Hg, нг/м ³	
	по колонке с золоченым цеолитом	среднее значение прямых прокачек с помощью УКР-1МЦ
Лаборатория Ц-11	2,8	3,1 (из 10)
Лаборатория Ц-11	2,9	3,0 (из 10)
Камчатка, Апапельские термы, июль 2007	139,2	141,0 (из 50)
Мещерская низменность, июль 2006	5,2 (кол. № 1)	5,5 (из 200)
Мещерская низменность, июль 2006	6,5 (кол. № 2)	
Сев. Карелия, район оз.Ципринга Кумской системы, август 2007	2,9	3,4 (из 120)
Сев. Карелия, район оз.Ципринга Кумской системы, август 2008	2,5	2,3 (из 40)

Нами развит новый метод оценки парциального давления паров ртути в поровом воздухе пород различных регионов при использовании значений исходных концентраций ртути, сорбированных различными образцами, и сравнении этих значений с величинами максимального поглощения при их насыщении парами над жидкой ртутью, единообразно определяемых при ступенчатой термоэвакуации [4, 5]. Эксперименты по адсорбционному насыщению проводились на образцах пород и почв, отобранных в трех регионах (Прибайкалье, Сев. Карелия и Вост. Подмосковье) по разрезам из шурфов и скважин. Образцы были отобраны из различных горизонтов. До начала экспериментов и по окончании производилось измерение валового содержания ртути в пробах, а также анализ на термические формы. Анализ на валовое содержание ртути по разрезам почв различных регионов показал, что для распределения ртути по разрезу почв, значимо большее её содержание соответствует гумусированному горизонту почв (рис. 2). До начала экспериментов и по окончании производилось измерение валового содержания ртути в пробах, а также анализ на термические формы [5]. Производился также расчет значений парциальных давлений по результатам прямых прокачек порового воздуха. Расчет их производился при условно принятой средней температуре воздуха 20°C и давлении 1 атм (по PV/nRT для воздуха) и закона парциальных давлений Дальтона. Значение парциального давления находилось по известной величине парциального давления её насыщенных паров и отношению содержаний ртути в насыщенном и исходном образце. Соответствие оценок, полученных двумя различными методами: прокачек с прямым определением и

экспериментов по сорбции показательно. Обнаруженные некоторые различия двух методов в основном связаны с тем, что экспериментальные данные относятся к температуре 20°C, а поровый воздух по разрезам скважин отвечает адсорбционному равновесию паров элементарной ртути при более низких температурах. Эти работы важны для оценки величин парциальных давлений по разрезам глубоких скважин, так как по отдельным разрезам характерна устойчивость величин парциальных давлений (на уровне среднего парциального давления паров Hg⁰ 5·10⁻¹² атм. при вариациях значений в пределах порядка), свидетельствующая в пользу стационарности потока эндогенной эмиссии.

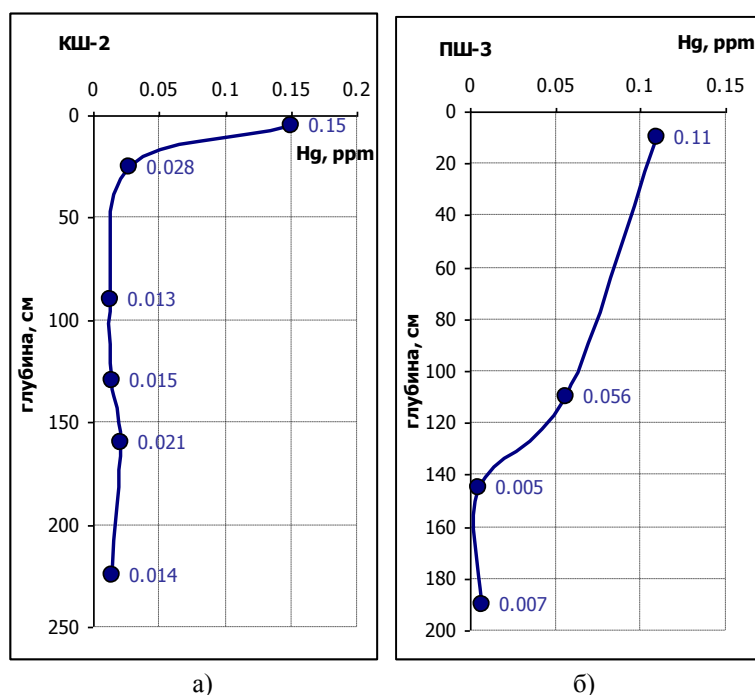


Рис. 2. Распределение содержаний ртути по почвенным разрезам: а) Сев. Карелия; б) Мещерская низменность (на глубине 1 м развит ортзанд)

Что же касается надежных данных по концентрациям ртути в пресных континентальных водах, то до настоящего времени количество их достаточно ограничено. В первую очередь, это связано с тем, что обычные концентрации ртути в водах рек и озер существенно ниже, чем в водах Мирового океана (30 нг/л). Еще двадцать лет назад уверенное достижение этого значения для вод Мирового океана представляла серьезную методическую задачу. При обычных процедурах концентрирования ртути из водных проб 0,5 нг/л является пределом обнаружения, и определение более низких концентраций (понижение предела обнаружения) является довольно сложной методической задачей.

В практике наших работ на низкофоновых территориях (Сев. Карелия и др. районы Севера Европейской части России, Прибайкалье и оз. Байкал, р. Ангара и ее притоки, воды и термы Камчатки) установлено, что обычные содержания растворенных форм ртути могут находиться в интервале от 0,1 до 10-20 нг/л (ppt). При таких содержаниях необходимы процедуры преднакопления из объемов проб 1-5 л. Была усовершенствована методика анализа водных проб методом

«холодного пара» на приборе УКР-1МЦ с блоком аналитическим ПАР-3М, предназначенным для выделения паров ртути и жидких проб с помощью известных восстановителей (10% SnCl_2 или 1% $\text{Na}(\text{BH}_4)$). Экспериментальным путем были оптимизированы скорость продувки, количество вводимого SnCl_2 (10%) в пробу и время на ее восстановление. Развита также методика накопления ртути водных проб на хроматографических колонках из золоченого клиноптилолита. Последняя методика позволяет единообразно накапливать ртуть на сорбенте из воздушных проб, термоэвакуированную из твердых проб и восстановленную из водных. Это, в свою очередь, позволяет методически и метрологически однотипно сопоставлять результаты содержаний в сопряженных геохимических средах. В перспективе предполагается, кроме достоверных определений низких и ультранизких концентраций ртути, развить метод накопления ртути из больших объемов водных и воздушных проб до концентраций 1-5 ppb, необходимых для ее изотопного анализа на мультиколлекторном ICP-MS.

Методически отдельной проблемой являются наши исследования по определению плотности потока эвазии летучих форм ртути с поверхности водоемов, особенно на акваториях сравнительно молодых водохранилищ, для которых процессы метилирования ртути в затопленных почвах обычны. Этот процесс не вполне аналогичен испарению с водной поверхности, т.к. главным является выделение с микропузырями газовой фазы, образующейся в воде при фотосинтезе. Эти процессы выделения плохо растворимых форм ртути в газовую фазу, вместе с образующейся углекислотой и кислородом, имеют в своей основе биогенную природу и сочетают процессы фазового перехода с окислительно-восстановительными, кинетически зависящими от биоты: планктона, водорослей и водных растений воды и микроорганизмов донных илов.

Во всех случаях работы методом прокачек с водной поверхности требуется возврат «обезртученного» воздуха под купол – резервуар на поверхности водоема во избежание интенсификации эвазии при депрессии давления. Нами отмечены случаи значительной плотности потоков ртутных газов с азотом и фотосинтетическими газами (углекислотой и кислородом, соответственно, ночью и днем), из фотического слоя водохранилищ (Братское, Кумская система при увеличении температуры прогреваемого слоя, особенно на мелководье) и повышенные плотности потоков эмиссии (эвазии) явно зависящие от времени суток и погодных условий.

Литература

1. *Фурсов В.З.* Возможности ртутеметрии. М.: ИМГРЭ, 1998.
2. *Фурсов В.З.* Опыт атомно-абсорбционного анализа ртути. М.: ИМГРЭ, 2000.
3. *Алехин Ю.В., Ковальская Н.В., Лапицкий С.А.* Новые полевые и экспериментальные методы оценки глобального ртутного загрязнения // Тр. Межд. научно-практической конф. «Экология: образование, наука, промышленность и здоровье». Белгород: БелГТАСМ, 2004.
4. *Алехин Ю.В., Ковальская Н.В., Минубаева З.И.* Применение методики осаждения ртути на клиноптилолите при экспериментальных исследованиях диффузионной и фильтрационной миграции ее подвижных форм. // Прикладная геохимия. Вып. 4: Аналитические исследования. М.: ИМГРЭ, 2003.
5. *Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Ковальская Н.В., Бычков Д.А.* Компьютерная программа расчета доли адсорбированной ртути при обработке аналитических данных о содержании ее термоформ, полученных на ртутном анализаторе «ИМГРЭ-900» // Прикладная геохимия. Вып. 5: Компьютерные технологии. М.: ИМГРЭ, 2004.

ПЕРВИЧНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОРЕОЛЫ РТУТИ – ИНДИКАТОР ЗОЛОТО-РТУТНОГО ОРУДЕНЕНИЯ В ТЕРРИГЕННО-КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ ЮЖНОГО ДОНБАССА

В.М. Артеменко, О.В. Артеменко, О.М. Черницына

Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Севастополе, Крымское отделение Украинского государственного геолого-разведочного института, imr@utel.net.ua

Обоснованность выделения самостоятельной группы золото-ртутных месторождений подтвердилась в последние десятилетия в связи с открытием золоторудных объектов, из которых, наравне с золотом, нередко добывается ртуть. Месторождения этой формации были открыты и начали детально изучаться с 1960-х годов на западе США. После открытия месторождения Карлин десятки месторождений подобного типа были обнаружены, главным образом, в Неваде [1]. В Китае разработки месторождений золото-ртутной формации начаты в 70-х годах XX века [2]. Ряд подобных месторождений открыт и в России (Ключюс, Воронцовское и др.) [3]. Характерно, что месторождения карлинского типа, как правило, встречаются в сурьмяно-ртутных зонах или соседних с ними районах. Например, в Китае золото-ртутные месторождения располагаются почти параллельно ртутному поясу Хунань-Гуанджи, установлена генетическая связь этих месторождений с ртутной, мышьяковой и сурьмяной минерализацией, аналогичная ситуация и в Донецкой металлогенической провинции.

Наиболее характерные черты месторождений золото-ртутной формации: 1) встречаются в осадочных и вулканогенно-осадочных породах в сурьмяно-ртутных рудных районах или соседних с ними регионах; 2) контролируются структурой и не имеют явной связи с интрузивными породами; 3) своеобразный геохимический спектр руд, который составляют золото, серебро, ртуть, мышьяк, сурьма, таллий при наиболее четкой положительной корреляции содержаний золота со ртутью (мышьяком) и высоким золото-серебряном отношении; 4) характер рудных тел, представленных зонами и пластами метасоматитов, чаще всего аргиллизитовой формации, при низкой доли жильной составляющей; 5) устойчивая минеральная ассоциация высокопробного золота с минералами ртути, мышьяка, сурьмы и таллия. Золото содержится в сульфидах (главным образом, в пирите и арсенопирите) и в глинистых минералах в виде выделений микронного размера, имеет высокую пробу и повышенное содержание ртути; 6) гидротермальное происхождение с низкой температурой рудообразования (250-150)°С и малыми глубинами формирования, которые оцениваются в 500-1500 м от поверхности; 7) рудные залежи крупнообъемные с невысокими, но выдержанными концентрациями золота; 8) руды, как правило, высокотехнологичны.

Докучаевский рудный район расположен в Южно-Донбасской металлогенической зоне Днепровско-Донецкой металлогенической провинции. Расположен на стыке двух крупных разновозрастных структур: миогеосинклинали (Складчатый Донбасс) и платформы (Приазовский блок Украинского щита), по соседству с сурьмяно-ртутным поясом, в пределах которого находится крупное Никитовское рудное поле. Самородное золото установлено в доломитах, доломитизированных известняках, известняках, мергелях с прослоями глинистых сланцев турнейского и визейского ярусов C_1 [4,5]. Интрузивные образования представлены дорудными (?) штокообразными и дайкообразными телами андезитов, трахиандезитов, трахитов (P_2-T_1).

Группа прогнозируемых золото-ртутных рудных полей Докучаевского рудного района субширотно линейно вытянута на 40 км вдоль рудоконтроли-

рующей структуры – Волновахской зоны разрывных нарушений. Рудовмещающие осадочные комплексы смещаются субмеридиональными разрывами и располагаются кулисообразно относительно друг друга. Повышенные содержания золота, в большинстве случаев, приурочены к тектонически нарушенным участкам на границе отдельных блоков пород, которые представляют собой мощные гидротермально измененные зоны дробления, сопряженные с субпластовыми залежами. Для региона характерен синрудный палеотермокарст. А также эпигенетический экзогенный карст.

Гидротермально-метасоматические изменения в нижнекаменноугольных карбонатных толщах на исследуемой территории охватывают большие площади и выражаются в проявлении доломитизации, силицификации (с образованием джаспероидов), пиритизации, кальцитизации, аргиллизации пород. Доломитизация представляет внешнюю зону гидротермально-метасоматической колонки, наиболее характерна для отложений турнейского яруса C_1 и по проявлению магниевого метасоматоза может быть сопоставлена с лиственитизацией. К доломитам приурочены основные скопления массивных сульфидных руд. Окварцеванию с образованием джаспероидов наиболее подверглись верхи карбонатного разреза (визейский ярус C_1) под перекрывающим песчано-сланцевым экраном. Собственно джаспероиды являются основными носителями золоторудной минерализации на месторождениях карлинского типа. Кальцитизация сопровождает процессы доломитизации и окварцевания пород, которые приводят к высвобождению значительного количества карбоната кальция, наибольшие скопления которого в виде гнезд и прожилков кальцита отмечаются в известняках, которые подстилают джаспероиды. Метасоматические процессы завершаются аргиллизацией, приводящей к образованию значительных скоплений глинистых минералов (гидрослюда, монтмориллонита, каолина).

В составе исследуемых руд преобладает пирит (часто мышьяковистый), мельниковит-пирит, марказит, киноварь, арсенопирит, сфалерит, пирротин, халькопирит, галенит, теннантит, реальгар, самородное золото. Жильные минералы представлены кварцем, кальцитом, доломитом, сидеритом, родохрозитом, реже - хлоритом, гидрослюдой, каолином, баритом, алюминитом, гипсом, флюоритом. В зоне окисления развиты гетит, гидрогетит, гематит, лепидокрокит, пиролюзит, ярозит, мелантерит, самородное золото. Отношение Au:Hg в рудах, в основном, находится в пределах 1:100 – 1:10.

Самородное золото представлено преимущественно пленочными, пластинчатыми, комковидными выделениями, реже удлинёнными и дендритовидными зёрнами, которые относятся к пылевидному (10-50 мкм), очень мелкому (50-100 мкм) и мелкому (0,1-0,5 мм) классам крупности (по классификации Н.В. Петровской). Характерно присутствие ртутистого золота. Содержание ртути в самородном золоте положительно коррелирует с количеством серебра, то есть ртутистое золото оказалось и самым низкопробным (615-700 ‰). Кроме того, установлено высокопробное золото, характеризующееся однородностью состава и низким содержанием примесей, его проба колеблется от 830 до 996 ‰. Наиболее часто в самородном золоте встречаются примеси ртути, мышьяка, железа, меди, теллура.

В зоне окисления сульфидная минерализация превращается в бурые железняки, выходящие на поверхность на водораздельной части рек Сухая и Мокрая Волноваха среди отложений визейского яруса C_1 и трассирующие в современном эрозионном срезе зону пиритизированных терригенно-карбонатных пород, развитых вдоль Северо-Волновахскими разрывных нарушений. На поверхности они представляют собой участки, сложенные обломками бурых железня-

ков, кремнистых пород и различно окрашенных глин размером десятки - сотни метров. Бурые железняки сложены, в основном, гетитом, гидрогетитом, гематитом, лепидокрокитом, ярозитом, мелантеритом, магнетитом, ильменитом, часто содержат повышенные концентрации золота.

Благодаря наличию достаточно контрастных геохимических ореолов вокруг рудных тел геохимические методы поисков на месторождениях золото-ртутной формации оказываются весьма эффективными. Лучшие результаты получены по первичным (эндогенным) ореолам. Геохимическими индикаторами месторождений этого типа выступают золото, мышьяк, ртуть, сурьма, серебро, таллий, вольфрам и др., общей особенностью является ассоциация золота, ртути, мышьяка и сурьмы. Данные элементы являются надежными индикаторами с пороговыми величинами: ртуть - $1 \cdot 10^{-6}\%$, сурьма - $0,5 \cdot 10^{-4}\%$, мышьяк - $1 \cdot 10^{-4}\%$. Эти данные необходимо учитывать при выборе аналитических методов определения элементов при проведении геохимических работ.

Карбонатные породы, подвергшиеся действию гидротермальных растворов характеризуются повышенным содержанием рудогенных элементов, в первую очередь, золота, серебра, ртути, мышьяка, сурьмы, таллия, молибдена, свинца, цинка, железа, кобальта, никеля. Рудные элементы образуют единую ассоциацию, связанную тесными корреляционными связями, что свидетельствует о вовлечении элементов в единый рудный процесс. Содержание золота в карбонатных породах преимущественно коррелирует с количеством ртути, таллия, кремния, реже - серебра, фтора, свинца, меди, магния, что отражает связь оруденения с процессами окварцевания и доломитизации пород. Для существенно окварцованных карбонатных пород (джаспероидов) установлены четкие корреляционные связи золота с элементами, характерными для золото-ртутного оруденения, это, прежде всего, мышьяк и ртуть, а также сурьма, молибден, фтор. В субпластовых сульфидных (преимущественно пиритовых) отложениях и прожилках содержание золота тесно коррелирует с ртутью и мышьяком и отрицательно коррелирует с элементами, характеризующими состав вмещающих карбонатных пород - магнием, кальцием, марганцем.

Геохимические пробы отбирались по всему разрезу карбонатной толщи (турнейский и визейский ярусы S_1) литологических разностей как исходных, так и пород, которые подверглись эпигенетическим метасоматическим изменениям. Установлено наличие первичных ореолов рассеяния ртути с содержаниями $1 \cdot 10^{-5}$ - 0,8%, преимущественно в форме киновари, реже гипергенного метациннабарита, образующего налеты на кристаллах киновари. Киноварь образует тончайшие прожилки в доломите, иногда вместе с кальцитом, наблюдаются отдельные сростки кристаллов киновари размером до 1,5-2 см.

Один из наиболее перспективных ореолов ртути прослежен на карьере по добыче карбонатного сырья, его площадь 1x2 км, содержание ртути $1 \cdot 10^{-5}$ - 0,01%. Приурочен ореол к гидротермально измененным доломитам, доломитизированным известнякам и известнякам S_{1t-v} . Здесь же встречены флюорит, полиметаллы. Другой ореол площадью 0,9 x 2 км установлен в средней части локальной антиклинали. В пределах ореола установлены зоны дробления, гидротермальной проработки доломитов, известняков, содержащих вкрапленность киновари, халькопирита, галенита, борнита. Протяженный ореол ртути ($1 \cdot 10^{-5}$ - 0,005%) прослеживается по правому берегу р. Сухая Волноваха в районе развития тел бурых железняков. Отмечается положительная корреляция между содержанием золота и ртути в пробах. Месторождения золото-ртутной формации могут быть выявлены там, где ореолы золота, мышьяка, ртути, сурьмы, серебра,

таллия сочетаются со значительными гидротермально-метасоматическими изменениями пород.

Результаты изучения золото-ртутного оруденения в терригенно-карбонатных комплексах Южного Донбасса авторы обсуждали с китайскими специалистами (Prof. Wang Shoulun, Dr. Wang Xiao Chun, Liu Yikang), открывшими и разведавшими не одно золото-ртутное месторождение в Китае. По их мнению, в районе вполне вероятно наличие 3-5 средних (по китайской классификации, что соответствует крупным месторождениям отечественной классификации) месторождений золота.

Литература

1. Radtke A. Geology of Carlin gold deposit, Nevada //US, Geol. Surv. Profess. Pap. 1985. 124 p.
2. Zeng F., Wu Z., On a gold deposit of gold-bearing shear zone type in east part of Ziaoning province, China // Procudings of intern. sump. of gold geology and explor. Shenyang. 1989. P. 509-511.
3. Степанов В.А., Моисеенко В.Г. Геология золота, серебра и ртути. Ч. 1 Золото-ртутные месторождения. Владивосток: Дальнаука. 1993. 228 с.
4. Артеменко В.М., Лебідь М.І. Золото-ртутне зруденіння в карбонатних породах Докучаєвського рудного району, Південний Донбасс // Мінер. ресурси України. 1996. № 1. С.14-17.
5. Артеменко В.М., Артеменко О.В., Черніщина О.М. Нові дані про тонко-вкраплене золоте зруденіння у верхньопалеозойських теригено-карбонатних комплексах Південного Донбасу// Мінер. ресурси України. 2002. № 2. С. 9-15.

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ КАРТИРОВАНИЯ ТЕРРИТОРИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНОЙ ГАЗОРТУТНОЙ СЪЕМКИ

С. Ю. Гладков, А.С. Гладков

ООО «НПЭФ «ЭкОН», Москва, sgladkov@econ-hg.ru, agladkov@econ-hg.ru

Введение. Газортутная съемка представляет собой весьма эффективный метод поиска и разведки рудных тел, обнаружения разломов земной коры, выявления естественных и антропогенных ртутных аномалий. С середины 80-х годов газортутные измерения повсеместно вошли в измерительную практику санитарных служб и экологических организаций. Благодаря этим исследованиям был разработан целый ряд нормативных и методических документов по измерениям и общим вопросам ртутной безопасности. Одновременно вырабатывались новые требования к аппаратуре, обусловленные необходимостью улучшения метрологических и эргономических характеристик анализаторов [3]. С появлением новой высокочувствительной аппаратуры, были реализованы принципиально новые подходы к поиску скрытых источников паров ртути, основанные на фиксации пространственных градиентов концентраций. Были разработаны принципы организации территориального газортутного мониторинга и массовых профилактических обследований.

За последние 2-3 года нами и нашими партнерами проведен ряд работ, подтвердивших высокую эффективность газортутной съемки с использованием нового анализатора ртути УКР-1МЦ. В частности, нами при проведении инженерно-изыскательских работ по выявлению подземных ртутных депо на про-

мышленных объектах, загрязненных ртутью, был предложен оригинальный, эффективный и экономически привлекательный подход к картированию загрязненных участков. В данном докладе дается краткое описание отличительных особенностей нового подхода.

Цели картирования загрязненных территорий. Одной из основных целей картирования территорий загрязненных объектов является детальная маркировка участков, уровень загрязнения которых обуславливает проведение тех или иных реабилитационных мероприятий. Корректная маркировка таких участков позволяет провести оценку стоимости производственных и строительных мощностей, а также подготовительных и реабилитационных работ на этапе разработки проекта. Кроме того, точная маркировка загрязнений может позволить значительно снизить затраты на демеркуризацию и вывоз РСО на полигоны, за счет снижения объемов обрабатываемого грунта, при оптимизации площадей, подлежащих обработке.

Традиционный подход к картированию загрязненных ртутью участков основывается на данных, полученных в результате определения валового содержания ртути в пробах грунта. На основе полученных таким образом данных исследуемые грунты классифицируются по степени химического загрязнения. Далее на карту наносятся изолинии, ограничивающие участки территории соответствующие различным категориям загрязнения грунтов.

Несомненным достоинством данного подхода является точность и непосредственность измерений: результаты определения валового содержания дают точные значения концентрации ртути в почвах. Однако, сложность отбора и подготовки проб, трудоемкость и продолжительность измерений делают этот подход весьма дорогостоящим и длительным. Дороговизна и высокая трудоемкость являются таким образом, основными недостатками данного подхода.

Методические аспекты картирование загрязненных территорий на основе ПГС. Классическая газортутная съемка базируется на данных содержания паров ртути в почвенном воздухе. Практически для проведения съемки производится шпуровка поверхностного слоя почвогрунта и последующий отбор пробы почвенного воздуха из шпуровочного отверстия с помощью специального щупа. Такая методика позволяла провести съемку в диапазоне концентраций от 100 нг/м^3 до нескольких тысяч нг/м^3 на пределе чувствительности первых газортутных анализаторов (АГП-01). Современная аппаратура, в частности анализатор ртути УКР-1МЦ, позволяет проводить измерения в диапазоне $5\text{--}100 \text{ нг/м}^3$ при объеме пробы $0,5 \text{ л}$, что позволяет отказаться от шпуровки и измерять концентрацию паров ртути непосредственно у поверхности почвогрунта.

Предлагаемое решение заключается в проведении картирования загрязненных территорий на основе данных поверхностной газортутной съемки. Многочисленные исследования и работы в этой области позволяют констатировать наличие устойчивой высокой корреляции валового содержания ртути в поверхностном почвенном горизонте и концентрации ртути в приземном воздушном слое. Кроме того, высокая точность воздушных измерений, достигаемая современной техникой, зачастую позволяет выявлять значительные аномалии, предположительно связанные с содержанием ртути в почвах, которые не были выявлены в ходе анализа проб грунта. Это может быть объяснено тем, что вследствие значительно более низкого уровня миграции ртути в почвах нежели в воздушной среде, точечный анализ пробы грунта на валовое содержание ртути, отобранной даже в непосредственной близости от интенсивного источника ртутного загрязнения, может не показать отклонений результатов от фоновых значений для дан-

ной местности. Проведение же воздушного измерения в приземном слое практически всегда покажет наличие скрытого источника загрязнения в поверхностном почвенном горизонте, находящегося в непосредственной близости от места проведения измерения. Это свидетельствует о необходимости проведения воздушных измерений для контроля и уточнения существующих результатов анализа валового содержания ртути, а также для выявления скрытых, не выявленных в ходе этого анализа ртутных аномалий и источников загрязнения.

Основная задача метода заключается в выявлении фонового для данной территории уровня загрязнения, на основании информации о превышении которого можно было бы судить о наличии скрытого источника ртутного загрязнения [2]. Характер вероятностного распределения фонового загрязнения атмосферного воздуха теоретически подчиняется логарифмически-нормальному закону распределения. Экспериментальные данные, полученные на большом количестве объектов, подтверждают близость экспериментального распределения к теоретическому [4]. По нормально распределенной совокупности данных («чистые» объекты) рассчитывают среднюю концентрацию (C_{cp}), среднеквадратичное отклонение (δ) и верхнюю границу фонового территориального загрязнения (C_{ϕ}), за которую в зависимости от заданной доверительной вероятности (95 или 99%) принимают величину $C_{cp}+2(3)\delta$ соответственно, превышение которой свидетельствует о возможном скрытом источнике, продуцирующем пары ртути [1]. Далее, производится классификации результатов измерений и нанесение на карту изолиний, ограничивающих участки территории, соответствующие различным классам уровней содержания ртути в приземном слое воздуха.

Данный метод не дает возможности сделать точный вывод об абсолютном содержании ртути в почве, так как основывается на анализе косвенных данных – содержания паров ртути в воздухе. Тем не менее, он позволяет получить высокоточную и исчерпывающую информацию о наличии ртутных аномалий в почвах исследуемых территорий. Подтверждение же характера этих аномалий может осуществляться путем выборочного, контрольного анализа валового содержания ртути в пробах грунта.

Пример построения карты территории по данным ПГС. В качестве примера в настоящем докладе представлены результаты 2-х различных исследований. Оба исследования были проведены на объекте, загрязненном ртутьсодержащими отходами. Первое исследование включало анализ проб грунта отобранных из шпуров по сети 10 x 20 м на валовое содержание ртути. Всего в ходе первого исследования было проанализировано 450 проб грунта. По полученным данным была построена карта местности с указанием ртутных аномалий.

Второе исследование включало измерения содержания паров ртути в воздухе по установленной в процессе первого исследования сети. Измерения проводились на уровне 0,0-0,2 м над поверхностью земли. Всего было выполнено 376 измерений, по результатам которых после проведения статистической обработки были построены карты местности с указанием ртутных аномалий.

Обработка и анализ полученных результатов. На рис. 1 данные, полученные в ходе второго исследования представлены в виде частотно логарифмической номограммы.

Диаграмма на рис. 1 имеет два выраженных максимума и один небольшой максимум в зоне высоких концентраций, что весьма характерно при наличии локальных источников паров ртути. Первый максимум, соответствующий значению логарифма концентрации -4,02, в значительной степени является суперпози-

цией фонового и локального загрязнения небольшой интенсивности. Расчетная величина концентрации для этого максимума составляет 95,5 нг/м³.

Положение второго максимума, соответствующего значению логарифма концентрации -3.18 (расчетная величина концентрации для этого максимума составляет 660,69 нг/м³), определяется преимущественно локальными источниками паров ртути средней интенсивности, а третий максимум (в районе LgC = -1,5) можно отнести к источникам большой интенсивности. Расчетные величины концентраций для этих максимумов составляют соответственно 95,5 нг/м³, 656 нг/м³ и 31622 нг/м³.

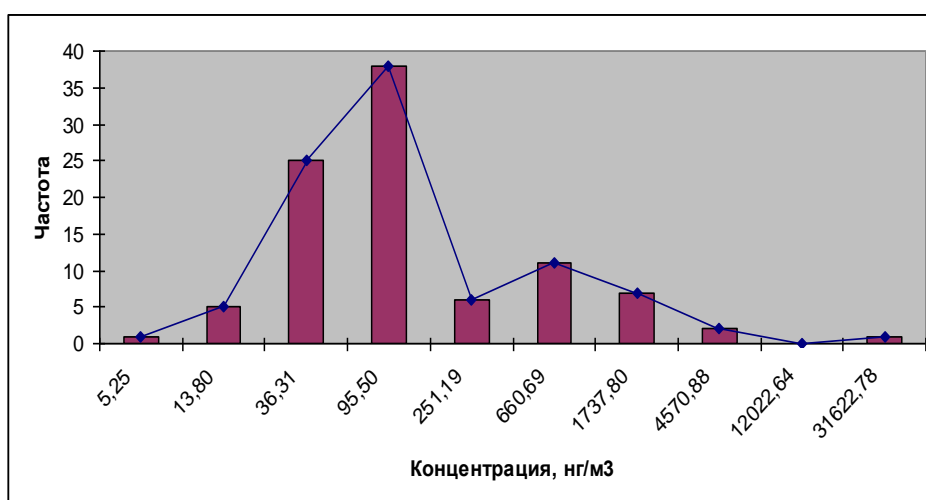


Рис. 1. Частотно логарифмическая номограмма газортутной съемки на высоте 0,0-0,2м.

В связи с этим при картировании территории по данным газортутной съемки в качестве граничных были выбраны следующие диапазоны концентраций ртути в воздухе (табл. 1).

Таблица 1. Диапазон концентраций паров ртути в воздухе, нг/м³

Характеристика уровня загрязнения	Интервал концентраций
Незначительное загрязнение. Характеризуется наличием источника паров ртути малой интенсивности	20-100
Среднее, характеризуемое наличием источника паров ртути умеренной интенсивности	100-300
Сильное загрязнение, вблизи источника паров ртути высокой интенсивности	300-600
Чрезвычайно сильное загрязнение. Характеризуется наличием очень интенсивных источников паров ртути	> 600

Результаты картирования исследованной территории по данным газортутной съемки представлены на рис. 2. На рис. 3 для сравнения представлена полученная в результате первого исследования карта по данным валового определения ртути. Как видно из полученных данных приповерхностная съемка дает более рельефную картину и позволяет выявить значительное число источников паров ртути.

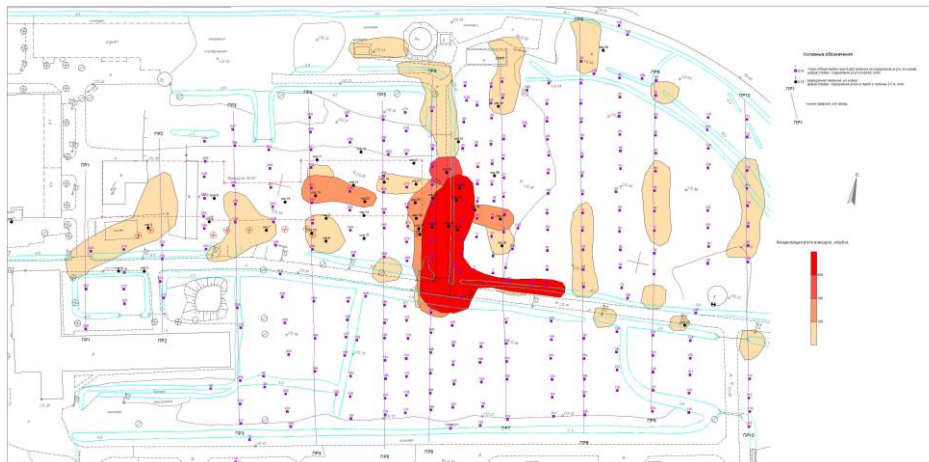


Рис. 2. Карта газортутной съемки в приземном слое (высота 0,0-0,2 метра)

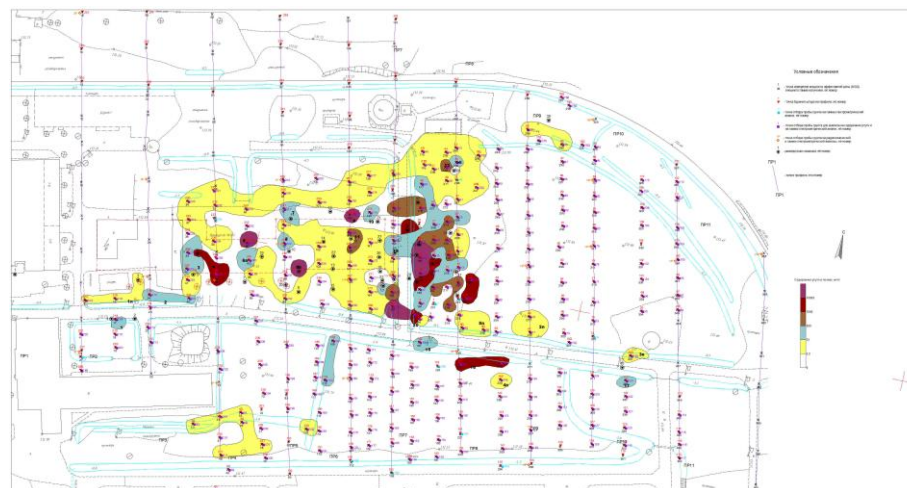


Рис. 4. Карта валового содержания ртути в почвах

Сравнительная характеристика методов картирования загрязненных ртутью территорий. В табл. 2 приведены данные сравнительного анализа двух методов обследования и картирования загрязненных ртутью территорий.

Таблица 2. Сравнительный анализ двух методов обследования и картирования

Показатель	Анализ валового содержания	Газортутная съемка
Отбор проб	Требуется	Не требуется
Подготовка проб	Требуется	Не требуется
Хранение проб	Требуется	Не требуется
Кол-во измерений в день на человека	5-6	100-130
Кол-во измерений в день на один измерительный комплекс	10-12	200-260
Дополнительное оборудование	Устройства пробоподготовки, возгонки и накопления	Не требуется
Условия проведения анализов	Лабораторные	Полевые
Условия отбора проб	Любое время года, любые атмосферные условия	Ясная погода, 20-25 градусов тепла.

Заклучение. В данном докладе был предложен новый подход к проблеме картирования территорий, загрязненных ртутьсодержащими отходами, основанный на использовании данных поверхностной газортутной съемки (ПГС). Были рассмотрены его основные преимущества и недостатки, приведены экспериментальные данные подтверждающие его состоятельность и перспективность.

Данный метод показал наличие устойчивой корреляции между валовым содержанием ртути в почве и содержанием паров ртути в приземном воздушном слое. Тем не менее, метод пока не позволяет судить о количественном содержании ртути в почве, в связи с чем, для юридически грамотной классификации почв по категориям загрязнения требуются подтверждающие данные количественного анализа.

Перспективным направлением развития метода обследования и картирования территорий на основе данных ПГС могла бы стать деятельность по разработке методики территориального газортутного мониторинга, которая бы позволила привязать данные ПГС к валовому содержанию ртути в почве и использовать эти данные при классификации почв по категориям загрязнения.

Литература

1. Юдина Т.В., Гладков С.Ю., Федорова Н.Е., Егорова М.В. Методические аспекты газортутного мониторинга непроеизводственных объектов // Гигиена и санитария, 2003, № 1.
2. Т Юдина Т.В., Гладков С.Ю., Федорова Н.Е., Егорова М.В. Гигиенические проблемы ртутной безопасности: методические аспекты газортутного мониторинга, неинвазивного тестирования // Микроэлементы в медицине, 2002, № 3.
3. Гладков С.Ю. Семенов В.В. Состояние и перспективы развития аппаратуры для экологических газортутных измерений // Разведка и охрана недр, 2002, № 12.
4. Методические рекомендации № 2001/159. Территориальный газортутный мониторинг непроеизводственных объектов.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА РТУТИ В БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Д.Н. Малиновский^{1,2}, Ф. Ванхаеке²

¹ *Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Апатиты, dmitry.malinovskiy@ugent.be;* ² *Университет г. Гент, Бельгия*

Ртуть имеет семь стабильных изотопов: ¹⁹⁶Hg, ¹⁹⁸Hg, ¹⁹⁹Hg, ²⁰⁰Hg, ²⁰¹Hg, ²⁰²Hg и ²⁰⁴Hg, относительное содержание которых составляет 0.15%, 9.97%, 16.87%, 23.1%, 13.18%, 29.86% и 6.87%, соответственно [1]. Несмотря на то, что изотопные отношения тяжелых стабильных элементов, включая ртуть, традиционно считались постоянными, небольшие изменения изотопных отношений ртути имеют место в природе в результате процессов трансформации между различными физическими и химическими формами элемента.

Первые попытки оценить неоднородность изотопного состава ртути были предприняты несколько десятилетий назад [2, 3]. Однако недостаточная точность масс-спектрометров того времени затрудняла измерение природного фракционирования изотопов этого элемента. Только в последние годы, используя новейшее поколение масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой и мультикол-

лекторным детектированием ионов (МК-ИСПМС), начались систематические исследования закономерностей фракционирования изотопного состава ртути в природной среде.

Результаты измерения изотопного состава ртути в основных минералах элемента, морских донных отложениях и донных отложениях озерно-речных систем, а также в биологических пробах показывают, что вариации изотопных отношений ртути составляют несколько десятых долей процента [4-7]. Следует отметить, что большинство используемых в настоящее время методик измерения изотопных отношений ртути методом МК-ИСПМС уверенно определяют вариации изотопных отношений в несколько тысячных долей процента [8-9]. Таким образом, по аналогии с традиционно используемыми в геохимии изотопами легких элементов, вариации изотопных отношений ртути могут быть исключительно информативным показателем при выявлении источников поступления ртути и закономерностей её миграции в природной среде.

Интересной особенностью фракционирования изотопов ртути является тот факт, что помимо классического, масс-зависимого, изотопного эффекта (кинетического или равновесного), наблюдается аномальный или масс-независимый изотопный эффект. Последний проявляется в избирательном увеличении или уменьшении содержания нечетных изотопов ^{199}Hg и ^{201}Hg в изотопном составе элемента. Масс-независимое распределение изотопов ртути в биогеохимических пробах представляет собой ценную изотопную метку, поскольку аномальное распределение изотопов ^{199}Hg и ^{201}Hg испытывает меньший эффект «разбавления» при последующих трансформациях ртути и сопутствующего этим трансформациям классического изотопного фракционирования. Величину масс-независимого фракционирования изотопов принято обозначать символом греческого алфавита заглавная дельта, Δ . В случае ртути, значения $\Delta^{199/198}\text{Hg}$ и $\Delta^{201/198}\text{Hg}$ рассчитываются следующим образом [7, 10]:

$$\Delta^{199/198}\text{Hg} = \delta^{199/198}\text{Hg} - 0.2520 \times \delta^{202/198}\text{Hg}$$

$$\Delta^{201/198}\text{Hg} = \delta^{201/198}\text{Hg} - 0.7520 \times \delta^{202/198}\text{Hg}$$

Классические дельты изотопных отношений $\delta^{199/198}\text{Hg}$ и $\delta^{202/198}\text{Hg}$ опреде-

ляются как $\delta^{X/198}\text{Hg} = \left[\frac{(\text{X Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{образец}}}{(\text{X Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{стандарт}}} - 1 \right] \cdot 1000$, ‰, где X – это ^{199}Hg или

^{201}Hg изотопы, соответственно.

Исследование процессов, проводящих к масс-независимому фракционированию изотопов, является активно развивающейся областью современной изотопной геохимии, в целом [11, 12], и изотопов ртути, в частности. Экспериментальные работы, моделирующие трансформации между химическими формами ртути в важнейших процессах ее биогеохимической миграции, показали, что масс-независимое фракционирование ртути наблюдается только в процессе фотохимической реакции восстановления неорганической и органической (метилированной) ртути до элементного состояния с формированием положительной аномалии в окисленных формах ртути (Hg^{2+}) и отрицательной аномалии в восстановленной форме (Hg^0) [7, 13, 14]. Только классический изотопный эффект наблюдался в процессах окислительно-восстановительных реакций ртути в темноте, микробиологическом метилировании и деметилировании, испарении Hg^0 и ее диффузии [15-19]. Исходя из этих данных, было сделано предположение, что принципиальным процессом, формирующим аномальный изотопный состав ртути в природе, являются фотохимические реакции восстановления ртути до эле-

ментного состояния под действием солнечного света [14]. Испарение высоколетучей Hg^0 с поверхности водной среды и продолжительное время нахождения элемента в атмосфере приводят к тому, что изотопный состав ртути в атмосфере имеет меньшее относительное содержание изотопов ^{199}Hg и ^{201}Hg , тогда как изотопный состав ртути в водных системах обогащен этими изотопами.

Результаты изотопного анализа ртути атмосферных осадках, наземных мхах, морских и пресноводных гидробионтах согласуются с предложенной гипотезой [13, 14, 20, 21]. Рыбы и зоопланктон характеризуются масс-независимым распределением изотопов ртути, в котором относительное содержание изотопов ^{199}Hg и ^{201}Hg существенно больше (значения $\Delta^{199/198}\text{Hg}$ от 0.2‰ до 4.5‰), чем можно было бы ожидать, исходя из закономерностей классического фракционирования изотопов. Положительные аномалии изотопного состава в гидробионтах, по-видимому, отражают положительные аномалии изотопного состава растворенной ртути, формирующихся в результате вышеописанного процесса. В противоположность водным организмам, наземные мхи, накапливающие ртуть из атмосферного воздуха, и атмосферные осадки имеют выраженную отрицательную аномалию в терминах $\Delta^{199/198}\text{Hg}$ и $\Delta^{201/198}\text{Hg}$ (значения $\Delta^{199/198}\text{Hg}$ от -5‰ до -0.5‰).

Интересно отметить, что реакция восстановления неорганической ртути до элементного состояния под действием солнечного света моделировалась в вышеуказанных работах в присутствии растворенного органического вещества. Важным классом химических реакций в водной среде являются реакции фотохимического распада органических соединений. Фотохимический распад метилртути в природных водах считается одним из основных процессов трансформации этой наиболее токсичной формы элемента в менее токсичную неорганическую ртуть. Для оценки возможного масс-независимого изотопного фракционирования в результате фотохимического распада метилртути нами было выполнено лабораторное моделирование этого процесса [10]. Результаты работы показали, во-первых, присутствие как классического, так и масс-независимого фракционирования изотопов ртути при фотораспаде ее метилированной формы, во-вторых, тот факт, что величина аномального распределения изотопов ртути ($\Delta^{199/198}\text{Hg}$ и $\Delta^{201/198}\text{Hg}$) зависит от химического состава водной среды, в которой растворена метилртуть. Аномальное распределение изотопов ртути, наблюдаемой при фотохимической диссоциации метилированной формы элемента в неорганическую, хорошо объясняется действием магнитного изотопного эффекта. Последний проявляется в радикальных парах – одном из видов короткоживущих промежуточных состояний в химических реакциях – и неравномерно сортирует изотопы с магнитным моментом (нечетные изотопы) и не имеющих магнитного момента (четные изотопы) между исходным соединением и продуктами его распада [12]. Зависимость величины аномального фракционирования изотопов ^{199}Hg и ^{201}Hg от химического состава водной среды обусловлена тем, что с увеличением минерализации воды, а также в случае присутствия в ней химических веществ, являющихся активными акцепторами радикалов, существенно сокращается время жизни радикальных пар, образующихся в результате фотодиссоциации метилртути (рис. 1). Наблюдаемая зависимость величин $\Delta^{199/198}\text{Hg}$ и $\Delta^{201/198}\text{Hg}$ от химического состава водной среды показывает, что последующее фотохимическое восстановление неорганической ртути, образовавшейся в результате распада органической формы элемента, будет обуславливать поступление Hg^0 в атмосферу с неоднородными значениями $\Delta^{199/198}\text{Hg}$ и $\Delta^{201/198}\text{Hg}$. Наблюдаемая зависимость величин $\Delta^{199/198}\text{Hg}$ и $\Delta^{201/198}\text{Hg}$ от химического состава водной среды показывает, что по-

следующее фотохимическое восстановление неорганической ртути, образовавшейся в результате распада органической формы элемента, будет обуславливать поступление Hg^0 в атмосферу с неоднородными значениями $\Delta^{199/198}\text{Hg}$ и $\Delta^{201/198}\text{Hg}$.

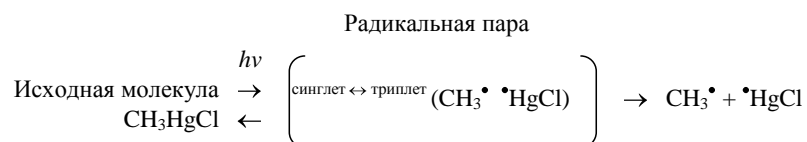


Рис. 1. Схематическое изображение фотохимического распада молекулы хлорида метилртути с образованием промежуточного состояния радикальной пары.

Известно также, что под воздействием солнечного света и в присутствии в воде органических соединений – доноров метил-группы (CH_3) – происходит фотохимическое метилирование растворенной неорганической ртути [22, 23]. Какой из двух одновременно действующих процессов – фотохимическое метилирование ртути и фотохимический распад метилртути – является доминирующим, определяется многими факторами, включая механизм и кинетика процессов, концентрация соединений – доноров метил-группы и другими. Изотопные эффекты ртути, сопутствующие химическому метилированию элемента, ранее не исследовались. В этой связи мы выполнили серию экспериментов, моделирующих процессы химического метилирования неорганической ртути в присутствии метилкобаламина (витамина B_{12}), метил-олова, уксусной кислоты и диметилсульфоксида как под действием ультрафиолетового излучения, так и в темноте. Результаты этих экспериментов показали, что в условиях отсутствия освещения реакции химического метилирования ртути сопровождаются только классическим изотопным эффектом.

Интересным наблюдением является то, что реакции фотохимического метилирования ртути в присутствии метилкобаламина, уксусной кислоты и диметилсульфоксида сопровождались как классическим, так и масс-независимым изотопным фракционированием. Масс-независимое фракционирование изотопов ртути в этом процессе приводит к обогащению изотопами ^{199}Hg и ^{201}Hg метилированной формы элемента. Наиболее вероятной причиной возникновения аномального фракционирования изотопов ртути в этом процессе является магнитный изотопный эффект. При этом, действие магнитного изотопного эффекта происходит не в момент образования молекулы метилртути, а во время ее последующего фотохимического распада посредством механизма радикальной пары. Полученные в нашей работе данные демонстрируют значимость реакций фотохимического распада органических соединений ртути при формировании изотопных аномалий ртути в природной среде.

Литература

1. De Laeter J.R., Böhlke J. K., De Bièvre P. et al. Atomic weights of the elements: review 2000 // Pure & Applied Chemistry. 2003. V. 75. P. 683-800.
2. Оболенский А.А., Доильницын Е.Ф. О природном фракционировании изотопов ртути // Доклады Академии Наук СССР. 1976. Т. 230. № 3. С. 701-704.

3. Коваль И.А., Захарченко В.В., Савин О.П. и др. К вопросу о природном фракционировании изотопов ртути // Доклады Академии Наук СССР. 1977. Т. 235. № 4. С. 936-938.
4. Hintelman H., Lu S. High precision isotope ratio measurements of Hg isotopes in cinnabar ores using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analyst*. 2003. Vol. 128. P. 635-639.
5. Biswas A., Blum J.D., Bergquist B.A. et al. Natural mercury isotope variation in coal deposits and organic soils // *Environ. Sci. Technol.* 2008. Vol. 42. P. 8303-8309.
6. Jackson T.A., Whittle D.M., Evans M.S., Muir C.G. Evidence for mass-independent and mass-dependent fractionation of the stable isotopes of mercury by natural processes in aquatic ecosystems // *Appl. Geochemistry*. 2008. Vol. 23. P. 547-571.
7. Bergquist R.A., Blum J.D. The odds and evens of mercury isotopes: applications of mass-dependent and mass-independent isotope fractionation // *Elements*. 2009. Vol. 5. № 6. P. 353-357.
8. Malinovsky D., Sturgeon R., Lu Y. Anion-exchange chromatographic separation of Hg for isotope ratio measurements by MC-ICPMS // *Anal. Chem.* 2008. Vol. 80. P. 2548-2555.
9. Vanhaecke F., Balcaen L., Malinovsky D. Use of single-collector and multi-collector ICP-mass spectrometry for isotopic analysis // *J. Anal. Atomic Spectrometry*. 2009. Vol. 24. P. 863-886.
10. Malinovsky D., Latruwe K., Moens L., Vanhaecke F. Experimental study on mass-independence of Hg isotope fractionation during photodecomposition of dissolved methylmercury // *J. Anal. Atomic Spectrometry*. 2010. DOI: 10.1039/b926650j (в печати).
11. Weston R.E. Anomalous or mass-independent isotope effects // *Chemical Reviews*. 1999. Vol. 99. P. 2115-2136.
12. Бучаченко А.Л. Новая изотопия в химии и биохимии. М.: Наука. 2007. 189 с.
13. Bergquist B.A., Blum J.D. Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems // *Science*. 2007. Vol. 318. P. 417-420.
14. Carignan J., Estrade N., Sonke J.E., Donard O.F.X. Odd isotope deficits in atmospheric Hg measured in lichens // *Environ. Sci. Technol.* 2009. Vol. 43. P. 5660-5664.
15. Kritee K., Blum J.D., Johnson M.W. et al. Mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg(II) to Hg(0) by mercury resistant microorganisms // *Environmental Science & Technology*. 2007. Vol. 41. P. 1889-1895.
16. Zheng W., Foucher D., Hintelmann H. Mercury isotope fractionation during volatilization of Hg(0) from solution into the gas phase // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2007. Vol. 22. P. 1097-1104.
17. Kritee K., Barkay T., Blum J.D. Mass dependent stable isotope fractionation of mercury during mer mediated microbial degradation of monomethylmercury // *Geoch. et Cosmochim. Acta*. 2009. Vol. 73. P. 1285-1296.
18. Rodriguez-Gonzalez P., Epov V., Bridou R. et al. Species-specific stable isotope fractionation of mercury during Hg(II) methylation by an anaerobic bacteria under dark conditions // *Environ. Sci. Technol.* 2009. Vol. 43. P. 9183-9188.
19. Yang L., Sturgeon R.E. Isotopic fractionation of mercury induced by reduction and ethylation // *Anal. Bioanal. Chemistry*. 2009. Vol. 393. P. 377-385.
20. Laffort L., Sonke J., Maurice L. et al. Anomalous mercury isotopic compositions of fish and human hair in the Bolivian Amazon // *Environ. Sci. Technol.* 2009. Vol. 43. P. 8985-8990.
21. Sherman L.S., Blum J.D., Johnson K.P. et al. Mass-independent fractionation of mercury isotopes in Arctic snow driven by sunlight // *Nature Geoscience*. 2010. Vol. 3. P. 173-177.
22. Hamasaki T., Nagase H., Yoshioka Y., Sato T. Formation, distribution, and ecotoxicity of methylmetals of tin, mercury and arsenic in the environment // *CRC Critical Reviews in Environ. Sci. Technol.* 1995. Vol. 25. P. 45-91.
23. Siciliano S., O'Driscoll N., Tordon R. et al. Abiotic production of methylmercury by solar radiation // *Environ. Sci. Technol.* 2005. Vol. 39. P. 1071-1077.

ЗАВИСИМОСТЬ СОБЫТИЙ ИСТОЩЕНИЯ АТМОСФЕРНОЙ РТУТИ НА ПОЛЯРНОЙ СТАНЦИИ АМДЕРМА ОТ СЕЗОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ МЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ.

Ф.Ф. Панкратов., А.В. Коноплев.

Институт Проблем Мониторинга ГУ НПО «Тайфун»,
Обнинск, www.typhoon.obninsk.ru,

Ртуть является одним из приоритетных для наблюдения тяжелых металлов с точки зрения экологической опасности. С 2001 г. в п. Амдерма (69.45° с.ш. 61.39° в.д., 49 м над уровнем моря, рис. 1) установлен ртутный анализатор, при помощи которого производятся непрерывные наблюдения концентраций паров элементарной ртути в приземном слое атмосферы [1, 2, 4, 5, 6].



Рис. 1. Географическое месторасположение поселка Амдерма, Ненецкий Автономный Округ

Элементарная ртуть может длительное время находиться в атмосфере и это приводит к ее глобальному распространению по всему северному полушарию вследствие чего, повышенные уровни концентрации ртути наблюдаются в природных средах Арктики. Впервые эффект уменьшения концентрации «истощения» содержания ртути в атмосфере (так называемое явление «истощения» атмосферной ртути) (atmospheric mercury depletion event - AMDE) было обнаружено на канадской полярной станции «Alert» в 1995 году [5,6,7]. Это явление наблюдалось в период с начала полярного восхода солнца до завершения снеготаяния на полярной станции, а именно с февраля по начало июня (рис. 2). Открытие этого явления стало возможным благодаря появлению автоматизированных средств измерения паров ртути в атмосфере высокого временного разрешения [15].

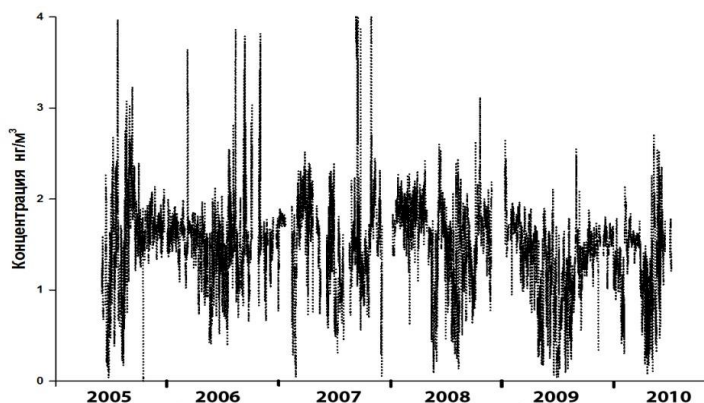


Рис. 2. Временной ряд концентрации атмосферной ртути за период с февраля по июнь месяц каждого года, время активного проявления эффекта AMDE

После этого наличие истощения ртути в тропосфере в период весеннего восхода солнца было обнаружено и на других арктических станциях: на Аляске, Шпицбергене, в Гренландии [8] (рис. 3). В 2000-2001 гг. истощение ртути было обнаружено в Антарктике.

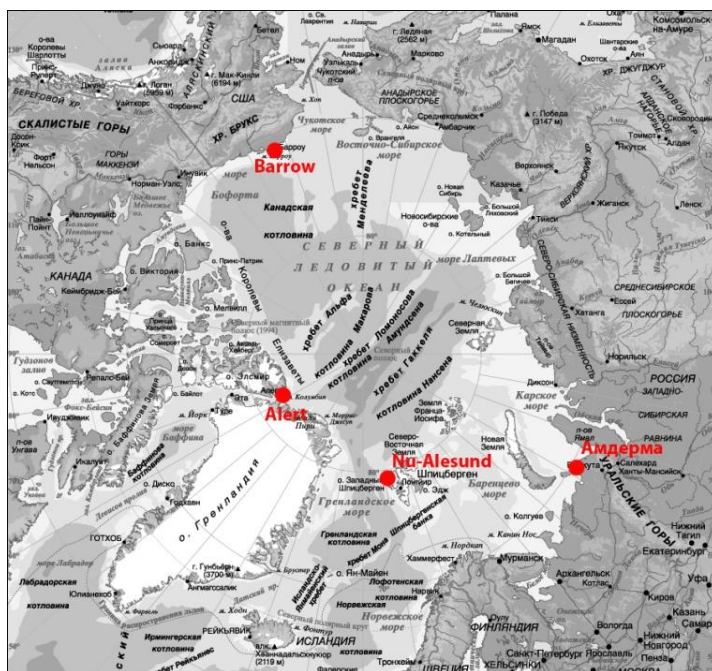
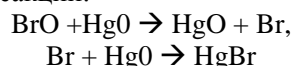


Рис. 3. Международные полярные станции, на которых ведется постоянный мониторинг атмосферной ртути и CO₂.
 Станция Alert (Canada) – период наблюдений с 1995 г. – 2010 г.
 Станция Nu-Alesund (Норвегия) – период наблюдений с 2000 г. – 2010 г.
 Станция Амдерма (Россия) – период наблюдения с 2001 г. – 2010 г.

Арктики подтверждается спутниковыми спектроскопическими наблюдениями. Уменьшение концентрации паров элементарной ртути в тропосфере может происходить по одной из этих реакций:



Данная фотохимическая реакция приводит к тому что, элементарная ртуть трансформируется в соединения ее окисленных форм Hg(II) [14]. Эти соединения могут находиться как в газовой фазе, так и входить в состав атмосферного аэрозоля [9, 10]. Характерное время выведения этих соединений из атмосферы за счет процессов сухого осаждения и вымывания значительно меньше времени выведения паров элементарной ртути. В силу этого в период между полярным восходом Солнца и окончанием снеготаяния возрастает поступление ртути из атмосферы в наземные и водные экосистемы, что приводит к ее накоплению в трофических цепях Арктики [11]. Описанный механизм окисления паров элементарной ртути (рис. 4) подтверждается данными комплексных исследований поведения ртути в атмосфере на полярной станции Барроу (Аляска, США). Было показано, что во время истощения паров элементарной ртути наблюдается возрастание концентрации окисленных форм ртути в атмосферном воздухе и рост общего содержания ртути в снежном покрове. Наблюдаемые концентрации элементарной ртути в приземном воздухе в районе п. Амдерма соответствуют глобальным фоновым уровням для Арктических регионов (рис. 3). В летние месяцы (июль-август) наблюдаются максимальные концентрации паров элементарной ртути. Так, средние значения концентрации ртути в приземном воздухе составили: в июле 2007 г. –

Сезонная зависимость активизации процессов вымывания ртути из атмосферы связана с участием в этом процессе ультрафиолетового излучения. Таким образом, к настоящему времени известно, что истощение ртути в тропосфере характерно только для высоких широт и наблюдается на протяжении порядка двух-трех месяцев от начала полярного восхода солнца до окончания снеготаяния [5]. Наличие BrO в атмосфере Арктики

1,72 ± 0,27 нг/м³; в июле 2008 г. – 1,56 ± 0,21 нг/м³ и соответственно в августе 2007 г. – 1,45 ± 0,11 нг/м³, в августе 2008 г. – 1,51 ± 0,18 нг/м³. Аналогичные сезонные изменения концентрации ртути в атмосфере наблюдались на канадской полярной станции Alert (Канада) и полярной станции Ваггоу (США) на Аляске. Рост концентрации паров ртути в приземной атмосфере в течение лета может быть обусловлен сезонным увеличением температуры воздуха и, как следствие, возрастанием испарения летучих форм ртути с наземных и водных экосистем.

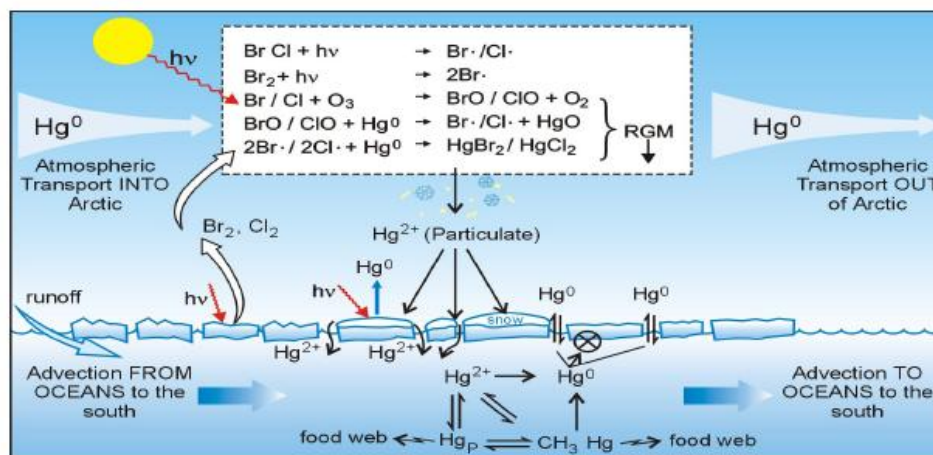


Рис. 4. Схематически представлены циклические трансформации ртути в Арктике. (modified from MacDonald et al., 2005)

На рис. 5 и 6 показана динамика изменения концентрации атмосферной ртути [4]. Графики линейных трендов на этих рисунках показывают, что происходит уменьшение концентрации ртути в приземном слое атмосферы.

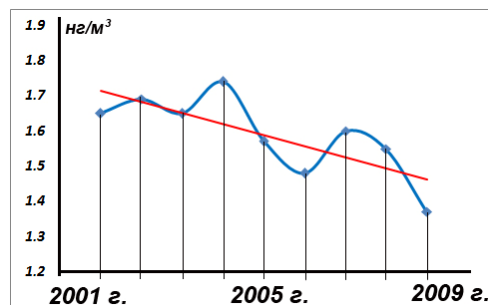


Рис. 5. Среднегодовые значения концентрации в Амдерме за период наблюдений с 2001 по 2009 г.

Различия наблюдаются только в интенсивности (наклон линейного тренда) уменьшения значений концентрации ртути. Наиболее интенсивно заметно уменьшение атмосферной ртути при анализе максимальных годовых значений за период наблюдений с 2001 по 2009 г. (рис. 6). Эта тенденция хорошо согласуется с измерениями, которые получены на других полярных станциях, и это может говорить о том,

что процесс AMDEs имеет общую природу во всей Арктической области северного полушария.

В процессе исследования эффекта AMDE на полярной станции Амдерма, было сделано предположение, что на истощение атмосферной ртути помимо фотохимических превращений могут также влиять и метеорологические параметры, такие как, например скорость ветра на месте установки анализатора, температура окружающего воздуха и влажность. Важным фактором протекания процесса фотохимической трансформации элементарной ртути и реакционных галогенов яв-

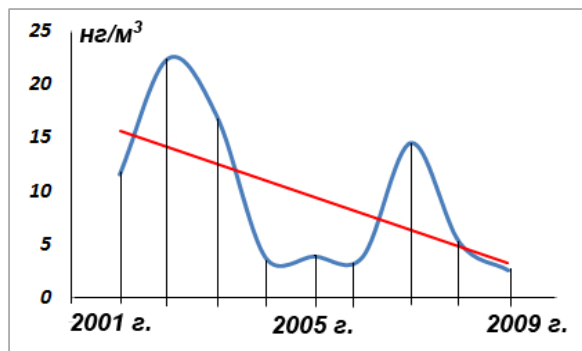


Рис. 6. Максимальные годовые значения концентраций в Амдерме за период наблюдений с 2001 по 2009 г.

эффекта AMDE, так как отсутствует солнечная энергия в этот период времени, это время полярной ночи. Процесс уменьшения концентрации происходил в течение 8 часов, пик минимальной концентрации был зарегистрирован 21 января в 23:00 и был равен 0,83 нг/м³. Температура в этот момент находилась в противофазе с концентрацией, но хорошо коррелирует в данном случае значения ветра и значения концентрации атмосферной ртути. В момент наименьшей концентрации

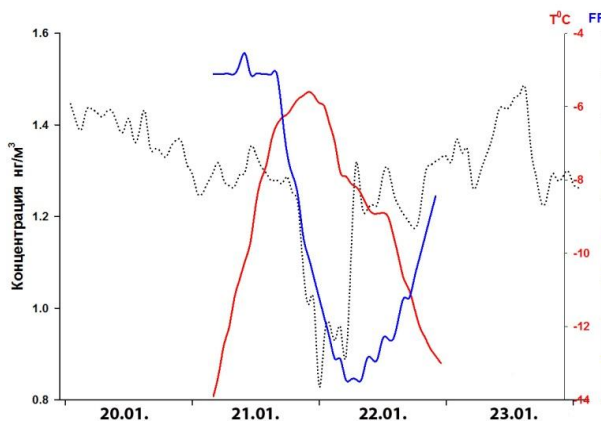


Рис. 7. График кратковременного эффекта истощения ртути и значения температуры атмосферного воздуха и скорости ветра для этого периода времени. 2010 г.

значения скорости ветра было равно 4 м/с и далее в течении 10 часов скорость не превышала 2 м/с. В данном случае вероятно отсутствие интенсивной турбулентности в приземном слое и послужило условием возникновения эффекта AMDE. На рис. 8, видно, что при понижении температуры и близким к 0 значениям скорости ветра концентрация атмосферной ртути имеет минимальные значения. Можно провести отрицательный тренд, начиная с 31.03 по 03.04 включительно, где значения концентрации атмосферной ртути достигают минимальных значений 0,07 нг/м³, температура понижается до -24,8⁰С и скорость ветра имеет значение 2 м/с. Как видно при таких значениях метеопараметров регистрируются минимальные концентрации атмосферной ртути. В последующие дни, с 04.04 и до 10.04 заметен положительный тренд, как температуры, так и скорости ветра. Температура с минимального значения -25⁰С, за рассматриваемый период, достигает 0⁰С к 16:00 10.04., скорость ветра усилилась и достигала при порывах значений 11 м/с и соответственно концентрация атмосферной ртути возросла и составила на 10.04. значение 2,2 нг/м³. Можно предположить, что физико-химические процессы, происходящие при понижении температуры в ночное и дневное время, влияют на взаимодействие элементарной

ляется то, что в этот момент необходима энергия солнечного излучения, но как показывают данные, длительность светового времени напрямую не влияла на возникновение эффекта AMDE. На рис.7 изображен процесс истощения атмосферной ртути, наблюдаемый с 21 января по 22 января 2010 г. В данном случае это нехарактерные условия для

эффекта AMDE. В момент наименьшей концентрации значение скорости ветра было равно 4 м/с и далее в течении 10 часов скорость не превышала 2 м/с. В данном случае вероятно отсутствие интенсивной турбулентности в приземном слое и послужило условием возникновения эффекта AMDE.

На рис. 8, видно, что при понижении температуры и близким к 0 значениям скорости ветра концентрация атмосферной ртути имеет минимальные значения. Можно провести отрицательный тренд, начиная с 31.03 по 03.04 включительно, где значения концентрации атмосферной ртути достигают минимальных значений 0,07 нг/м³, температура понижается до -24,8⁰С и скорость ветра имеет значение 2 м/с. Как видно при таких значениях метеопараметров регистрируются минимальные концентрации атмосферной ртути. В последующие дни, с 04.04 и до 10.04 заметен положительный тренд, как температуры, так и скорости ветра. Температура с минимального значения -25⁰С, за рассматриваемый период, достигает 0⁰С к 16:00 10.04., скорость ветра усилилась и достигала при порывах значений 11 м/с и соответственно концентрация атмосферной ртути возросла и составила на 10.04. значение 2,2 нг/м³. Можно предположить, что физико-химические процессы, происходящие при понижении температуры в ночное и дневное время, влияют на взаимодействие элементарной

ртути с атмосферным аэрозолем, в метеорологии такой процесс называется сублимация [3].

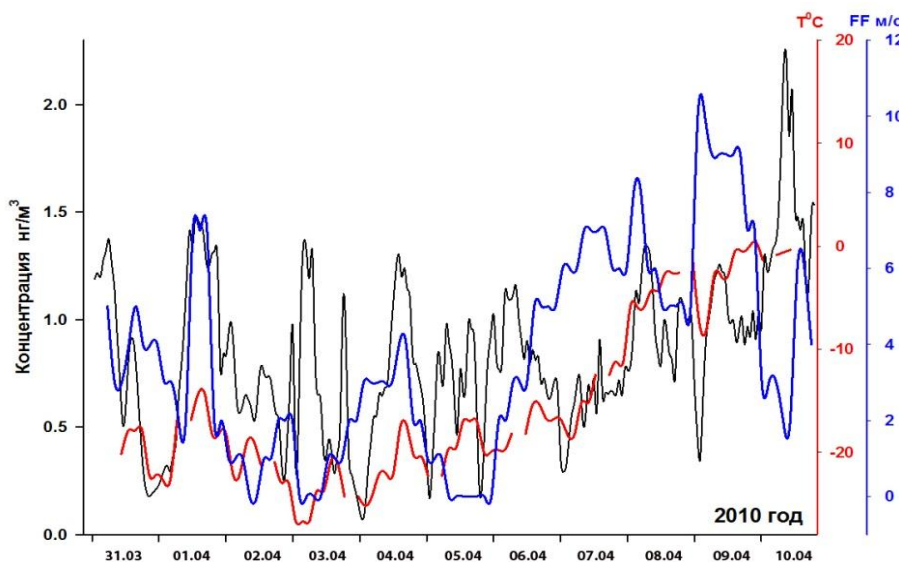


Рис. 8. Временной ряд значений концентрации атмосферной ртути, температуры воздуха в приземном слое и скорости ветра.

Сублимация водяного пара играет основную роль в процессе образования облаков и атмосферных осадков, и данный процесс может внести существенный вклад на вывод ртути из приземного слоя атмосферы [14]. Также на истощение ртути может влиять процесс образования частиц сульфата аммония, что может привести к захвату атмосферной ртути аэрозольными частицами. В атмосфере может также образовываться соляная кислота и ее соли, в результате высвобождения молекул хлора с поверхности моря в газообразной фазе, что может приводить к осаждению ртути на поверхность снега и льда. На данный момент времени не существует единой, доказанной экспериментально теории происхождения эффектов AMDEs, но дальнейшие работы по исследованию данного процесса продолжаются и необходимо продолжить накопление данных [12].

Литература

1. Коноплёв А.В., Панкратов Ф.Ф., Рычков А.М. Уменьшение концентраций ртути в атмосфере Российской Арктики весной // Метрология и гидрология, 2005, № 9.
2. Панкратов Ф.Ф., Коноплёв А.В. Исследование эффекта уменьшения концентрации атмосферной ртути в атмосфере Российской Арктики // Сб. тр. Междунар. конф. по измерениям, моделированию и информационным системам для изучения окружающей среды. ENVIRONMENTIS – 2008, 28 июня – 6 июля 2008 г., Томск.
3. Панкратов Ф.Ф., Коноплёв А.В. Влияние температуры на уменьшение концентрации атмосферной ртути весной в атмосфере Российской Арктики // Сб. тр. междунар. конф. рамках III Междунар. Полярного Года (МПГ), 11-14 ноября 2008 г., Санкт-Петербург.
4. Коноплёв А.В., Панкратов Ф.Ф. Мониторинг элементарной ртути в атмосферном воздухе Российской Арктики // Экспедиционная деятельность в рамках Междунар. Полярного Года 2007/08. Т. 2. Экспедиция 2008 г. - Спб.: ААНИИ, 2009, с. 120-121.

5. Brooks S. B., Saiz-Lopez A., Skov H., Lindberg S. E., Plane J. M. C., Goodsite M. E. G. The mass balance of mercury in the springtime arctic environment // *Geophys. Res. Lett.*, 33, L13812, doi:10.1029/2005GL025525., 2006.
6. Cobbett F. D., Steffen A., Lawson G., Van Heys, B. J. GEM Fluxes and Atmospheric Mercury Concentrations (GEM, RGM and Hgp) in the Canadian Arctic at Alert, Nunavut, Canada (February - June 2005) // *Atmos. Environ.*, 2007, 41(11), 2270–2282.
7. Cobos D. R., Baker J. M., Nater E. A. Conditional sampling for measuring mercury vapour fluxes // *Atmos. Environ.*, 2002, 36(27), 4309–4321.
8. Goodsite M. E. Fate of Mercury in the Arctic, PhD thesis, University of Copenhagen, Copenhagen, 2003.
9. Honninger G., Platt U. Observations of BrO and its vertical distribution during surface ozone depletion at Alert // *Atmos. Environ.*, 2002, 36, 2481–2489.
10. Hylander L. D., Goodsite M. E. Environmental costs of mercury pollution // *Sci. Total Environ.*, 2006, 368(1), 352–370.
11. Lindberg S. E., Brooks S., Lin C.-J., Scott K. J., Landis M. S., Stevens R. K., Goodsite M., Richter A. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise // *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36, 1245–1256.
12. Olofsson M., Sommar J., Ljungstrom E., Andersson M. Application of relaxed eddy accumulation to quantify Hg⁰ fluxes over modified soil surfaces // *Water Air and Soil Pollution*, 2005, 167, 331–354.
13. Schroeder W. H., Anlauf K. G., Barrie L. A., Lu J. Y., Steffen A., Schneeberger D. R., Berg T. Arctic springtime depletion of mercury // *Nature*, 1998, 394, 331–332.
14. Simpson W. R., Alvarez-Aviles L., Douglas T. A., Sturm M. Halogens in the coastal snow pack near Barrow, Alaska: Evidence for active bromine air-snow chemistry during springtime, *Geophys. Res. Lett.*, 32 L04811, doi:10.1029/2004GL021748, 2005.
15. Steffen A., Schroeder W. H., Macdonald R., Poissant L., Konoplev A. Mercury in the arctic atmosphere: an analysis of eight years of measurements of GEM at Alert (Canada) and a comparison with observations at Amderma (Russia) and Kuujuarapik (Canada) // *Sci. Total Environ.*, 2005, 342, 185–198.

У ИСТОКОВ МЕДИЦИНСКОЙ ГЕОЛОГИИ: РТУТЬ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

И.Г. Печенкин¹, И.Ф. Вольфсон², Е.В. Кремкова³

¹ФГУП «ВИМС», *vims-pechenkin@mail.ru*; ²РосГео; ³ГОУ ВПО РГМУ

Медицинская геология – один из успешно осуществляемых проектов, объединяющий ученых, работающих в развивающихся странах, и их коллег в других частях Мира, создавших Международную медико-геологическую ассоциацию IMGA (<http://www.medicalgeology.org>). Она является широкой и сложной темой, которая требует междисциплинарного вклада в рамках различных научных областей. У ее истоков стояла целая плеяда выдающихся ученых естествоиспытателей древности. Их вклад в изучение влияния природных образований на здоровье человека нельзя переоценить. Особое внимание наших предшественников привлекала ртуть и ее соединения, которые выделялись необычным воздействием на человека.

Поиски "философского камня", известного под именем: красный лев, магистерийум (когда подразумевалось превращение любого металла в золото), эликсир жизни, панацея жизни, *aurum potabile* (золотой напиток), которые в виде настоев принимались для излечения любых болезней, омоложения и продления

жизни, велись на протяжении тысячелетий. Эстафету философов и естествоиспытателей Древнего мира и Средневековья подхватили ученые мужи XVI-XVIII. Они искренне верили в осуществление идей алхимиков Востока и Запада. Небозримый ряд алхимиков не прервался и в следующие века. Идея утратила свое первоначальное значение, но никуда не исчезла.

Основным компонентом при проведении исследований алхимиков всегда служила самородная ртуть или ее соединения. Этот необыкновенный металл жидкий при комнатной температуре был известен еще древним грекам (*hydr+argyros* (греч.) – "жидкое серебро", "серебряная вода"). Главный рудный минерал ртутных руд, именуемой в странах востока "кровь дракона", имеющий ярко-красный цвет – киноварь HgS. Из второстепенных следует отметить метациннабарит (β-сульфид Hg) и самородную ртуть. Использование соединений ртути началось в глубокой древности. Киноварь применялась первобытными живописцами в качестве красного пигмента при росписи пещер. Для этих целей, начиная со 2-го тысячелетия до н.э., разрабатывались руды уникального месторождения Альмаден в Испании и Сизма в Малой Азии.

Шли столетия. В разных частях Евразии постепенно накапливался опыт добычи и переработки медных, оловянных, железных, серебряных, золотых руд. Горняки отмечали, что наличие самородной ртути способствует смачиванию, растворению металлов (кроме железа и платины) с образованием амальгам – жидких, полужидких или твердых сплавов. Это видимо позволило увеличить извлечение благородных металлов и предположить возможность их получения из других, используя ртуть или ее соединения.

Со времени расцвета Древнегреческой цивилизации начались специальные исследования царства минералов и возможности их использования при лечении различных заболеваний. Это стало возможным благодаря дальнейшему развитию горного промысла. Появляются первые рецепты сложных лекарств, включающих наряду с растительными и минеральные составляющие. Ученик Аристотеля Теофраст (~371-265 до н.э.) составил трактат о камнях на основе данных ювелиров и горняков. В 37-м томе "Естественной истории" Плиния Старшего (~23-79), единственном дошедшем до наших дней, основное внимание уделено применению минералов в медицинской практике. Не остались в стороне и другие передовые умы древнего Мира. Особого внимания заслуживает Педаний Диоскорид (30-50) из африканской Киликии. Он оставил нам свое выдающееся сочинение "*De medicinali materia*", в котором описал известные лекарственные средства и их воздействие на организм человека, включая препараты, созданные на основе меди, свинца, киновари, самородной ртути и др. Продолжателем его дела можно считать Исидора Севильского (560-630), а позднее византийца Михаила Пселла (XI в.).

Наибольшее применение минералы получили в древней Индии, где видимо первыми на востоке стали использовать для лечения различные соли, селитру, железный и медный купорос, а так же ртуть и ее соединения, завозимые из Непала. В Тибете широко применялись золото, серебро, мышьяк и киноварь. Древняя тибетская мудрость гласит: "Врач знакомый с целебными свойствами корней и трав – человек, знакомый со свойствами огня и ножа – демон, знающий силу молитвы – пророк, знакомый со свойствами ртути – Бог!" Однако такого обилия рецептов, включающих представителей растительного, животного мира и минералов, как в древнем Китае видимо не было больше нигде. И здесь ртуть играла ведущую роль. В созданной пытливыми умами мифической минералогии, связывающей стороны света, цвета, растения и многое другое, медь, например, ассоциировалась с югом и красным цветом и через столетия превращалась в кино-

варь, а серебро сопоставлялось с севером и белым цветом, являясь производным от ртути. Исходя из этого, известный даосский теоретик и алхимик-практик Гэ Хун обосновал и разработал рецептуру "эликсира бессмертия". Главную роль в нем играло золото, воспринимаемое как совершенная материя не подвластная изменениям. Его прием должен был оказывать соответствующее воздействие на тело адепта. Важнейшим веществом считались соединения сульфидов ртути. Белые ассоциировались с мужской спермой (инь), а ярко-красные – с менструальной кровью (ян). Широко использовались так же свинец, мышьяк и ртуть. Эффект от такого снадобья достигался довольно быстро, а так как его принимали обычно царственные особы и их ближайшие родственники, ротация в высших эшелонах власти видимо шла достаточно интенсивно. Правда, у алхимиков были оправдания. Тела усопших почти не подвергались тлению, что позволяло по даосской теории причислить усопшего к бессмертным.



1 – древнегреческий рудокоп, Педаний Диаскорид (30-50) за работой (с иконы I в.); 2 – даосский теоретик и алхимик-практик Гэ Хун (284?-363?), изготовление "эликсира бессмертия" в китайской алхимической лаборатории; 3 – переработка киновари (китайская гравюра XVII в.); 4 – металлургические печи и производственная посуда X-XI вв. в южной Фергане (по В.Т. Сургаю, 1954); 5 – Абу Райхан Бируни (973-1048?) (портрет работы Е.Ф. Мартыненко, 1950); 6 – Абу Али ибн Сина (Авиценна) (980-1037) (реставрация облика М.М. Герасимовым, 1956); 7 – в лаборатории средневекового алхимика (Der Gelehnte, 1470); 8 – "омолаживающая" ртутная ванна (по Р. Morgenstern, 2002); 9 – Парацельс (1490-1534) (гравюра XVI в.); 10 – Георгий Агрикола (1494-1555) ("De re Metallica libri XII", 1556); 11 – поисковые работы в Центральной Европе ("De re Metallica libri XII", 1556). Цифрами на карте показаны ртутные зоны: 1 – Пиренейская (месторождение Альмаден и др.), 2 – Средне-Европейская (Пфальцский район), 3 – Динарская (месторождение Идриа и др.), 4 – Тосканская (месторождение Монте-Амита и др.), 5 – Магрибская, 6 – Анатолийская (месторождение Сизма и др.), 7 – Южно-Ферганская (месторождения Хайдаркан, Чаувай и др.), 8 – Юньнаньская (месторождения Ваньшань, Датунла и др.).

Откуда поступали минералы ртути в центральные районы Китая? Ведь своих крупных месторождений на его территории в то время не было открыто. Это была эпоха становления основной торговой магистрали древнего мира – Ве-

ликого шелкового пути. Китайская экспансия на запад приводит к расширению познаний о дальних странах, захвату части из них или установлению дипломатических отношений и широких торговых связей. 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 Чаньяна – 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. 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.

VI-VII вв. начало становления арабского халифата и перекраивания политической карты Мира. В VIII в. времени начала его войны с Византией прекращается деятельность Великого шелкового пути и нарастает арабская экспансия. В халифат последовательно входят: Магриб и Испания (VIII в.), затем Иран, Афганистан, Мавераннахр (IX-X вв.), Анатолия (XI в.), далее Малая Азия (XIII в.) и Балканы (XIV в.). Арабские ученые впитывают знания, полученные их предшественниками – греками, римлянами, китайцами и вносят свой вклад в развитие мировой науки. VI-VII вв. начало становления арабского халифата и перекраивания политической карты Мира. В VIII в. времени начала его войны с Византией прекращается деятельность Великого шелкового пути и нарастает арабская экспансия. В халифат последовательно входят: Магриб и Испания (VIII в.), затем Иран, Афганистан, Мавераннахр (IX-X вв.), Анатолия (XI в.), далее Малая Азия (XIII в.) и Балканы (XIV в.).

Арабские ученые впитывают знания, полученные их предшественниками – греками, римлянами, китайцами и вносят свой вклад в развитие мировой науки. Еще в VIII в. появляется легендарная личность – Дажбир ибн Хаян. Он считается родоначальником арабской литотерапии. Основная идея ученого сводилась к тому, что качества вещества зависят от содержания в них серы и ртути. Именно он ввел в обиход ртутные препараты: сулему и красную осадочную ртуть, а так же "царскую водку", азотнокислосое серебро и другие препараты. Недаром его часто называют отцом химии.

Особое место в ряду мыслителей арабского Востока занимает Абу Али ибн Сина (Авиценна). Его "Канон врачебной науки" долгие годы служил руководством к действию для врачей Азии и Европы. Он так же выступал оригинальным исследователем в области геологии, химии и других наук, высказав ряд глубоких мыслей о составе, свойствах минералов и их применения в лечении. Однако металлы им использовались только наружно, а ртуть лишь при тяжелых заворотах кишок. Определенный интерес вызывает труд перса Абу Мансура Муваффака "Книга основ фармакологии". В ней изложены сведения об известных в то

время веществам. Для нас несомненный интерес вызывают данные о рецепте мази из ртути и алканы, благодаря которой город Тевриз пощадил Тамерлан. Горожане с помощью этого снадобья избавили воинов завоевателя от паразитов, покрывающих их с ног до головы.

В арабской 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. Большой известностью пользовались ферганские месторождения. Добывавшийся в них 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.

Ртуть в это время использовалась главным образом при добыче золота. Процесс хорошо изложил Абу Райхан Бируни в своей знаменитой "Минералогии". 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. В это время Китай, где минералы ртути использовались очень широко, стал использовать руды из провинции Юньнань, через которую пролегал южный шелковый путь, который вел в Бирму. Следует отметить, что интенсивность применения ртути стала резко снижаться, т.к. в даосской практике стали гораздо реже использоваться растительные, животные и минеральные ингредиенты. Стало более модным проводить занятия по саморегуляции организма.

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. Ведь своих месторождений в их пределах не было, а быстро развивающаяся алхимия в них очень нуждалась. Ведь новые вершители судеб Европы требовали – золота, золота и еще золота для осуществления своих притязаний на власть.

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. Армады кораблей бороздят воды Индийского океана и Персидского залива. Это создало предпосылки для постепенного затухания действия главной артерии международной торговли – Велико-

го шелкового пути. Он надолго прекращает свое существование. Замирает жизнь на рудниках Ферганы, Мавераннахра, Афганистана. Центры мировой науки смешаются с мусульманского востока в бурно развивающиеся страны Западной и Центральной Европы. Научное движение охватило широкой волной все отрасли знания. Особое внимание уделялось химии, под которой в Европе еще в XI в. подразумевали искусственное получение серебра и золота. Происхождение этого "искусства" теряется в глубине веков, но явно восходит к представителям древнегреческой школы – Платону, Пифагору и др., а возможно и к знаниям египетских жрецов. Мусульманский мир подхватил эстафету и предался ему с огромным увлечением. Под термином "алхимия" (так оно стало звучать на арабском языке) стало пониматься не только искусство получения золота и философского камня, но и вся совокупность химических знаний и граничащих с ней наук: минералогии, металлургии, фармакологии и др. Такое положение вещей существовало с IV до середины XVI вв. Если арабы и передали свои знания европейцам, то отразили в своих трудах, скептицизм и критическое отношение к работам греков, римлян и других народов древнего мира. Многие европейцы слепо следовали советам столпов мусульманской науки, другие отвергали их труды.

На этом фоне эмпирические знания, накопленные многими поколениями алхимиков, приобретают новое звучание с появлением неоднозначной личности Парацельса. Система его взглядов представляет собой смесь мистицизма, суеверия, отдельных светлых мыслей замешанных одновременно на благородстве и наглости. В то же время он первый заявил, что задача химии не в том, чтобы делать золото и серебро, а в том, чтобы готовить лекарства. Он отводил значительное место географической среде, как одному из факторов влияющих на появление и течение заболеваний, предугадав глубокий смысл медицинской географии. По его мнению, нет единой панацеи от всех болезней. Просто богом предопределено – каждый недуг излечивает только одно лекарство. Он считал, что ярким примером этому, по его мнению, служит применение ртути, как лечебного препарата. До этого она считалась сильнейшим ядом, что было доказано в процессе поисков "эликсира бессмертия". В конце XV-XVI вв. она получила распространение по всей Европе как единственное средство лечения сифилиса. В то же время широкое применение получили "ртутные ванны", считалось, что нахождение ртути в обычной воде, даже короткое время, придает последней ярко выраженное лечебное свойство. Особой популярностью такие процедуры пользовались в домах царствующих особ.

На смену Средневековью приходит эпоха Возрождения. Ее творцам в наследство достались разрозненные сведения и догадки, часто гениальные. Крестовые походы способствовали притоку с востока технических знаний и появлению средств для экспериментирования. В такой обстановке жил и творил гениальный Г. Агрикола. Его стараниями Центральная Европа становится территорией, где интенсивно развиваются геология, минералогия, горное дело. Медицинское образование, полученное в Италии, позволило ученому использовать полезные ископаемые и продукты их переработки для человеческих нужд. Он писал в 1546 г.: "Я был очень удручен тем, что многие минералы пригодные для врачебной практики ... были забыты вместе с множеством произведений лучших писателей". Именно ему принадлежат первые разработки научно обоснованного влияния геологической среды и ее компонентов на здоровье человека. С него начинается свое развитие медицинская геология, как отдельная отрасль знаний. Особую роль в ее становлении сыграло изучение и применение ртути, как одного из факторов, влияющих на здоровье человека.

РТУТЬ В ПРОЦЕССЕ МЕТАГЕНЕЗА МЕЛ-ПАЛЕОГЕНОВОГО ФЛИША НА ЮГО-ЗАПАДЕ УКРАИНСКИХ КАРПАТ

В.А. Шумлянский, О.М. Ивантишина, Е.И. Деревская, А.Л. Александров

*Институт фундаментальных исследований,
Украина, Киев, vshumlyansky@yandex.com*

Структура юго-запада Украинских Карпат определяется двумя крупными линеаментами на его юго-западной и северо-восточной границах (рис.1).

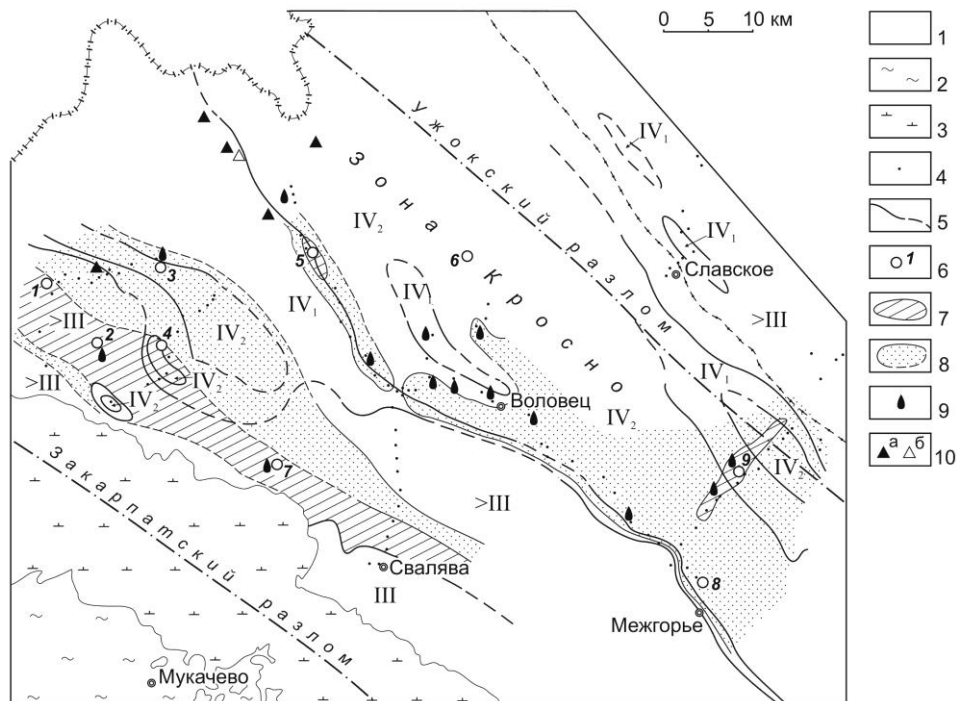


Рис. 1. Карта постдиагенетических изменений пород флиша и коэффициента извлечения ртути ($K_{и}$) в карбонатные прожилки

1 – мел-палеогеновый флиш; 2 – осадочные отложения неогена; 3 – андезиты и базальты плиоцена и плейстоцена; 4 – места отбора проб; 5 – границы подзон метабазита; 6 – рудопроявления ртути и мышьяка; 7 – области с $K_{и} > 1,0$; 8 – области с $K_{и} > 0,1$; 9 – проявления твердых битумов в карбонатных прожилках; 10 – проявления нефти (а) и газа (б) в глубоких скважинах. Названия рудопроявлений: 1 – Дубриничи (Hg); 2 – Симерки (Hg); 3 – Черногоролава (As, Sb, Hg); 4 – Турица (Hg); 5 – Розтока (Hg); 6 – Голятин (As, Ba); 7 – Каменный карьер (Hg); 8 – Соймы (As, Sb, Hg); 9 – Торунь (As).

На юго-западе расположен скрытый под неоген-четвертичными андезитобазальтами Закарпатский глубинный разлом, как часть глобального Одер-Кавказского линеамента, крупнейшей структуры Северного Тетиса. Северо-восточной границей района исследований служит второй крупный глубинный разлом, который проходит параллельно Закарпатскому разлому на расстоянии приблизительно 60 км. Он называется Ужокским и выявлен сейсмическими исследованиями. Считается, что этот разлом отделяет альпийскую структуру Карпат от эпикаледонского обрамления древней Восточно-Европейской платформы. В границах района Ужокский разлом перекрывается надвигами Скибовой и

Кросненской структурно-фациальных зон. Разлом, вероятно, играл значительную роль в мел-палеогеновом осадконакоплении, поскольку служит северо-восточной границей Центрально-Карпатской депрессии, или Центрального синклиория Украинских Карпат, где суммарная мощность мела и палеогена предполагается не меньше 15 км.

В литологическом отношении толща мела-эоцена представлена флишем – чередованием слоев песчаников и алевролитов в разной степени глинистых. Олигоценый флиш кросненской свиты несколько иной: он разделяется на отдельные мощные (в плане до 2-3 км) пачки преимущественно песчаникового и преимущественно алевролитового состава. Среди них встречаются прослои карбонатных пород: известняка мощностью 2-3 см, а также, изредка, сидерита мощностью до 30 см.

Петрографический стадийный анализ, проведенный нами в пределах юго-запада Украинских Карпат, позволил выяснить главные закономерности последиогенетических преобразований пород и соответствующую ката – и метагенетическую зональность [1]. По степени изменения пород выделены четыре подзоны регионального преобразования осадочных комплексов, границы между которыми нерезкие: 1) глубинного (или позднего) катагенеза (III степень); 2) начала раннего метагенеза (>III); 3) собственно раннего метагенеза (IV₁); 4) позднего метагенеза (IV₂). В результате выполненных исследований составлена карта постдиогенетических изменений пород флиша (см. рис.1), на которой выделены вышеупомянутые четыре подзоны.

Приуроченность зоны позднего метагенеза к Кросненской структурно-фациальной зоне, сложенной преимущественно наиболее молодым (олигоценым) флишем, является довольно парадоксальной. Интенсивная тектоническая нарушенность пород этой зоны, особенно вблизи ее юго-западной границы (Битлянская подзона), присутствие здесь олистолитов и литокластов, а также глубинного тектонического Ужокского линеамента вдоль северо-восточной границы зоны, свидетельствуют не только о нагреве пород мела – палеогена вследствие сжатия, складкообразования и инверсии в границах Центрально-Карпатского синклиория, но и о возможном влиянии флюидно-теплового потока, связанного с упомянутым глубинным разломом.

Отдельные участки пород, которые находятся на подстадии позднего метагенеза среди раннеметагенетически измененных пород, связаны с поднятиями (антиклинами, горсты) более древних пород на дневную поверхность. Перекрывание эффузивной толщей андезито-базальтов плиоцена-плейстоцена флишевых отложений мела-палеогена, которые находятся на подстадиях глубинного катагенеза – начального метагенеза (то есть наименее измененных пород), свидетельствует об отсутствии влияния эффузивного магматизма на региональную катагенетическую зональность.

В породах зоны метагенеза часто встречаются прожилки кварцевого, кальцитового, кальцит-кварцевого состава, содержащие твердые черные битумы. В подзоне начального метагенеза они достаточно редкие и имеют кальцитовый состав, а в подзоне позднего метагенеза встречаются постоянно и достигают мощности 2-3 см. Они приурочены к трещинам как северо-западного, так и северо-восточного направлений. Наряду с метагенетическими прожилками существует значительная группа прожилков гидротермального происхождения, развитых преимущественно на рудопроявлениях ртути, сурьмы и мышьяка.

К образованиям стадии метагенеза мы относим прожилки с кальцитом, кварцем типа «мармарошских диамантов» («МД») и твердыми битумами (пре-

имущественно антраксолитом или керитом), изученные ранее Д.М. Головченко [2] на юго-западе Украинских Карпат. «Мармарошские диаманты» [3] также характеризуются присутствием в газовой-жидких включениях (ГЖВ) метана и его тяжелых гомологов, нефтеподобного вещества, твердых битумов. Содержание CO_2 незначительное или вовсе отсутствует. Изотопный состав кислорода воды минералообразующих растворов свидетельствует об их метагенетическом (метаморфическом) происхождении [1]. Температуры гомогенизации ГЖВ в «МД» разнообразные и зависят, в основном, от степени изменения вмещающих пород. В подзоне позднего метагенеза они составляют $170\text{--}280^\circ\text{C}$, что свидетельствует о поступлении водно-метановых растворов из больших глубин, чем предполагается для вмещающей прожилки толщи олигоцена (мощность последней около 3 км). Кальцит, который ассоциируется с «МД», характеризуется теми же условиями образования: высокой температурой ($180\text{--}295^\circ\text{C}$), преимущественно азотно-метановым составом газовой фазы ГЖВ, «метаморфическим» происхождением водно-метановых растворов по данным $\delta^{18}\text{O}$ воды [1].

Для выяснения связи миграции и накопления ртути с процессами метагенеза мы проанализировали содержание ртути в кварце и кальците метагенетических прожилков [1]. Оно колеблется от $0,18 \times 10^{-6}\%$ до $31,2 \times 10^{-6}\%$, причем абсолютное большинство прожилков содержит менее $1 \times 10^{-6}\%$ ртути. Анализ выполнен в Институте геохимии окружающей среды НАН Украины методом атомной абсорбции с чувствительностью $1 \times 10^{-8}\%$ (аналитик О.М. Ивантишина).

Для дальнейшего анализа нами применялся коэффициент извлечения ($K_{\text{и}}$) ртути из пород в прожилки, который определяется отношением содержания ртути в прожилке к содержанию ртути в породе, вмещающей прожилки. В целом содержание ртути в породах мел-палеогенового флиша невысокое, оно не достигает $1 \times 10^{-5}\%$, а часто составляет только $(1\text{--}3) \times 10^{-6}\%$. Особенно это характерно для подзон начального и раннего метагенеза. Сопоставление содержаний ртути в минералах метагенетических прожилков и вмещающих породах позволяет утверждать, что извлечение ртути в процессе метагенеза (температура до 230°C) незначительное и в большинстве случаев не превышает 30–40%. Сопоставление распределения коэффициентов извлечения ртути с подзонами метагенеза (см. рис. 1) позволяет сделать следующие выводы.

Вблизи вулканического пояса выделяется зона распространения ртутных рудопроявлений, где $K_{\text{и}}$ превышает 1,0, что указывает на привнос ртути в прожилки. Другая значительная часть территории, где метагенез находится в начальной степени, характеризуется $K_{\text{и}} < 0,1$. Подзоны раннего и позднего метагенеза часто совпадают с участками, где $K_{\text{и}} > 0,1$, что могло бы свидетельствовать о слабой, но все же отчетливой миграции ртути во время метагенеза. Присутствие в карц-карбонатных прожилках зоны метагенеза углеводородов (УВ) – керита, антраксолита, парафина, нефтеподобного вещества свидетельствует о миграции в составе водно-метанового метагенетического раствора жидких УВ, но масштабы этой миграции остаются неопределенными. Возможно, зону Кросно можно рассматривать как зону нефте- и газообразования в раннем миоцене (первая карпатская фаза складчатости), откуда УВ мигрировали в зоны меньших температур и давлений, то есть на северо-восток и юго-запад.

Начало гидротермального рудообразования в большинстве случаев характеризуется более высокими ($200\text{--}260^\circ\text{C}$) значениями температуры, чем метагенетическое минералообразование. В случаях, когда гидротермальные минеральные ассоциации накладываются на метагенетические кварц-кальцитовые прожилки, в кварце типа «МД» наблюдаются «взорванные» вследствие перегрева

включения. Гидротермальные рудопроявления расположены безразлично относительно метабазитической зональности, но образуют собственную зональность в размещении относительно Выгорлат-Гутинского пояса плиоцен-плейстоценовых андезитов-базальтов. Ближе к эффузивам расположены ртутные рудопроявления, далее от них – мышьяковые с сурьмой и ртутью, а самая внешняя зона представлена рудопроявлениями мышьяка.

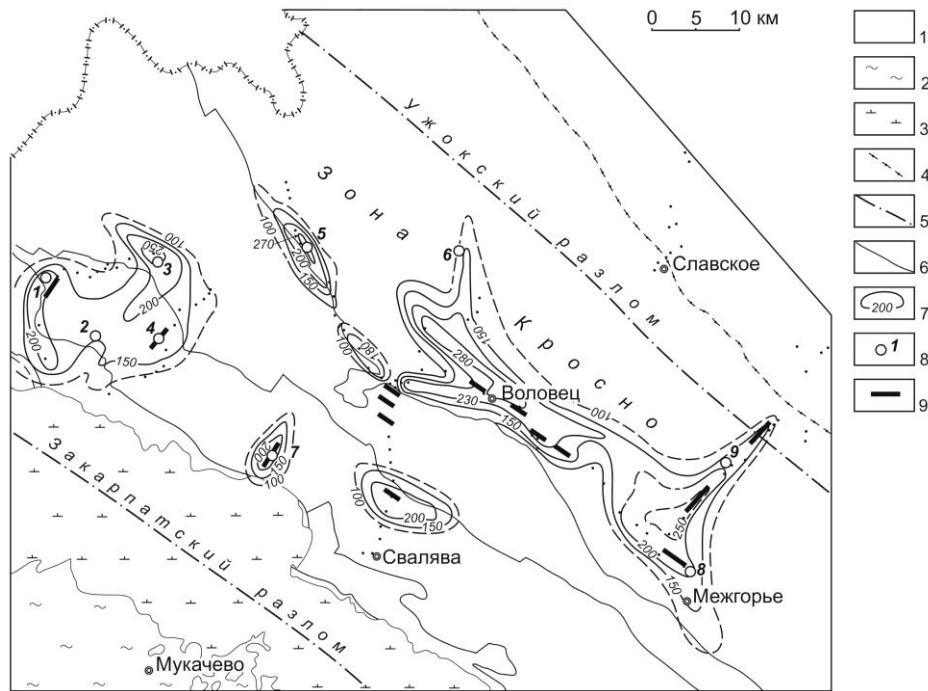


Рис. 2. Карта температур образования карбонатных прожилков и размещения геохимических аномалий ртути в породах флиша

1 – мел-палеогеновый флиш; 2 – осадочные отложения неогена; 3 – андезиты и базальты плиоцена и плейстоцена; 4 – формационная граница между Скибовым покровом и зоной Кросно; 5 – Ужокский глубинный разлом; 6 – тектонические границы между структурно-фациальными зонами; 7 – изолинии максимальной температуры гомогенизации ГЖВ в карбонатных прожилках; 8 – рудопроявления и их номера; 9 – аномальные геохимические зоны с содержанием $Hg \geq 1 \cdot 10^{-5}\%$.

Газовая фаза ГЖВ в гидротермальных карбонатах, кварце, реальгаре преимущественно углекислая с небольшой примесью метана. В гидротермальных минеральных ассоциациях присутствуют твердые битумы – антраксолит, асфальтит, углеводородные минералы – кертисит и карпатит [4]. По данным изотопного состава кислорода воды рудообразующие растворы имеют глубинное «магматическое» происхождение [1]. То есть вместе с глубинными растворами, которые переносили Hg, Sb, As, мигрировали и жидкие УВ, которые полимеризовались в твердые битумы. Остатком процессов поствулканического минералообразования является современное поступление из глубины углекисло-гидрокарбонатных растворов, которые на юго-западном склоне Украинских Карпат образуют провинцию минеральных вод, расположенную между областями азотно-метановых и метановых рассолов Скибовой структурно-фациальной зоны и Закарпатской впадины. Наблюдается некоторое сродство ртути и УВ в процессах метабазитической и гидротермальной металлогении.

ротермального рудообразования. Возможно, часть ртути мигрировала в форме метилртути ($\text{CH}_3 \text{Hg}$), которая более летуча, чем элементная ртуть. Миграция ртути не была равномерной: ртуть тяготеет к зонам разрывных нарушений, гидротермальных изменений пород и зон повышенной температуры метабазита (рис. 2). Это может свидетельствовать о том, что ртуть частично поступала с флюидом из больших глубин, чем зона метабазита, а совпадение полей $K_{\text{H}} > 0,1$ с подзоной позднего метабазита свидетельствует в пользу их одинаковой природы, т.е. они вызваны восходящим потоком нагретых флюидов, которые переносили ртуть, возможно CO_2 и CH_4 , извлекая также УВ из битуминозных пород мела – палеогена.

Литература

1. Шумлянський В.О., Деревська К.І., Загітко В.М. та інші. Деякі особливості літогенезу і рудоутворення у флішових Карпатах // Наукові праці Інституту фундаментальних досліджень. Випуск 13. К.: Логос, 2008. С.75-102.
2. Головченко Д.М. До питання про можливість застосування деяких термобарогеохімічних методів для вирішення проблеми пошукової геохімії (на прикладі дослідження жильних утворень з флішових відкладів Кросненської та Дуклянської структурно-тектонічних одиниць Українських Карпат // Пошукова та екологічна геохімія. 2004. № 4. С. 69-72.
3. Заціха Б.В., Панов Б.С. О кварце с углеводородными включениями // Доклады АН СССР. 1985. Т.285. № 5. С. 1186-1189.
4. Диденко А.В. Геохимия углеродсодержащих соединений ртутных месторождений Украины. К.: Наукова Думка, 1985. 122 с.

ПАРАЦЕЛЬС И ЕГО РОЛЬ В СТАНОВЛЕНИИ ЯТРОХИМИИ И ТОКСИКОЛОГИИ

Е.П. Янин

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва, yanin@geokhi.ru*

Металлическая ртуть и некоторые ее соединения (киноварь, метациннабарит, йодистая ртуть, амальгамы) известны человеку и в той или иной мере используются вот уже около 10 тыс. лет [1, 2]. Латинское название ртути – «*Hydrargyrum*» («жидкое серебро») – дал живший в 1 в. н. э. древнегреческий врач Диоскорид, уроженец Анацарбы (Киликия, Малая Азия). Название главного минерала ртути – киновари – имеет долгую историю, которая прослеживается от индийского или персидского слова «циннобер», означающего «кровь дракона» из-за красного цвета минерала. По мнению В.Л. Рабиновича [3], понятие «циннобер» (*cinnabaris*) долгое время являлось одним из устойчивых в алхимической традиции «прафеноменов» философского камня – красного эликсира – соединения материнского и отцовского начал золота: ртути и серы. Еще в древности было установлено, что при перегонке самородной ртути, в большинстве случаев являющейся амальгамой, получается остаток в виде королька золота или серебра. На основании этого делался вывод о том, что ртуть превращается при нагревании в благородные металлы и что она есть не что иное, как «жидкое серебро». Алхимическая мысль дошла до изречения: «*Maro tingerem, si Mercurius esset*» – «если бы море состояло из ртути, я бы превратил бы его в золото».

В средние века многие алхимики и аптекари обращаются к другой, не менее важной задаче, чем создание золота, – к поиску и производству средств для лечения различных болезней. Начинается век медицинской химии, или ятрохимии (*iatros* – врач). Главным и, безусловно, гениальным представителем (и одним из основателей) ятрохимии был Филипп Аврелий Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм, или знаменитый Парацельс (1493-1541), «одна из самых трагических фигур в истории медицины» [4].



Парацельс (1493 – 1541)

Долгое время Парацельс считался бродягой, шарлатаном, пьяницей. В частности, сохранились свидетельства его современников, что Парацельс, якобы, был чрезвычайно вспыльчив, озлоблен против общества, ненавидел врачей и женщин, отличался отсутствием «любовного» увлечения, алкогольной неумеренностью; говорили, что даже когда он был профессором в Базеле, его мало кто видел трезвым [5]. Однако, как отмечает П.М. Холл [5], при этом для Парацельса была характерна поразительная ясность ума, им написано огромное число трудов. Здесь следует сказать, что Парацельс много работал с ртутью, между прочим, прекрасно зная о ее токсических свойствах; он проводил опыты в пробирной печи на копи по добыче ртути в Крайне и на рудниках в

Каринтии, Тироле, в Рудных горах, Венгрии, Швеции [6]. Как известно, отравление ртутью – меркуриализм – проявляется такими симптомами, как раздраженность, тремор, нарушение координации движений (очень похожее на алкогольное опьянение) и т. п. Не правда ли, очень похоже на отмеченные выше «пороки» Парацельса? Не мог ли быть меркуриализм, хотя бы отчасти, причиной «видимой неумеренности» Парацельса? Тем не менее, по мнению М.П. Холла [5], нет никаких сомнений, что многие из пороков, приписываемых Парацельсу, были выдуманы его врагами, которые не ограничились наймом убийц и сделали все возможное, чтобы запачкать его память, память павшего в результате их мести. По словам А. Пуссона [7], никогда человек не имел более восторженных приверженцев и озлобленных врагов; целого тома не хватило бы для перечисления сочинений учеников Парацельса и памфлетов его врагов. Считается, что Парацельс погиб в драке с убийцами, нанятыми его врагами, желавших избавиться от своего соперника. Причин для этого у них было более чем достаточно. По другой версии, он был убит собственным слугой, что, впрочем, не противоречит выше сказанному.

Свое необычное поведение Парацельс оправдывал следующим образом: «Мне важно, чтобы я мог отчитаться перед собой в моих бродяжествах. Что я нигде не могу стать оседлым, есть указание пути для тех, которые обращают к книгам спину и углубляются в природу. Мое скитание открылось мне для того, чтобы ни у кого не было учителей, сидящих дома, и наставников, лежащих за печкой. Искусства не собраны под замком в отечестве одного человека, но рассеяны по всему миру. Они не сосредоточены в одной особе или в одном месте; их надо собирать и отыскивать там, где они есть. Искусство не идет ни за кем, но

надо идти вслед за ним. Как может хороший космограф или географ вырасти за печкой?» [8, с. 404-405]. В другом месте он писал: «Знание, для которого мы предназначены, не ограничено пределами нашей собственной страны и не станет бегать за нами, но ждет, пока мы не отправимся на поиски его. Никто не сможет овладеть практическим опытом, не выходя из дома, равно как не найдет учителя тайн природы в углу своей комнаты. Те, что остаются дома, возможно, живут спокойнее и богаче, чем те, что странствуют; но я не желаю ни спокойствия, ни богатства. Счастье лучше богатства; счастлив же тот, кто путешествует, не имея ничего, что требовало бы заботы. Желающий изучать книгу природы должен ступать по ее страницам. Книги изучают, вглядываясь в буквы, которые они содержат, природу же – исследуя сокрытое в сокровищницах ее в каждой стране. Каждая часть мира есть страница в книге природы, и вместе все страницы составляют книгу, содержащую великие откровения» [9, с. 43]. «Университеты всему не научат; врач должен обследовать не только добропорядочных женщин, но и бродячее племя цыган, разбойников и прочих людей, находящихся вне закона, - учиться везде и всему. Мы сами должны открывать то, что служит умножению знания, путешествовать, зачастую с риском для себя, собирая на пути все, что может быть полезно» (цит. по [10, с. 225]).

Университетское образование Парацельс получил в итальянском городе Феррара, где слушал лекции врача и философа Никколо Леоничено; здесь же он был удостоен степени доктора медицины. «Стремясь расширить свои познания и обогатить себя новым врачебным опытом, Парацельс с 1517 г. предпринимал многочисленные путешествия, посещал различные университеты Европы, участвовал в качестве медика в нескольких военных кампаниях, наведывался в имперские земли, во Францию, Англию, Шотландию, Испанию, Португалию, скандинавские страны. Польшу, Литву, Пруссию, Венгрию, Трансильванию, Валахию, государства Аппенинского полуострова и даже на остров Родос (ходили слухи, что он побывал, кроме того, в Северной Африке, Палестине, Константинополе, Московии и в татарском плену)» [11, с. 295-296].

В 1526 г. Парацельс приобрел право бюргера в Страсбурге, а в 1527 г. стал городским врачом Базеля. В базельском университете Парацельс читал курс медицины. Уже тогда становится очевидным его разрыв с традицией. Так, он читал свои курсы на немецком языке, а не на латыни (что было неслыханной дерзостью), приглашал на свои лекции фармацевтов, цирюльников и хирургов Базеля. Если Лютер сжег папскую буллу, то Парацельс начал свою преподавательскую деятельность с того, что сжег сочинения Галена и его средневековых комментаторов; за это его прозвали «Лютером в медицине, Лютером в химии».

Согласно списку Гартмана [9], Парацельсом написано 106 трудов, которые включают в себя труды по медицине (50 сочинений), по алхимии (7 сочинений), по естественной истории и философии (9 сочинений), по магии (26 сочинений), а также 14 сочинений на другие различные естественнонаучные и оккультные темы. По [11], Парацельс оставил сотни работ, однако большая их часть была впервые опубликована уже после его смерти; а некоторые его сочинения были обнаружены только в конце XIX в. Особенно широкое распространение получил его труд «Большая хирургия» (2 кн., 1536 г.). По мнению М.П. Холла [5], Парацельс был первым человеком, который писал научные книги на языке обычных людей (в частности, на немецком языке, а не на латыни), чтобы те могли их читать.

К.Г. Юнг называет Парацельса жадным до знаний человеком, самоотверженным врачом и философствующим алхимиком [12]. Известный эпистемолог П.К. Фейерабенд считает Парацельса «новатором, усовершенствовавшим меди-

цину» [13]. С этим мнением согласен французский историк С. Ютен: «Парацельс представляется нам, оценивающим его с исторической дистанции в несколько веков, подлинным новатором в области медицины» [10, с. 225]. Действительно, Парацельс осуществил своеобразную революцию в медицине, отвергнув теорию, согласно которой здоровье или болезнь зависели от сбалансированности или разбалансировки четырех основных «жидкостей» [14]. Он предложил другую теорию, по которой человеческое тело – это химическая система; основную роль в ней играют два традиционных (в «философском» понимании – Е.Я.) элемента алхимиков – сера и ртуть, к которым Парацельс добавил третий – соль. Ртуть (есть дух, *spiritus*) – элемент, общий для всех металлов, сера (душа, *anima*) – основной элемент горючих веществ, а соль (тело, *corpus*) является залогом устойчивости и сопротивляемости огню. Болезни возникают из-за нарушения баланса между этими элементами. Развивая свои идеи, Парацельс говорил уже о пяти основных субстанциях, «слагающих» людей – это сера, ртуть, соль, флегма и мертвая голова [3]. Время показало, что ятрохимические идеи Парацельса оказались чрезвычайно плодотворными и полезными для медицинской науки.

Следуя легендарному Гермесу Трисмегисту [15], Парацельс считал, что «мир есть Макрокосм, человек есть Микрокосм, и все элементы, сущие в первом, существуют и во втором» [9, с. 188]. Он был убежден, что истинная цель алхимии (химии) – не изготовление золота, а есть производство лекарств. Болезни, по его мнению, сводятся к изменениям в химическом составе тела [8]. Лекарства, таким образом, должны восстанавливать нормальное состояние организма. С этой точки зрения все болезни излечимы посредством введения или устранения важного в данном случае химического элемента. Подагра, например, объясняется выделением ртути, лихорадка – перевесом серы, т. е. химических элементов, которые, наряду с солью, являются основными частями всех вещей.

Парацельс критиковал лекарей и аптекарей за то, что они в основном заботились о своих доходах, а не о благе пациентов. По его словам, «лучшие из наших известных врачей те, кто приносят наименьший вред. К несчастью, одни отравляют больных ртутью, другие залечивают их слабительным или кровопусканием до смерти. Некоторые заучились до такой степени, что лишились напрочь здравого смысла, других более заботит собственная выгода, нежели здоровье больных. Болезнь не имеет обыкновения изменять свой характер и приспособливаться к знаниям лекаря, но лекарь должен понимать причины болезни. Врачу следует быть слугою природы, а не врагом ее: ему надлежит вести и направлять ее в ее борьбе за жизнь, а не воздвигать своим неразумным вмешательством новые препятствия на пути исцеления» [9, с. 175]. Считается, что Парацельс достиг фантастических успехов в лечении не только обычных болезней, но и таких, как холера, проказа, рак. Он, критически относясь к своим предшественникам, учил, что основанием медицинской науки будущего станут изучение природы, наблюдение пациента, эксперименты и опыт, но не догмы авторитетов, которыми руководствуются современные ему «целители». Парацельс писал: «Болезнь не имеет обыкновения изменять свой характер и приспособливаться к знаниям лекаря, но лекарь должен понимать причины болезни. Врачу следует быть слугою природы, а не врагом ее; ему надлежит вести и направлять ее в ее борьбе за жизнь, а не воздвигать своим неразумным вмешательством новые препятствия на пути исцеления» [9, с. 175]. Чтобы быть врачом, надо иметь знания и талант, но при этом помнить: «врачебную науку можно постичь изучением, но врачебная мудрость дается Богом» [9, с. 177]. (Вспомним, бытующие в народе выражение, – «Врач от Бога».) Любимое изречение Парацельса: «*Continuus labor*» («*продолжать работу*»).

Одной из интересных идей, вошедшей в ятрохимическую программу Парацельса, была та, согласно которой болезни – это специфические процессы, против которых действенны средства, также специфические. Эта идея порывала с традицией, в соответствии с которой применялись лечебные средства, как считалось, годные против всех болезней, с множеством элементов. Парацельс практиковал применение специфических лекарств против специфических болезней, хотя объяснение им этой идеи было достаточно туманным и далеким от научного. Тем не менее, как сказано в известном словаре [16], медицина многим обязана Парацельсу в деле описания и изучения внутренних, нервных и психических недугов, профессиональных заболеваний горных рабочих и металлургов, а также использования во врачебном деле приемов и средств хирургии, бальнеологии, химиотерапии. Парацельс внес много нового в учение о лекарствах; изучил терапевтическое действие различных химических элементов и соединений. Он утверждал, что здоровье может быть восстановлено с помощью медикаментов минерального, а не органического происхождения, широко практиковавшихся в то время (к последним относились, например, такие «лекарства», как желчь, кровь, древесные клопы, петушиные гребешки и т. п. средства [14]). Он также стал выделять и применять лекарства из растений в виде tinkтур, экстрактов и эликсиров. По мнению С. Ютена [10], Парацельс задолго до Самуила Ганемана применял базовый принцип гомеопатии: лечить подобное подобным; устанавливал взаимосвязь различных болезней с недостатком или избытком тех или иных химических компонентов организма. Более того, «он дошел даже до основ тех открытий, которые позднее будут сделаны в области психоанализа и психологии бессознательного» [10, с. 225]. Он также развил новое для того времени представление о дозировке лекарств. Наконец, Парацельс заложил основы современной токсикологии, в сущности показав, что яд – химическое вещество с определенной структурой, от которой зависит его токсичность, а от лекарства он отличается только величиной дозы. Он утверждал: все есть яд, и все есть лекарство; одна лишь доза делает вещество или ядом, или лекарством [17]. Именно Парацельс впервые указал на терапевтическую ценность ртути (порошка из киновари) при лечении различных язв, в том числе сифилиса (люэса), установил токсичность мышьяка и осознал существование цинка как отдельного металла, а также внес немалый вклад в изучение соединений мышьяка и сурьмы, минеральных кислот и винного спирта; он же разработал способ приготовления крепкой уксусной кислоты перегонкой и ввел в фармакологию препараты опиума [18]. Кстати, Парацельс был вторым по счету врачом, который открыто выступил против традиции сжигать «ведьм». Это мракобесие просуществовало еще, по крайней мере, два столетия. Так, О. Шпенглер [19] приводит сведения, что в XVII в. было сожжено миллион ведьм, причем не только на протестантском Севере и католическом Юге Европы, но и в Америке и в Индии.

В одной из своих работ Парацельс написал: «Важно знать, из чего был сотворен человек. Если древние философы, а равно богословы, юристы и медики об этом не задумывались, то это не свидетельствует об их мудрости. Философу надлежит заложить краеугольный камень. Богослову нужно объяснить, что в человеке является плотью и смертной частью, а что вечной, дабы не обрекать эту последнюю дьяволу. Юристу также следует знать, что человек – не свинья, но более благородная тварь, почему судить следует его как человека, а не как теленка. И врач также должен понимать, что с человеком ему следует обходиться не как с тушей животного на мясном прилавке, но поразмыслить о том, как лечеб-

ное искусство правильно применить по отношению к божественному подобию» (т. е. к человеку) [20, с. 302].

На мраморном камне на его могиле написано [5, с. 555]: «Здесь похоронен Филипп Теофраст, знаменитый Доктор Медицины, который лечил Раны, Проказу, Подагру, Водянку и другие неизлечимые Болезни Тела, обладал Волшебным Знанием и раздавал добро Бедным. В год 1541 на 24 день сентября он сменил Жизнь на Смерть. На Вечный Покой».

Литература

1. Янин Е.П. О токсичности и лечебных свойствах ртути (краткий исторический экскурс // Эколого-геохимические проблемы ртути. М.: ИМГРЭ, 2000, с. 161–179.
2. Янин Е.П. Ртуть и ее роль в развитии аналитической химии (краткий исторический очерк) // Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. М.: ИМГРЭ, 2005, с. 184–190.
3. Рабинович В.Л. Алхимия как феномен средневековой культуры. М.: Наука, 1979. 391 с.
4. Александр Ф., Селесник Ш. Человек и его душа: познание и врачевание от древности до наших дней: Пер. с англ. М.: Прогресс – Культура; Изд-во Агентства «Яхтсмен», 1995. 608 с.
5. Холл М.П. Энциклопедическое изложение масонской, герметической, каббалистической и розенкрейцеровской символической философии: Пер. с англ. Новосибирск: Наука, 1993. 794 с.
6. Бакс К. Богатства земных недр: Пер. с нем. М.: Прогресс, 1986. 384 с.
7. Пуассон А. Теории и символы алхимиков // Теории и символы алхимиков. - М.: Новый Акрополь, 1995, с. 17–141.
8. Даннеман Ф. История естествознания: Естественные науки в их развитии и взаимодействии. Т. 1: Пер. с нем. М.: Медгиз, 1932. 432 с.
9. Гартман Ф. Жизнь Парацельса и сущность его учения: Пер. с англ. М.: Новый Акрополь, 1997. 288 с.
10. Ютен С. Повседневная жизнь алхимиков в Средние века: пер. фр. М.: Молодая гвардия, 2005. 244 с.
11. Кудрявцев О.Ф. Теофраст Парацельс // Чаша Гермеса. Гуманистическая мысль эпохи Возрождения и герметическая традиция. М.: Юрист, 1996. С. 295-298.
12. Юнг К.Г. Собрание сочинений. Дух Меркурий: Пер. с нем. М.: Канон, 1996. 384 с.
13. Фейерабенд П. Против метода. Очерк анархистской теории познания: Пер. с англ. М.: АСТ; Хранитель, 2007. 413 с.
14. Реале Дж., Антисери Д. Западная философия от истоков до наших дней. Т. 3. Новое время: Пер. с итал. СПб.: ТОО ТК «Петрополис», 1996. 736 с.
15. Гермес Тризмегист и герметическая традиция Востока и Запада. Киев: Ирис; М.: Алетейа, 1988. 623 с.
16. Биографический словарь деятелей естествознания и техники. Т. 2. М.: ГНИ «Большая советская энциклопедия», 1959. С. 107–108.
17. Сорокина Т.С. История медицины. М.: ПАИМС, 1994. 384 с.
19. Шпенглер О. Закат Европы. Очерки морфологии мировой истории. 2: Всемирно-исторические перспективы: Пер. с нем. М.: Мысль, 1998. 606 с.
18. Джуа М. История химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1975.
20. Парацельс Теофраст Великая астрономия или проникательная философия (*philosophia sagax*) большого и малого мира // Чаша Гермеса. Гуманистическая мысль эпохи Возрождения и герметическая традиция. М.: Юрист, 1996. С. 302–311.

MERCURY ENVIRONMENTAL MONITORING IN SPAIN, CHILE, VENEZUELA, AND BOLIVIA

¹P. Higuera, ¹J.M. Esbrí, ¹W. Llanos, ¹M.A. López-Berdonces, ²R. Oyarzun,
³J. Oyarzún, ³H. Maturana, ⁴F. Contreras, ⁵M. Adams, ⁶J. Adams, ⁷R. Millán,
⁸M.E. García, ⁹N. Mashyanov, ⁹V. Ryzhov

¹Dept. Ingeniería Geológica y Minera, EUP Almadén, Univ. Castilla-La Mancha. Pl. Manuel Meca, 1, 13400 Almadén (Ciudad Real), Spain, Pablo.Higuera@uclm.es; ²Dept. Cristalografía y Mineralogía, Univ. Complutense Madrid (Spain); ³Dept. Minas, Univ. La Serena, Chile; ⁴Ministry for the Environment, Government of Venezuela, Caracas, Venezuela; ⁵Fac. of Agronomy, Univ. Central de Venezuela, Maracay, Venezuela; ⁶CVG-Bauxilum, Los Pijiguaos, Bolívar State, Venezuela; ⁷Department of Environment, CIEMAT, Madrid, Spain; ⁸Fac. of Chemistry, Univ. Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia; ⁹Saint Petersburg State University, Russia.

Mercury is a recognized toxic element. Mercury and mercury compounds have different toxicity. For example, cinnabar (HgS), which is the main mercury ore, has relatively low toxicity due to its chemical stability and, consequently, lower bioavailability. However, other mercury species have high or very high toxicity. Mercury has no known biological function in organisms: it is supposed to be a xenobiot. Nowadays, the major problems with the mercury toxicity involve two main species: atomic mercury vapour and methylmercury. Both these species are linked through the biogeochemical cycle of the element in surface conditions, since, due to wet and dry deposition, atmospheric gaseous mercury is accumulated in deponent media (soils and sediments), where it could be oxidized to the ionic form and converted to organomercury (mainly methylmercury) compounds owing to bacterial activity in soils and sediments. This methylmercury gets involved in bioaccumulation and biomagnification processes in trophic chains, leading to undesirable health effects.

Main natural sources of mercury emission to atmosphere are the volcanic and geothermal activity, degassing of deep-fault zones and mineral deposits, weathering of rocks and soils, emission from oceans, and forest fires. Main anthropogenic sources of mercury, such as coal combustion, chlor-alkali industry, cement production, waste incineration, nonferrous metallurgy, small scale gold mining, and others, contribute more than 50% to global mercury emission to the atmosphere [1, 2]. Thus, in a way, the mercury problem is similar to the greenhouse gases issue: we are not able to reduce natural emissions of these gases; hence, we need to reduce industrial emissions for both mercury and CO₂.

Therefore, the monitoring of mercury concentration in atmosphere is needed for the quantification of the mercury problem, especially in the proximity of emission sources. Our team has carried out a number of surveys in Spain and South America in order to implement protocols for this issue. Procedures and results are presented below.

Materials and methods. The surveys have been carried out in Spain in two mercury mining areas, Almadén (the world largest mercury mine) and Asturias (a minor mining area located in North Spain). In South America, we have studied the areas of Potosí (Bolivia), El Callao (Estado Bolívar, Venezuela), and Andacollo-Punitaqui areas (IV Region, Chile).

The surveys have been carried out using Lumex RA-915+ mercury analysers. These instruments belong to the Almadén School of Mines and the Venezuelan government. The RA-915+ analyser is based on the Zeeman AAS and enables direct, real-time mercury determination in ambient air with a response time of 1 sec. and detection limit of 1 ng·m⁻³, as well fast analysis of solid and liquid

samples using special attachments for direct pyrolysis (PYRO-915) and cold vapour technique (RP-91). In this study, we focused on automobile survey of the atmospheric mercury.

The RA-915+ analyser and GPS connected to a PC were mounted inside a car. Ambient air was sucked by an inlet pipe at an air flow rate of 10 l/min. The automobile surveys were run along roads crossing contaminated sites. The vehicle speed (5 - 60 km/h) was chosen according to a desirable resolution of the survey. The mercury concentration and GPS data were acquired on the PC every second to refer the geochemical data to the geographical position. A special program in the Visual Basic was developed for the final data processing.

Results. The main results from each of the surveyed areas are the following. In Almadén, mercury concentration in the atmosphere of the town, with some 6,500 inhabitants, has reached the highest values recorded. On the other hand, reclamation activities carried out by the mining company in the past years has caused a severe decline in these values. An example of mercury concentrations before and after the reclamation of the main mine dump is shown in Table 1 and Fig. 1. The reclamation process has reduced drastically the presence of gaseous mercury in the urban area adjacent to the mine, from concentrations well over the WHO limit for chronic exposure [3] and the WHO recommended levels [4] affecting an important part of the populated area to the values below these reference values.

In Asturias, the mercury concentrations are only noticeable in the neighborhood of the El Terronal decommissioned mine, some 2 km away from the town of Mieres. In this decommissioned mine facilities, the identified sources of the atmospheric mercury were abandoned rotary furnaces and dumps of calcines from the metallurgical plant, and a chimney-channel (broken in several points) used to transport roasting smoke to the top of San Tirso Valley. In this mine, the mercury concentration in air reached $17,479 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ near a calcine dump, while this was up to $18,081 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ inside the chimney. In the town of Mieres, close to the La Peña – El Terronal mine, the concentration values appeared clearly under the influence of the proximity of the mine, the average and maximum values being $9,68$ and $20,51 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively.

Table 1. Statistical summary of the results of the pre- and post-dump reclamation surveys ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$).

	N	Average	Minimum	Maximum
Before (May 2006)	4,286	456	>2	36,290
After (October 2007)	4,059	42	>2	741

In Chile, the measurements were carried out at Andacollo, a town located in IV Region (Coquimbo), where mercury was used and is still being used for gold recovery by artisanal miners (locally known as “*pilquinos*”) at the so called “*trapiches*” and “*marays*”, that are mills for gold ore crushing and gold recovery via amalgamation. Nowadays, this activity is of minor importance, but still the town is a complex site where old dumps from mines and metallurgy are scattered among the houses of the urban area (Fig. 2).

The results, exemplified in Fig. 3, indicate that gaseous mercury concentrations in the town are on the order of 5 to $50 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, that are, below the reference levels, but at the facilities for gold recovery these concentrations may reach values next to $100,000 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, so close to NIOSH (10-min) reference level, corresponding to “levels of exposure that should not be exceeded at any time” [5].

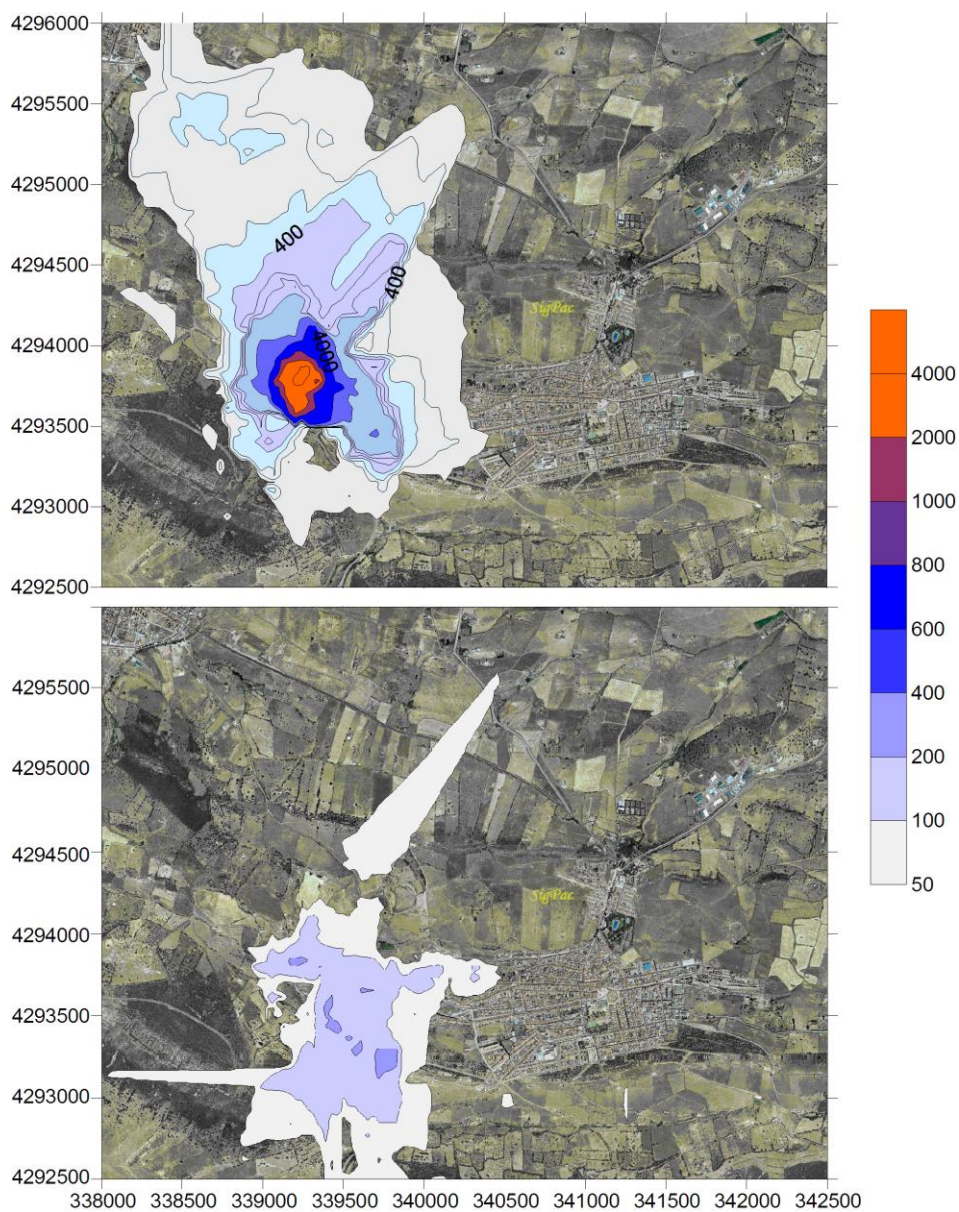


Fig. 1. Gaseous mercury concentrations on Almadén town before and after dump reclamation. All values in $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

In Potosí (Bolivia), we monitored gaseous mercury in the town area, especially near the old “*Ingenios*” sites of silver metallurgy where mercury was used from 1580 to 1850. The survey showed only background values, even in the *Ingenios*, until we excavated the affected soil, causing the mobilization of mercury from deep soil: 250 years of inactivity has caused the immobilization or “cleaning” of mercury from surface soil. Table 2 displays mean values of gaseous mercury concentrations in one of the studied areas before and after the soil excavation.

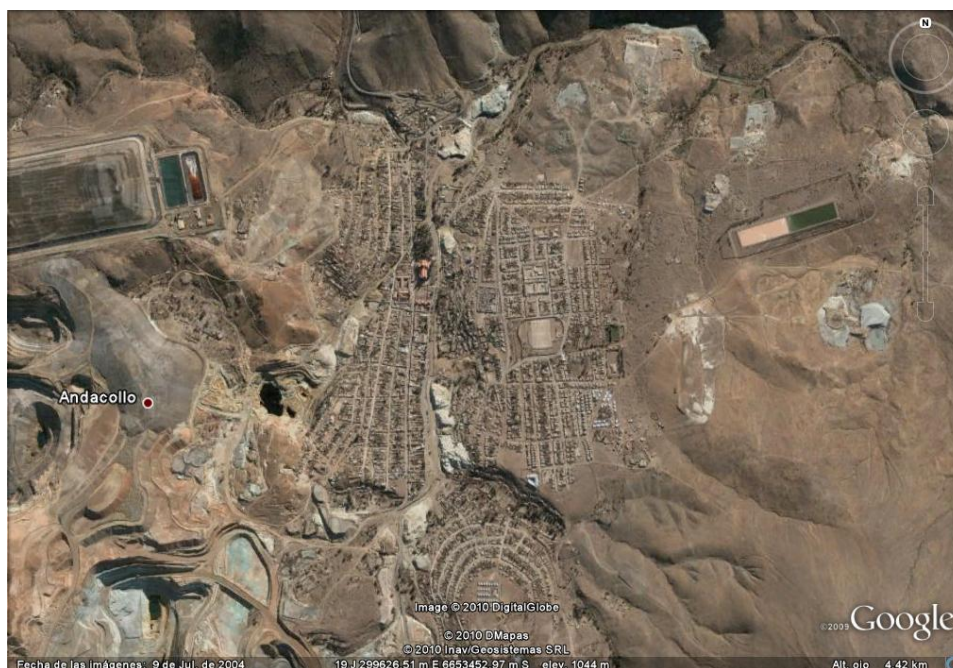


Fig. 2. Google Earth image of Andacollo, showing the abundant dumps present at the urban area.

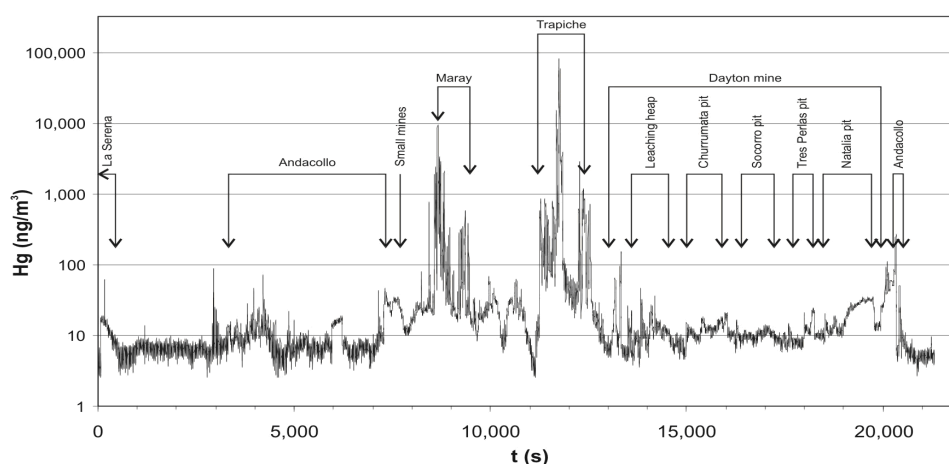


Fig. 3. A profile of gaseous mercury concentrations from La Serena to Andacollo and around the mercury facilities (*trapiches* and *maray*, a smaller artifact for the same job as *trapiches*) and at one of the active local mines, Dayton mine.

Table 2. Gaseous mercury concentrations in one of the “*Ingenios*”

	N	Average	Minimum	Maximum
Unmodified soil	2935	14.9	2	47
With soil excavation	279	651.8	2	2527

El Callao, in Estado Bolivar (Venezuela), is a town devoted mainly to gold commerce, gold coming from artisanal mining performed in the area. Mercury

measurements in the urban area were in the range of $30 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ – $3,537 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, with values over the WHO limit for chronic exposure [3] and the WHO recommended levels [4] in different points of El Callao city, but specially in Simon Bolivar square and Roscio street (see Fig. 5), due to the abundance of jewelers workshops.

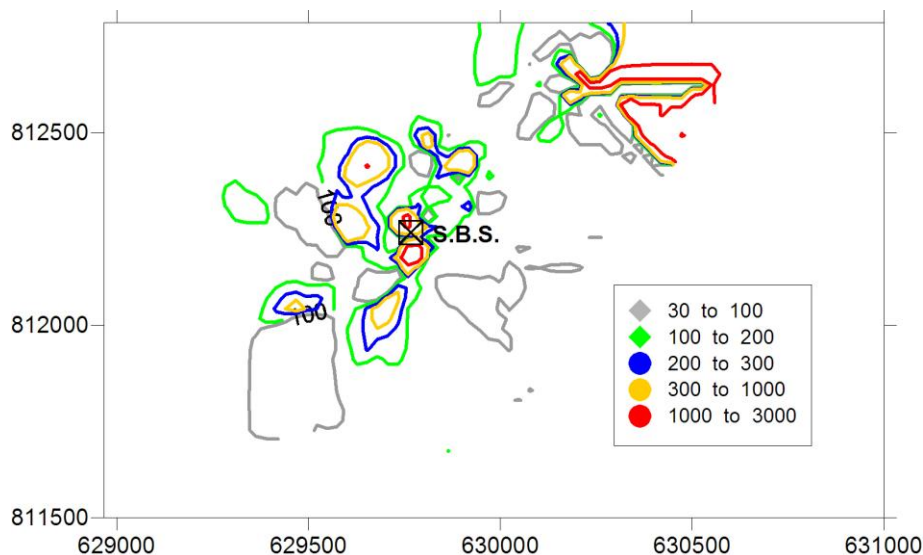


Fig. 5. Isoconcentration contour map of mercury in air of El Callao. Abreviation: S.B.S: Simon Bolivar square. All values in $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

Conclusions. Automobile mercury survey with a Lumex RA-915+ mercury analyser is a fast, simple, and reliable technique, allowing an effective revealing and localization of contaminated areas and sources of mercury emission to the atmosphere. High mercury concentrations in ambient air revealed by the automobile survey in some areas, such as El Callao city, put forward the need of implementing measures to reduce the mercury vapour exposure to inhabitants of most polluted areas. Data obtained in Potosí (Bolivia) demonstrate very slow process of natural mercury decontamination.

References

1. E. C. Working Group on Mercury. (2002) Ambient air pollution by mercury (Hg). Position paper, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
2. Pirrone N., Cinnirella S., Feng X., Finkelman R. B., Friedli H. R., Leaner J., Mason R., Mukherjee A. B., Stracher G. B., Streets D. G., Telmer K. (2010). Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources // Atmos. Chem. Phys. Discuss., 10, 4719–4752.
3. WHO (2007). Exposure to mercury: a major public health concern.
4. WHO (1976). Environmental Health Criteria No 1: Mercury. World Health Organization: Geneva, Switzerland.
5. NIOSH (2006) NIOSH pocket guide to chemical hazards. Cincinnati, Ohio: National Institute for Occupational Safety and Health.

Секция «Техногенные источники ртути и пути ее миграции»

ОПАСНОСТЬ ЗАРАЖЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ РТУТЬЮ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТА СТРОИТЕЛЬСТВА УГОЛЬНОГО ТЕРМИНАЛА В СЕВАСТОПОЛЕ

В.М. Артеменко, О.В. Артеменко

*Филиал Московского госуниверситета им. М.В. Ломоносова в г. Севастополе, Крым-
ское отделение Украинского государственного геолого-разведочного института,
imr @ utel. net. ua*

В связи с принятием Украиной программы устойчивого социально-экономического, экологического и культурного развития региона Севастополя, планируемым развитием туризма и рекреации на побережье Черного моря, развитием соответствующей инфраструктуры, переходом к подводной добыче полезных ископаемых (в первую очередь нефти и газа на шельфе Черного и Азовского морей), прокладкой подводных коммуникаций, очень важным является выполнение комплексной экологической оценки состояния компонентов окружающей природной среды, определение современных и потенциальных уровней экологической безопасности для отдельных участков, экосистем или ландшафтов, разработка специальных природоохранных программ.

В то же время, на территории Севастополя проектируется строительство и эксплуатация универсального перегрузочного комплекса, предусматривающего прием, хранение и отгрузку импортных углей в объеме 4,0 млн. т в год и импортно-транзитных сыпучих инертных грузов в объеме 4,5 млн. т в год. Предполагается импорт угля из Австралии, Китая, ЮАР, Индонезии, США, Колумбии, Канады в Украину, которая сама является ведущим государством по запасам угля. Поступление импортного угля предусматривается морским транспортом, отгрузка – железнодорожным транспортом. Практически не исключается и обратный поток некокующихся донецких углей через железнодорожный транспорт на морской.

При вводе универсального перегрузочного комплекса в эксплуатацию неизбежно будет происходить загрязнения атмосферного воздуха, почвенного покрова и водной среды на территории предприятия и за ее пределами. Основные выбросы вредных веществ в атмосферу, возникающие при перегрузке и хранении угля, представляют собой угольную пыль. Наиболее интенсивными источниками пыления являются места перегрузки груза - трюм судна, приемные бункера, пересыпные станции, СПВ. В процессе производственной деятельности универсального перегрузочного комплекса выбросы загрязняющих веществ распространятся далеко за пределы порта, загрязняя атмосферный воздух, почву, а также водную среду жилой зоны и акватории порта, Севастопольской бухты и прилегающую к ней акваторию Черного моря. Величина санитарной защитной зоны в соответствии с государственными санитарными правилами и нормами для морских и речных портов при грузообороте свыше 150 тыс. т в год должна быть не менее 1000м. Фактическое расстояние от границы универсального перегрузочного комплекса до жилой застройки составляет 150м (рис. 1).

Другой важный источник загрязнения – железнодорожные составы, перевозящие уголь. Планирующиеся 10 составов с углем в сутки и столько же с об-

ратным грузом, то есть 20 составов, окажут серьезную нагрузку на окружающую природную среду. Транспортировка и перегрузка угля неизбежно будет сопровождаться образованием мелкодисперсной пыли размером до 10 – 20 мкм, особо опасной тем, что она находится длительное время во взвешенном состоянии. При этом загрязнению будет подвержена не только территория универсального перегрузочного комплекса, но и земли, прилегающие к ней и железной дороге. Опыт Сибирской железной дороги показывает, что при перевозках угля из Кузбасса угольной пылью интенсивно загрязняются прилегающие территории на расстоянии 250 – 500 м от железной дороги. С другой стороны, увеличение интенсивности железнодорожных перевозок на участке Симферополь-Севастополь на 20 составов в сутки потребует строительства дополнительной железнодорожной колеи и реализации масштабных противооползневых проектов.

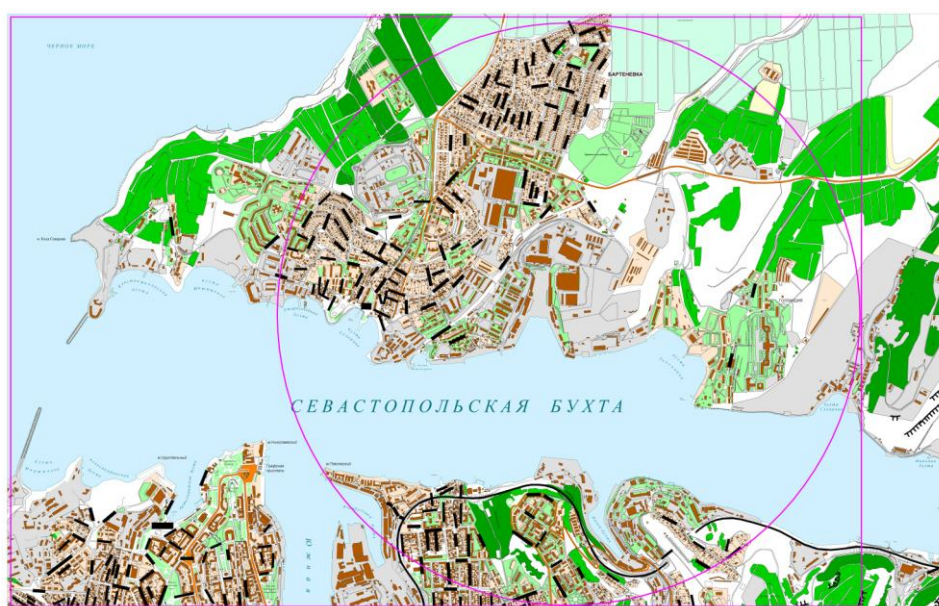


Рис. 1. Схема расположения санитарно-защитной зоны радиусом 1 км вокруг Универсального перегрузочного комплекса

Предполагаемыми природоохранными мероприятиями не учитывается наличие токсичных элементов в углях, привозимых на перегрузочный комплекс. Результаты научных исследований нескольких десятилетий по содержанию и формам нахождения токсичных элементов в углях Средней Азии, Приморского края, Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов свидетельствуют о серьезной опасности этих элементов в углях и угольной пыли [1]. Установлено, например, что в углях Донецкого бассейна токсичные тяжелые металлы естественного (природного) происхождения: ртуть, медь, свинец, кобальт, никель, цинк, молибден, хром, титан, олово, магний, марганец, барий, висмут, мышьяк, сурьма, а также алюминий, железо, кальций и кремний концентрируются в самой мелкой пылеобразной обломочной фракции угля размером менее 0,1 мм. Существуют также научные данные о повышенных природных концентрациях в каменных углях и других крайне опасных загрязняющих веществ, например - серы, урана, тория, бензапирена и других.

Повышенная ртутоносность угольных пластов и рассеянного органического вещества обусловлена высокой абсорбционной способностью угля и его физическими свойствами (повышенная хрупкость и низкая прочность), способствующими образованию трещин, выполненных перетертым материалом с ртутной минерализацией. Ртутоносность угольных формаций имеет полигенный генезис. Сингенетическая ртуть связана с осадочно-биогенными процессами накопления органического вещества, источником этой ртути служит растительный материал. Сингенетическое накопление ртути характерно для угленосных формаций платформенного типа на участках угольных пластов, не затронутых гидротермальной проработкой. Аномалии ртути в пластах угля (на примере Донбасса) обусловлены эпигенетическими процессами, разобщенными во времени с процессами углефикации. Эпигенетическая ртуть в пластах углей образует ореолы вокруг известных и прогнозируемых рудных проявлений, содержание ее высокое, обычно на 3-5 порядка выше по сравнению с содержанием ртути, образовавшейся сингенетически. Этими же причинами вызвано разнообразие форм нахождения ртути в углях различных угленосных бассейнов.

В пластах каменного угля на участках развития эпигенетической ртутной минерализации отмечается киноварь. В Никитовском рудном поле киноварь установлена в угольных пластах в виде тонких прожилков, примазок по трещинам кливажа, налетов на стенках трещин. Содержание ртути в единичных пробах перетертого угля на небольших участках достигает 1 %. Значительная часть ртути в углях находится в виде примеси в сульфидных минералах, возникших в углях в период диагенеза. Особенно это относится к пириту из угольных пластов, который концентрирует ртуть, а сам обычно присутствует в количестве до первых процентов. Некоторая часть ртути в углях находится в виде органических соединений, особенно это характерно для углей низких марок. Фазовым анализом в пробах таких углей установлена ртуть в природных и регенерированных гуминовых кислотах. Менее распространены водорастворимые и кислоторастворимые формы ртути. Исследователями [1] показано, что содержания ртути, а также других тяжелых и токсичных элементов в пластах углей в благоприятной геологоструктурной обстановке почти всегда превышают содержания этих же элементов в песчано-глинистых породах подошвы и кровли.

Средние содержания ртути в пластах углей в основных структурах Донбасса колеблются в пределах от 0,06 до 1,9 г/т, при этом количество проб с содержанием более 1 г/т составляет 1-32%. Наиболее высокие содержания ртути в углях установлены в пределах Никитовского рудного поля и в районе развития полиметаллических проявлений Нагольного кряжа.

Содержания тяжелых и токсичных элементов повышаются во фракции угля мельче 0,1 мм и в углях Донецкого региона достигают следующих значений (грамм на тонну или мг/кг угля): медь – 30; свинец – 23,3; кобальт – 31,7; никель – 46,1; цинк – 94; молибден – 2,02; хром – 19,3; титан – 2030; олово – 0,6; магний – 13900; марганец – 623; барий – 420; висмут – 1,6; мышьяк – 906; сурьма – 292; ртуть – 317; алюминий 54000; железо – 20600; кальций – 78900; кремний – 57000 [1].

Угольная пыль, образующаяся в местах добычи, транспортировки либо перегрузки угля по составу соответствует тому углю, из которого образовалась. По воздуху или иным путем она поступает на поверхность почвы, становясь компонентом этой почвы, либо на акваторию, дно водоемов, изменяя химических состав вод и донных илов, с вытекающими последствиями. Поскольку угольная пыль становится составляющим компонентом почв, то по этой причине мы вправе воспользоваться установленными государством предельно допустимыми кон-

центрациями (ПДК), принятыми для токсичных металлов в почвах. Получаем превышение ПДК: для цинка в 1,7 раза, для хрома в 3,2 раза, для меди в 10 раз, для сурьмы в 65 раз, для ртути в 317 раз, а для мышьяка в 450 раз. В соответствие с нормативными документами предельно допустимые концентрации не могут превышать 1 ПДК, а, как правило, должны быть меньше единицы и по нормативам, обеспечивающим экологическую безопасность не должны превышать 0,05 ПДК. Фактически концентрации опасных токсичных металлов в угольной пыли могут превышать безопасные концентрации в 1000 – 10000 раз.

Созданием в г. Севастополе мощного (4 млн. т) универсального перегрузочного комплекса для углей, являющихся интенсивным загрязнителем природной окружающей среды, никак не согласуется с Генеральным планом развития г. Севастополя, как рекреационно-туристического, исторического, православно-паломнического центра. Строительство таких комплексов недопустимо даже в промышленных регионах вблизи населенных пунктов и городов. В Украине имеются достаточные запасы коксующихся углей. Они составляют 1/3 от общих запасов каменных углей. Конечно для их добычи необходимы дополнительные геологоразведочные работы, строительство новых шахт и углубление действующих до 1200-1500 м, что связано с усложнением геологических условий добычи и увеличением затрат на их добычу. Однако, к сожалению, в Украине для развития угледобывающей промышленности почти ничего не делается. Планы масштабного импортирования угля негативно оценены Минуглепромом Украины. Вывод общественной экологической экспертизы оценки воздействия на окружающую среду строительства экологически опасного универсального перегрузочного комплекса в г. Севастополе отрицателен [2].

Литература

1. Ртутоносность углей Донецкого бассейна / А.Г. Дворников, С.И. Кирикилица – Москва: Недра. 1987. 158 с.

2. *Артемко В.М., Чибисова Л.Б., Шулин С.М.* Общественная экологическая экспертиза раздела «Оценка воздействия на окружающую природную среду» ТЭО строительства универсального перегрузочного комплекса в Севастополе. Междун. конф. «Ломоносовские чтения». Севастополь. 2009.

РТУТНАЯ ПРОБЛЕМА И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА ПРОЕКТА КАТУНСКОЙ ГЭС

Г.Н. Аношин

Институт геологии и минералогии им.В.С. Соболева, Новосибирский государственный университет, anosh@uiggm.nsc.ru

В конце 80-х годов в СССР, в связи с т. н. «перестройкой», началось мощное движение зеленых, имевшее весьма сильную экологическую направленность, главной целью которой была борьба с техногенным загрязнением окружающей среды и улучшение ее общего состояния. Вместе с выступлениями против загрязнения радиоизотопами различных химических элементов тех или иных объектов среды обитания, началось также активное движение против строительства атомных станций, а также движение против строительства и гидроэлектростанций. Поэтому, когда в конце 80-х годов (1987-1988 гг.) по решению властей раз-

личного уровня встал вопрос о строительстве в верховьях р. Катунь (Горный Алтай) Катунской гидроэлектростанции, то многими слоями населения, среди которых были представители технической и научной интеллигенции, основной проект проектируемой ГЭС, представленный Институтом «Гидропроект» (г. Москва), уже снискал крайне отрицательное отношение к себе, поскольку за этим институтом тянулся не только шлейф уже построенных ранее ряда ГЭС, которые вызывали мощную критику в СМИ, но и одиозный проект переброски части стока крупных сибирских рек на юг.

Отметим, что энергетические потребности России во многом обеспечиваются энергетическими ресурсами Сибири, где был создан и функционировал мощный топливно-энергетический комплекс. В Сибири, на долю которой приходится 38% территории и 16% населения (начало 90-х годов прошлого века), находится более 75% разведанных запасов угля, около 85% природного газа, более 65% нефти и более 40% потенциальных гидроэнергетических ресурсов страны [1].

Алтайский край и выделившаяся из него Республика Алтай занимают особое место в Сибири и особенно в Западной Сибири. Не вдаваясь в подробности геолого-ландшафтной уникальности Горного Алтая, отметим, что население ряда районов Алтайского края неоднократно подвергалось значительному радиационному воздействию вследствие ядерных испытаний на Семипалатинском полигоне в период 1949-1962 и 1965 гг. Влияние этих испытаний на здоровье населения территорий, подвергшихся радиоактивному загрязнению, комплексно изучалось различными научными организациями по постановлению Правительства РФ № 428 от 24 июня 1992г. [2]. В связи с этим становится понятным особый интерес к т. н. «ртутной проблеме», которая могла иметь отношение к дополнительному негативному влиянию на природную среду и население не только этих районов, но и иметь серьезные последствия для гораздо большей рассматриваемой территории.

Горный Алтай является крупной геологической структурой на западе Алтае-Саянской складчатой области, имеющей длительную и сложную историю развития приурочен к Алтае-Саянской зоне глубинных разломов, включающей рудные месторождения и минерализацию различного состава и возраста, среди которых ведущую роль принадлежала *ртуть*, а также As, Sb и другим токсичным элементам. В процессе их разрушения, а также первичных ореолов рассеяния различных элементов происходит их миграция и поступление в компоненты окружающей среды, что создает условия для загрязнения различными токсикантами, наиболее приоритетным из которых, является *ртуть*.

Бассейн р. Катунь дренирует различные металлогенические зоны (Курайскую, Сарасинскую и др.), среди которых сосредоточены известные крупные промышленные месторождения ртути, мышьяка, сурьмы, кадмия и других металлов (Акташ, Чаган-Узун, Каракуль и др.). Первичные и вторичные ореолы рассеяния ртути и других элементов по масштабам намного превосходят размеры их «видимой минерализации». Но это общий подход, который может являться специфичным для каждого элемента, в том числе и для ртути. Конкретные механизмы и масштабы поступления ртути в окружающую среду требуют всестороннего изучения, которые на время проведения Катунской экспертизы были мало изучены, хотя в мировой научной литературе имелись различные данные, рассматривавшие подобные вопросы [3].

Если рассматривать в определенном контексте историю данного вопроса, то отметим, что в руки «зеленых» сразу попало казалось бы мощное оружие – большинство определений ртути в природных водах региона зачастую давали

величины, превышающие величины ПДК ртути для природных вод – 0.5 мкг/л Hg. На основании этих, во многом недостаточно достоверных определений ртути в природных водах, сразу же делались далеко идущие глобальные выводы о нецелесообразности строительства Катунской ГЭС.

Для рассмотрения и изучения большинства аспектов проекта был создан Временный научный коллектив Сибирского отделения АН СССР во главе с Председателем отделения того периода (1981-1997 гг.) академиком В.А. Коптюгом, который уже к этому времени снискал широкую международную известность и популярность, являясь крупнейшим химиком-органиком, в то же время был известен как один из ведущих специалистов в области т. н. широко известной концепции *устойчивого развития*, которая была очень популярна за рубежом.

Для определения ртути в природных водах и других, сопряженных с ними компонентах природной среды были привлечены химики-аналитики из разных аналитических лабораторий различных организаций СССР, уже имевших определенный опыт определения ртути в этих объектах. Отметим, что по распространенности в земной коре ртуть относится к редким элементам. Ее кларк (среднее содержание Hg земной коре по самым последним оценкам [4] составляет $3 \cdot 10^{-6}\%$ (масс.) или 30 ppb (мг/т), т.е. достаточно невелик. В то же время ртуть образует несколько минералов, из которых самым распространенным и известным является сульфид *киноварь HgS*. В природных водах содержание ртути еще меньше (по различным оценкам на один–два порядка величины). Естественно, что определение столь низких содержаний ртути представляет трудную аналитическую задачу, которая в то время являлась практически неразрешимой для большинства аналитических лабораторий.

В рамках ВМК СО РАН было организована специальная программа контрольного тестирования, руководителями которой уже в первый год были назначены по решению руководства СО РАН автор и А.А. Атавин [5]. Результаты первых тестирований, в которых участвовали сотрудники практически всех лабораторий проекта, были просто ужасающими. Разброс результатов по определению Hg в одних и тех же водных пробах составлял несколько порядков. К тому же, к этому времени несколько лабораторий, участвовавших в экспертизе, уже выполнили тысячи определений ртути в различных объектах окружающей среды региона, на которые были затрачены очень солидные средства. Аналитическую часть программы экологической экспертизы Катунской ГЭС практически пришлось начинать с нуля. Заметим, что практически все лаборатории, участвовавшие в выполнении Катунской экспертизы, использовали различные аналитические методы и методики: нейтронно-активационный анализ (НАА), атомно-абсорбционный анализ (ААС), радиоизотопное разбавление, инверсионную вольтамперометрию, метод «холодного пара» и др., что также в определенной степени усложняло задачу. Таким образом, первая и самая трудная задача, стоявшая перед автором и его коллегами являлась *выбор основного аналитического метода определения ртути* в природных водах и других компонентах окружающей среды, его метрологическая оценка на самом современном уровне, для того чтобы оценить *достоверность* всех аналитических данных, полученных во время выполнения проекта, которые легли бы в основу мотивированного заключения ВМК СО АН СССР.

Второй, но в то же время важной проблемой, являлось обеспечение участников проекта известными, хорошо аттестованными отечественными и зарубежными стандартами основных компонентов природной среды и, прежде всего, – стандартами природных вод. Не обсуждая различные детали этого, подчеркнем,

что вообще проблема жидких стандартов (а также газовых) намного сложнее, чем для твердых проб. Но только такой подход смог бы обеспечить решение проблемы *правильности и достоверности* полученных аналитических данных по данному проекту, а также решать другие различные метрологические вопросы.

После недолгих размышлений мы остановились на т. н. методе атомной абсорбции «холодного пара». Этот метод был предложен и впервые использован сотрудниками Физико-химического института им. А.В. Богатского, Одесса [6] и спустя несколько лет, в 1968 г., был применен американскими исследователями [7] для определения субнанограммовых количеств Hg. («cold vapour» или CV), а уже в 1976 г. этот метод был официально утвержден в качестве стандартного метода контроля качества (quality assurance) природных и сточных вод [8]. Но основным фактором в пользу выбора метода *холодного пара* (МХП) сыграло то, что автору были известны работы Геологической службы США, выполненные на хорошем уровне, с использованием данного метода [9]. Этот метод является достаточно простым, экспрессным и чувствительным и может быть реализован в зависимости от наличия аналитических приборов как с применением специальных приставок к атомно-абсорбционным, атомно-флуоресцентным и атомно-эмиссионным спектрометрам, так и в специальных анализаторах, как промышленных, так и собственного изготовления, что мы реализовали у себя в лаборатории аналитической геохимии ИГиГ СО РАН, когда на базе спектрофотометра ААС-1 (ГДР) в лаб *аналитической геохимии ИГиГ*, мы сделали самодельную установку, в которой для концентрирования восстановленных паров ртути способом амальгамации был использован золотой сорбент, что позволило значительно снизить пределы ее обнаружения. Немного позднее определение ртути проводилось на спектрометре фирмы «Перкин-Элмер» (США), модель 3030В с *ртутно-гидридной приставкой MHS-20*, специально закупленной для выполнения работ по данному проекту. Пределы обнаружения при навеске твердой пробы 0,5 г составляли (0.01 ± 0.005) мкг/г, при анализе вод – (0.02 ± 0.005) мкг/л. Относительное стандартное отклонение метода не превышало 10%. В процессе анализа природных проб использовались отечественные стандартные образцы *ГСОРМ-1*, *СБМТ-2*, *ССК-3* и *СДПС-3* [10-11]. На заключительных этапах экспертизы использовались различные стандарты Национального Бюро стандартов США (NBS, USA) и жидкий стандарт на ртуть Геологической службы США, доставленный из этой страны, Председателем СО АН СССР академиком В.А. Коптюгом в 1989 г. Особенностью регулярных контрольных тестирований в рамках данного проекта было участие в ряде тестирований на заключительном этапе экспертизы лаборатории Национального Бюро стандартов США, что значительно повышало достоверность полученных результатов. В результате проведенных контрольных тестирований «отсеялся» ряд лабораторий. Поэтому «*Заключение экспертной комиссии СО РАН*» [12] базировалось на аналитических данных трех лабораторий, успешно прошедших все этапы контрольного тестирования ВМК СО РАН. Это следующие лаборатории СО РАН: аналитической геохимии Института геологии и геофизики СО РАН, Института водных и экологических проблем, Читинского института природных ресурсов. На рис. 1 и 2 приведены графические данные по ряду контрольных тестирований с указанием лабораторий, участвующих в данном тестировании. Отметим, что, благодаря активной деятельности академика В.А. Коптюга, участие в тестировании одной из ведущих аналитических лабораторий Национального бюро стандартов США, безусловно, поднимало значимость и авторитет подобного мероприятия, в том числе, и достоверность аналитических данных.

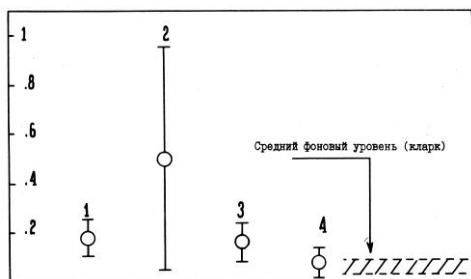


Рис. 1. Содержание ртути в коренных породах (мг/кг) Приведены средние содержания и стандартные отклонения. Обозначение участников тестирования: 1. Национальное бюро стандартов США; 2. Институт ядерной физики АН УзССР; 3. Байкальский филиал экологической токсикологии ВНИИОВ Госкомприроды СССР; 4. ПГО «Березовгеология» Мингео СССР.

ков ВМК СО АН и сотрудников «Гидропроекта» - авторов представленного первоначального проекта.

В заключении Экспертной комиссии СО РАН [12], в написании которого приняли активное участие руководители программы «Контрольные тестирования аналитических лабораторий проекта по определению ртути», автор и А.А. Атавин, в частности говорится: «По совокупности проведенных двухго-

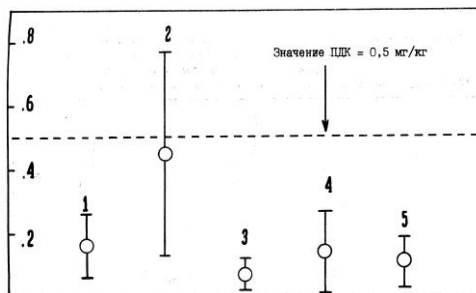


Рис. 2. Содержание ртути в рыбе (мг/кг) Приведены средние содержания и стандартные отклонения. Обозначение участников тестирования: 1. Национальное бюро стандартов США; 2. Институт ядерной физики АН УзССР; 3. Байкальский филиал экологической токсикологии ВНИИОВ Госкомприроды СССР; 4. ИВЭП СО АН СССР; 5. ИГиГ СО АН СССР (лаб. аналитической геохимии).

в рыбе типично для недавно созданных водохранилищ и носит преходящий характер».

Таким образом, было строго и ясно доказано, что вопрос о целесообразности строительства Катунской ГЭС никак не связан с «Ртутной проблемой», а должен всесторонне учитывать, экономические, энергетические и иные соображения. В последние несколько лет опять начали циркулировать различные слухи и мнения о целесообразности нового этапа в подготовке строительства Катун-

Было проведено несколько крупных мероприятий, в которых приняли участие широкие слои населения, представлявшие как профессиональных научных сотрудников, так и различных представителей общественности. Среди них можно отметить *Общественно-научную конференцию*, Новосибирск, 13-15 апреля 1990 г., *Всесоюзный симпозиум «Ртуть в реках и водоемах»*, Новосибирск, 9-11 октября 1990 г. и ряд других мероприятий, безусловно способствовавших серьезному прогрессу по многим вопросам данной проблемы. В процессе работы по экспертизе Катунской ГЭС происходили регулярные контакты участни-

ков ВМК СО АН и сотрудников «Гидропроекта» - авторов представленного первоначального проекта. В заключении Экспертной комиссии СО РАН [12], в написании которого приняли активное участие руководители программы «Контрольные тестирования аналитических лабораторий проекта по определению ртути», автор и А.А. Атавин, в частности говорится: «По совокупности проведенных двухгодичных исследований можно сделать заключение о том, что содержание ртути в компонентах окружающей среды района проектируемых водохранилищ **близко к фоновому**» и далее «ртутная ситуация в проектируемых водохранилищах **не будет уникальной. Ртутная проблема** в той или иной степени **возникает практически в любом создаваемом искусственном водоеме.** ... При этом **экологическая опасность** связана не с возможной угрозой повышения **фоновое содержание ртути** в среде обитания (которое, впрочем, для об- суждаемого объекта маловероятно, а с **трансформацией неорганической ртути в монометилртуть.** Как пра- вило, повышенное содержание ртути

ской ГЭС, но дальше общих разговоров дело не пошло и вопрос о строительстве ГЭС в будущем опять остается открытым.

Литература

1. Чебаненко Б.В., Филиппов С.П., Савченков С.Ф. Энергетика Сибири с точки зрения охраны природной среды и здоровья населения в условиях устойчивого развития региона // Всероссийская конференция по экономическому развитию Сибири. Секция «Экология и здоровье», Новосибирск: СО РАН. 1993. С. 219-238.
2. Шойхет Я.Н., Киселев В.И., Лагутин А.А. и др. Долговременные последствия для здоровья населения радиационного воздействия и антропогенного загрязнения // Всероссийская конференция по экономическому развитию Сибири. Секция «Экология и здоровье», Новосибирск: 1993. С. 99-116.
3. Сухенко С.А. Ртуть в водохранилищах: новый аспект биогенного загрязнения биосферы. Аналитич. обзор. Новосибирск: СО РАН. 1995. 59 с.
4. Аношин Г.Н. Аналитическая геохимия благородных металлов и ртути. Автореф. дис. ... доктора геол.-мин. наук. Новосибирск: ОИГТМ СОЛ РАН. 2000. 56 с.
5. Аношин Г.Н., Атавин А.А., Двуреченская С.Я. Об опыте организации контрольных тестирований в связи с экологической экспертизой проекта Катунской ГЭС. // Всесоюзный симпозиум: Ртуть в реках и водоемах. Тезисы докладов. Новосибирск: СО АН СССР. 1990. С. 67.
6. Полуэктов Н.С., Виткун Р.А., Зелюкова Ю.В. Определение миллиграммовых количеств ртути по атомному поглощению в газовой фазе // Журн. аналит. химии. 1964. Том 19. Вып. 8. С. 937-942.
7. Hatch W.R., Ott W.L. Determination of subnanogram quantities mercury by atomic absorption spectrophotometry // Anal. Chem., 1968. Vol. 40, P. 2085-2087.
8. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. Новосибирск: Наука. 2000. 212 с.
9. Mercury in the Environment. Geol. Surv. Prof. Paper 713, Washington, 1970, 67 p.
10. Андросова Н.В., Бадмаева Ж.О., Аношин Г.Н. Определение общей ртути в почвах, золе и донных отложениях рек и водоемов // Всесоюзный симпозиум: Ртуть в реках и водоемах. Тез. докл. Новосибирск. СО АН СССР. 1990. С. 66.
11. Аношин Г.Н., Маликова И.Н., Ковалев С.И. и др. Ртуть в окружающей среде юга Сибири // Химия в интересах устойчивого развития. 1993. Т. 3. № 1-2. С. 69-111.
12. Экологические аспекты реализации проекта Катунской ГЭС (заключение экспертной комиссии СО АН СССР) под ред. члена-корреспондента АН СССР О.Ф. Васильева // Катунский проект: проблемы экспертизы. Материалы общественно-научной конференции 13-15 апреля 1990 г. Новосибирск. СО АН СССР. 1990. С. 3-50.

АНТРОПОГЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ РТУТИ В БИОСФЕРЕ ДОНБАССА (УКРАИНА)

Р.М. Багатаев¹, В.М. Роговой²

¹ Дагестаннедра, dagnedra@yandex.ru; ² ОАО «Зарубежгеология», rogovoy39@mail.ru

В природе ртуть распространена повсеместно. Среднее содержание ее в земной коре по данным различных источников от 4,5 до $8,3 \times 10^{-6}\%$ по массе. Ртуть входит в состав живых организмов – животных и растений, содержится в каменных углях, углеводородах, которые мы сжигаем в огромных количествах, а также в атмосфере, куда она проникает как природным путем (при извержении вулканов, дегазации Земли – ртуть обладает высокой упругостью паров), так и в

результате деятельности человека (химические технологии, металлургия, медицина, приборостроение, электропромышленность, сельское хозяйство, горное дело и т. д.) [1–4].

В докладе рассмотрены антропогенные источники ртути в атмосфере в Донбассе Украины на примере ртутного и коксохимического производства.

Ртутное производство. Ртуть начали добывать в Донбассе более 130 лет назад на Никитовских ртутных месторождениях (г. Горловка), на Никитовском ртутном комбинате – флагмане ртутной промышленности России. Фоновые загрязнения ртутью как результат 100-летней деятельности Никитовского ртутного комбината достаточно высоки, что отмечается не только в ближайших к предприятию окрестностях, но и далеко за его пределами [5]. Значительное количество ртути поступало в атмосферу из выбросов обжиговых печей комбината и составляло в среднем около 10 т металла в год.

Основные минералого-геохимические особенности ртути и формы ее нахождения были изучены методом селективного прокаливания, дающего по опыту других исследователей относительно достоверные результаты. Каждую пробу после дробления до 0,14 мм и тщательного перемешивания делили на шесть навесок по 10–15 г. В одной из них определяли начальное количество ртути в пробе, а остальные прокаливали при последовательно повышающейся температуре (100, 200, 300, 400 и 500°C) в муфельной печи в течение 8 часов. В прокаленных навесках определяли содержание ртути спектральным количественным методом. Для контроля 20% проб исследованы химическим методом, показавшим удовлетворительную степень сходимости с данными спектрального анализа. Результаты прокаливания интерпретировались по температурному показателю. Предполагалось, что каждой температурной ступени эксперимента соответствует испарение ртути, заключенной в определенной минеральной форме. Основываясь на данных температуры разрушения кристаллических решеток минералов, с которыми может быть связана ртуть, можно предположить, что каждая из указанных температурных ступеней будет характеризоваться испарением ртути, заключенной в определенной минеральной или химической форме.

Для проверки этого предположения было проведено прокаливании серии проб с известными формами нахождения в них ртути. Дальнейшее сопоставление эталонных проб с данными по изоморфизму и другим видам связи между элементами в природных соединениях позволили выделить пять следующих форм нахождения ртути [6]:

1) Ртуть самородная - полное испарение при нагревании в течение 8 часов при 100° С. Представлена в виде капелек в трещинках и пустотах нерудных минералов, реже в богатых гнездах кристаллической киновари. Отмечается также нахождение ртути в виде мелких точечных включений и плёночек.

2) Ртуть сульфидная в форме порошковатой киновари - испарение в интервале 200-300°C. Отмечается в виде налетов и примазок вдоль небольших трещин в зернах кварца, диккита и флюорита. Встречается среди гидроксидов железа, малахита и оксидных минералов сурьмы, полностью замещая отдельные зерна с образованием характерных реликтовых выделений. Иногда образует своеобразные ореолы вокруг кристаллической киновари.

3) Ртуть сульфидная в форме кристаллической киновари - полное испарение в интервале 300-400° С. Представлена в виде мелкой рассеянной вкрапленности, системы различно ориентированных прожилков, гнездообразных скоплений и совокупности мелких кристаллов. Размеры выделений от 0,02-0,2 мм до 3-

4 см. Ассоциирует с антимонитом, оксидами сурьмы, реальгаром, аурипигментом, кварцем, кальцитом и флюоритом.

4) Ртуть тонкодисперсная - устойчивая форма при температуре 400-500°C. Представлена мельчайшими выделениями самородной ртути, порошковой и кристаллической киновари. Метасоматически замещающая вмещающую породу, окрашивает последнюю в ярко-красные тона; образует тонкие механические смеси с антимонитом, реальгаром, кварцем и глинистыми минералами.

5) Ртуть в виде ультратонкой и, возможно, изоморфной примеси в рудных минералах (пирите, сфалерите, арсенопирите) и в виде ультратонкой примеси в вакуолях жильных минералов (кварца, кальцита, флюорита). Температура полного испарения ртути соответствует температуре разрушения кристаллических решеток этих минералов и составляет более 500°C.

В дальнейшем в продуктах обогащения и обжига были исследованы установленные формы нахождения ртути. Характерно, что в ртутно-сурьмяном концентрате более чем на 30% ртуть представлена сульфидной формой, причем преобладает кристаллическая киноварь. Около 8% ртути отмечено в виде самородных выделений или тонкодисперсных образований. Основная масса киновари находится в виде свободных от сростков зерен размером от 0,016 до 0,235 мм. В хвостах флотации киноварь отмечается в виде порошковатых примазок на зернах кварца и карбонатах, а также в виде свободных от сростков зерен размером от 0,001 до 0,025 мм. В продуктах обжига ртутно-сурьмяных концентратов в печи кипящего слоя и монометаллических ртутных руд в трубчатых вращающихся печах киноварь и сопутствующие ей рудные и нерудные минералы претерпевают ряд характерных изменений. Во многих продуктах установлены минеральные новообразования, которые предварительно диагностированы как вторичная модификация сернистой ртути и разного состава соли мышьяка. Фазовый анализ проб показал наличие ртути во всех продуктах переработки руд, за исключением ступпы, в основном сульфидной формы. По мере удаления от печи содержание ртути возрастает обратно пропорционально крупности частиц пыли. В ступпе оно зависит главным образом от ее концентрации в технологических газах и количества пыли, попадающей в концентрационную систему. Большое количество сульфидов ртути в ступпе, а также в пыли циклона и пылевой камеры объясняется либо механическим выносом киновари потоками газов, либо сдвигом равновесий химических реакций при охлаждении технологических газов в системе пылеулавливания и конденсации. Нахождение металлической ртути в пыли пылевой камеры и циклона можно объяснить не оптимальным режимом технологического процесса. Результаты проведенных исследований можно использовать для совершенствования технологических процессов и, прежде всего, по поддержанию высокой температуры по всему газоходному тракту до входа в конденсационную систему – основного источника поступления ртути в атмосферу, что значительно уменьшит негативное влияние ртутного производства на окружающую среду.

Ртуть в коксующихся углях Донбасса. Известно, что горючие полезные ископаемые - уголь, нефть, горючие сланцы, углеводородные газы – содержат сравнительно повышенные концентрации ртути. Их использование приводит к загрязнению окружающей среды ртутью. Каменные угли Донецкого бассейна Украины содержат существенные количества ртути [7]. В зависимости от марки углей и особенностей угленакопления ее содержание варьирует от $2 \times 10^{-6}\%$ до $3,48 \times 10^{-4}\%$. По выполненным в 1987 г. Центральной лабораторией Никитовского ртутного комбината анализам угольной шихты Горловского коксохимзавода

(ГКХЗ), содержание ртути составляло $5,0-7,0 \times 10^{-3}\%$. Донецкие угли используются, главным образом, как энергетическое и коксохимическое сырье. Проблема загрязнения ртутью окружающей среды при использовании энергетических углей на ТЭС широко известна [3] и в этой работе не рассматривается.

В коксохимическом процессе используются коксующиеся угли и близкие к ним по свойствам угли марок Ж (жирные), ОС (отощено-спекающиеся) и Т (тощие), которые содержат больше ртути, чем энергетические угли (марки «Д» и «Г») [3,4]. Содержащаяся в углях ртуть в процессе коксохимической переработки переходит в продукты коксования, уходит частично с отходящими газами в атмосферу и, частично, остается в коксе. Анализ ее распределения в продуктах коксования показывает, что максимум приходится на смолы и вязкую фракцию (полимер), образующуюся при окислении поглотительного масла, которое сорбирует пары бензола и ртути. На ГКХЗ была отобрана проба смолистого полимера из сепаратора бензола, который, накапливаясь в сепараторе, мешает нормальному протеканию технологического процесса и поэтому раз в квартал удаляется. Объем извлекаемого за один раз полимера составляет $1,0-2,0 \text{ м}^3$. Как правило, извлеченный полимер выбрасывался на свалку или возвращался в исходную шихту, где, разлагаясь, отравлял ртутью окружающую среду. Полный анализ состава полимера показал, что он состоит на 40-60% из металлической ртути. Присутствуют, очевидно, и ртутьорганические соединения. Органические компоненты представлены пиреном, атраценом и другими конденсированными ароматическими органическими соединениями. Примерный расчет показывает, что за год из сепаратора бензола ГКХЗ извлекается до $4-8 \text{ м}^3$ полимера, т.е. $2,0-4,0 \text{ м}^3$ ртути. Следовательно, на коксохимзаводе можно получать до 3 м^3 ртути.

Проведенные исследования содержания ртути в углях коксохимического производства (ГКХЗ) позволяют сделать следующие выводы:

1) В процессе коксохимического передела (в сепараторе бензола) образуется ртутьсодержащий полимер, который, накапливаясь в значительных количествах, мешает протеканию технологического процесса и является сильнейшим антропогенным загрязнителем окружающей среды опасным поллютантом - ртутью;

2) Содержание ртути в полимере составляет 40-60 %. Имеющиеся в Донбассе коксохимзаводы за один год вырабатывают $700-800 \text{ м}^3$ полимера, т.е. до $30-40 \text{ м}^3$ ртути, что позволяет использовать полимер, как ртутное сырье;

3) Утилизация коксохимического полимера будет не только способствовать улучшению экологической обстановки в Донбассе, но и получению определенного количества ртути как товарного продукта;

4) Для решения проблемы ртути на коксохимзаводах Донбасса необходимо разработать программу по использованию отходов коксохимического производства для получения ртути, включающую разделы:

- опробование отходов всех коксохимических заводов и оценка объемов получения ртути;

- разработка теоретических принципов получения ртути из полимера, создание опытного образца и технологической линии с оценкой стоимости получения конечной товарной продукции.

Литература

1. Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. М.: ИМГРЭ. 2005. 191 с.
2. *Озерова Н.А.* Ртуть и эндогенное рудообразование. М.: Наука. 1986. 232 с.

3. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. М.: ИМГРЭ. 1992. 168 с.
4. Добрянский Л.А. Парагенезис ртути и углеводородов – теория и практика использования в нефтегазовой геологии. Киев: Ин-т геол. наук АН Украины. 1989. 26 с.
5. Добрянский Л.А., Артеменко В.М., Морозов В.И. Ртуть в окружающей среде некоторых городов Украины. Киев: Институт геол. наук АН Украины. 1992. 45 с.
6. Богдасаров А.А., Багатаев Р.М., Кузьмин В.И. Роль экологической минералогии в решении природоохранных проблем на Никитовском ртутном комбинате // Минералогический журнал. 1993. Том 15. № 6. С. 55-61.
7. Трахтенберг И.М., Коршун М.Н. Ртуть и её соединения в окружающей среде. Киев: Выща шк. 1990. 232 с.

РТУТЬ В УГЛЯХ СИБИРИ

А.В. Волостнов, С.И. Арбузов, Н.А. Осипова, С.С. Ильенок, Н.В. Купреева

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
volostnov@tpu.ru*

Современное состояние энергетики России таково, что в ближайший и долгосрочный период будет наблюдаться значительный рост производства электроэнергии на ТЭС при одновременном увеличении доли угля в общей структуре потребления топлива. В связи с этой тенденцией количество загрязняющих веществ поступающих в процессе добычи и сжигании углей в окружающую среду будет пропорционально расти.

В процессе добычи и эксплуатации твердого топлива на поверхность из недр извлекается огромное количество горных пород и угля. В среднем для России при добыче 1 т угля открытым способом образуется 5 т, а при добыче шахтным способом 0,4 т твердых отходов [1]. Поступление такой огромной массы отходов на дневную поверхность не может не сказаться на экологической ситуации угледобывающих регионов. Однако перераспределение и накопление экологически опасных компонентов в окружающей среде, таких как ртуть, зависит в большей степени не от количества отвальных пород, а в первую очередь от состава топлива и технологии его сжигания на ТЭС.

Токсичность этого элемента не вызывает сомнения. Ртуть относится к первому классу опасности. Обладая высокой летучестью, она может создавать серьезные экологические проблемы. По данным многолетних исследований доля энергетики в антропогенной эмиссии ртути в атмосферу при сжигании углей весьма значительна и составляет 20% [2]. За счет сжигания органического топлива в природную среду Сибири ежегодно поступает 50-55 т Hg. Эмиссия этого элемента в атмосферу за счет теплоэнергетики в регионе в среднем составляет около 31,6%. [3]. Важным фактором воздействия на окружающую среду является дальность переноса конкретных элементов-примесей.

Ртуть способна преодолевать расстояние более 10 тыс. км, вследствие чего она является типичным региональным загрязнителем [4]. Эти и другие данные говорят о необходимости проведения мониторинга и прогнозирования загрязнения окружающей среды токсичными элементами, в том числе и ртутью, на основе всестороннего изучения и в первую очередь их содержаний, закономерностей распределения и условий концентрирования непосредственно в угольных пластах.

Геолого-геохимические исследования выполнены нами в 4 угольных бассейнах Сибири (Канско-Ачинский, Тунгусский, Минусинский, Иркутский и самостоятельном Талду-Дюргунском буроугольном месторождении Республики Алтай). Общее число изученных на ртуть проб углей и углевмещающих пород в Сибирском регионе, составило 232 пробы. Степень изученности объектов разная, наиболее изученными являются Канско-Ачинский и Минусинский бассейны, а также Талду-Дюргунское месторождение. Опробование угольных пластов выполнялось бороздовым методом с дифференцированным отбором проб на угледобывающих предприятиях в разрезах и шахтах, в естественных обнажениях, а также по керну поисковых и разведочных скважин. 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. Изменчивость содержания по laterали оценивалась на основании сети разрезов по пласту.

Исследование геохимии ртути в природных средах весьма затруднительно и ограничивается возможностями аналитических методик. Изучение уровней ее накопления проводилось стандартным для этого элемента методом атомно-абсорбционного анализа с электрохимической 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 специально 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 $75,0 \pm 0,1$ мг. Границы относительной погрешности измерений составили 20-28 %, в зависимости от массовой доли ртути в образцах, при доверительной вероятности 0,95 и двух 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.

Подробно проблема нахождения ртути в ископаемом топливе и поведении ее в процессе сжигания изложена в ряде монографий и публикаций [2, 3, 5]., од-

нако в настоящий момент детальные исследования этого токсичного элемента на разрабатываемых угольных месторождениях Сибири за исключением отдельных объектов практически не проводились. К наиболее известным исследованиям можно отнести работы Л.Я. Кизильштейна [2] в Кузбассе, Н.В. Киселевой и др. [6], К.В. Гаврилина и А.В. Озерского [7] по Канско-Ачинскому бассейну, В.Н. Крюковой и ее коллег [8] по Иркутскому, Быкадорова В.С. и др. [9] по месторождениям Республики Тыва и некоторые другие.

Систематические исследования угольных бассейнов и месторождений Сибири нами ведутся уже на протяжении длительного времени. Изучение токсичных элементов-примесей и ртути, в том числе, посвящен ряд монографий [10, 11] и статей. В настоящей же работе обобщен как ранее опубликованный, так и новый материал по накоплению этого токсичного элемента в месторождениях Сибири.

По данным Я.Э. Юдовича [5], кларк ртути для бурых и каменных углей составляет 0,1 г/т. Оценки средних содержаний для углей Сибири показали, что среднее содержание этого элемента варьирует от 0,05 г/т в углях Канско-Ачинского бассейна, что в целом хорошо согласуется с полученными ранее данными Н.В. Киселевой и ее коллег [6], до 0,4 г/т в углях Талду-Дюргунского месторождения (табл. 1).

Таблица 1. Среднее содержание ртути в изученных бассейнах и месторождениях Сибири

Бассейны и месторождения	Количество проб	Содержание в угле, г/т
Канско-Ачинский	77	0,05
Минусинский	91	0,048
Тунгусский	3	0,16
Иркутский	8	0,017
Талду-Дюргунское	27	0,4

Полученные нами новые данные значительно ниже оценок выполненных ранее по шести месторождениям Канско-Ачинского бассейна [7]. В Канско-Ачинском угольном бассейне ртуть изучена в 17 отработываемых месторождениях. Ее содержание крайне неравномерное и изменяется от 0,018 в Балайском до 0,13 г/т в Кривляжском месторождениях.

Распределение ртути в угле в разрезе угленосных отложений Минусинского бассейна также крайне неравномерно. Среднее содержание ртути в углях Минусинского бассейна составляет 0,048 г/т, что значительно ниже ее угольного кларка [5]. Крайняя неравномерность распределения этого элемента, проявляется и в разрезе угольного пласта (рис. 1). В большинстве случаев отчетливо видна приуроченность высоких содержаний ртути к прикровельным и припочвенным участкам [10].

Наибольшим средним содержанием ртути, превышающим угольный кларк этого элемента в четыре раза, характеризуется Талду-Дюргунское месторождение расположенное в ртутном рудном районе [12], одновременно, в пределах Восточно-Алтайской золото-серебряной-ртутной зоны. В целом для этого объекта характерны высокие концентрации и других токсичных элементов. И хотя среднее содержание ртути не превышает рекомендуемые предельные значения для этого элемента [13], в отдельных пробах ее концентрация достигает 0,95-0,98 г/т, что можно рассматривать как опасные концентрации. Предварительная оценка среднего содержания ртути в углях Тунгусского бассейна по небольшому числу проб составила 0,16 г/т, что несколько выше угольного кларка. Среднее содержание ртути в углях Иркутского бассейна, рассчитанное на основании данных по Черемховскому и Головинскому месторождениям, составило 0,017 г/т. Это

значительно ниже угольного кларка для этого элемента. Эта оценка является также предварительной, но хорошо согласуется с полученными ранее данными В.Н. Крюковой по Черемховскому месторождению [8] где содержание этого элемента по ее оценкам составляет 0,01 г/т. Несмотря на превышение средних значений над кларком этого элемента на некоторых объектах Сибири, в исследуемых углях региона не было зафиксировано фактов превышения рекомендуемые предельные значения ртути в углях. Этот вывод несколько расходится с данными, полученными ранее Л.Я. Кизильштейном [2] для Кузбасса. Среднее содержание ртути по его данным в угле, сжигаемом на Беловской ТЭС, составляет 9,5 г/т. При этом опасная ее концентрация по тем же оценкам составляет 6,9 г/т.

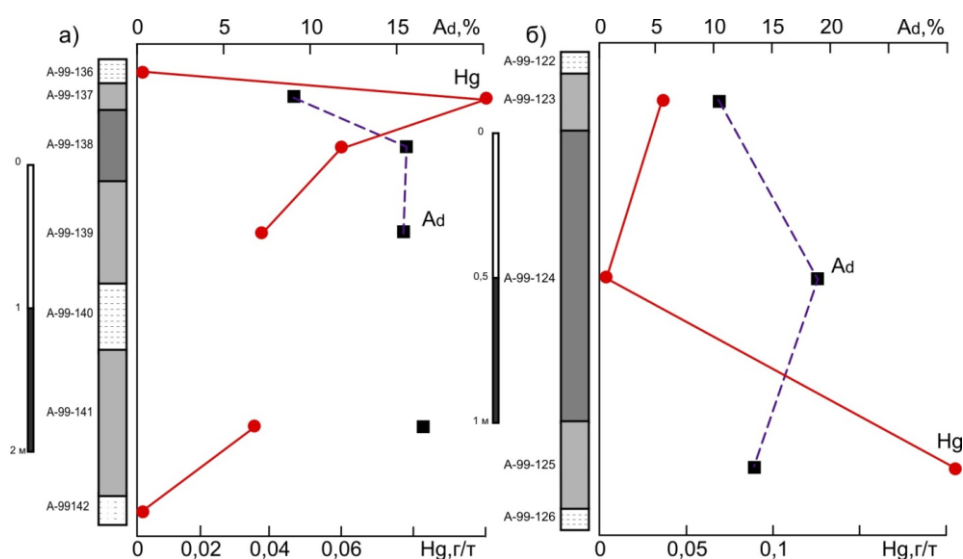


Рис. 1. Распределение ртути и зольности в углях в разрезе пласта XXIV (а) и XXXa (б) Изыкского месторождения.

Высокие содержания ртути в современных торфяниках [10], высокая дисперсия ее распределения и приуроченность повышенных концентраций к контактовым участкам залежей, характерных и для угольных пластов, позволяют предполагать сингенетичный характер накопления ртути в углях. По всей видимости, основной формой ее концентрирования является сорбция на органическом веществе и глинах с последующими диагенетическими преобразованиями части металла в сульфидную форму. Прямые и косвенные данные о формах нахождения ртути свидетельствуют, что основная масса ртути в углях находится в сорбированном виде, в виде изоморфных примесей в сульфидах или в очень мелких выделениях киновари. По данным кластерного анализа отчетливо выделяется Hg-Tl-As ассоциация, а повышенных содержаний ртути в средней части разреза угольного пласта обычно связанных с наличием сульфидов или прослоев глинистых пород и туфитов.

В связи с очень высокой летучестью ртути в процессе сжигания углей весьма важным является изучение ее форм нахождения и поведения при различных технологических режимах сжигания с целью дальнейшего прогнозирования ее эмиссии. Нами проведены исследования форм нахождения ртути в угле и золе угля Иркутского угольного бассейна методом электронной микроскопии. Иссле-

дования показали, что ртуть в угле с низкокларковыми концентрациями в виде минеральной примеси и собственных минералов встречаются крайне редко. Наиболее интересной находкой явилось зерно киновари размером 0,3 мкм в золе угля Азейского месторождения (рис. 2). Проба характеризуется околокларковым содержанием ртути в угле (0,12 г/т) и низкой зольностью (6,6) и расположена непосредственно на контакте с тонштейном.

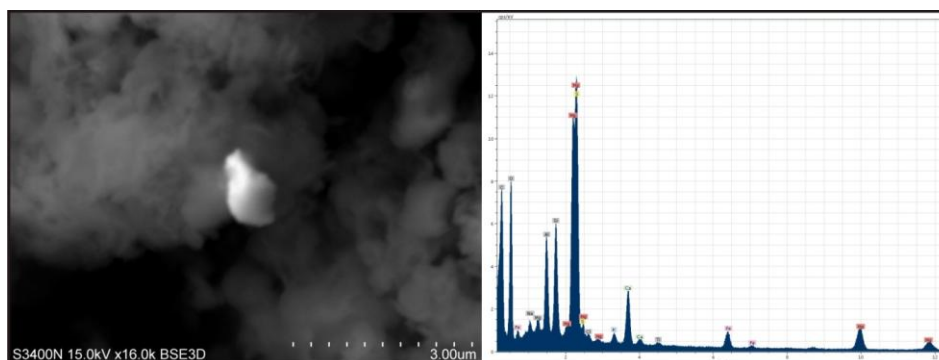


Рис. 2. Электронно-микроскопические исследования золы углей Иркутского бассейна.

Выводы. 1. В целом изученные угли Сибири характеризуются невысокими средними содержаниями ртути в угле. Исключение составляет Талду-Дюргунское месторождение. 2. Рассчитанные средние содержания ртути в изученных объектах Сибири не превышают рекомендуемые предельные значения этого элемента для углей, а изученные угли бассейнов и месторождений можно считать экологически не опасными. 3. Исследования форм нахождения ртути показали, что она сорбируется на органическом веществе, глинистых минералах и концентрируется как в собственных сульфидах так и в виде изоморфных примесей. 4. В целом можно отметить низкий уровень изученности ртути в углях Сибири, что ограничено в первую очередь аналитическими особенностями определения этого элемента.

Литература

1. Шпирт М.Я., Клер В.Р., Перциков И.З. Неорганические компоненты твердых топлив. – М.: Химия, 1990. – 240с.
2. Кизильштейн Л.Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях. – Ростов-н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2002. – 296 с.
3. Аношин Г.Н. Аналитическая геохимия благородных металлов и ртути: Автореф. дисс. ... докт. геол-мин наук. – Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 2000. –56 с.
4. Яценко-Хмелевская М.А., Цибульский В.В., Миляев В.Б. Миграция тяжелых металлов в атмосфере // Журнал экологической химии. –1994. –№3(1).
5. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2005. 55 с.
6. Киселева Н.В., Вдовченко В.С., Иванова А.А., Давыдова В.Н. Содержание микроэлементов в Канско-Ачинских углях // Атмосфероохранные проблемы Канско-Ачинского и Экибастузского топливно-энергетических комплексов. Сб. научных трудов. М.: Энергоатомиздат, 1989. С. 49-53.
7. Гаврилин К.В., Озерский А.В. Канско-Ачинский угольный бассейн: Монография / Под ред. В.Ф. Череповского. М.:Недра, 1996. 272 с.

8. Крюкова В.Н., Комарова Т.Н., Латышев В.П., Попова Н.А. Угли Иркутского бассейна: состав и свойства. – Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1988. 256 с.

9. Угольная база России. Т. III Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири (Красноярский край, Канско-Ачинский бассейн; Республика Хакасия, Минусинский бассейн; Республика Тыва, Улугхемский бассейн и др. месторождения; Иркутская область Иркутский бассейн и угольные месторождения Предбайкалья). – М.: ООО «Геоинформоцентр», 2002. 488 с.

10. Арбузов С. И., Еришов В. В., Рихванов Л. П. и др. Редкометалльный потенциал углей Минусинского бассейна. Новосибирск: Изд-во СО РАН Филиал «ГЕО», 2003. 347 с.

11. Арбузов С.И., Волостнов А.В., Еришов В.В. и др. Геохимия и металлоносность углей Красноярского края. – Томск: STT, 2008. – 300 с.

12. Кузнецов В.А. Центральнo-Азиатский пояс мезозойской активизации и ртутное оруденение // Закономерности размещения полезных ископаемых. –М.: Наука, 1975. –Т.11.

13. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник. М.: Недра, 1996. 238 с.

МИГРАЦИЯ РТУТИ С АТМОСФЕРНЫМИ ВЫПАДЕНИЯМИ В ПРИБАЙКАЛЬЕ

В.И. Гребенщикова, М.В. Пастухов, М.С. Акимова

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, vgreb@igc.irk.ru

Город Усолье-Сибирское – крупный промышленный центр Иркутской области. Здесь находится химическая, фармацевтическая, соледобывающая промышленность, машиностроительный завод, ТЭЦ и ряд комбинатов (фанерно-спичечный, домостроительный, мебельный), что оказывает негативное влияние на экологическое состояние окружающей среды в городе и близлежащем Братском водохранилище. Основным источником ртутного загрязнения является химический комбинат «Усольехимпром», где с 1970 г. для производства каустической соды использовался ртутный электролиз. В 1996-1997 гг. было обнаружено массовое загрязнение рыбы ртутью в верхней части Братского водохранилища. В 1997-1999 гг. проведена оценка масштабов и источников ртутного загрязнения Братского водохранилища. Было установлено, что источником загрязнения ртутью окружающей среды является цех ртутного электролиза и сточные воды химпредприятия, которые сбрасывались в Братское водохранилище. В 1998 г. цех ртутного электролиза был закрыт.

Геохимические исследования на промплощадке предприятия «Усольехимпром» и прилегающей к ней территории, а также в близлежащих городах и поселках показали, что ртутное загрязнение продолжает проявляться во многих компонентах окружающей среды [1-4]. Известно, что ртуть может поступать в атмосферу и при сжигании угля на ТЭЦ [5]. Ежегодный мониторинг атмосферного воздуха и атмосферных выпадений (дождь, снег) и полученные результаты в районе промплощадки «Усольехимпром», где имеется еще и ТЭЦ, являются прямым тому доказательством.

Атмосферный воздух. Определение содержания ртути в атмосферном воздухе проводилось с использованием анализатора ртути РА-915+. Метод анализа: атомно-абсорбционный с зеэмановской коррекцией неселективного поглощения. Диапазоны измерений массовой концентрации паров ртути в воздухе: 20-

20000 нг/м³ в режиме «Непрерывный» и 10000-200000 нг/м³ в режиме «Большие концентрации».

В разрушенном цехе ртутного электролиза в летнее время на полу обнаруживаются видимые скопления металлической ртути, которая непосредственно контактирует с атмосферным воздухом и водой. Если в зимнее время ртуть практически не мигрирует (не испаряется) или мигрирует слабо, то весной и, особенно летом, испарение ее увеличивается в десятки-сотни раз, соответствуя почти 1000 предельно допустимой концентрации в атмосферном воздухе для промышленных предприятий (ПДК=300 нг/м³) (рис. 1).

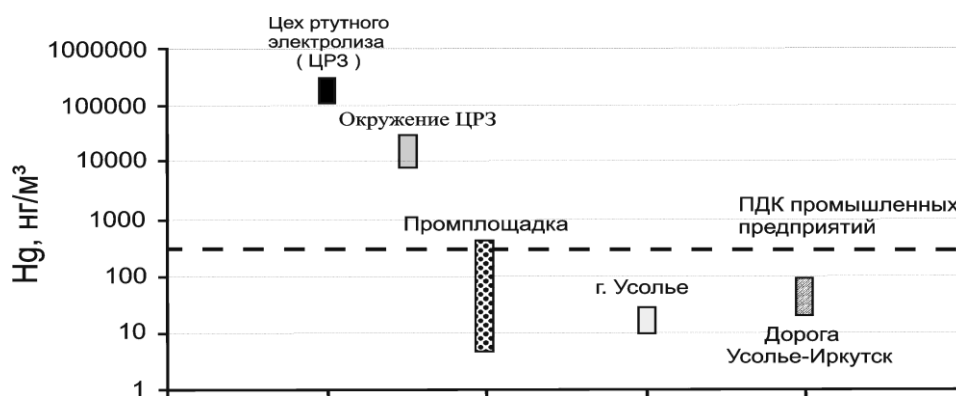


Рис. 1. Содержание ртути в атмосферном воздухе по трассе Усолье-Сибирское – Иркутск.

Так, в апреле при температуре воздуха + 5⁰ С содержание ртути в воздухе внутри цеха ртутного электролиза составляло максимум 170000 нг/м³, а в жаркий летний день при температуре + 25-35⁰ С эмиссия ртути в атмосферу значительно увеличивалась, и ее содержание составляло уже >220000 нг/м³ (выше предела обнаружения). На остальной территории промышленной площадки в разных ее местах содержание ртути изменялось: весной – в пределах 48-500 нг/м³, летом – 36-150000 нг/м³. Разница в содержаниях определялась преобладающим направлением ветра.

За пределами промплощадки на территории г. Усолье-Сибирское содержание ртути в воздухе весной и летом было довольно низким и варьировало от 2 до 72 нг/м³. На стокилометровой трассе Усолье-Сибирское – Иркутск (превалирующее северо-западное ветровое направление) содержание ртути, замеренное на 15 станциях, было очень низким и составляло 2-20 нг/м³. Дальнего переноса ртути с воздушными потоками в сторону г. Иркутска и озера Байкал не установлено. Это свидетельствует о том, что в приземных слоях атмосферы отмечается отсутствие или слабый перенос ртути в безветренную или жаркую погоду.

Атмосферные выпадения. Ртуть в воде (дождевая и снеговая) определялась атомно-абсорбционным методом с непламенным определением паров восстановленной атомарной ртути на приборе РА-915+ с приставкой РП-91 при компьютерной регистрации. Диапазон измерений массовой концентрации общей ртути в воде при прямом определении составляет 0,05-10 мкг/дм³. Повышение чувствительности до 0,0005 мкг/дм³ достигалось концентрированием (пары восстановленной ртути из 2-х литров улавливались 20 мл поглотительного раствора).

В последние годы (2008-2009 гг.) диапазон содержаний ртути в снеговой воде промышленной зоны «Усольехимпром» изменяется в пределах 0,01-0,1343 мкг/дм³, достигая максимума 0,5033 мкг/дм³ рядом с цехом ртутного электролиза

(рис. 2). Повышенные концентрации ртути отмечаются, как и следовало ожидать, на промплощадке предприятия – 0,0060-0,0305 мкг/дм³. Следует отметить, что региональный природный фон ртути в снеговой воде Иркутской области составляет 0,0007 мкг/дм³ [6]. За пределами промплощадки на территории города Усолье-Сибирское среднее содержание металла в снеговой воде составляет 0,0009-0,0080 мкг/дм³. Максимальное содержание отмечается на выезде из г. Усолье-Сибирское и составляет 0,0424 мкг/дм³, что обусловлено, вероятно, ветровым переносом в верхних слоях атмосферы. О большой роли ветрового переноса свидетельствуют данные о содержании ртути в твердом остатке снега. Так, на станции опробования, существенно удаленной от химкомбината, отмечается высокое содержание металла в твердом остатке снега – 1,73 мг/кг, что по сравнению с другими городскими точками опробования Усолье-Сибирского – 0,04-0,93 мг/кг, существенно выше. Максимум концентрации ртути, как и следовало, ожидать, отмечается в твердом осадке снега возле цеха ртутного электролиза – 33,68 мг/кг и на территории промплощадки химкомбината (до 7,4 мг/кг).

Анализ суммарного поступления ртути из атмосферы на подстилающую поверхность в течение зимнего периода позволил дополнить долговременные ряды наблюдений по содержанию и уровню накопления ртути в снеговом покрове, начиная с 1996 и по 2009 гг. Несмотря на закрытие цеха ртутного электролиза в «Усольехимпром», по-прежнему, продолжается загрязнение окружающей среды Прибайкалья. Сравнение концентраций ртути в снеговой воде фоновых станций (0,0009-0,0014 мкг/дм³) и в снеговой воде с территории химпредприятия (0,5033 мкг/дм³) (рис. 2) не оставляют сомнения об источнике ртути и его влиянии на состояние атмосферы Прибайкалья.

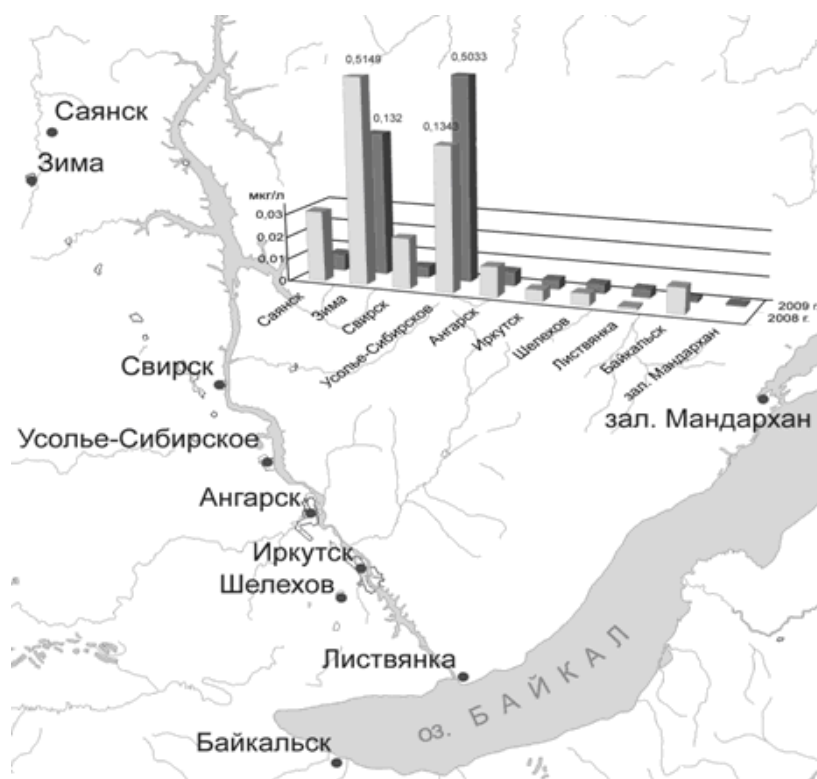


Рис. 2. Содержание ртути в снеговой воде в 2008-2009 гг. на территории Прибайкалья.

В межгодовом аспекте, содержание ртути в снеговом покрове на опорной станции возле разрушенного цеха ртутного электролиза также возрастает – с 0,331 мкг/м² в 2005 г. до 0,951 мкг/м² в 2009 г. Высокие содержания ртути в снеговой воде отмечаются и вблизи другого химпредприятия – «Саянскхимпласт» (г. Зима) и его окружения (рис. 2).

Превышение фоновых содержаний на территории промплощадки химпредприятия характерно не только для ртути, но и для некоторых других металлов – Mo, Si, B, Sc, V, Al, Mo и др. (рис. 3).

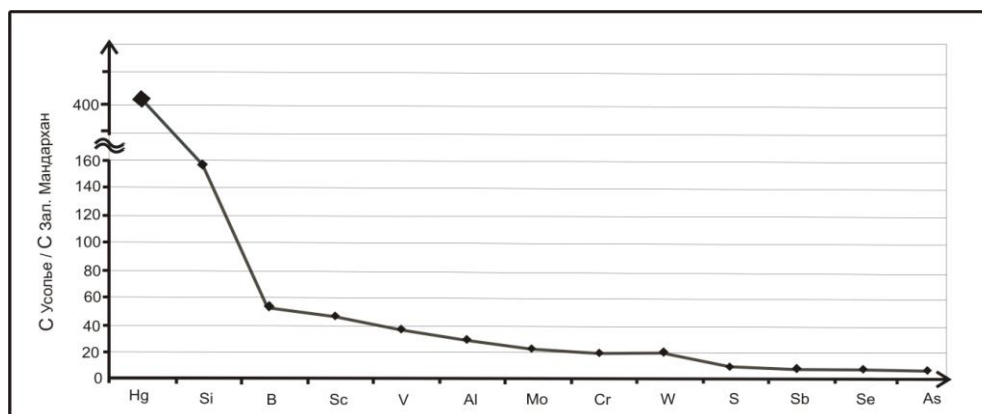


Рис. 3. Сравнительный тренд микроэлементного состава снеговой воды в 2009 г. возле бывшего цеха ртутного электролиза «Усо́льхимпром» относительно фонового участка (залив Мандархан на оз. Байкал) [6].

Оценка потоков ртути из атмосферы с твердой фазой снега позволила шире оценить принос на поверхность различных форм ртути, наиболее устойчивых и опасных для загрязнения почв. Для определения форм нахождения ртути в твердой фазе снега проведен пиролиз проб, отобранных на мониторинговых станциях (рис. 4). В твердой фазе снега вблизи такого техногенного источника, как «Усо́льхимпром», преобладает физически сорбированная ртуть, а на удаленных от него участках – химически сорбированная. Это объясняется, скорее всего, большим количеством металлической ртути, находящейся до сих пор на территории бывшего цеха ртутного электролиза. Как и в предыдущие годы, минеральная форма ртути отмечена во всех пробах твердого осадка снега. Для Прибайкалья характерны низкие содержания ртути в почвах, поэтому, скорее всего, ртуть в почвы поступает с атмосферными выпадениями. Аномально высокие содержания ртути в твердой фазе снега в районе г. Усо́лье-Сибирское (39 мг/кг) являются следствием ее поступления с территории промплощадки. Для сравнения в г. Иркутске содержание ртути иногда достигает 0,56 мг/кг, а в фоновом районе на Байкале – 0,007 мг/кг.

В летний период проводилось опробование дождевых осадков на территории «Усо́льхимпром» и других городах и поселках Прибайкалья (рис. 4). Сравнение полученных данных показывает, что дождевая вода в большей степени загрязняется ртутью над территорией химкомбината, достигая значений до 0,0257-0,2060 мкг/дм³. Максимальные содержания отмечаются в июльском дожде. Интересно отметить, что высокие содержания ртути в дождевой воде на территории «Усо́льхимпром» и Иркутске отмечаются в одни и те же дни, что может свидетельствовать о поступлении ртути в атмосферу и ее переносе дожде-

выми осадками, несмотря на значительное расстояние между городами – около 100 км. Предельно допустимая концентрация ртути в рыбохозяйственных водоемах составляет 0,01 мкг/дм³, соответственно дождевая и снеговая вода загрязняет и воду рядом расположенного Братского водохранилища.

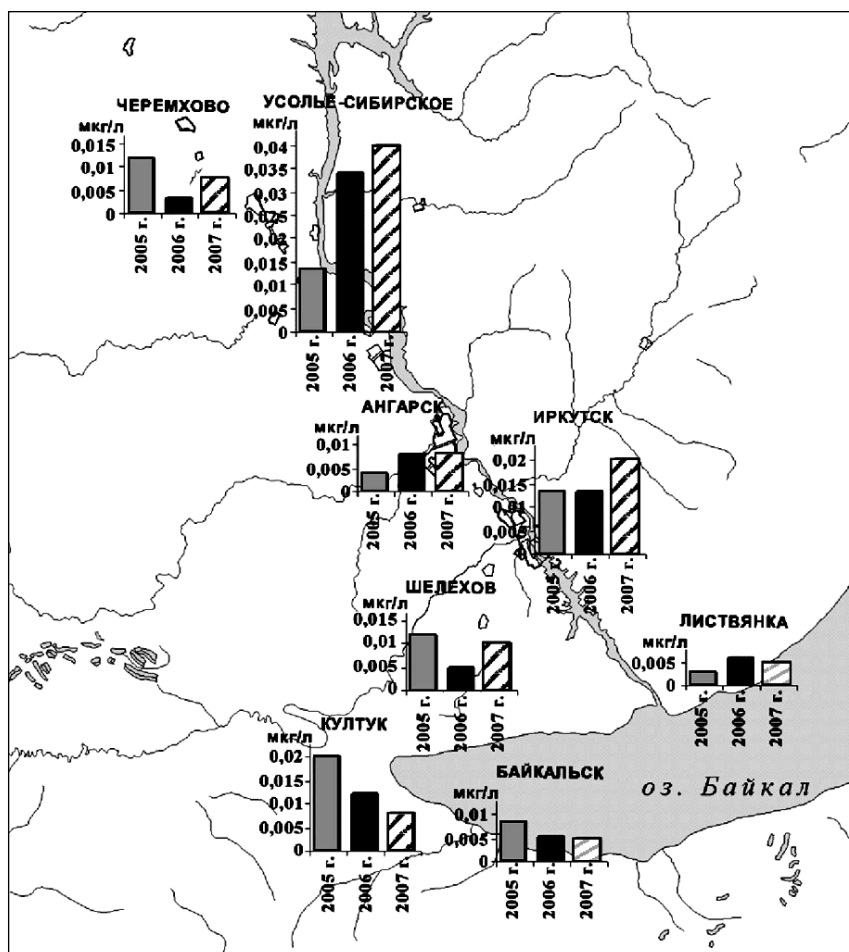


Рис. 4. Среднее содержание ртути в дождевых осадках в летне-осенний период 2005 - 2007 гг. на территории Прибайкалья

Таким образом, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что внутри и снаружи бывшего цеха ртутного электролиза предприятия «Усольехимпром» сохраняются чрезвычайно высокие концентрации ртути в воздухе, а его почвогрунты и строительные конструкции, по-прежнему, являются опасным источником последующей миграции ртути и загрязнения окружающей среды. Косвенным свидетельством загрязнения воздушных масс за счет миграции ртути с поверхности в летнее время является повышенное ее содержание в атмосферном воздухе, наличие высоких содержаний ртути в дождевых осадках, а также в снежном покрове (снеговая вода и твердый остаток снега), которые отмечаются даже на существенном удалении от источников – промплощадок «Усольехимпром» и «Саянскхимпласт» (рис. 2). Ликвидация конструкций цеха ртутного электролиза, а также грунтов под ним, содержащих большое количество металлической ртути,

может значительно снизить загрязнение атмосферы. Полученные данные являются прямым доказательством существенного вклада антропогенного потока веществ, в том числе и ртути в их региональном цикле. Судя по составу атмосферного воздуха и атмосферных выпадений, экологическая обстановка в г. Усолье-Сибирское достигла значительной степени загрязнения по содержаниям ртути, кремния, молибдена, алюминия и некоторых других элементов (рис. 3).

Авторы благодарны аналитикам Института геохимии СО РАН – Л.Д. Андрулайтис, О.С. Рязанцевой, Е.В. Смирновой.

Работа поддержана Интеграционным проектом СО РАН № 122.

Литература

1. Коваль П.В., Гребеницкова В.И., Китаев Н.А. и др. Геохимия окружающей среды Прибайкалья // Геология и геофизика. 2000. Том 41. № 4. С. 571-577.
2. Китаев Н.А., Гребеницкова В.И., Лустенберг Э.Е., Ломоносов И.С., Коваль П.В. Ртуть в окружающей среде Южного Прибайкалья // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2008. № 6. С. 517-530.
3. Коваль П.В., Руш Е.А., Удодов Ю.Н. и др. Геоэкология: воздействие сосредоточенного источника ртутного загрязнения на компоненты природной среды Приангарья // Инженерная экология. 2004. № 6. С. 18-45.
4. Гребеницкова В.И. Геохимия окружающей среды Прибайкалья (Байкальский геоэкологический полигон) / Гребеницкова В.И., Лустенберг Э.Е., Китаев Н.А., Ломоносов И.С.; науч.ред. ак. РАН М.И. Кузьмин; Ин-т геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. – Новосибирск: Академ. изд-во «Гео», 2008. – 236 с.
5. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ртуть в углях – серьезная экологическая проблема // Биосфера. 2010. Т. 1. № 2. С.237-247.
6. Гребеницкова В.И., Акимова М.С., Г.В. Матяшенко Г.В., Королева Г.П. Геохимические особенности снегового покрова в г. Иркутске в 2009 г. / Безопасность регионов – основа устойчивого развития: материалы второй научно-практической конференции. – Иркутск: Изд-во ИрГУПС, 2009. – Т. 2. – С. 170-175.

БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ РТУТИ В ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННЫХ СИСТЕМАХ (НА ПРИМЕРЕ УРСКОГО ХВОСТОХРАНИЛИЩА)

М.А. Густайтис¹, Е.В. Лазарева¹, А.А. Богуш¹, О.В. Шуваева²,
Е.Н. Щербакова¹, Ж.О. Бадмаева¹

¹Институт геологии геофизики и минералогии СО РАН, Новосибирск; ²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск; goustaitis_m@mail.ru

Введение. Известно, что соединения ртути крайне токсичны, и имеют в природе большое разнообразие химических форм. Серьезным источником загрязнения ртутью окружающей среды являются складированные отходы обогащенного производства, которые создают серьезные экологические проблемы в горнопромышленных областях, представляя собой источник загрязнения атмосферы пылью, а воды и почвы тяжелыми металлами. Гипергенные процессы в горнопромышленных отходах протекают существенно быстрее, чем в естественных геологических условиях. На скорости окисления влияют не только климатические и гидрологические условия, но и состав, дисперсионность и устойчивость

к выветриванию нерудных минералов [1]. Большинство работ, связанных с изучением хвостохранилищ, посвящено распределению валовых концентраций ртути между компонентами системы: коренными породами, почвами, отходами, поверхностными и поровыми водами, донными отложениями и растениями [2, 3, 4]. Гораздо в меньшей степени затронуты вопросы трансформации ртути и ее распределения по химическим формам, например, органическим [5, 6] и неорганическим [7].

Объект исследования. Урское хвостохранилище (п. Урск, Кемеровская область, Россия) содержит отходы цианирования первичных полиметаллических серноколчеданных руд и руд зоны окисления Урского месторождения, для которых характерно повышенное содержание ртути. Отходы складированы в виде отдельных куч, отходы первичных руд на 50-90% сложены пиритом. По логу, где располагается хвостохранилище, протекает естественный ручей, воды которого в процессе взаимодействия с сульфидным веществом подкисляются до pH 2, а состав меняется с Ca-Mg-HCO₃ до Fe-Al-SO₄. Вещество отходов не закреплено и на протяжении всего времени существования хвостохранилища размывалось дождевыми и паводковыми водами, вследствие чего образовался конус из материала отходов. Заболоченная территория лога ниже хранилища вплоть до реки Ур (приток р. Иня) покрыта снесённым материалом отходов, растительность уничтожена в результате воздействия кислых дренажных растворов, причем над материалом отходов еще сохранились болотные кочки. Ниже по логу в долине р. Ур отходы лежат на обломках известняка, составляющего дражный отвал.

Результаты и обсуждения. В веществе, снесённом с хвостохранилища, наблюдается гранулометрическая дифференциация: ближе к отвалам оседают тяжелые и крупные частицы, на наибольшем удалении преобладают мелкозернистые фракции. Снесённый материал отходов в непосредственной близости от хвостохранилища (до 70 м) сложен преимущественно песчаной фракцией (1-0,01мм), песчано-илистая фракция в большей степени распространена в средней части (70-150м), а на удалении 500м и более вещество главным образом представлено илистой фракцией (рис. 1).

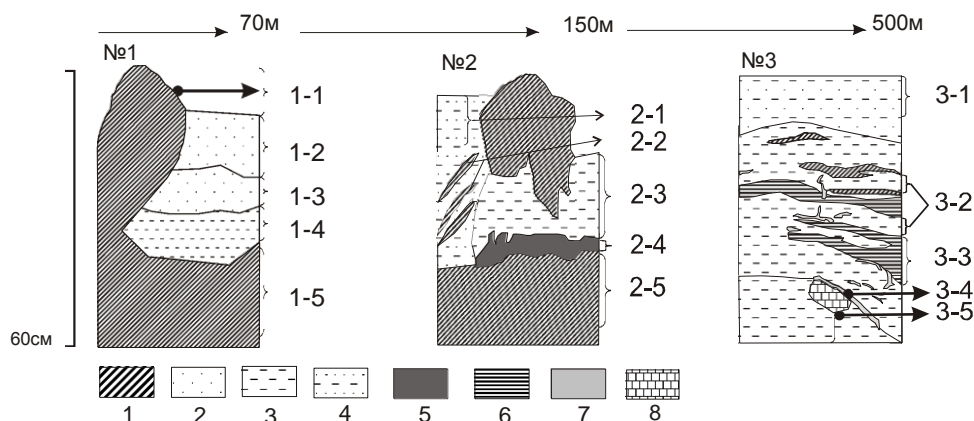


Рис. 1. Вертикальные разрезы снесённого вещества отходов на различном удалении от Урского хвостохранилища: 1-органическое вещество заболоченного лога, 2- песчаное вещество, 3-илистое вещество, 4-песчано-илистое вещество, 5-захороненная почва, 6-илистое вещество с прослоями органики, 7- места концентрации охристого вещества (насыщенное окислами Fe (III)); 8-известняк.

Из-за разницы в силе паводков и дождей в вертикальном разрезе наблюдается переотложение разнородного материала и органических остатков (детритового материала).

Поровые растворы в снесённом веществе отходов и захороненном торфе по классификации О.А. Алекина сильно кислые железно-алюминий сульфатные (рН 1–4, Eh 380 – 840 В) с минерализацией от 6 до 18 г/л. Максимальное содержание органического углерода установлено в поровом растворе, отжатом из материала кочек и составляет 435 мг/л, что свидетельствует об активном разложении поверхностного детритового материала кислыми дренажными растворами. В поровых водах захороненного торфа содержание органического углерода значительно ниже и варьирует в интервале 24-110 мг/г. Непосредственно под хвостохранилищем и в средней части снесённого конуса содержание ртути в поровом растворе вещества отходов составляет 100-160 мкг/л, а в песчаном хорошо проницаемом материале снижается до 6 мкг/л (шурф №1 рис.1). В поровом растворе болотных кочек и захороненного торфа содержание ртути ниже (5-39 мкг/л), что, вероятно, обусловлено сорбцией на органическом веществе. Наиболее высокие концентрации ртути в поровом растворе характерны для самой удалённой от хвостохранилища зоны (до 1170 мкг/л), что, с одной стороны, объясняется растворением сульфидов, содержащихся в веществе отходов, а с другой – слабой проницаемостью песчано-илистого материала и накоплением ртути в растворе. Формы ртути определялись при помощи оригинальной методики, разработанной авторами. Согласно полученным данным, на исследуемом объекте установлено присутствие (HgX_2 , CH_3Hg^+ , HgS , $\text{Hg}_{\text{pyr}}+\text{Hg}_{\text{bar}}$). В снесенном материале отходов различной крупности, детритовом веществе болотных кочек и захороненного торфа формы ртути распределены неравномерно (рис. 2). Содержание ртути в виде примесей в исходных минералах – 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. 1 проба 1-2).

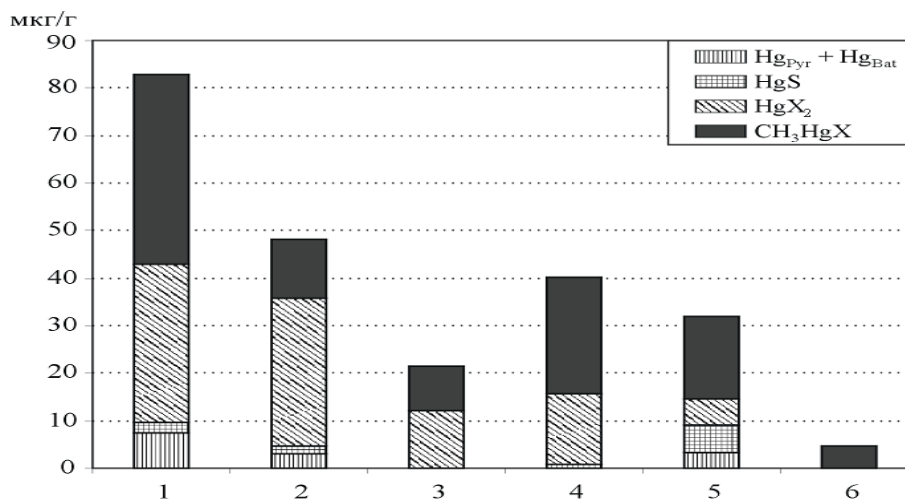


Рис. 2. Распределение форм ртути: 1- вещество отходов (среднее по 5 результатам); 2 – окисленное и обожженное вещество отходов (2); 3 – охры, образующиеся на контакте с известняками (1); 4 – детритовый материал болотной кочки над поверхностью отходов (1); 5 – вещество отходов, перемешанное с органическими остатками (3); 6 – захороненный торф (3).

Сульфид ртути в снесённом веществе отходов распределён крайне неравномерно и обнаружен в достаточно специфических условиях: в первую очередь он сохранился и законсервировался в слабо проницаемом веществе, на удалении от хвостохранилища, характеризующимся повышенным содержанием ртути в поровом растворе (рис.1 проба 3-1); кроме того, сульфид обнаружен в тех зонах, где вещество отходов перемешано с органическими остатками. Можно предположить, что сульфид ртути либо не изменяется в данных условиях, либо образуется вторично. Так или иначе, сульфид ртути чаще всего обнаруживается там, где вещество отхода и детритовое вещество перемешано и тонко переслоено друг с другом (рис.1, слои: 2-2, 3-2). Не исключено, что в анаэробных условиях при участии бактерий происходит сульфидирование ртути, в результате которого образуется киноварь, как вторичная минеральная фаза [8].

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+} . Проведённые 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.

По результатам исследования была составлена схема трансформации химических форм ртути учитывающая как экспериментальные, так и литературные данные (рис. 3).

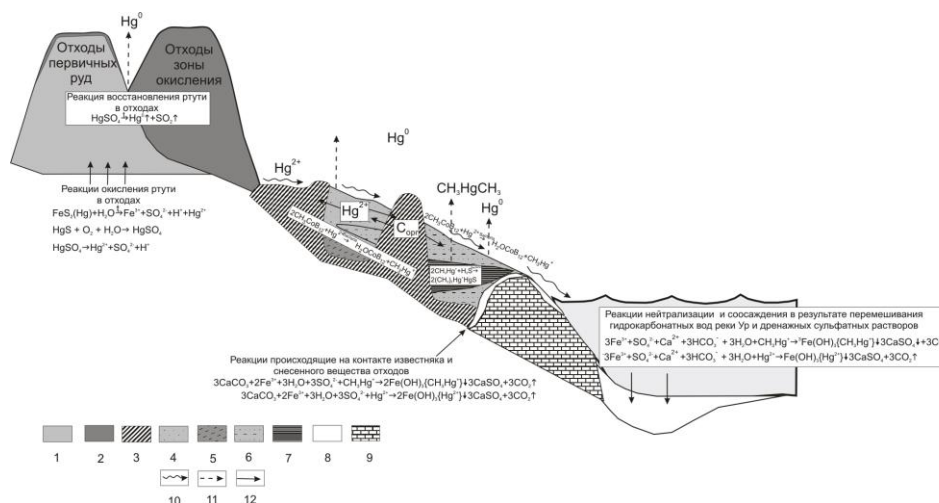


Рис. 3. Предположительная схема трансформации химических форм ртути на примере Урского хвостохранилища, где 1-отходы первичных руд, 2- отходы зоны окисления, 3- органическое вещество заболоченного лога, 4- песчаное вещество, 5- илистое вещество, 6- песчано-илистое вещество, 7- илистое вещество с прослоями органики, 8- места концентрации охристого вещества (насыщенное окислами Fe (III)); 9- известняк, 10- дренажный раствор, 11- процессы испарения, 12- место прохождения реакций.

В отходах первичных руд и руд зоны окисления ртуть изначально присутствует в виде HgS и в виде примесей в основных минералах пирите и барите, которая в результате взаимодействия с окружающей средой либо восстанавливается до Hg^0 или переходит в раствор [9]. В водной фазе, содержащей сульфат-ион,

может присутствовать в виде HgSO_4 , Hg^{2+} . Также не исключено что, в твердом веществе ртуть может присутствовать в виде $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и способна образовывать шутеит ($\text{Hg}_3[\text{SO}_4]\text{O}_2$). Весьма вероятным представляется также присутствие соединений состава $(\text{Hg}_2\text{N})_2(\text{Cl}_2, \text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (клейнит), HgO (монтроидит).

Механизм образования метилртути в природных условиях достаточно сложен и в настоящее время недостаточно изучен. Известно что, в природных системах основными источниками метильных групп является кобаламин (витамин B_{12}) и метионин (аминокислота) [10], а наиболее благоприятными условиями протекания процессов биометилирования ртути при $\text{pH} < 7$, $\text{Eh} \geq 0.5 \text{ В}$, $\text{T} = 20\text{-}70^\circ\text{C}$, наличие органических остатков, а также фульвокислот. Подобные условия реализуются в логе, где сульфидсодержащее вещество Урского хвостохранилища взаимодействует с торфяным веществом ($\text{pH} = 2\text{-}4$, $\text{Eh} = 0.6\text{-}0.8 \text{ В}$, $\text{T} = 20\text{-}70^\circ\text{C}$, $\text{C}_{\text{орг}} = 20\text{-}400 \text{ мг/л}$). В результате на территории лога активно образуется и накапливается метилированная ртуть (рис. 3).

Образование сульфида ртути как вторичной минеральной фазы в снесенном веществе хвостохранилища, вероятно, связано с процессом сульфидирования, который может иметь место в анаэробных условиях при участии бактерий [8]. Важной составляющей этого процесса является наличие в природной системе сероводорода, который образуется в результате трансформации сульфатредуцирующими бактериями из SO_4^{2-} [11] и как видно из реакции образования сульфида одновременно образуется диметилированная ртуть (рис. 3). Однако важно отметить что, в результате деятельности сульфидирующих бактерий образуются побочные продукты реакции, такие как Hg^0 и CH_4 , однако их количество не велико. Можно предположить, что подобным образом в окружающей среде происходит иммобилизация одного из наиболее опасных элементов—токсикантов при участии примитивных живых организмов и химических процессов, при которых происходит переход ртути в менее подвижные формы.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН № 31, грантов РФФИ 10-05-00370 и ВМТК № 2 ИГМ СО РАН.

Литература

1. *В.Т. Калинин, В.Н. Макаров, С.И. Мазухина, Д.В. Макаров, В.А. Маслобоев* Исследование гипергенных процессов в хвостах обогащения в сульфидных медно-никелевых руд // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2005, № 13, с. 515-519.
2. *H.K.T. Wong, A. Gauthier, J.O. Nriagu* Deposition and toxicity of metals from abandoned gold mine tailings at Goldenville, Nova Scotia, Canada // *Sci. Tot. Environ.*, 1999, 228, p. 35-47.
3. *J.P. Appleton, T.M. Williams, N. Breward and et al.* Mercury contamination associated with artisanal gold mining the island Mindanao, the Philippines // *Sci. Tot. Environ.*, 1999, 228, p 95-109
4. *J. Olivero, B. Solano* Mercury in Environmental samples from a waterbody contaminated by gold mining in Colombia, South America // *Sci. Tot. Environ.*, 1998, 217, p. 83-89.
5. *Hines M.E., Horvat M., Faganeli J.* Mercury biogeochemistry in the Idrija river, Slovenia, from above the mine into the Gulf of Trieste // *Environ. Poll.*, 2007, 148, p. 380-383.
6. *J.J. Berzas Nevado, L.F. Garcia Bermejo, R.C. Rodriguez* Martin-Doimeadios distribution of mercury in the aquatic environment at Almaden, Spain // *Environ. Poll.*, 2003, 122, p. 261-271.
7. *C. S. Kim, J. J. Rytuba and G. E. Brown, Jr.* Geological and Anthropogenic Factors Influencing Mercury Speciation in Mine Wastes: an EXAFS Spectroscopy Study // *Appl. Geochem.*, 2004, 19, p. 379.

8. Кузубова Л. И., Шуваева О. В., Аношин Г.Н. Метилртуть в окружающей среде (распространение, образование в природе, методы определения). Аналит. обзор. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2000. 82с.

9. В.В. Иванов Экологическая геохимия элементов: Справочник: В 6 кн. Кн. 5. М.: Экология, 1997. 576 с.

10. P.J. Craig Metal cycles and biological methylation // The natural Environment and the biochemical cycles. Vol. 1, Part A, 1980, p.169-227.

11. J. H. Weber, R. Evans. S.H. Jones, M.E. Hines Conversion of Hg(II) into Hg(0), methylmercury cation, and dimethylmercury in saltmarsh sediment slurries // Chemosphere, Vol.36, №7, (1998), p. 1669-1687.

ДОЛГОВРЕМЕННЫЙ МОНИТОРИНГ РТУТИ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ РОССИЙСКОЙ АРКТИКИ

А.В. Коноплев, Ф.Ф. Панкратов

ГУ «НПО «ТАЙФУН», Обнинск, konoplev@obninsk.com

Введение. Естественное поступление ртути в атмосферу происходит в результате выветривания пород и в результате вулканической/геотермальной активности. К основным антропогенным источникам ртути относятся сжигание угля, а также горнодобывающая и рудоперерабатывающая отрасли промышленности. Поступление ртути в Арктику происходит, в основном, через атмосферу и мировой океан. По современным оценкам [1], около 134 тыс. т ртути циркулирует в верхних слоях мирового океана, и 5,6 тыс. т – в глобальной атмосфере. Характерное время выведения ртути из атмосферы достаточно велико и составляет от 0,7 до 1,4 года [2]. Это приводит к ее глобальному распространению. Измерения показывают, что пары элементарной ртути Hg^0 достаточно равномерно распределены в атмосфере Северного полушария с концентрацией около $1,7 \text{ нг/м}^3$ и $1,3 \text{ нг/м}^3$ – в южном полушарии.

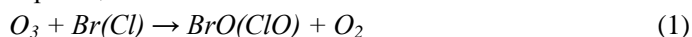
Более высокая концентрация ртути в атмосфере Северного полушария обусловлена тем, что там находится большинство ее источников. Глобальный характер распространения ртути отличает ее от других тяжелых металлов, загрязнение которыми носит локальный и/или региональный характер. Газообразная элементарная ртуть (ГЭР) Hg^0 в незначительной степени осаждается на подстилающую поверхность или вымывается из атмосферы осадками. Однако Hg^0 может окисляться в атмосфере до двухвалентной ртути Hg^{2+} , соединения которой гораздо эффективнее осаждаются и вымываются из атмосферы. Hg^{2+} обнаруживается как в газовой фазе, так и в составе атмосферного аэрозоля и в дождевой воде. Газообразные соединения Hg^{2+} называют «реакционноспособной газообразной ртутью» (РГР). Хотя состав соединений РГР до конца пока неизвестен, предполагается, что в него входят $HgCl_2(g)$, $HgBr_2(g)$ или смесь галогенидов с другими соединениями Hg^{2+} . Галогениды ртути достаточно летучи и хорошо растворимы в воде. Благодаря растворимости в воде, РГР легко вымывается из атмосферы, при том, что сухое осаждение РГР также происходит значительно более эффективно, чем ГЭР. Обычно стационарная доля РГР в атмосферном воздухе составляет несколько процентов от общего содержания ртути в газовой фазе, т. е., в основном в газовой фазе атмосферы ртуть находится в состоянии Hg^0 .

Как образуется РГР остается основным вопросом атмосферной химии ртути и путей поступления ртути из атмосферы в наземные экосистемы. Реакцион-

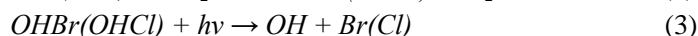
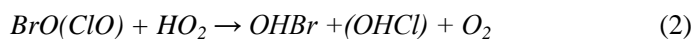
ная способность атмосферы определяется фотохимическими процессами, в результате которых образуются свободные радикалы OH, HO₂ и Br. Однако, до настоящего времени отсутствуют данные по кинетике газофазных реакций ртути Hg⁰ со свободными радикалами.

Измерения ртути в атмосфере полярных регионов с помощью анализаторов высокого временного разрешения указывают на наличие сезонных атмосферных процессов, приводящих к быстрому выведению ГЭР из пограничного слоя атмосферы в течении часов/суток. Это явление «истощения» ртути в период весеннего восхода Солнца в Арктике было впервые обнаружено Шредером [3] на станции Алерт в Северной Канаде. Позднее весеннее «истощение» атмосферной ртути было обнаружено на Аляске (станция Барроу), на Шпицбергене (станция Нью Алезуенд), в Гренландии (станция Норд) и в Антарктиде [4]. В 2002 г. это явление было обнаружено в Российской Арктике [5]. Таким образом, было убедительно показано, что «истощение» атмосферной ртути носит глобальный характер, наблюдается только в высоких широтах. Одновременно с «истощением» ГЭР наблюдается рост РГР и ртути на частицах аэрозоля [6]. Таким образом, в этот период происходит окисление Hg⁰ в атмосфере до Hg²⁺, которая быстро осаждается на снег/лед или связывается и выводится из атмосферы с аэрозолем. Объяснить это явление возможно только протеканием достаточно быстрых свободно-радикальных реакций в свободной атмосфере.

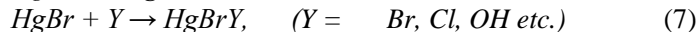
Восход Солнца после полярной ночи приводит к возрастанию стационарных концентраций галогеновых свободных радикалов за счет фотохимических процессов. Концентрация тропосферного озона в это время снижается практически до нуля [7] вследствие реакции:



После этого Br(Cl) образуются вновь за счет циклических фотохимических реакций:



Одновременные наблюдения озона и ртути в пограничном слое атмосферы Арктики и Антарктики указывают на наличие достоверной корреляции между явлениями уменьшения их концентраций в период весеннего восхода Солнца [6,8]. В связи с этим было предложено, что «истощение» ртути также обусловлено ее реакциями со свободными радикалами галогенов и, в частности, с атомарным бромом [4,9]. В соответствии с теоретическими представлениями [10] реакция Hg⁰ с атомарным бромом может стать первой стадией образования соединения Hg²⁺:



Возбужденная молекула HgBr* может разложиться по уравнению (6), а может, застabilизировавшись (5) прореагировать дальше с какой-либо активной частицей (Br, Cl, OH и т.д.) с образованием соединения Hg²⁺ (РГР). Кинетика и температурная зависимость последовательной реакции (4-5) была изучена экспериментально [11], данные по кинетике реакций (6) и (7) до настоящего времени отсутствуют. Тем не менее, предполагая максимальные концентрации атомов брома в период полярного восхода Солнца 10⁷-10⁸ см⁻³, Donohue и др. оценили характерное время выведения Hg⁰ по реакции (4-5), которое оказалось в диапа-

зоне от 6 часов до 2,5 суток, что соответствует полевым наблюдениям [3-5,8,12]. Реакция (4-5) может определять выведение ртути и в обычных условиях. Предполагая стационарную концентрацию Вг в свободной атмосфере порядка 10^5 см^{-3} время выведения Hg^0 должно составить 220 суток.

Существует несколько возможных источников атомарного брома в полярной атмосфере. Во-первых, это морские бризы в пограничном слое атмосферы; во-вторых, обогащенные бромом рассолы полыней, образующихся при весеннем таянии льдов; и, в-третьих, атомы брома могут образовываться в верхней части тропосферы при фотолизе броморганических соединений. Для периода полярного восхода Солнца в Арктике основным источником Вг принято считать перезамораживаемые рассолы морской воды. Атомарный хлор также присутствует в пограничном атмосферном слое Арктики в период весеннего восхода Солнца, однако, его стационарная концентрация слишком мала, чтобы объяснить наблюдаемое «истощение» ртути [4,9].

Целью настоящей работы является получение систематических данных высокого временного разрешения о концентрации паров элементарной ртути в приземном слое атмосферы, а также изучение наблюдаемости и исследование ее весеннего истощения в условиях Российской Арктики.

Материалы и методы. Измерения газообразной ртути в атмосферном воздухе проводили с июня 2001 г. по настоящее время в районе п. Амдерма ($69,72^\circ\text{N}$; $61,62^\circ\text{E}$) на побережье Карского моря вблизи Арктической границы между Европой и Азией, что определяет значимость этой точки наблюдения с точки зрения обмена воздушными массами и, как следствие, глобальными загрязнениями.

Измерения проводили с помощью автоматизированного анализатора «Текран 2537А», который позволяет проводить непрерывные измерения концентрации паров элементарной ртути на уровне нг/м^3 (ppt). Работа прибора основана на высокоселективной адсорбции паров ртути из воздуха на адсорбенте из золота высокой чистоты. После этого амальгамированная ртуть термически десорбируется и количественно определяется с помощью атомно-флюоресцентного спектрометра холодного пара. Анализатор снабжен двумя картриджами из золота высокой чистоты, работающих параллельно (каналы А и В); это позволяет осуществлять непрерывную подачу воздуха в анализатор. В то время как один картридж используется для поглощения ртути из пропускаемого атмосферного воздуха, во втором картридже происходит десорбция ртути при его нагревании. Наблюдения проводили при времени экспозиции 30 мин., т. е. каждые полчаса производится индивидуальное измерение ртути в атмосферном воздухе. После контроля качества полученных измерений рассчитывали средние значения между параллельными измерениями по каналам А и В (среднее за 1 час измерений).

Наблюдаемые концентрации элементарной ртути в приземном воздухе в районе п. Амдерма (рис. 1) соответствуют глобальным фоновым уровням для Арктических регионов [4,6,8]. В период с конца марта до середины июня концентрация паров элементарной ртути ведет себя характерным образом, а именно существенным образом увеличивается ее изменчивость. Концентрация паров ртути в этот период варьирует, как правило, от 0,04 до $2,5 \text{ нг/м}^3$, причем такое поведение ртути наблюдалось весной каждого года в период наблюдений (Рис. 1). Критерием наблюдаемости явления «истощения» атмосферной ртути является продолжительная повторяемость значений концентрации $\text{Hg}^0 < 1,0 \text{ нг/м}^3$ [4]. Соответственно падает среднее значение концентрации ртути в этот период и возрастает стандартное отклонение (рис. 2). Так, например, в апреле-мае 2009 г. средняя

концентрация ртути в атмосферном воздухе составила $1,0 \pm 0,5$ нг/м³. Критерием наблюдаемости явления «истощения» атмосферной ртути является продолжительная повторяемость значений концентрации $Hg^0 < 1,0$ нг/м³. Видно (рис. 1), что такое снижение концентрации Hg^0 в атмосферном воздухе п. Амдерма устойчиво наблюдается ежегодно в весенние месяцы.

Минимальная изменчивость концентрации ртути наблюдалась с сентября по декабрь каждого года. Так, в сентябре-декабре 2009 г. концентрация ртути составляла $1,32 \pm 0,09$ нг/м³. В период наблюдений с июня 2001 по апрель 2010 г. среднегодовая концентрация паров элементарной ртути в атмосферном воздухе п. Амдерма достоверно снижалась с $1,68 \pm 0,29$ нг/м³ в 2001 г. до $1,31 \pm 0,31$ нг/м³ в 2009 г. (рис. 3). Скорее всего, это отражает уменьшение мощности глобальных антропогенных источников ртути в силу принятых запретов и ограничений.

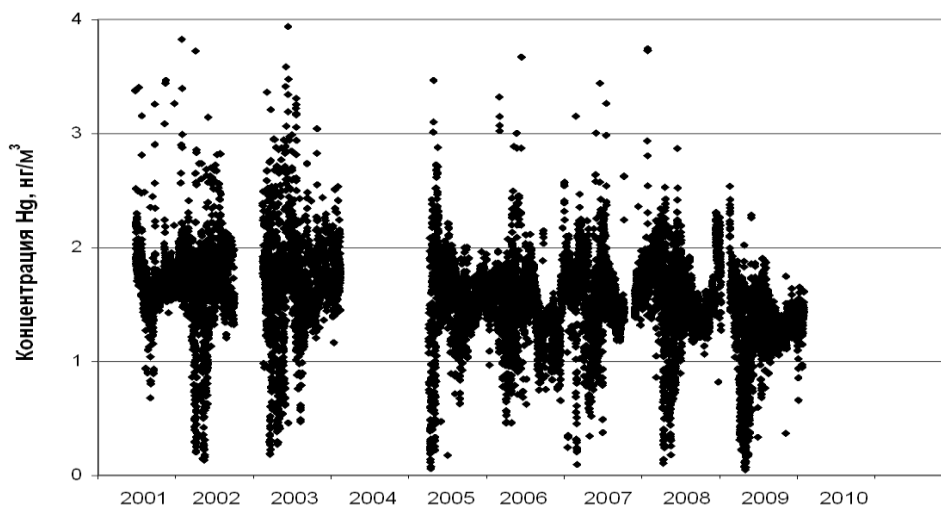


Рис. 1. Результаты наблюдений концентрации элементарной ртути Hg^0 (средние значения за 6 часов измерений) в районе п. Амдерма с июня 2001 г. по апрель 2010 г.

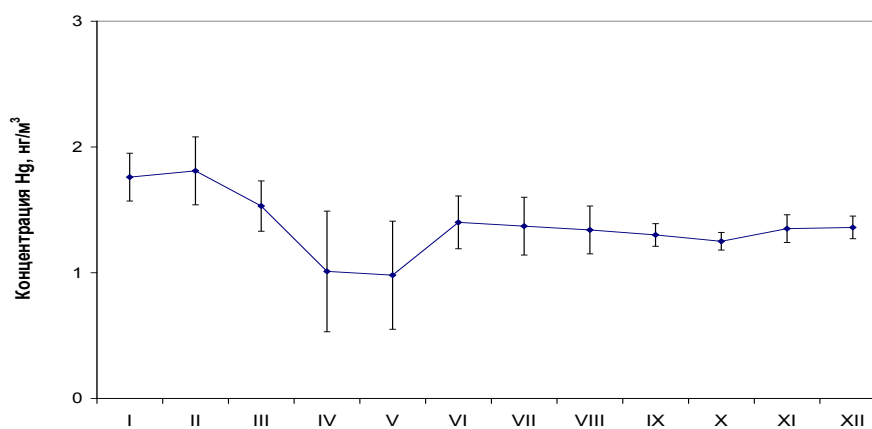


Рис. 2. Сезонный ход концентрации Hg^0 в атмосферном воздухе п. Амдерма (2009 г.).

Таким образом, по результатам наблюдений с помощью автоматического анализатора Tekran 2537A в п. Амдерма достоверно регистрируется истощение элементарной ртути в приземной атмосфере в период после полярного восхода солнца до завершения снеготаяния. Полученные результаты в Российской Арктике означают, что сезонное истощение паров ртути в атмосфере весной после полярного восхода солнца носит не локальный, а глобальный характер и характерен для Арктики в целом.

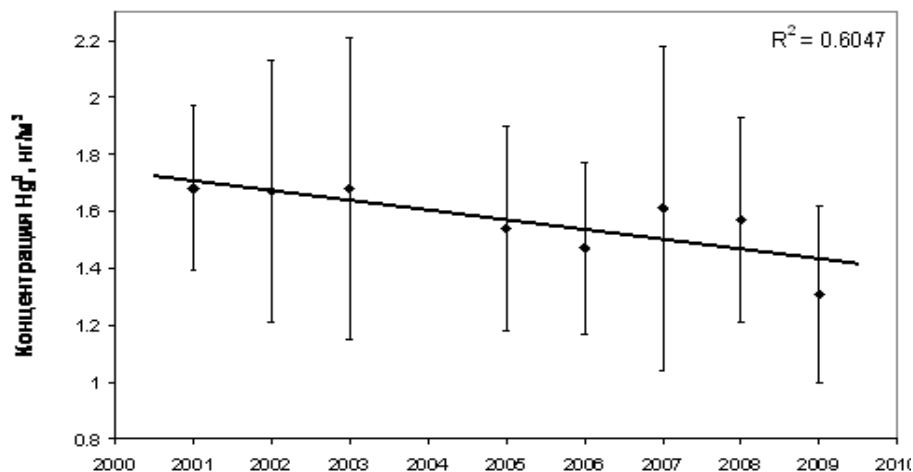


Рис. 3. Временной ход среднегодовых концентраций Hg⁰ в атмосферном воздухе в районе п. Амдерма.

В соответствии с существующими представлениями о механизмах истощения элементарной ртути в атмосфере Арктики во время полярного восхода солнца, представленными выше, элементарная ртуть в этот период трансформируется в окисленные формы, которые значительно быстрее выпадают на подстилающую поверхность. Это приводит к увеличению общей нагрузки ртутного загрязнения в арктических экосистемах. И в частности, этим могут объясняться повышенные концентрации ртути в рыбе и тканях животных Арктики, включая районы российского севера.

Литература

1. Sunderland E.M., Mason R.P. Human impacts on open ocean mercury concentrations // *Global Geochemical Cycles*. 2007. V. 21. P. GB4022.
2. Schroeder W.H., Munthe J. Atmospheric Mercury – an Overview // *Atmos. Environ.* 1998. Vol. 32. P. 809-822.
3. Schroeder W.H., Anlauf K.G., Barrie L.A. et al. Arctic springtime depletion of mercury // *Nature*. 1998. V. 394. P. 331-332.
4. Steffen A., Douglas T., Amyot M. et al. A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. p. 1445-1482.
5. Коноплев А.В., Панкратов Ф.Ф., Рычков А.М. Уменьшение концентрации ртути в атмосфере Российской Арктики весной // *Метеорология и гидрология*. 2005. №9. С. 50-54.
6. Lindberg S.E., Brooks S., Lin C.-J. et al. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at Polar sunrise // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 1245-1256.

7. Bottenheim J.W., Gallant A.G., Brice K.A. Measurements of NO_x species and O₃ at 82°N latitude // *Geophys. Res. Letters*. 1986. V. 13. P. 113-116.

8. Steffen A., Schroeder W., Bottenheim J. et al. Atmospheric mercury concentrations: measurements and profiles near snow and ice surfaces in the Canadian Arctic during Alert 2000 // *Atmos. Environ.* 2002. V. 36. P. 2653-2661.

9. Simpson W.R., von Glasow R., Riedel K., Anderson P. et al. Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. P. 4375-4418.

10. Goodsite M.E., Plane J.M.C., Skov H. A theoretical study of the oxidation of Hg⁰ to HgBr² in the troposphere // *Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 38. P. 1772-1776.

11. Donohue D.L., Bauer D., Cossairt B., Hynes A.J. Temperature and pressure dependent rate coefficients for the reaction of Hg with Br and the reaction of Br with Br: a pulsed laser photolysis-pulsed laser induced fluorescence study // *J. Phys. Chem. A*. 2006. V. 110. P. 6623-6632.

12. Коноплев А.В., Панкратов Ф.Ф. Мониторинг элементарной ртути в атмосферном воздухе Российской Арктики // *Экспедиционная деятельность в рамках Междунар. Полярного Года 2007/08. Том 2. Экспедиция 2008 г.* СПб.: АНИИ. 2009. С. 120-121.

РТУТЬ В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ ГОРОДОВ ПРИАНГАРЬЯ И ОЗЕРА БАЙКАЛ

Г. П. Королева, А. Д. Андрулайтис

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, korol@igc.irk.ru

Ртутное загрязнение окружающей среды является одной из серьезных экологических проблем Южного Прибайкалья. Основные источники поступления техногенной ртути в окружающую среду – действующие предприятия по производству хлора и каустика методом ртутного электролиза в г. Усолье –Сибирское («Усольехимпром») и винилхлорида в г. Саянск («Саянскхимпласт»).

Особую опасность ртутного загрязнения окружающей среды представляла деятельность предприятия «Усольехимпром», расположенного в непосредственной близости от р. Ангары и Братского водохранилища. Общее поступление ртути в окружающую среду за время деятельности комбината составило, примерно, 1327 т, из них в воздушный бассейн поступило 78,2 т, в Братское водохранилище – 76 т, из которых 75% были захоронены в его донных отложениях. В 1998 году цех ртутного электролиза на «Усольехимпром» был закрыт, в 1998-2001 годах реализован ряд природоохранных мероприятий по снижению уровня ртутного загрязнения объектов окружающей среды, в результате чего сброс ртути со всеми категориями сточных вод в р. Ангару уменьшился с 352 кг (1998г.) до, приблизительно, 100 кг (2001г.) [1]. Однако до сих пор не решены проблемы загрязнения ртутью грунтов, искусственных и естественных покрытий промплощадки, систем водоотведения, ливневого и талого стока. Так по данным геоэкологического обследования промплощадок химических комбинатов «Усольехимпром» и «Саянскхимпласт» (бурение скважин на участках расположения цехов ртутного электролиза) подсчитаны прогнозные ресурсы металлической ртути в рыхлых отложениях: - «Саянскхимпласт» -765,28 т; «Усольехимпром» - 344,79 т [2]. Распространение металлической ртути на глубину ограничивает глинистый слой коры выветривания юрских осадочных пород. На «Усольехимпром» поверхность этого слоя имеет уклон в сторону р. Ангары, что способствует выносу ртути в реку, а на «Саянскхимпласт» - характеризуется наличием впадин и поднятий, что не способствует выносу ртути в р. Оку.

Принятие инженерно-технических решений по минимизации ртутного загрязнения окружающей среды в Приангарье требует уточнения фактических потоков ртути природного и техногенного происхождения, привносимых с влажными атмосферными выпадениями, а их мониторинговые исследования в различных ландшафтно-климатических условиях позволят осуществить балансовые построения геохимических циклов миграции ртути на региональном и глобальном уровнях.

Южное Прибайкалье отличается большим разнообразием ландшафтов от горно-таежных до лесостепных и засушливых степных; уникальными климатическими особенностями, обусловленными распространением гигантского Восточно-Сибирского зимнего антициклона, и акваландшафтов: оз. Байкал, река Ангара, Братское водохранилище. Колебания годовой суммы осадков составляют от < 200 мм (степи, Баяндай) до > 1200 мм (юго-западное побережье Байкала). Степень антропогенной трансформации окружающей среды меняется в широких пределах: от практически не затронутых участков побережья оз. Байкал до урбанизированных промышленных районов промышленной зоны Приангарья. Здесь в районах деятельности промышленных предприятий отмечены крупные техногенные аномалии тяжелых металлов и других загрязнителей. Это – г. Иркутск с различными промышленными предприятиями, г. Усолье-Сибирское – центр химической промышленности (предприятия «Усольехимпром», «Усольехиммаш»), г. Шелехов (ОАО Иркутский алюминиевый завод – СУАЛ), г. Ангарск – центр нефтехимической промышленности, г. Саянск (Саянскхимпласт), г. Братск (Братский алюминиевый завод – БРАЗ), г. Байкальск (Байкальский целлюлозный комбинат), крупные транспортные магистрали и ТЭЦ.

Основная задача исследований состояла в получении аналитических оценок атмосферных потоков ртути в зимний и летний периоды на подстилающую поверхность и уровней их поступления в сопряженные среды. В основу опробования положены сеть мониторинга снегового покрова, ведущегося в Институте геохимии СО РАН с 1994 года, и станции Гидрометеослужбы, дополненные наблюдениями на фоновых участках Южного Прибайкалья и оз. Байкал, с учетом направления доминирующих западного и северо-западного ветров от промышленных центров Приангарья в сторону озера Байкал.

Таким образом, охвачен весь диапазон атмосферной техногенной нагрузки: от фоновой до высокого уровня загрязнения атмосферного воздуха (рис. 1).

Отбор проб проводился до начала уплотнения снегового покрова и снеготаяния (с 20 февраля по 15 марта) на расстоянии от транспортных магистралей не менее 100-150 м. Отбор, обработка проб и анализ проводились по общепринятым методикам [3-5].

Водная фаза снегового покрова представлена низкоминерализованными водами гидрокарбонатно-сульфатного и сульфатно-гидрокарбонатного кальций-магниевого состава с примесью хлора. В черте г. Шелехов воды имеют фторидный состав. Проведена систематизация содержаний и уровней накопления ртути в атмосферных осадках за 14 лет (1994-2007 гг.) (табл. 1).

Концентрации ртути в снеговой воде меняются в весьма широких пределах, как по площади, так и по годам в пределах отдельных станций. На фоновых станциях (Тункинская долина) и на льду Южной котловины оз. Байкал (профили Голоустное – Мишиха – Посольское) содержания ртути в снеговой воде не превышали 0,01 мкг/л. На льду Центральной котловины оз. Байкал (профили М. Рытый – Турка – Ижимей) они составляли 0,00n мкг/л. Максимальные уровни накопления ртути в снеговой воде за зимний период (до 13 г/кв. км) отмечены в г.

Усолье-Сибирском (1996 г.). Пик антропогенной нагрузки пришелся на середину 90-х годов. Особенно это заметно на станциях наблюдений в городах Приангарья, где концентрация ртути в снеговой воде изменялась в пределах 0,01-0,5 мкг/л.

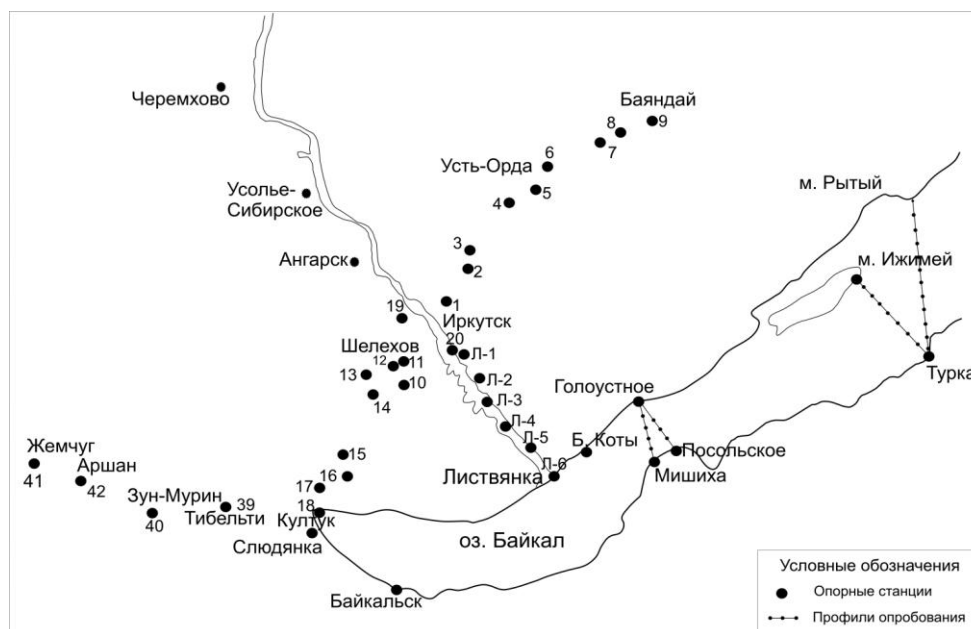


Рис.1. Схема станций мониторинга атмосферных выпадений.

Таблица 1. Содержания (мкг/л) и уровни накопления (г/км²) ртути в атмосферных осадках (Южное Прибайкалье, 1994-2007 гг.)

Место отбора пробы	мкг/л, 1994-1998 гг.	мкг/л, 1999-2001 гг.	мкг/л, 2002 - 2004 гг.	мкг/л, 2005 - 2007 гг.	г/км ² , снег. вода
Степные ландшафты (Иркутск-Баяндай)	0,003 -0,05	0,003 – 0,01	0,001 -0,006	0,002-0,005	0,03 -0,13
Шелехов	0,01 -0,02	0,003- 0,01	0,0015 -0,027	0,001-0,007	0,02-0,4
Таежные ландшафты (Шелехов-Слюдянка)	н/п.о.	0,002- 0,018	0,007-0,02	0,001-0,006	0,04 -0,2
г. Иркутск, Парковая зона	0,008 -0,025	0,006- 0,01	0,0035-0,023	0,003-0,006	0,26-0,63
Иркутск- 2, сортиров. станция	0,01-0,013	0,007 -0,01	0,006-0,007	0,001-0,004	0,12-0,27
Иркутск – Листвянка	0,008 – 0,05	0,005-0,015	0,006-0,04	0,002-0,01	0,02-0,3
Тункинская долина (фоновые станции)	0,01-0,018	0,002 – 0,01	0,001-0,02	0,0005- 0,002	0,004-0,1
г. Ангарск, центр	0,014 -0,05	0,004- 0,02	0,001 -0,02	0,002-0,007	0,01- 0,13
Усолье-Сиб., «Химпром»	0,016- 0,5	0,01- 0,13	0,006 -0,04	0,003-0,01	0,19-13,0
Усолье-Сиб., жилой массив.	0,008- 0,06	0,004-0,1	0,007 -0,028	0,003-0,007	0,19-1,0
Черемхово. Парковая зона	0,017 – 0,09	0,003-0,01	0,01-0,02 -	0,002 – 0,01	0,09-0,17
Саянск				0,002-0,5	0,09 –1,5
Южн. котл. оз. Байкал		0,002-0,01			0,03-0,15
Центр. котл. оз. Байкал		0,002-0,005			0,02 -0,06

Окончание табл. 1

Место отбора пробы	мкг/г, тв. ф. снега	г/км ² , тв. ф. снега	мкг/л, дождевая вода	г/км ² , сум. уровень накопл. в снеге,
Степные ландшафты (Иркутск-Баяндай)	0,01-0,05	0,05-1,5		0,1-1,8
Шелехов	0,03 -0,06	1,6-5,3	0,006 -0,01	1,62-5,6
Таежные ландшафты (Шелехов- Слодянка)	0,01 -0,1	0,2 - 0,8		0,3 -1,7
г.Иркутск, Парковая зона	0,2 – 0,4	0,7-2,0	0,006 - 0,02	1,0-2,26
Иркутск- 2 –сортиров. станция	0,2 – 0,6	0,7-1,38		0,8-2,0
Иркутск – Листвянка-	0,1 - 0,3	0,5-1,9	0,0005 - 0,005	0,5-2,0
Тункинская долина (фоновые станции)	н/об	0,05-0,8		0,05-0,9
г.Ангарск. -центр	0,1 - 0,3	1,5 - 3,8	0,004 - 0,008	1,6 - 3,9
Усолье-Сиб. «Химпром»	1,5-7,4	3,6-40,6		3,7-40,7
Усолье-Сиб., жилой массив.	1,0 -1,5	3,6-10,0	0,013 - 0,054	3,65-11,0
Черемхово. Парковая зона	н/об		0,007 – 0,01	0,09 – 0,17
Саянск	0,8 -44,0	10,0-100,0		11,0–101,0-

Средняя величина влажного выпадения ртути в районе комбината «Усольехимпром» за зимний период (3,54 г/кв. км) практически равна, согласно исследованиям Брюссельского университета в районе озера Байкал, фоновому годовому выпадению (3,7 г/кв. км в год) [6]. Допуская, что среднегодовое выпадение ртути близко к зимнему влажному выпадению, среднегодовое выпадение в районе комбината составит величину порядка 8,57 г/кв. км в год. Это в 2,3 раза выше регионального фона [7].

Получены также концентрации ртути в дождевой воде (табл. 1). На станциях наблюдения (Иркутск, Ангарск, Усолье-Сибирское, Черемхово, Шелехов, Листвянка, Култук) было отобрано и проанализировано более 150 проб дождевой воды. По макрокомпонентному составу дождевые воды в основном относятся к гидрокарбонатно-сульфатному кальций-магниевому типу, хлор имеет подчиненное значение, кроме 4 проб в г.г. Иркутск и Черемхово, где отмечены дожди хлор-сульфатного типа. В г. Шелехов обнаружено значительное количество фтора (до 2,0 мг/л). Минерализация дождевых вод в южной части озера Байкал (Култук, Листвянка) составляет 4-8 мг/л, в г.г. Черемхово и Шелехов – до 28 мг/л. Минимальная концентрация ртути – 0,0002 обнаружена в одной из проб п. Листвянка, максимальная – 0,054 мкг/л в г. Усолье-Сибирское.

Высокие концентрации ртути характерны для района деятельности комбината «Усольехимпром». Это может свидетельствовать о том, что накопленные на промплощадке запасы ртути по-прежнему поддерживают высокий уровень эмиссии ртути в атмосферу в районе крупномасштабного ртутного загрязнения и ее перенос господствующими атмосферными потоками.

Из табл. 2 видно, что содержания ртути в воздухе в неработающем цехе ртутного электролиза на несколько порядков выше, чем снаружи цеха и на удалении от него, а при повышенной температуре воздуха (июль) аномальные концентрации отмечены и за пределами цеха.

Атмосферный перенос от «Усольехимпрома» дает повышенные содержания ртути в снеговом покрове и дождевых водах только на территории г. Усолье-Сибирское и его окрестностей. В г. Иркутске содержания ртути во влажных атмосферных выпадениях не превышают ПДК в питьевых водах (0,05 мкг/л), но на порядок выше, чем ПДК рыбохозяйственных водоемов (0,001 мкг/л) [8].

Таблица 2. Ртуть в воздухе промплощадки и цеха электролиза «Усольхимпром», 2007 г., нг/м³

Место взятия проб воздуха	апрель	июль, t°=25
50 м от электролизного цеха, южные ворота	500	500
Внутри цеха, у первых южных ворот	44000	180900
Внутри цеха, в районе скважины на высоте 1,20 м	44000	101900
Внутри цеха, в районе скважины, на полу	146000	119400
Внутри цеха, у скважины, на высоте 1,20 м	38800	119400
Внутри цеха, у скважины, на полу	83500	> 220000
В центре цеха, напротив северных ворот, на высоте 1,20 м	70200	> 220000
В центре цеха, напротив северных ворот, на полу	170000	> 220000
Снаружи цеха электролиза, напротив северных ворот	1500	212000
Около вторых южных ворот		75800
Вторые южные ворота		16900
30 м от вторых южных ворот		150000
30 м от первых южных ворот		2320
Северо-восточный угол электроцеха		14500

Примечание. Верхний предел обнаружения ртути в атмосферном воздухе – 200000 нг/м³; воздух в июле анализировался после затяжных дождей.

Результаты геохимических исследований атмосферных выпадений в условиях функционирования различных ландшафтно-геохимических систем в зоне влияния сосредоточенных техногенных источников ртути в дальнейшем могут быть использованы для балансовых построений как регионального, так и глобального геохимического цикла ртути.

Литература

1. Руш Е.А., Коваль П.В., Удодов Ю.Н. и др. «Разработка технологии очистки поверхностного стока предприятия «Усольхимпром» на основе результатов аналитической оценки поступления ртути и металлов-экоотоксикантов с влажными атмосферными выпадениями (Южное Прибайкалье) // Инж. экология. 2007. № 5. С. 3-15.
2. Лавров С. М. «Влияние применения ртутного электролиза ОАО «Усольхимпром» и «Саянскхимпром» на загрязнение геологической среды и вод Братского водохранилища». Тез. докл. междунар. конф. «Проблемы ртутного загрязнения природных и искусственных водоемов, способы его предотвращения и ликвидации». Иркутск. 2000. С. 60.
3. Ломоносов И. С., Макаров В. Н., Хаустов А. П. и др. Экогеохимия городов Восточной Сибири. – Якутск: Институт мерзлотоведения СО РАН, 1993. 108 с.
4. Пампура В.Д., Ломоносов И. С., Гапон А. Е. и др. Геохимические исследования и картографирование снегового покрова Прибайкалья. // Общая и региональная геология, геология морей и океанов, геологическое картирование. Обзорная информация. – М.: МГП «Геоинформмарк». Вып. 7. 1993. 43 с.
5. Королева Г. П., Гориков А. Г., Виноградова Т. П. и др. Исследование загрязнения снегового покрова как депонирующей среды (Южное Прибайкалье) // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. № 6. С. 327-337.
6. Leermakers M., Meuleman C., Bayens W. Mercury distribution and fluxes in Lake Baikal. Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances. Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands. 1996. P. 303-315.
7. Руш Е.А., Королева Г.П., Гребенщикова В.И., Андрулайтис Л.Д. «Оценка поступления ртути и металлов-экоотоксикантов с влажными атмосферными выпадениями (Южное Прибайкалье) // Мат-лы Всерос. н.-п. конф. «Безопасность регионов - безопасность России», Иркутск, сентябрь 2007, ГОУ ВПО Иркутский государственный университет путей сообщения. С. 23-26.
8. Королева Г.П., Верховина А.В., Гапон А.Е. Геохимический мониторинг загрязнения снегового покрова металлами – экоотоксикантами (Южное Прибайкалье) // Инженерная экология. 2005. № 3. С. 22-35.

РТУТЬ В ГОРОДСКОЙ СРЕДЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕНТРОВ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

Ф.С. Кот^{1,2}, Л.А. Матюшкина¹, К.Г. Баканов¹, Н.А. Горячев³,
И.О. Дугина⁴, В.А. Купцова¹, В.В. Шапов^{1,5}

¹ Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск; ² Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel, fskot@tx.technion.ac.il; ³ Biosecurity New Zealand, Auckland, New Zealand; ⁴ Дальневосточное межрегиональное территориальное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, Хабаровск; ⁵ Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток

Ртуть (Hg) – неперенный спутник технологической деятельности. Многие технические процессы сопровождаются эмиссией микроколичеств Hg, что увеличивает фон рассеяния этого элемента в окружающей среде. Если в производстве используются сама ртуть или ее производные, такая эмиссия может быть заметной и даже опасной [1-3]. Ртуть – обычный загрязняющий среду элемент в окрестностях сталеплавильного и металлообрабатывающего производств, химических и лакокрасочных производств, предприятий по производству строительных материалов и минеральных удобрений, очистных сооружений и др. Поведение ртути – источники эмиссии, формы и характер рассеяния и механизмы включения элемента в пищевые сети – во многом остаются невыясненными.

Объекты и методы. Нами изучались содержание и формы Hg в почвах, лишайниках, снежном покрове и донных отложениях двух крупных промышленных центров Дальнего Востока – Хабаровска, города с разнообразной тяжелой и легкой промышленностью, и Амурска, где градообразующим предприятием на протяжении нескольких десятилетий был крупнейший целлюлозно-картонный комбинат. На последнем металлическую Hg использовали в хлорно-щелочном производстве – от 500 кг до 10 т в год (согласно техническому заданию). Значительная часть Hg, очевидно, использовалась не по целевому назначению. В настоящее время на территории бывшего ЦКК действует предприятие по утилизации ртутьсодержащих отходов. Промышленная зона города размещена без учета розы ветров, и большую часть года шлейф промышленных газов и аэрозолей проходит через жилые кварталы города. Источниками Hg в Амурске являются и так называемые «несанкционированные» свалки ртутьсодержащих отходов, устроенные ЦКК в окрестностях города, а также пруды-накопители городских (промышленных + муниципальных) стоков. Илы из прудов-накопителей использовались в качестве органического удобрения при озеленении города и на дачных участках [4,5]. Анализ на Hg в волосах и крови жителей Амурска выявил превышение нормы примерно у 1/5 части обследованных [6].

Почвы. Объектами исследования были: в Хабаровске – городские аналоги бурых лесных лессивированных почв в зеленых зонах города, в Амурске – буротажные, а также слабодерновые почвы на насыпных грунтах. В Амурске отбирались также образцы вокруг «несанкционированных» свалок и из почв, предположительно «удобренных» загрязненными ртутью илами. Воздушно-сухие образцы подвергались серии химических экстракций с последующим определением Hg методом ААС «холодного пара» (табл. 1).

Лишайники, как известно, отличаются способностью осваивать самые экстремальные среды обитания. При этом известна их чувствительность к атмосферным загрязнениям и способность накапливать токсичные элементы (обзор [7]). Лишайники – долговременные накопители стойких атмосферных загрязняющих веществ. По мнению многих авторов, эта способность объясняется по-

паданием нерастворимых аэрозолей в межклеточные ткани, пассивной сорбцией катионов и активным поглощением анионов [8]. С помощью эпифитных лишайников сделана попытка оценить долговременную тенденцию изменения содержания Hg в воздушной среде Хабаровска и Амурска – в сравнении с фоновыми природными территориями. Образцы отбирали в парковых зонах, а также в окрестностях санатория Кульдур в горах Малого Хингана (Еврейская АО). В Амурске эпифитные лишайники были обнаружены в единственном месте – приречном городском парке. Определялось общее содержание Hg, а также в растворе 0,05 M Na₂-ЭДТА, в котором промывали образцы. Количество экстрагируемой ЭДТА ртути может служить мерой оценки доли подвижных, не инкорпорированных в состав таллома соединений элемента. Более подробно методика изложена в [9].

Таблица 1. Схема фракционирования почв

Шаг	Процедура	Фракция/Экстракт
1.	H ₂ O	Водорастворимые соединения Hg
2.	0,05 M Na ₂ -ЭДТА pH 3	Свободные/слабосвязанные соединения Hg
3.	1 M HCl	«Неорганическая фракция» Hg
4.	Последовательная экстракция	
	4.1. 0,1 M Na ₄ P ₂ O ₇ + 0,1 M NaOH pH 13, разделение 0,5 M H ₂ SO ₄	Гумусовые кислоты: - гуминовые, - фульвокислоты
	4.2. Этанол, 96%, из свежесажденных ГК	Гиматомелановые кислоты
	4.3. 0,02 M NaOH, 6 ч при 60 °С	Гумусовые кислоты, связанные с глинистыми минералами и полутормными окислами: - гуминовые, - фульвокислоты
	4.4. 0,2 M Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + 0,05 M H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + Na ₂ S ₂ O ₄ , ч при 40 °С	Свободное (несиликатное) Fe
	4.5. Остаточная фракция – по разнице валового содержания Hg и суммы содержания Hg в экстрактах	
5.	H ₂ SO ₄ + 5% KMnO ₄ , умеренное нагревание в колбочках Кьельдаля с обратным холодильником	Валовое содержание Hg

Донные отложения, как известно, обладают «памятью» на кратко- и долговременное химическое воздействие и, таким образом, могут быть использованы для детектирования загрязнения водных объектов. Как интегральный продукт выветривания в водосборном бассейне, они отражают природный геохимический фон территории [10]. А менее строгие процедуры отбора, хранения и обработки проб донных отложений – в сравнении с таковыми для динамичной водной фазы, делают их незаменимыми для обследований на рассеянные элементы и в относительно бедно оборудованных лабораториях – когда невозможно создать условия «чистой среды» [11]. Нами донные отложения использовались для оценки влияния промышленных центров на загрязнение ртутью и другими рассеянными металлами бассейна р. Амур [12-14].

Снежный покров опробовался в пределах городской черты Хабаровска и – в качестве сравнения – близ Болшехехцирского заповедника – на «растворенную» и взвешенную (сухие выпадения) фракции. Снег растапливался в приемной воронке фильтровальной установки и разделялся на фракции с помощью мембранного фильтра 0,46 мкм. Подробнее в [15].

Результаты и обсуждение. Исследованные городские почвы могут быть условно разделены на три группы: 1 - с низким содержанием Hg, на уровне природного фонового, 2 - умеренно загрязненные и 3 - сильно загрязненные (табл. 2).

Большая часть Hg в почвах найдена в составе после экстракционного остатка – группы наиболее прочно связанных с почвенными частицами фракций (гумин, устойчивые глинистые минералы, в т. числе окристаллизованные). Большая часть экстрагируемой Hg оказалась связанной в составе гуминовых кислот (серых), несмотря на доминирование фульвокислот. В сильно загрязненных почвах увеличивается доля подвижных форм элемента, в т.ч. водорастворимых, извлекаемых раствором ЭДТА и в составе фульвокислот. Водорастворимые соединения Hg, вероятнее всего, также представляют собой органические комплексы. Любопытно, что Hg и в составе фракции свободного железа преимущественно связана с железо–органическими комплексами. Избыточная Hg в исследованных почвах связывается преимущественно гуминовыми кислотами верхних органогенных горизонтов – до 57 000 мкг Hg/г C_{орг.}.

Таблица 2. Содержание Hg в почвах Хабаровска и Амурска, мкг/кг сух. массы

Почвы	$\bar{x} \pm \sigma$	max - min	n
Хабаровск, низкое содержание	103 ± 124	11 - 950	122
Амурск, умеренно загрязненные	182 ± 113	<4 - 464	30
Амурск, сильно загрязненные	-	970 - 4 540	8
Почвы Среднеамурской низменности [16]		20 - 100	
Лесные почвы доиндустриальной эпохи [17]	< 70		
Опасный уровень загрязнения [18]	> 1 000		

Содержание Hg в лишайниках Хабаровска и фоновых территорий оказалось невысоким – 90-160 и 60-180 мкг/кг сух. массы, соответственно. Это свидетельствует о благополучном состоянии городской атмосферы. Интересно, что доля подвижной Hg (вытяжка ЭДТА), наиболее высокой была в лишайниках Амурска, меньше в Хабаровске и менее всего – в образцах из Кульдура.

Данные для лишайников входят в некоторое противоречие с данными по почвам, которые заметно обогащены ртутью в сравнении с фоном. Следует предположить, что источники поступления Hg в почвы и лишайники различаются. Загрязнение почв может происходить двумя путями: 1 - с растительным опадом, 2 - осадением промышленных аэрозолей и аэрозолей, образующихся при сжигании топлива. Растительный опад на залесенных и покрытых травянистой растительностью территориях – один из главных источников поступления Hg в почвы [19,20]; листья – наряду с хвоей, мхами и лишайниками – эффективные концентраторы атмосферной Hg. Другим источником элемента для почв являются так называемые сухие выпадения, в которых Hg, по всей видимости, адсорбирована на микрочастицах. Прямые измерения показали, что в пределах Хабаровска содержание Hg в сухих выпадениях в среднем на 1/3 выше, чем на фоновых территориях [15].

Данные по Амурску, к сожалению, не являются репрезентативными (подробнее [9]).

Исследование донных отложений показало заметное обогащение ртутью ниже по течению Хабаровска и Амурска в образцах, взятых в 1991 г. Более поздние работы – в 1997 и 2004 гг. показали снижение содержания до уровня фоновых величин – около 50 мкг/кг – в результате сноса и/или погребения загрязненного материала позднейшими отложениями. Снижение уровня содержания элемента, по-видимому, следствие масштабной экономической стагнации в русской части бассейна Амура. В донных отложениях оз. Петропавловского, принимающего стоки Хабаровска, очевидна тенденция к росту концентрации Hg в верхних горизонтах. Однако, в исследованных донных отложениях – амурских речных,

пойменных озер, амурского эстуария [21], а также пелагических отложений Японского моря [22] Hg демонстрирует редокс-зависимое поведение – вероятно, как результат комплексообразования с органическим веществом. Поэтому, в подобных исследованиях необходимо учитывать процессы взмучивания/переотложения и постседиментационного диагенеза.

Выводы. Промышленная деятельность в городах способствует повышению фона рассеяния Hg в окружающей среде, увеличению доли мобильных (потенциально биодоступных) соединений элемента, что может быть детектировано изучением почв, эпифитных лишайников, донных отложений водотоков и водоемов, атмосферных выпадений.

Работы выполнены при поддержке фонда The Research Support Scheme of the Open Society Institute (J. Soros Foundation), Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Мексика, а также Правительства Хабаровского края, Российского фонда фундаментальных исследований, Misrad ha-Klita, Государство Израиль. Особая благодарность проф. П.В. Ивашову за плодотворные консультации и всемерную поддержку.

Литература

1. *D'Itri F.M.* Environmental Mercury Problem. CRC Press, Cleveland, OH, 1972. 129 p.
2. Lindqvist O., Johansson K., Bringmark L. et al. Mercury in the Swedish environment – Recent research on causes, consequences and corrective methods // *Water, Air, and Soil Pollution*, 1991. V. 55. P. xi-261.
3. *Mason R.P., Fitzgerald W.F., Morel F.M.M.* The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994. V. 58. P. 3191-3198.
4. *Kot F.S., Matyushkina L.A.* Distribution of mercury in chemical fractions of contaminated urban soils of Middle Amur // *Journal of Environmental Monitoring*, 2002. V. 4. P. 803-808.
5. *Кот Ф.С., Матюшкина Л.А.* Формы ртути в городских почвах промышленных центров Среднего Приамурья // *Геохимия*, 2003. № 6. С. 661-669.
6. *Ковальский Ю.Г.* Патология щитовидной железы при антропогенном загрязнении метилмеркаптаном. Дисс. ... докт. мед. наук. Томск, 1999. 193 с.
7. *Bargagli R.* Plant leaves and lichens as biomonitors of natural and anthropogenic emissions of mercury // *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment* (Makert B., ed.). Weinheim et al.: VCH, 1993. P. 461-484.
8. *Nieboer E., Richardson D.H.S.* Lichens as monitors of atmospheric deposition // *Atmospheric Pollutants in Natural Waters* (Eisenreich S.J., ed.). Ann Arbor, 1981. P. 339-388.
9. *Кот Ф.С., Кунцова В.А.* Ртуть в городских и фоновых эпифитных лишайниках Среднего Амура // *Биогеохимические и геоэкологические процессы в экосистемах*. Вып. 15, 2005. С. 121-129.
10. *Förstner U., Wittmann G.T.W.* Metal Pollution in the Aquatic Environment. Berlin: Springer, 1983.
11. *Cossa D., Rondeau B., Pham T.T. et al.* (1996). Principles and practice for sampling natural waters for the determination of trace and ultratrace substances and elements. Environment Canada—Quebec Region, Environment Conservation, St. Lawrence Centre. Working Document DT-5. 28 p.
12. *Кот Ф.С.* Тяжелые металлы в донных отложениях р. Амур и зоны смешения // *Геохимия*, 1998. № 1. С. 102-107.
13. *Кот Ф.С., Шамов В.В., Зазулина В.Е.* Рассеянные металлы в донных отложениях озер Нижнего Амура (поведение и формы). В кн.: *Биогеохимические и гидроэкологические характеристики наземных и водных экосистем* (под ред. П.В. Ивашова). Вып. 17, 2007. С. 100-111.

14. *Kot F.S., Bakanov K.G., Goryachev N.A.* Mercury in bottom sediments of the Amur River, its flood-plain lakes and estuary, Eastern Siberia // *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009 (first on-line): DOI: 10.1007/s10661-009-1097-0
15. *Kot F.S., Dugina I.O.* On Hg fluxes balance for the Amur River basin. Proc. 5th Int. Conf. "Mercury as a Global Pollutant", 24-29 May, 1999, Rio de Janeiro, Brazil.
16. *Кот Ф.С., Матюшкина Л.А.* Ртуть в почвах Среднеамурской низменности // *Агрохимия*, 1997. № 3. С. 61-66.
17. *Heavy Metals in Forest Soils*, Svenska Naturvårdsverket, Rapport, 2000: <http://smn.environ.se/miljonat>
18. *Perl J., Sauerbeck D.* / FIZ Karlsruhe (Hrsg.). Schermetallbelastung von Böden, Bodenorganismen und Pflanzen durch Klärschlämme. BINE Projekt Infor-Service, 1988.
19. *Grigal D.F.* Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: A review // *Environmental Review*, 2002. V. 10. P. 1-39.
20. *Schwesig D., Matzner E.* Dynamics of mercury and methylmercury in forest floor and runoff of a forested watershed in Central Europe // *Biogeochemistry*, 2001. V. 53. P. 181-200.
21. *Горячев Н.А., Кот Ф.С.* Рассеянные металлы в донных отложениях зоны смещения р. Амур в Охотском море. В кн.: Комплексные исследования экосистем Охотского моря (под ред. В.В. Сапожникова) / *Экология российских морей*. ВНИРО, Москва, 1997. С. 188-198.
22. *Kot F.S.* Mercury in chemical fractions of recent pelagic sediments of the sea of Japan // *Journal of Environmental Monitoring*, 2004. V. 6. P. 689–695.

**РТУТЬ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ г. БРАТСКА,
ПЕТРОВСК-ЗАБАЙКАЛЬСКОГО И В ОЛЬХОНСКОМ РАЙОНЕ,
ВОСТОЧНАЯ СИБИРЬ: УРОВНИ И ОЦЕНКА РИСКА**

Е.А. Мамонтова, Е.Н. Тарасова, Л.Д. Андрулайтис, О.С. Рязанцева

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, elenam@igc.irk.ru

Ртуть – представитель группы стойких биоаккумулятивных токсичных веществ (СБТВ). В окружающую среду ртуть поступает из природных и антропогенных источников, среди последних могут быть предприятия теплоэнергетики, цветной и черной металлургии, целлюлозно-бумажная промышленность и др. [1]. Город Братск – крупный промышленный центр Иркутской области - входит в Приоритетный список городов с самым высоким уровнем загрязнения [2]. Индекс загрязнения атмосферы составлял 18,84-32,83 в 2000-2003 гг. [2]. Город разделен на несколько районов: Центральный, прилегающий к промзонам Братского алюминиевого завода и Братского лесопромышленного комплекса (БрАЗ и БЛПК), Падун, Энергетик, Гидростроитель и др. (рис. 1). Основными предприятиями-загрязнителями атмосферного воздуха являются ОАО «БрАЗ», предприятия теплоэнергетики (ИТЭЦ-6, 7, «Северные тепловые сети») и ОАО «Братск-комплексхолдинг» (68, 22 и 8 % от суммы выбросов всех стационарных источников, соответственно) [2]. Кроме того, расположенные в г. Братске предприятия по переработке леса, в том числе ОАО «Целлюлозно-картонный комбинат», сбрасывают сточные воды в р. Вихоревку, впадающую в Усть-Илимское водохранилище [2]. В г. Петровск-Забайкальский Читинской области в течении около 200 лет существовало производство чугуна и железа (Петровский завод). В 1940 г. начал работать Петровск-Забайкальский металлургический завод, куда в 1942 г. был эвакуирован коллектив и оборудование металлургического завода из Донбасса [3]. В 1990х годах завод прекратил работу из-за экономических проблем. Однако,

до сих пор остаются экологические проблемы, связанные с работой завода, в том числе проблема с золошламоотвалами завода, пыль от которых разносится на прилегающие к ним территории.

Цель настоящего сообщения – представить данные распределения ртути в абиотических объектах окружающей среды (почвы, донные отложения, вода) гг. Братск (Иркутская область) и Петровск-Забайкальский (Читинская область) и для сравнения в Ольхонском районе Иркутской области, а также оценить риск для здоровья населения рассматриваемых городов и поселков в Ольхонском районе от воздействия ртути, содержащейся в почвах.

В сентябре 2006 и 2007 г. был проведен отбор проб почв, воды и донных отложений в Малом Море в Ольхонском районе Иркутской области, его притоках (реки Кучулга, Сарма, Курма, Улан-Хан, Зундук) малых озерах (Сарма, Курма и Эхе-Нур), колодцах поселка Онгурен, почвы на берегах пролива [4]. Отбор проб почвы в г. Петровск-Забайкальский и г. Братске осуществлен в июне-августе 2008 и июле 2009 г., соответственно. Пробы почвы отбирались методом квадрата на глубину 0-5 см. Пробы почв, воды, донных отложений доставлялись в Институт геохимии, где проводился анализ ртути и компонентов трофического статуса в пробах воды. Ртуть определялась атомно-абсорбционным методом «холодного пара» с использованием анализатора ртути РА-915⁺ с приставкой РП-91 с зеемановской коррекцией. Исследование компонентов трофического статуса проводилось стандартными общепринятыми в гидрохимической практике методиками. Расчеты неканцерогенных рисков (индексы опасности – ИО) для здоровья человека от воздействия ртути в почвах проводились в соответствии с «Руководством по оценке риска...» (Р 2.3.10.1920-04). Результаты исследований представлены на рис. 1-3. В почвах города Братска средняя концентрация ртути составляла 0,031 мкг/г сухого веса, изменяясь в пределах 0,011-0,085 мкг/г (рис. 1).

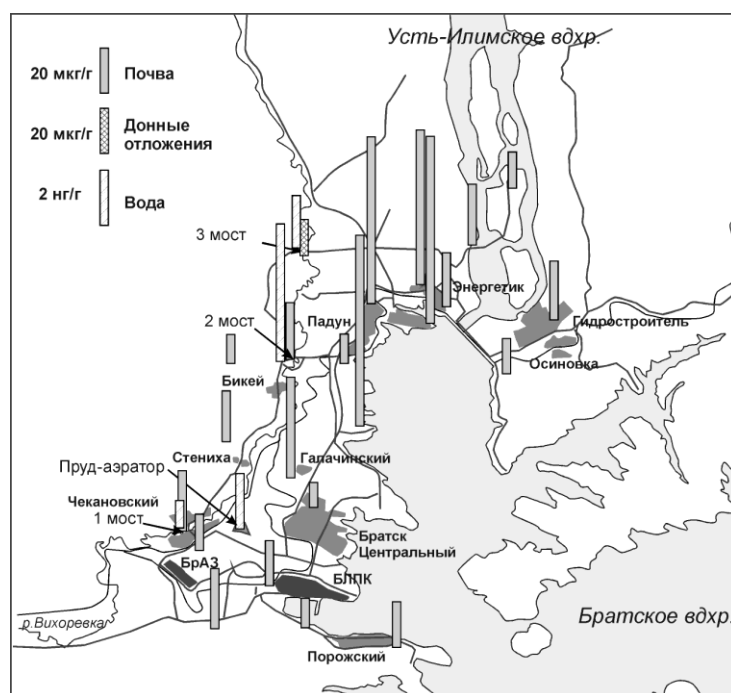


Рис. 1. Распределение ртути в почвах г. Братска, воде и донных отложениях р. Вихоревки.

Наибольшие концентрации ртути в г. Братске отмечены в почвах Падуна (возле площадки Гидромета и в жилой зоне), в пос. Энергетик (в лесопарковой зоне), а также в лесной зоне у пос. Галачинский и возле музея «Ангарская деревня». Данные территории объединяет то, что почва в этих точках не перекапывалась значительное время, что способствовало накоплению токсикантов в верхнем слое почвы в течении длительного времени за счет атмосферного переноса. Меньшие концентрации ртути в почвах, отобранных около промзон, чем в указанных выше районах, могут быть следствием того, что почвы перекапывались относительно недавно, или/и использовались для захоронения отходов деревообработки (опилки и т.п.). На острове ниже плотины содержание ртути приближалось к нижней границе обнаруженных величин в г. Братске (0,016 мкг/г), что возможно связано с перебросом атмосферных выбросов предприятий города (данная точка расположена на ~150 м ниже отобранных около плотины в пос. Энергетик).



Рис. 2. Распределение содержания ртути в воздухе, воде, донных отложения и в почвах в Ольхонском районе в сентябре 2007 г.

территории пос. Онгурен – 0,010-0,042 (рис. 2) [4]. Следует отметить, что концентрации ртути в почвах о. Ольхон были выше, чем на материковом побережье пролива Малое море (средние - 0,065 и 0,021 мкг/г, соответственно), что возможно связано с природными источниками ртути (разломы) [5]. Во всех пробах почв превышения ПДК (2,1 мкг/г, ГН 2.1.7.2041-06) не обнаружено. Средние концентрации ртути на трех рассматриваемых территориях (гг. Братск, Петровск-Забайкальский и Ольхонский район) находятся на приблизительно одном уровне (0,031; 0,029 и 0,039 мкг/г, соответственно), что сравнимо с верхним пределом регионального фона (0,017-0,03 мкг/г [6]) и с прилегающими к промплощадке «Усольехимпрома» (ртутный электролиз до 1998 г.) (0,002-0,4 мкг/г) и значительно ниже, чем на площадке «Усольехимпрома» и прилегающих к нему территорий (4,2-10 мкг/г) [6, 7].

Концентрации ртути в воде р. Вихоревке исследованы на трех станциях, соответствующих трем мостам через реку. Кроме того, исследовано содержание

В почвах города Петровск-Забайкальский и прилегающих к нему территорий средняя концентрация ртути составляла 0,029 мкг/г сухого веса, изменяясь в пределах 0,011-0,051 мкг/г (рис. 3). Наибольшие концентрации обнаружены в почве парка у железнодорожного вокзала, наименьшие – в почве пастбища в 3-4 км от территории завода на юг и в районе Соцгородок (около школы). На территории завода содержание ртути составляло 0,039 мкг/г. В пробе из старого золошламоотвала концентрация ртути достигала 0,058 мкг/г.

В лесных почвах, почвах на территории населенных пунктов и используемых в сельском хозяйстве в Ольхонском районе уровень ртути изменялся в пределах 0,010-0,104 мкг/г, в том числе на

ртути в пруде-аэраторе, через который осуществляется сброс сточных вод целлюлозно-картонного комбината. Наименьшие концентрации ртути обнаружены у 1 моста (у пос. Чекановский), до сброса сточных вод (0,001 мкг/л), наибольшие – у 2 моста, после сброса сточных вод предприятий Братска (0,005 мкг/л), уменьшаясь к 3 мосту до 0,0019 мкг/л (рис. 1).

В пруде-аэраторе концентрация ртути составляла 0,002 мкг/л. Такое распределение предполагает, что дополнительное поступление ртути в воды р. Вихоревка происходит из другого источника, чем пруд-аэратор. Содержание ртути в водах реки не превышает гигиенических нормативов (0,5 мкг/л, ГН 2.1.5.1315-03) и ПДК для воды водоемов, имеющих рыбохозяйственное значение (0,1 мкг/л). Концентрации ртути в воде реки у 1 и 3 моста и в донных отложениях у 3 моста (0,016 мкг/г) сопоставимы с данными для вод и донных отложений в проливе М. Море, в притоках и малых озерах на его берегах.



Рис. 3. Ртуть в почвах в г. Петровск-Забайкальский.

Концентрации ртути в воде пролива Малое Море, в открытом Байкале, в притоках, малых озерах изменялись от 0,0005 до 0,0024 мкг/л (рис. 2). Наибольшие содержание ртути были найдены в зал. Мухор и в колодцах пос. Онгурен. Уровни ртути, обнаруженные в нашем исследовании, сравнимы с содержанием ртути в водах Байкала и в истоке р. Ангары [8, 9] и на порядок ниже, чем в Братском и Усть-Илимском водохранилищах [9]. Обнаружена взаимосвязь содержания ртути и концентраций $C_{орг}$ ($R=0,54$, $p < 0,05$), $N_{орг}$ ($R=0,55$, $p < 0,05$) в воде пролива Малое Море в исследуемый период. Отмечается неоднородность распределения концентраций компонентов трофического статуса в поверхностном слое пролива Малое Море. Найдена взаимосвязь содержания ртути в воде и донных отложениях

пролива Малое Море ($R=0,6$, $p < 0,05$). Концентрации ртути в донных отложениях пролива, в притоках и малых озерах изменялись от 0,00 до 0,073 мкг/г. Наибольшие величины ртути в донных отложениях (как и в воде) обнаружены в зал. Мухор, что может быть связано с влиянием разломов [5]. Содержание ртути, полученное в нашем исследовании, сравнимо и ниже средних для донных отложений Байкала (0,066 мкг/г [10], 0,015-0,079 мкг/г [11]), Иркутского водохранилища (0,030 мкг/г [12]) и значительно ниже, чем в Братском (0,960; 1,92 мкг/г [12,13]).

Органами/системами мишенями при воздействии ртути являются ЦНС, почки, иммунная, репродуктивная и эндокринная системы [14]. Индексы опасности (ИО) при поступлении ртути с частицами почвы для населения гг. Братск, Петровск-Забайкальский, поселков на побережье Малого Моря, в том числе пос. Онгурен значительно ниже 1 и составляют $7,4 \cdot 10^{-5}$, $6,8 \cdot 10^{-5}$, $9,3 \cdot 10^{-5}$ и $5,8 \cdot 10^{-5}$, соответственно.

Таким образом, первые результаты оценки опасности ртути для населения гг. Братска, Петровск-Забайкальского и поселков на Малом Море на Байкале показывают низкую нагрузку ртути на организм жителей при поступлении с частицами почвы. Однако, необходимо проведение дополнительных исследований продуктов питания, произведенных в данной местности, особенно рыбы, а также биосубстратов жителей для составления общей картины распределения ртути и суммарного индекса опасности ртути в рассматриваемых районах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 07-05-00697, 10-05-00663.

Литература

1. Environmental health criteria 86. Mercury. Environmental aspects. WHO. Geneva, 1989.
2. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2003 году. Иркутск: Изд-во «Облмашинформ». 2004. 296 с.
3. Колмогорцев И.И., Тарасов Н.С. Забайкальские металлурги. Чита: Читинское книжное издательство. 1961. 102 с.
4. Тарасова Е.Н., Мамонтова Е.А., Мамонтов А.А. и др. Ртуть в проливе Малое Море озера Байкал / Вестник Российской военно-медицинской академии. 2008. № 3. С. 73.
5. Коваль П.В., Удодов Ю.Н., Саньков В.А. и др. Геохимическая активность разломов Байкальской рифтовой зоны (ртуть, радон и торон) // Геохимия. 2006. Том 409. № 3. С. 389-393.
6. Седых Е.С., Лавров С.М., Коваль П.В. и др. Распределение ртути в почвах и грунтах района деятельности комбината ОАО «Усольехимпром», Приангарье, Россия // Проблемы ртутного загрязнения природных и искусственных водоемов, способы его предотвращения и ликвидации. Иркутск: ИПО ИГЭА, 2000. С. 90.
7. Бутаков Е.В., Заринов Р.Х., Корбатова Л.С. Ртуть в почвах приустьевых участков Ангаро-Бельского междуречья // Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды. Иркутск: Изд-во Ин-та географии СО РАН, 2007. С. 136-139.
8. Коваль П.В., Удодов Ю.Н., Андрулайтис Л.Д. и др. Ртуть в воде истока р. Ангары: пятилетний тренд концентраций и возможные причины его вариации / ДАН. 2003. Т. 389. № 2. С. 235-238.
9. Карнаухова Г.А., Дрюккер В.В., Коваль П.В. Загрязнение основных компонентов природной среды водохранилищ Ангарского каскада ГЭС // Проблемы комплексного использования водных ресурсов ангарских водохранилищ. М.: «Транспечать», 2000. С. 94-105.
10. Памтура В.Д., Кузьмин М.И., Гвоздков А.Н. и др. Геохимия современной седиментации оз. Байкал // Геология и геофизика. 1996. Т. 34. № 10-11. С. 52-67.
11. Гапон А.Е., Ломоносов И.С., Гелетий В.Ф., Андрулайтис Л.Д. Ртуть в современных донных осадках оз. Байкал // Проблемы ртутного загрязнения природных и искусственных водоемов, способы его предотвращения и ликвидации. Иркутск: ИПО ИГЭА, 2000. С. 23.
12. Коваль П.В., Калмычков Г.В., Удодов Ю.Н. и др. Ртутное загрязнение реки Ангары // В Материалах 3-го семинара «Проблемы управления качеством воды в бассейне р. Ангары». Иркутск: «Экотраст», 1999. 8 с
13. Гребенищикова В.И., Бутаков Е.В., Зеленая О.Г. Оценка состояния ртутного загрязнения на территории, окружающей ООО «Усольехимпром» (Иркутская область) // Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды. Ред. А.Я. Медведев. Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2007. С.151-155
14. Ревич Б.А., Авалшани С.Л., Тихонова Г.И. Экологическая эпидемиология: учебник для высш. учеб. заведений. М.: Изд. центр «Академия». 2004. 284 с.

ОСТАТОЧНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ РТУТЬЮ ТЕХНОГЕННО НАРУШЕННОЙ ТЕРРИТОРИИ НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА

А.Н. Низовцев, В.А. Безносиков, Б.М. Кондратенко, Г.А. Симонов,
Д.Н. Габов, Р.В. Кожевников

Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, nan@ib.komisc.ru

Национальный парк «Югыд Ва» Республики Коми является одним из самых крупных особо охраняемых природных территорий России и Европы (рис.

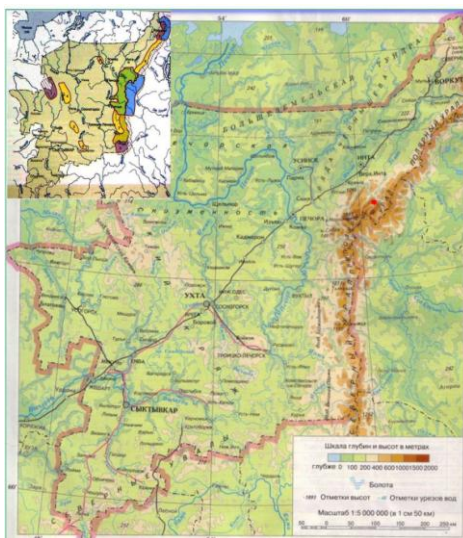


Рис. 1а. Республика Коми и ее особо охраняемые территории

ределяется целым рядом факторов. Она входит в состав многих геологических объектов, где ее содержание достаточно хорошо изучено. Общие принципиальные

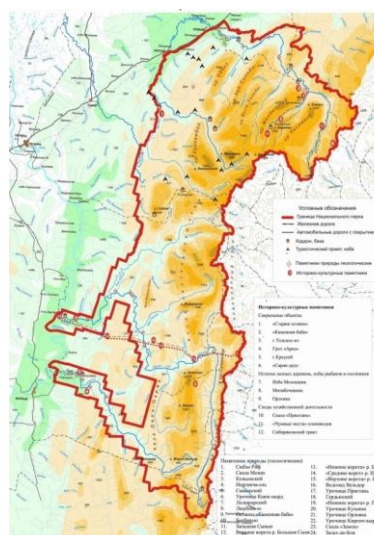


Рис. 1б. Национальный парк «Югыд Ва».

технические схемы добычи золота из песков достаточно известны. Независимо от типа месторождения потери ртути при амальгамном методе могут составлять 1,3 – 2,0 кг металла на 1 кг добытого золота. Мониторинг проводился спустя 10 лет после прекращения добычи и переработки полезных ископаемых. Цель работы – оценка степени загрязнения ртутью территории поселка и грунтов в районе амальгамационной концентрации золотоносной руды до металлического золота, а также форм присутствия элемента.

Эмиссия ртути - естественный процесс, интенсивность которого определяется целым рядом факторов. Она входит в состав многих геологических объектов, где ее содержание достаточно хорошо изучено. Общие принципиальные технические схемы добычи золота из песков достаточно известны. Независимо от типа месторождения потери ртути при амальгамном методе могут составлять 1,3 – 2,0 кг металла на 1 кг добытого золота. Мониторинг проводился спустя 10 лет после прекращения добычи и переработки полезных ископаемых. Цель работы – оценка степени загрязнения ртутью территории поселка и грунтов в районе амальгамационной концентрации золотоносной руды до металлического золота, а также форм присутствия элемента.

Район исследований – бассейн рек Кожим-Балбанью, пос. Сана-Вож находится на крайнем северо-востоке европейской части России, расположен в Интинском районе Республики Коми на территории Приполярного Урала и входит в границы национального парка «Югыд ва» (рис. 1б). В поселке Са-

на-Вож бассейна реки Кожим (крупный приток р. Печора) в течение десяти лет велась добыча россыпного золота способом амальгамирования. На территории поселка практически весь грунт насыпной.

Цель работы – оценка степени загрязнения ртутью почв, грунтов и растений в районе амальгамационной концентрации золотоносной руды до металлического золота.

Определение ртути в воздухе проводили в режиме on-line с использованием ртутного спектрометра РА-915+ («Люмэкс») [1]; определение массовой доли общей ртути в почво-грунтах осуществляли с использованием пиролитической приставки РП-91 (С-Пб, «Люмэкс») без предварительного разложения образца согласно [2]; форм ртути из экстрактов методом «холодного пара» по методу, основанному на [3] с использованием приставки РП-91С с коррекцией неселективного поглощения по Зеemanу г. методом атомной абсорбции в лаборатории «Экоаналит» Института биологии Коми НЦ УрО РАН, аккредитованной в системе аккредитации аналитических лабораторий (центров) Росстандарта России, аттестат РОСС RU.0001.511257 от 16 апреля 2009 г.

В районе исследований составлена карта-схема с указанием расположения основных объектов с координатной привязкой GPS-навигатором (рис. 2):

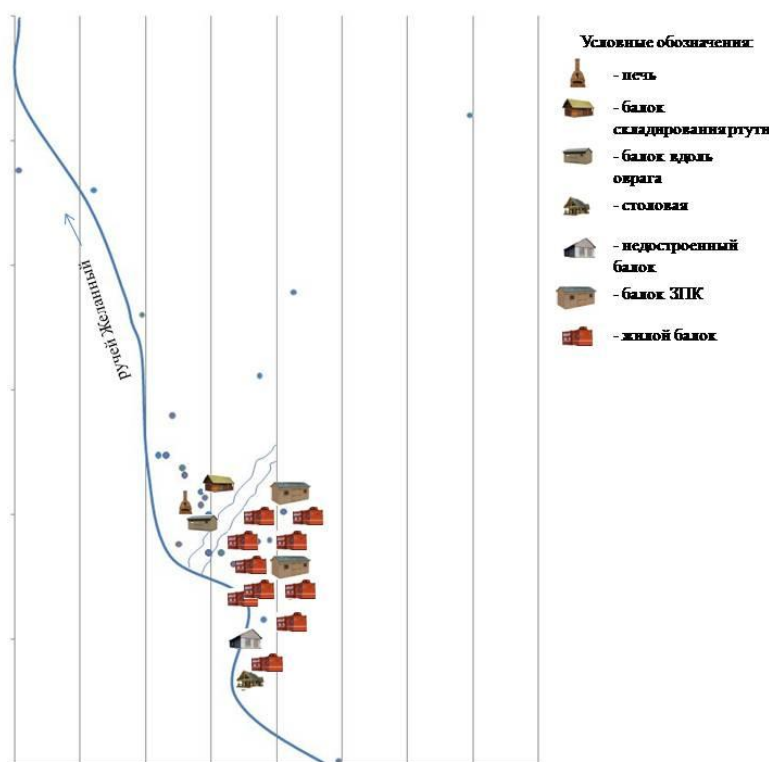


Рис. 2. Карта-схема поселка и точек отбора проб.

Отобраны смешанные образцы проб верхних слоев почво-грунтов на глубину 0 - 10 см. На наиболее загрязненных участках заложены почвенные разрезы с отбором проб через 5 см по профилю. Образцы грунтов разделяли на фракции галечника (фракция с диаметром частиц больше 5 мм) и мелкозема (фракция с диаметром частиц меньше 5 мм), в которых проведено количественное опреде-

ление эмиссии ртути. Образцы фракции мелкозема высушивали до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре для снижения возможных потерь ртути и разделяли на фракции размером меньше 1 мм и 1-5 мм., после чего производили определение содержания общей ртути. Отобраны образцы растений иван-чай (*Chamerion angustifolium*), дудник лесной (*Angelica silvestris*), злак (*Dechampsia cespitosa*) на фоновых и загрязненных участках. Для построения градуировочной зависимости, а также контроля правильности и стабильности ее характеристик использовали ряд стандартов и референтных материалов.

Контроль правильности градуировочных характеристик осуществляли по ГСО 2499-83 (СДПС – 2, $\omega^{\text{атт.}} = 130$ мкг/кг, $\omega^{\text{изм.}} = 121$ мкг/кг), СОС 39804 (САЗП-98, $\omega^{\text{атт.}} = 25$ мкг/кг, $\omega^{\text{изм.}} = 32$ мкг/кг), Dogfish Muscle and liver Certified Reference Material for Trace Metals Dorm – 2 ($\omega^{\text{атт.}} = 4470$ мкг/кг, $\omega^{\text{изм.}} = 4510$ мкг/кг), Fish Protein Certified Reference Material for Trace Metals Dorm – 3 ($\omega^{\text{атт.}} = 409$ мкг/кг, $\omega^{\text{изм.}} = 420$ мкг/кг). Контроль стабильности градуировочных характеристик осуществляли набору СОРт (ГСО 7183-95, $\omega^{\text{атт.}}_1 = 101$ мкг/кг, $\omega^{\text{атт.}}_2 = 301$ мкг/кг, $\omega^{\text{атт.}}_3 = 1000$ мкг/кг, $\omega^{\text{изм.}}_1 = 96$ мкг/кг, $\omega^{\text{изм.}}_2 = 303$ мкг/кг, $\omega^{\text{изм.}}_3 = 995$ мкг/кг). Определение форм нахождения ртути проводили методом фазового анализа, основанного на последовательной экстракции разными растворителями. В качестве экстрагентов использовали воду, ацетат аммония (рН-4.8) [4], 20 % соляную кислоту.

В результате исследований выделены два основных очага загрязнения ртутью: участок отжига ртути из амальгам и балок для хранения металлической ртути: содержание ртути в воздухе составило 662 и 355 нг/м³ соответственно. Содержание ртути в воздухе в помещениях жилой зоны поселка не превышает фоновых значений. Отдельные локальные загрязнения отмечены в балках хранения золото-промышленного концентрата, где концентрация ртутных паров достигала 114 и 246 нг/м³, что превышало фоновые уровни в 16 и 35 раз соответственно.

Проведена ландшафтно-геохимическая оценка содержания ртути в почвах и почвогрунтах поселка Сана-Вож (рис. 2). Результаты исследований показали, что степень меркуризации почв определяется особенностями гранулометрического состава почвообразующих пород, наличием органогенного горизонта, а также расположением почв в геохимически автономных и подчиненных ландшафтах. Массовая доля ртути в органогенных горизонтах фоновых почв составила – $250 \pm 62 \div 330 \pm 82$ мкг/кг. В почвах техногенных ландшафтов (меркуризация почв) содержание ртути увеличивается до 127000 ± 32000 мкг/кг. Пространственное распределение общей ртути представлено на карте-схеме (рис. 3).

В естественных и техногенных ландшафтах независимо от типа почвы распределение ртути по профилю почв носит регрессивно-аккумулятивный характер, проявляющийся в накоплении металла в верхних горизонтах почв и резком понижении его содержания по профилю (рис. 4). Отмечено превышение содержания ртути в образцах почв и почвогрунтов над ПДК (2100 мкг/кг) в отдельных пробах (печь обжига амальгам и балок хранения металлической ртути) в 1,4 – 60 раз для почвы [5]. Выявлена миграция ртути в сопредельные территории по катене. В прирусловой части поймы р. Балбанью, удаленной на 0,3 – 0,4 км от зоны техногенеза, в аллювиальных почвах обнаружено превышение массовой доли ртути в 1,4 раза над ПДК. Проведено определение массовой концентрации общей ртути в растениях (*Angélica sylvestris*, *Epilobium angustifolium*, *Dechampsia cespitosa*), отобранных на фоновых и техногенных территориях. Максимальная степень накопления ртути отмечена в *Dechampsia cespitosa*. Ртуть неравномерно распределяется по органам растений: наибольшее количество содержится в корнях, затем в листьях и

стеблях – $\omega(Hg)_{корни} \gg \omega(Hg)_{листья} > \omega(Hg)_{стебель}$. Содержание ртути в растениях превышает фоновые значения в 5 — 373 раза (см. таблицу).

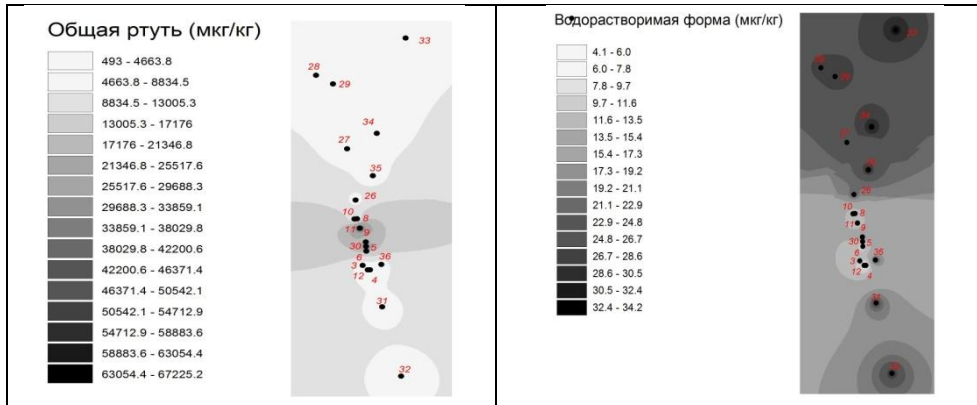


Рис. 3а. Карта-схема распределения общей ртути

Рис. 3б. Карта распределения водорастворимых форм ртути

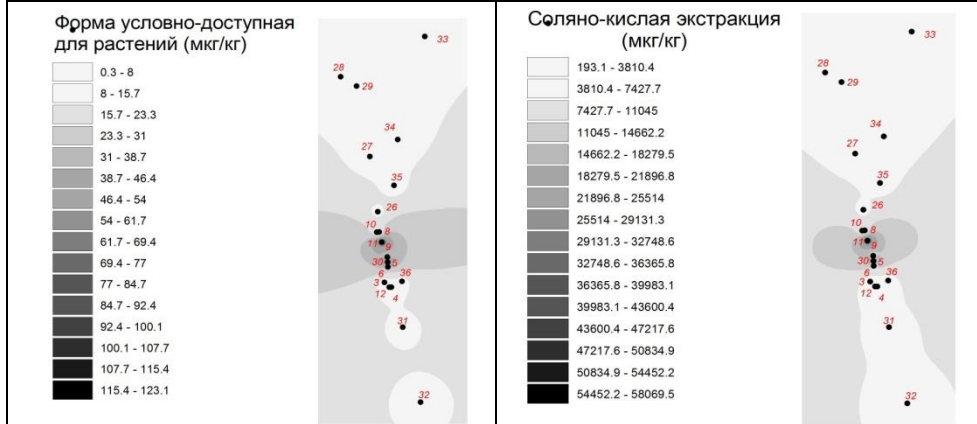


Рис. 3в. Карта распределения условно-доступных для растений форм ртути

Рис. 3г. Карта распределения несвязанных с нерастворимым остатком форм ртути

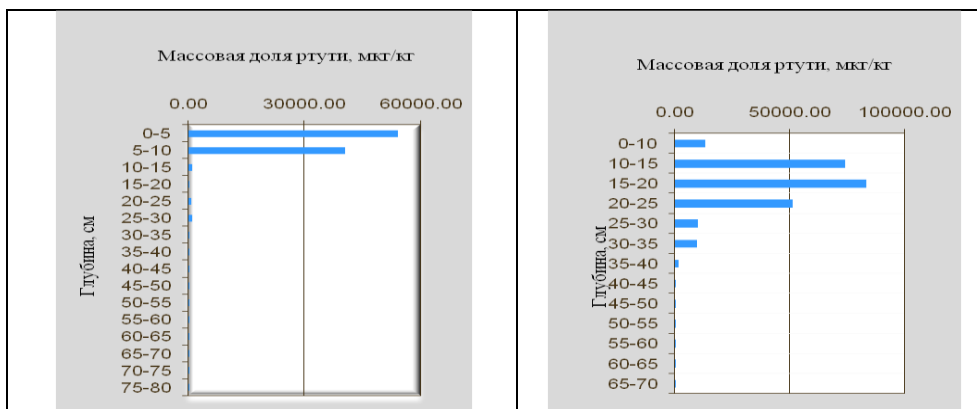


Рис. 4а. Распределение общей ртути по профилю горной торфянисто-подзолисто-глееватой почвы (р. 1)

Рис. 4б. Распределение общей ртути по профилю техногенного грунта (р. 2)

Таблица. Массовая доля ртути в растениях

Растение	Органы растения	$\omega(\text{Hg})$, нг/г		
		Фоновый участок	Разрез р. 1	Разрез р. 2
<i>Angélica sylvestris</i>	Корни	21±9	899±225	7830±1900
	Стебель	22±10	76±34	356±89
	Листья	39±17	130±32	288±72
<i>Epilobium angustifolium</i>	Корни	92±41	2090±522	3090±772
	Стебель	15±7	75±34	251±63
	Листья	25±11	138±34	453±113
<i>Dechampsia cespitosa</i>	Корни	82±37	842±211	16200±4050
	Стебель	33±15	1010±252	1300±325
	Листья	-	-	-

Литература

1. МУК 4.1.1468-03. Атомно-абсорбционное определение паров ртути в атмосферном воздухе населенных мест и воздухе рабочей зоны. - М: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России. 2003.
2. 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). СПб., 2005.
3. ПНДФ 14.1:2:4.243-07. Методика выполнения измерений массовой концентрации общей ртути в пробах природных, питьевых, поверхностных, морских и очищенных сточных вод атомно-абсорбционным методом с зеемановской коррекцией неселективного поглощения на анализаторе ртути РА-915+ с приставкой РП-91. СПб., 2007.
4. Кузнецов В.А., Шимко Г.А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. – Минск: Наука и техника, 1990. 88 с.
5. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. М: 2006.

КОНЦЕНТРАЦИЯ РТУТИ В БИОИНДИКАТОРАХ И АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ В РАЙОНЕ РАСПОЛОЖЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ В ЮЖНОЙ АФРИКЕ

Н.А. Паничев¹, А. Тру², П. Форбес³, Д. Оконкво⁴

¹ Департамент химии, Тсване Технологический Университет, Претория, Южная Африка, PanichevN@tut.ac.za; ² Центр Научных и Прикладных исследований, Лаборатория качества атмосферного воздуха, Претория, Южная Африка; ³ Департамент химии, Университет Претории, Претория, Южная Африка; ⁴ Департамент окружающей среды, Тсване Технологический Университет, Претория, Южная Африка

Тепловые электростанции, работающие на каменном угле, мусоросжигающие печи, электрохимические предприятия являются основными загрязнителями атмосферного воздуха ртутью [1]. Примером интенсивной производственной деятельности, в результате которой концентрация ртути в атмосферном воздухе значительно превышает фоновое значение 1,3 нг.м⁻³ является столица Китая Пекин, в котором в период обратной инверсии воздуха, концентрация ртути достигает значений до 120 нг.м⁻³ [2].

Считается, что Южная Африка так же является одним из главных мировых загрязнителей атмосферного воздуха ртутью. Количество поступающей в окружающую среду ртути оценивается в 256 т в год [3]. По оценкам авторов публика-

ции, это количество ртути высвобождается при сжигании каменного угля, являющегося в ЮАР основным видом топлива для многочисленных тепловых электростанций, расположенных в районе Хай Вельд (рис. 1), провинция Мпумаланга.

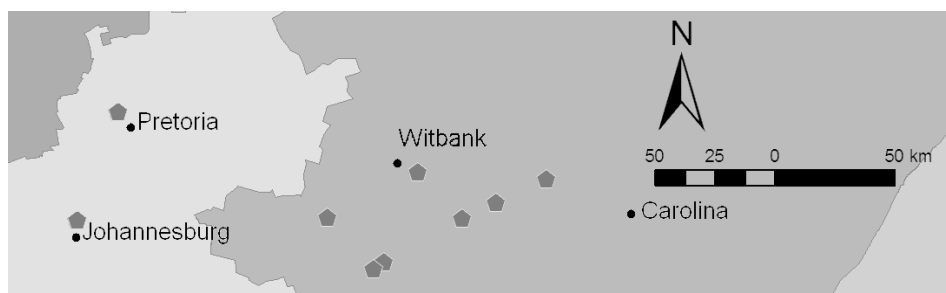


Рис. 1. Карта, на которой указано расположение тепловых электростанций в районе Хай Вельда

Такое количество ртути, выбрасываемое на относительно небольшой территории должно создавать повышенные концентрации ртути в атмосфере воздуха данного района и оказывать другие специфические негативные действия на окружающую среду. В качестве биоиндикаторов отрицательного воздействия были выбраны кора деревьев и некоторые виды лишайников, которые могут расти в этих условиях. Одновременно проводился мониторинг загрязненности атмосферного воздуха.

Измерение содержания ртути в атмосферном воздухе проводилось после ее предварительного концентрирования на сорбенте типа Anasorb C300 с её последующим атомно-абсорбционным определением методом холодного пара. Трубки заполненные таким сорбентом давно применяются для определения ртути в воздухе рабочей зоны [4]. Поскольку скорость прокачки воздуха через трубку с сорбентом лимитирована, увеличение чувствительности определения до уровня фоновых содержаний было достигнуто путем увеличения времени прокачки.

Лишайники хорошо зарекомендовали себя при оценке степени загрязнения атмосферного воздуха металлами, поскольку их анализ позволяет получить усредненные данные за длительный промежуток времени [5]. В Южной Африке лишайники нашли применение в качестве биоиндикаторов при оценке степени загрязнения воздуха свинцом и марганцем [6], а лишайники и кора деревьев - медью и свинцом в выбросах медеплавильного комбината [7].

Отбор проб воздуха на содержание ртути проводился в районе города Витбанк, около которого расположены 7 крупных тепловых электростанций, а также в Претории, неподалеку от тепловой электростанции в западной части города (рис. 1) и в центре города. Там же проводился сбор проб лишайников *Parmotrema Austrosinense* (Zahlbr.) Hale и коры наиболее узнаваемого дерева *Jacaranda mimosifolia*, используемого для создания зеленых насаждений вдоль улиц Претории. Отбор проб проводился с ноября 2007 по январь 2010 г.

В лаборатории образцы лишайников и коры после непродолжительной водной обработки с целью удаления поверхностной пыли, размалывались и хранились при температуре -18°C . Разложение проб лишайников и коры проводилось в микроволновой печи Марс-5. Для этого приблизительно 0,1 г пробы, взвешенной с точностью до 0,1 мг, обрабатывали 1,0 мл концентрированной

HNO_3 и 1,0 мл конц. H_2O_2 . После разложения, пробы разбавлялись деионизованной водой до объёма 10,0 мл.

Сорбент после прокачки 2 м^3 воздуха переносился в пластиковую ёмкость, к нему добавлялось по 1,0 мл конц. HNO_3 и HCl . После растворения пробы её объём доводился до 10,0 мл. Определение осуществлялось методом холодного пара с использованием атомно-абсорбционного спектрометра фирмы Перкин Эльмер, модель Analyst 700. Калибровочный график построенный в диапазоне $0,1\text{-}50 \text{ мкг}\cdot\text{л}^{-1}$ линеен [8].

Результаты определения концентрации ртути в образцах лишайников и коры деревьев (табл. 1) свидетельствуют, что накопление ртути в лишайниках происходит более эффективно. Различия в концентрации ртути в образцах лишайников и коры может быть связано с менее прочной сорбционной связью элемента с материалом пробы.

Таблица 1. Концентрация ртути в биоиндикаторах, нг/г

Место отбора	Лишайники	Кора
Претория восток	165 ± 21 (n=11)	72 ± 24 (n=11)
Претория центр	74 ± 14 (n=14)	28 ± 11 (n=2)
Претория запад	193 ± 49 (n=9)	50 ± 14 (n=8)
Витбанк	228 ± 53 (n=6)	75 ± 50 (n=7)

Найдено, что содержание ртути в воздухе Витбанка ($1,7 \pm 0,4 \text{ нг}/\text{м}^{-3}$) практически не отличается от концентрации ртути в воздухе восточной ($1,6 \pm 0,4 \text{ нг}/\text{м}^{-3}$) и западной части Претории ($2,0 \pm 0,4 \text{ нг}/\text{м}^{-3}$). В центральной части города концентрация ртути ($2,6 \pm 0,5 \text{ нг}/\text{м}^{-3}$) значительно выше концентрации ртути в Витбанке. Отрицательная корреляция между концентрацией ртути в пробах биоиндикаторов и атмосферного воздуха в Витбанке становится понятной, если обратиться к карте направлений и скорости ветров в период отбора проб, любезно предоставленной метеорологическим центром Южной Африки (рис. 2).

Место отбора проб находилось в стороне (по карте-WNW), противоположной сложившемуся устойчивому направлению ветра (ESE). Это даёт основание предположить, что концентрация ртути в лишайниках более полно отражает загрязненность района, поскольку ртуть в них может накапливаться годами, в то время как отбор проб воздуха проводился непродолжительное время.

Весьма незначительные измеренные концентрации ртути в индустриальном городе Витбанк ($1,7 \pm 0,4 \text{ нг}/\text{м}^{-3}$), а также в центре ($2,6 \pm 0,6 \text{ нг}/\text{м}^{-3}$), в восточной ($1,08 \pm 0,4 \text{ нг}/\text{м}^{-3}$) и западной ($2,0 \pm 0,4 \text{ нг}/\text{м}^{-3}$) части Претории, близкие к фоновым, не обнаруживают ожидаемой корреляции с содержанием ртути в лишайниках и коре.

Таким образом, биоиндикаторы более надёжно отражают загрязнённость. Результаты отбора проб воздуха будут более показательными, если он осуществляется в разных точках по периметру вокруг источника загрязнения, что конечно связано с большими затратами времени и труда.

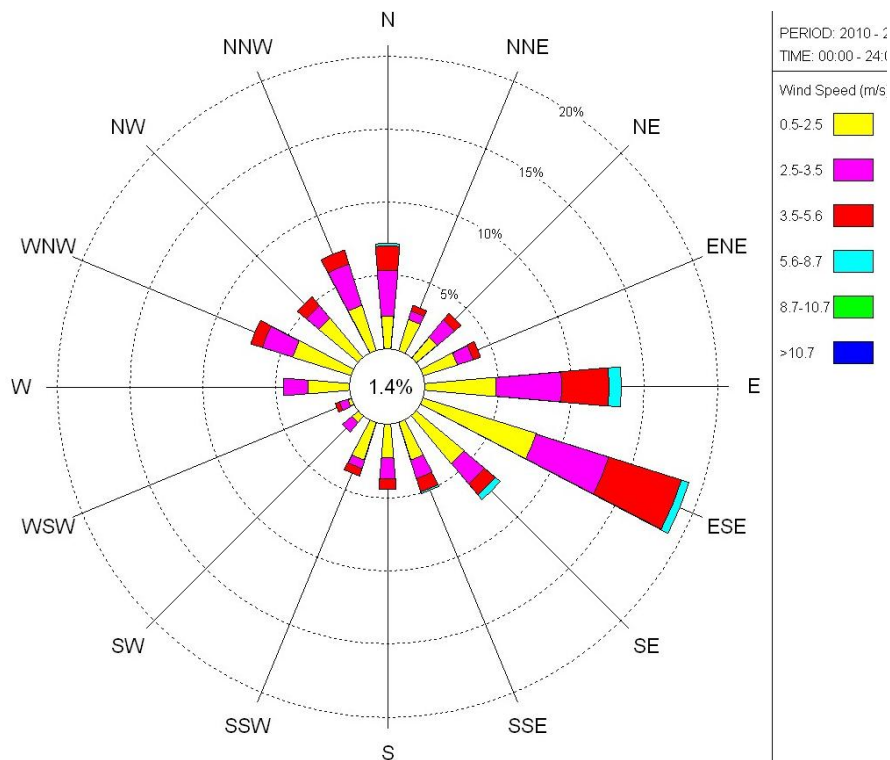


Рис. 2. Карта направления и скорости ветра в Витбанке в период отбора проб с февраля по март 2010 года

Литература

1. Pacyna E.G., Pacyna J.M. 2002. Global emissions from anthropogenic sources in 1995 // *Water, air and soil pollution*, 137:149-165
2. Liu S., Nadim F., Perkins C. et al. 2002. Atmospheric mercury monitoring in Beijing, China // *Chemosphere*, 48:97-107
3. Pacyna E.G., Pacyna J.M., Steenhuisen F., Wilson S. 2006. Global Anthropogenic mercury emission inventory for 2000 // *Atmospheric Environment*, 40(22):4048 – 4063
4. Rathje A., Marcero D.H., Dattilo D. 1974. Personal monitoring technique for mercury vapor in air and determination by flameless atomic absorption // *Am. Ind. Hyg. Ass. J.* 35(9):571-575
5. Conti, M.E., Cechetti, G. 2001. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review // *Environmental Pollution*, 114(3):471-492
6. Forbes P.B.C., Thanjekwayo M., Okonkwo J.O. et al. 2009 Lichens as biomonitors for manganese and lead in Pretoria, South Africa // *Fres. Environ. Bull.* 18(5):609-614
7. Panichev N., McCrindle R.I. (2004) The application of bio-indicators for the assessment of air pollution. *Journal of Environmental Monitoring*, 6, 121-123.
8. Trüe A., Forbes P.B.C., Panichev N., Okonkwo O.J. 2010 (Submitted). The use of sorbent tubes and a semi- continuous emissions monitor for the determination of atmospheric total gaseous mercury in Pretoria, South Africa.
9. Sensen M., Richardson D.H.S. 2002. Mercury levels in lichens from different host trees around a chlor alkali plant in New Brunswick, Canada // *Sci. Tot. Environ.*, 293:31-45

ПЕРЕНОС И ОСАЖДЕНИЕ РТУТИ В ЮЖНОМ ПРИБАЙКАЛЬЕ

В.Л.Потемкин, В.Л.Макухин

Лимнологический институт СО РАН, Иркутск, klimat@lin.irk.ru

Тяжёлые металлы являются одними из основных промышленных загрязнителей окружающей среды. Иркутская область относится к наиболее опасным областям и регионам России по загрязнению соединениями ртути [1].

По степени воздействия на организм ртуть относится к первому классу опасности (вещества чрезвычайно опасные). Несмотря на это, ртуть и её соединения широко применяются в металлургии, электротехнике, медицине, в производстве целлюлозно-бумажной продукции, ацетальдегида, хлорвинила, красок, хлора и каустика, при изготовлении детонаторов, управляемых снарядов и в сельском хозяйстве. За счёт хозяйственной деятельности человека в окружающую среду ежегодно поступает до 10000 т ртути [1]. Основными техногенными источниками её эмиссии являются 3 отрасли промышленности: комбинаты цветной металлургии, получающие данный металл из ртутьсодержащих пород; предприятия по добыче и переработке руд различных металлов, где ртуть выступает как сопутствующий компонент; предприятия химической и электрохимической промышленности. Загрязнение окружающей среды металлами и другими примесями происходит и при сжигании жидкого и твёрдого топлива, а также при использовании ртути для экстрагирования и концентрирования золота [2, 3].

При производстве металлической ртути её выбросы в атмосферу составляют от 5 до 7% общего объёма производства, а при выпуске 1 т черновой меди в атмосферу выбрасывается более 2 т пыли с содержанием ртути до 4% [4].

Целью данной работы было исследование процессов распространения и осаждения ртути в регионе Южного Байкала с помощью математической модели распространения и трансформации примесей [5]. Источниками выбросов Hg являлись промышленные объекты городов Усолье-Сибирское, Ангарск, Шелехов, Иркутск, Слюдянка, Байкальск. Данные об интенсивности источников были взяты из работ [4, 6, 7].

Моделирование процессов распространения примесей проводилось в области площадью 200×200 км² и высотой 4 км над поверхностью оз. Байкал. Шаги по времени и горизонтали составляли соответственно 150 с и 1 км; шаг по вертикали задавался следующим образом: до высоты 350 м он равнялся 50 м, далее – 150 м, 500, 1000 и 2000 м. Коэффициенты турбулентной диффузии рассчитывались с использованием соотношений полуэмпирической теории турбулентности [5].

На рис. 1 представлено распределение концентраций ртути при северо-западном ветре со скоростью 2 м/с. Примесь по долине Ангары выносится к озеру Байкал. По порядку величины наблюдается удовлетворительное соответствие с данными измерений концентраций ртути в этом регионе [8].

С использованием рассчитанных полей концентраций ртути выполнены оценки интенсивности осаждения Hg на подстилающую поверхность региона Южного Байкала (рис. 2). Сравнение с данными по содержанию ртути в снеговом покрове на опорных станциях Южного Прибайкалья также показало их удовлетворительное по порядку величины соответствие [5].

Оценен вклад предприятий Приангарья и Прибайкалья в загрязнение Южного Байкала ртутью при атмосферных выбросах. Получено, что наибольшее влияние на озеро оказывают выбросы предприятий Слюдянки и Байкальска, их вклад равен 72%. Значительно меньше влияние Иркутско-Черемховского про-

мышленного комплекса – 28% (табл. 1). Менее значимый вклад этого комплекса объясняется удалённостью источников выбросов от озера и наличием орографических неоднородностей, препятствующих переносу примесей.

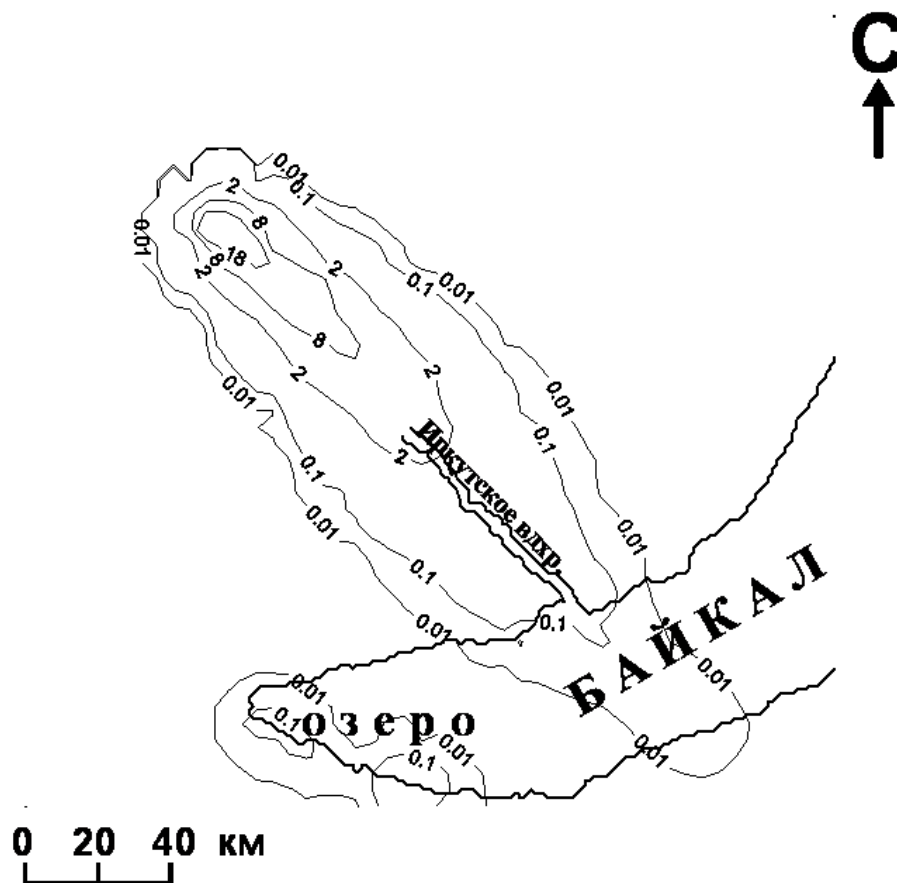


Рис. 1. Изолинии рассчитанных приземных концентраций ртути при северо-западном ветре в регионе Южного Байкала, в $\text{нг}/\text{м}^3$.

Таблица 1. Вклад отдельных источников выбросов ртути в загрязнение Южного Байкала

Источник выбросов	Вклад, %
Усолье-Сибирское	20
Ангарск	1
Шелехов	1
Иркутск	6
Слюдянка	42
Байкальск	30

Выполнены оценки влияния рельефа местности на перенос ртути в Прибайкалье. Для этого были выполнены расчёты с учётом рельефа местности и без него. Получено, что при северо-западном ветре со скоростью 2 м/с Приморский хребет и Олхинское плато задерживают примерно третью часть от величины массы ртути, поступившей на озеро.

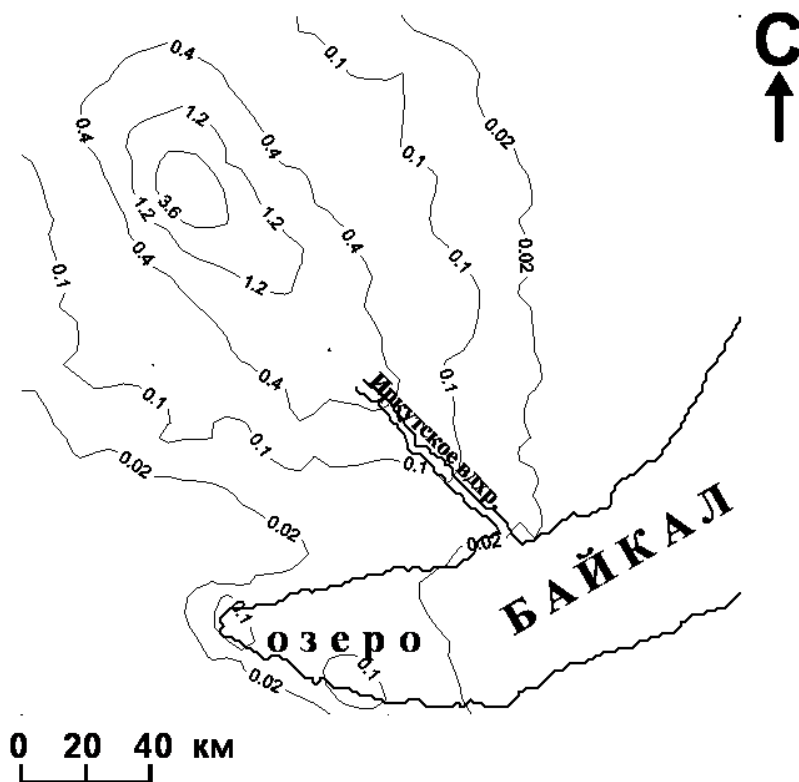


Рис. 2. Изолинии плотности массового расхода ртути в регионе Южного Байкала, в $\text{г}/(\text{км}^2 \cdot \text{месяц})$.

Представляет интерес оценить, какая доля валового выброса оседает вблизи источника и на удалении от него. Такие оценки были выполнены с помощью модельных расчётов. Получено, например, что в радиусе 5 км от Слюдянки оседает примерно 10% валового выброса ртути, в радиусе 80 км – 40% (табл. 2). Эти оценки справедливы и для других источников выбросов: Усолья-Сибирского, Ангарска, Иркутска, Шелехова и Байкальска и удовлетворительно согласуются с результатами других исследователей [6, 9].

Таблица 2. Доля валового выброса Hg, оседающая вокруг организованного источника выбросов (Слюдянка) на площади радиуса R

Радиус R, км	Доля валового выброса, %
5	10
10	15
20	20
40	30
80	40

Таким образом, сравнение рассчитанных по модели и измеренных характеристик распространения ртути показало их удовлетворительное количественное соответствие. Наибольшее влияние на озеро Байкал оказывают выбросы предприятий Слюдянки и Байкальска. Значительно меньше влияние Иркутско-Черемховского промышленного комплекса из-за удалённости источников выбросов от озера и наличия орографических неоднородностей. При северо-западном ветре со скоростью 2 м/с Приморский хребет и Олхинское плато задерживают третью часть ртути от попавшей

на озеро. В радиусе 5 км от одиночного источника оседает примерно 10% валового выброса ртути, что подтверждается результатами других исследователей.

Литература

1. *Краснопеева И.Ю.* Распространение ртути и её соединений в окружающей среде и влияние на организм человека // Сибирский медицинский журнал. 2005. Том 54. № 5. С. 7-12.
2. *Pai P., Heisler S., Joshi A.* An emissions inventory for regional atmospheric modeling of mercury // Water, Air, and Soil Pollut. 1998. Vol. 101. № 1-4. P.289-308.
3. *Vieira J.L.F., Hassarelli M.M.* Determinação de mercúrio total em amostras de água, sedimento e sólidos em suspensão de corpos aquáticos por espectrofotometria de absorção atômica com gerador de Vapor a frio // Rev. saúde públ. 1996. Vol. 30. № 3. P. 260.
4. *Петросян В.С.* Глобальное загрязнение окружающей среды ртутью и её соединениями // Россия в окружающем мире: 2006 (Аналитический ежегодник). Отв. ред. Н.Н.Марфенин. М.: МНЭПУ, Авант. 2007. С.149-163.
5. *Arguchintsev V.K., Makukhin V.L.* Simulation of the spreading and transformation of sulphur and nitrogen compounds in the atmosphere of the southern region around Lake Baikal // Proceedings of SPIE. 2000. Vol. 4341. P.593-599.
6. Государственный доклад. О состоянии окружающей природной среды Иркутской области в 2007 году. Иркутск: Мин-во природ. ресурсов и экологии Ирк. обл., 2008. 354 с.
7. *Ревич Б.А.* «Горячие точки» химического загрязнения окружающей среды и здоровье населения в городах России // Россия в окружающем мире: 2006 (Аналитический ежегодник). М.: МНЭПУ, Авант. 2007. С.108-148.
8. *Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Мухамадиярова Р.В., Пухов В.В.* Новые результаты исследования отдельных составляющих геохимического цикла ртути // Вестник Отделения наук о Земле РАН. 2007. № 1(25). С.1-4.
9. Ртуть: обзор экотоксикологических свойств и некоторых промышленно-экологических проблем. М.: Эколайн. 1997.

УРОВНИ ПРИСУТСТВИЯ И ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ РТУТИ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТАХ РАЙОНА АКТАШСКОГО ГМП (РЕСПУБЛИКА АЛТАЙ)

Ю.В. Робертус, А.В. Пузанов, Р.В. Любимов, И.А. Архипов

*Институт водных и экологических проблем СО РАН,
Барнаул; ariecol@mail.gornyy.ru*

Одно из старейших на Алтае Акташское горно-металлургическое предприятие (далее – АГМП) в 1940-1980-е гг. отработало одноименное месторождение ртути, а в 1990-е гг. перешло на переработку ртутьсодержащих отходов (РСО) промышленных предприятий Сибирского региона.

За длительный период проведения разведочно-эксплуатационных работ и металлургического передела (методом обжига) ртутных руд и РСО на участке АГМП накопились более 7 млн. т различных ртутьсодержащих отходов (некондиционные руды, металлургические шлаки, шламы) и образовался обширный очаг (более 10 км²) опасного загрязнения почв и сопряженных с ними депонирующих природных сред ртутью, а также ассоциирующими с ней мышьяком, сурьмой и другими токсичными металлами [1]. Исследованиями последних лет уточнены

параметры этого загрязнения, в частности, уровни присутствия ртути в природных средах и техногенных объектах, а также намечены особенности ее миграции и транслокации в окружающей среде [2-4]. В частности, установлена второстепенная роль геологических образований района АГМП в формирование вышеотмеченного очага ртутного загрязнения (табл. 1). Имеющиеся высоко концентрированные ртутнорудные объекты (руды и околорудные породы) не образуют значительных по интенсивности и размерам природных литохимических ореолов рассеяния, однако их присутствие в отвалах эксплуатационных штолен, как правило, приводит к формированию локальных наложенных ореолов ртути [5].

Таблица 1. Содержание ртути (мг/кг) в геологических образованиях района АГМП

Параметры	Рудовмещающие толщи	Околорудные породы	Рыхлые отложения	Ртутные руды	Подземные воды, мкг/дм ³
C _{min}	< 0.01	11	0.05	1000	< 0.02
C _{max}	1.5	271	13	240000	0.06
\bar{X}	0.1	78	0.35	4000	0.03

В твердых, жидких и газообразных отходах предприятия уровни присутствия ртути на 1-2 порядка выше, чем в геологических образованиях. Максимум ее концентраций наблюдается в утилизируемых РСО, выбросах, сбросах и шлаках прудка-отстойника металлзавода, в меньшей степени, в отвалах штолен и в металлургических шлаках (табл. 2).

Таблица 2. Уровни присутствия ртути (мг/кг) в техногенных объектах района АГМП

Параметры	Выбросы вода, мг/м ³	Сбросы за- вода, мг/дм ³	Отходы обжига	Рудный шлам	Дорожные грунты	PCO	Отвалы штолен	Штольневые воды, мг/дм ³
C _{min}	нет	0.26	25	15000	11	27	11	0.012
C _{max}	данных	13.90	7900	28000	36	99000	271	0.383
\bar{X}	6.3	–	160	25000	21	21900	78	0.200

Во всех природных средах в зоне влияния АГМП содержание ртути варьируется в очень широких пределах (до 3-х порядков). Степень загрязнения ртутью уменьшается в ряду: донные осадки транзитных водотоков, почвы, растения, снег, поверхностные воды, приземный воздух (табл. 3).

Таблица 3. Уровни присутствия ртути в природных средах в зоне влияния АГМП

Параметры	Почвенный воздух, мг/м ³	Почва, мг/кг	Растения (зола) мг/кг	Снеговая вода, мкг/дм ³	Поверхностная вода, мкг/дм ³	Донные осадки, мг/кг
C _{min}	< 1×10 ⁻⁶	0.22	0.04	< 0.01	< 0.01	1.6
C _{max}	458×10 ⁻⁶	330	11	5.3	2.4	103
\bar{X}	50×10 ⁻⁶	6.8	0.86	0.92	0.08	31.5
фон	< 1×10 ⁻⁶	0.02	0.01-0.03	< 0.01	< 0.01	0.1-0.3

В результате обобщения данных по всем источникам техногенного ртутного загрязнения уточнены их объемы и масса находящегося в них металла. Предварительно установлено, что в результате многолетних выбросов и сбросов предприятия в окружающую среду поступило около 30 т ртути, а ее ориентировочная масса в отходах производства составляет 360-380 т. Эта суммарная масса ртути равна ее потерям при добыче и переделе руд (400 т).

Полученные данные свидетельствуют о переходе основной массы элементов-спутников и около 18 % ртути из утилизируемых РСО (раньше – руд) в отходы производства, из которых они попадают в транспортирующие и депонирующие

щие загрязнение среды – природные воды, донные осадки, почвы и почвообразующие рыхлые породы, растения.

Многообразие масштабов и условий локализации природных и техногенных источников ртути обусловили значительные различия создаваемых ими наложенные ореолов и потоков рассеяния ртути и ее элементов-спутников (As, Sb, Ni, Cu, Zn, Pb, Li). Так, главным источником формирования площадного загрязнения участка промзоны АГМП являются выбросы ртутного завода, а локального загрязнения – штольневые отвалы, пункты захоронения РСО и выходящие на эрозионный срез рудные объекты. Основной поток рассеяния ртути в долинах транзитных рек Ярлыамры и Чибитка сформирован твердыми и жидкими отходами предприятия – шлаками (огарками) и фильтрующимися через них технологическими водами металлзавода. Второстепенные лито- и гидрохимические потоки ртути создают отдельные рудные объекты, захоронения РСО, отвалы и водоотлив штолен, а также технологические дороги, отсыпанные огарками. Морфология, размеры, интенсивность и внутреннее строение наложенных ореолов и потоков рассеяния ртути зависят от ряда природных факторов, в частности, от термического режима и количества осадков, скорости и направления господствующих ветров, крутизны, экспозиции и обводненности горных склонов, наличия геохимических барьеров и пр.

Согласно [6] геохимические ореолы, созданные отходами АГМП, относятся к эпигенетическому наложенному типу вейстогенных природно-техногенных аномалий, образованных процессами миграции перемещенного и частично преобразованного природного минерального сырья. Проведенным изучением установлено, что в специфических природных условиях района АГМП основными факторами влияния предприятия на окружающую среду являются (в порядке значимости): выбросы токсичных газов; испарение и фильтрация технологических вод; плоскостной смыв, водный и ветровой перенос отходов добычи и передела руд и РСО. Так, в неочищенных выбросах металлзавода присутствует 17 токсичных ингредиентов [1], в т. ч. ртуть (среднее содержание 6.3 мг/м^3). В отходах добычи руд ее содержание достигает 270 и более мг/кг, а в отходах обжига (огарках) 7900 мг/кг при среднем 160 мг/кг (76 ПДК для почв). Технологические воды металлзавода содержат ртуть до 13.9 мг/дм^3 , а также около десятка ТМ, в концентрациях превышающих ПДК. Величина техногенной добавки в используемую воду р. Ярлыамры в них составляет для ртути 2300 раз (Ni, Zn, Cu, As, Sb > 30 раз, Cl⁻, SO₄²⁻ > 10 раз). Установлено, что ведущими типами механического поступления ртути и ее элементов-спутников в объекты окружающей среды являются ветровой и водный перенос пыли, гидро- и аэрозолей отходов предприятия при подчиненной роли химической миграции элементов и их соединений в виде водорастворимых форм, образующихся при растворении сульфидных, гидроокисных и других слабоустойчивых в приповерхностных условиях минералов. Имеет также место частичное химическое выветривание механически перемещенной минеральной пыли [4]. Кроме слабо проявленного пыления отходов (дальность переноса пылеватого материала не превышает 100-300 м), все объекты размещения отходов АГМП эмитируют ртуть в приземную атмосферу. Так, ее концентрация в атмосферических ореолах над огарками достигает $0.1-0.3 \text{ мкг/м}^3$. Кроме водного переноса и дефляции, механическому переносу минеральной пыли способствуют и другие природные факторы – плоскостная и линейная эрозия, гравитационные процессы (осыпание, оползание) и пр.

Имеющиеся данные показывают, что механические ореолы и потоки рассеяния ртути проявлены, в основном, в верхнем слое почв в интервале 0-10 см, а

ее солевые ореолы проникают до глубины 30-50 см, особенно под штольневыми отвалами и ниже их по склону. При этом они тяготеют к горизонтам, обогащенным гумусом, гидроокислами железа, марганца и алюминия, что указывает на существенную роль органического и оксидного геохимических барьеров в локализации солевых ореолов ртути. Для таких локальных ореолов, продуцируемых объектами размещения отходов АГМП, характерна языкообразная форма, резкое уменьшение содержания ртути при удалении от источника загрязнения и протяженность в зависимости от крутизны склона от первых сотен метров до 0.5 км. Эти особенности латеральной миграции и высокая геохимическая подвижность ртути проявлены даже для участков "современных" (1990-х гг.) несанкционированных захоронений РСО, где установлено "сползание" ее новообразованных литохимических ореолов по склону на расстояние до 50 м [4].

Водная миграция ртути в растворенном состоянии происходит в режиме внутриводной фильтрации технологических вод в р. Ярлыамры и далее в р. Чибитка. По мере транзита речная вода самоочищается, в основном, путем разбавления и выпадения в донные осадки тонкой фракции ртутьсодержащих частиц, в незначительной степени за счет выпадения нерастворимых химических осадков.

Вышеизложенное находит свое подтверждение в распределении основных ртути и других ТМ в воде транзитной р. Ярлыамры. Так, ниже промзоны АГМП их слабо повышенные концентрации (за счет влияния Акташского рудного поля) увеличиваются от 2 до 9.6 раз (табл. 4).

Таблица 4. Концентрации ТМ (мкг/дм³) в воде р. Ярлыамры при работе АГМП

Место взятия проб	Hg	Zn	Cu	Pb	Cd
В 0.5 км выше АГМП	0.05	3.2	4.9	1.0	1.0
В 0.5 км ниже АГМП	0.20	6.2	16.1	9.6	7.4
В 5 км ниже АГМП	0.42	3.7	5.5	1.5	1.2

При транзите загрязненных речных вод концентрации ртути и других ТМ в них уменьшаются очень медленно, что свидетельствует о низком потенциале самоочищения рек (быстрое течение, каменистое русло, низкая температура воды и др.). Фоновые концентрации ртути и других ТМ в воде "восстанавливаются" на расстоянии 8-10 км ниже АГМП, которое можно считать длиной техногенных гидрохимических потоков, являющихся источником вторичного загрязнения донных осадков транзитных водотоков.

Водный перенос тонкой фракции отходов добычи и передела руд (РСО) еще более значителен – до 20 км. Содержание ртути в донных осадках р. Ярлыамры резко возрастает у АГМП (до 103 мг/кг) и затем постепенно уменьшается вниз по течению (рис. 1).

Изучение распределения форм нахождения ртути в воде р. Ярлыамры показало, что в вышеотмеченном потоке проявлены тесные ($r=0.84-0.94$) линейные связи между массой взвешенных частиц и сорбированной на них ртути, а также между ее сорбированной и растворенной формами. Отношение последних не зависит от содержания ртути и закономерно изменяется от верховьев р. Ярлыамры вниз по ее течению.

Установлено, что на участке АГМП содержание ртути в воде заметно увеличивается, но преобладание ее сорбированной формы над растворенной сохраняется. В интервале 5-10 км ниже предприятия валовое содержание ртути в воде уменьшается, а ее растворенная форма начинает превалировать над сорбированной (рис. 2). Это указывает на постепенное осаждение взвешенных частиц и уве-

личение перехода сорбированной на них ртути в растворимую форму, что подтверждает данные исследований [7].

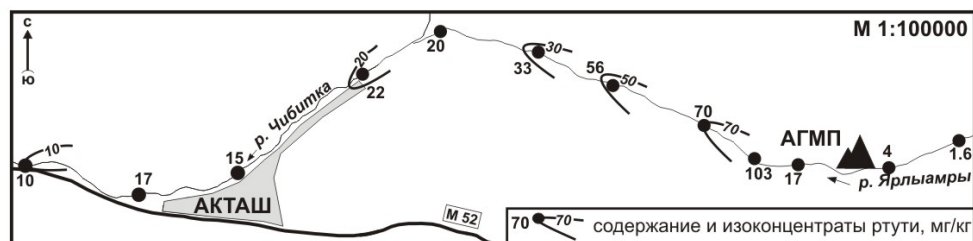


Рис. 1. Характер распределения ртути в илистых донных осадках транзитных рек.

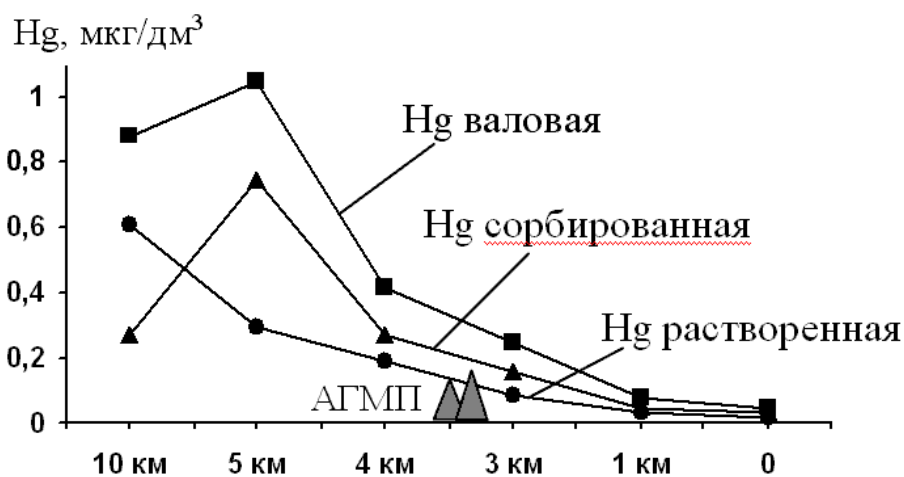


Рис. 2. Поведение форм ртути в воде р. Ярлыамры на участке АГМП.

В заключение необходимо отметить низкие уровни перехода ртути из твердых отходов АГМП в их жидкую фазу. На примере технологических вод металлостроительного завода в водную фазу переходит около 7×10^{-5} содержащейся в огарках ртути (других ТМ – $2-30 \times 10^{-5}$). Низки и показатели транслокационные свойства ртути – в сопряженные с почвами травянистые растения переходит всего лишь 1-1.5 % металла.

Таким образом, изученные особенности поведения ртути позволили наметить модель ее миграции в природных средах района АГМП, уточняющую представления [8, 9] о формировании при воздействии токсичных отходов наложенных атмо-, сноу-, лито-, гидро- и биогеохимических ореолов рассеяния, которые в сочетании с природными аномалиями создают сложную экогеохимическую обстановку в зоне влияния предприятия.

Литература

1. Сакадгов А.С. Характер и масштабы влияния на окружающую среду отходов горнодобывающих предприятий Республики Алтай: Автореф. дис. канд. г.-м. наук. Томск: 2008. 22 с.

2. Пузанов А.В., Архипов И.А., Робертус Ю.В., Сакладов А.С. Акташское ртутное месторождение и промзона АГМП (Юго-Восточный Алтай) как источник поступления ртути и сопутствующих элементов в объекты окружающей природной среды // IV Межд. научн.-практ. конф. "Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде". Том I. Семипалатинск: 2006. С. 122-128.

3. Робертус Ю.В., Любимов Р.В., Сакладов А.С. Новые данные о вещественном составе сырья и отходов Акташского ГМП // Бюлл. "Природные ресурсы Горного Алтая". – 2006. – № 1. – С. 83-85.

4. Робертус Ю.В., Любимов Р.В., Архипов И.А. Результаты работ по изучению экологического состояния объектов окружающей среды в районе Акташского ГМП и пос. Акташ. – Горно-Алтайск: 2009. – 75 с.

5. Селин П.Ф. Сводная карта вторичных литохимических ореолов ртути и элементов-спутников Курайской рудной зоны. – Бийск, 2005.

6. Геохимия окружающей среды / Ю.А. Саэт, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

7. Таусон Л.В., Зубков В.С., Калмычков Г.В., Меньшиков В.И. Формы нахождения ртути в твердом стоке и донных наносах бассейна р. Катунь // Геология и геофизика. – 1995. – Т. 36, № 2. – С. 1215-1218.

8. Елпатьевский П.В. Геохимия миграционных потоков в природных и природно-техногенных геосистемах. – М.: Наука, 1993. – 252 с.

9. Голева Р.В. Клочков А.С., Пронин А.П. Принципы разбраковки токсичных природных и техногенных геохимических аномалий // Геоэкологические исследования и охрана недр. – 1994. – № 3. – С. 33-38.

РТУТЬ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ ФОНОВЫХ РАЙОНОВ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ: УРОВНИ, ОЦЕНКА РИСКА

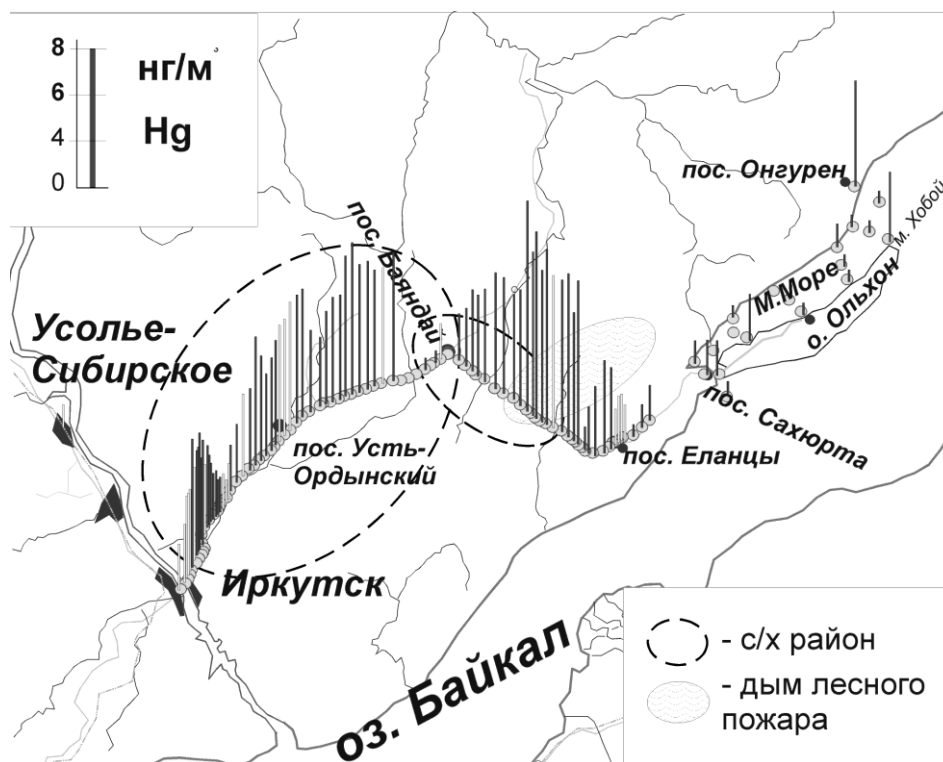
Е.Н. Тарасова, Е.А. Мамонтова, Л.Д. Андрулайтис

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, tarasova@igc.irk.ru

Проблема загрязнения ртутью – одна из актуальных проблем современного мира. Ртуть – токсичный металл, поступает в окружающую среду, как из природных, так и антропогенных источников и способен переноситься на большие расстояния по атмосферному воздуху [1]. На территории Иркутской области проблема ртутного загрязнения в большей степени связана с хлор-щелочным производством на предприятиях Усолья-Сибирского и Саянска [2, 3]. За 35 лет работы комбината «Усольехимпром» в окружающую среду поступило 1327 т ртути, в том числе 76 т в р. Ангару (Братское водохранилище) и 78,2 т в атмосферу [4, 5]. Наиболее изученным в отношении загрязнения ртутью данными предприятиями и влияния ртути на здоровье населения является Братское водохранилище [2-7 и др.].

Целью настоящего сообщения является определение уровней содержания ртути в атмосферном воздухе в Ольхонском районе (пролив Малое Море на оз. Байкал и его побережье) и по трассе пос. Сахюрта – Баяндай – Иркутск и выявление степени опасности для жителей населенных пунктов на побережье Байкала, в сельскохозяйственных районах и г. Иркутске.

Исследования содержания ртути в атмосферном воздухе проводилось во время экспедиционных работ в сентябре 2007 г. в проливе Малое Море, оз. Байкал, на побережье у пос. Онгурен и Сахюрта, а также во время движения автомашины по трассе пос. Сахюрта – Баяндай – Иркутск (см. рис.) [8].



Распределение содержания ртути в воздухе над проливом Малое Море и на его побережье.

Были получены данные для 108 станций, включая 17 станций в проливе Малое Море и в открытом Байкале и 91 станции на побережье Байкала и по тракту Сахюрта – Баяндай – Иркутск. Измерения концентраций ртути в воздухе велись в непрерывном режиме на анализаторе РА-915+, т.е. отбор проб воздуха проводился одновременно с проведением измерений путем прокачки воздуха через аналитическую кювету находящимся в анализаторе побудителем воздуха. Время установления показаний на блоке индикации не более 20 секунд. Встроенная аккумуляторная батарея позволяет непрерывно работать не менее 3-х часов. Сорбционный фильтр предотвращает попадание пыли в измерительный блок анализатора. Относительная погрешность $\pm 20\%$. Контроль показаний анализатора проводился по встроенной контрольной кювете перед началом работы. Расчеты неканцерогенных рисков для здоровья человека от воздействия ртути в атмосферном воздухе проводились в соответствии с «Руководством по оценке риска...» (Р 2.3.10.1920-04).

Содержание ртути в атмосферном воздухе на исследованной территории изменялось от < 1 до 18 нг/м^3 , составляя в среднем $6,26 \text{ нг/м}^3$. Полученные данные значительно ниже гигиенических нормативов ($0,3 \text{ мкг/м}^3 = 300 \text{ нг/м}^3$) (ГН 2.1.6.1338-03) и найденных в воздухе рабочей зоны на «Усольехимпроме» ($26 \pm 4 \text{ мкг/м}^3$ в 2000-2003 гг.) [9] и сравнимы с концентрациями ртути в атмосферном воздухе г. Усолье-Сибирское в 2 км от «Усольехимрома» ($н/о-20 \text{ нг/м}^3$) [9]. Эти величины также сопоставимы с фоновыми районами в Забайкалье ($1-11 \text{ нг/м}^3$) [10], сравнимы и выше, чем в воздухе Канадской Арктики ($1,54 \text{ нг/м}^3$) [1].

Концентрации ртути в воздухе над поверхностью Малого Моря были ниже, чем на побережье Байкала и по тракту Сахюрта – Баяндай – Иркутск (1,53 и 7,15 нг/м³, соответственно). Наибольшие концентрации ртути над поверхностью воды в проливе Малое Море были обнаружены около м. Хобой у северной оконечности о. Ольхон и в южной части пролива (4-6 нг/м³) (рис.). В остальных точках значения достигали 2 нг/м³. Ртуть в воздухе над открытым Байкалом найдена на уровне 1 нг/м³. Полученные результаты соответствуют данным по ртути в воздухе над поверхностью Байкала в июне 1992 года (1,45 (0,73-2,31) нгHg/м³) [11]. Концентрации ртути в воздухе на побережье Байкала и по тракту Сахюрта – Баяндай – Иркутск изменялись в больших пределах (до 18 нг/м³), составляя в среднем 7,15 нг/м³. 77 % проб показали концентрации ртути выше фонового содержания в атмосферном воздухе в Северном полушарии (2 нг/м³) [12]. Влияние на уровни ртути в воздухе могли оказывать несколько факторов: разломы (например у пос. Онгурен). Повышение концентраций в воздухе над разломами («ртутное дыхание») Байкальской рифтовой зоны было показано [13]; лесные пожары; использование ртутьсодержащих пестицидов в сельском хозяйстве; продукты горения мусора в домашних печах в населенных пунктах; выбросы предприятий, автотранспорта и др.

Ингаляционный путь является основным для поступления неорганической ртути в организм человека [14]. Около 80 % паров ртути при дыхании задерживается в легких и поступает в организм [15]. Органами и системами мишенями для ртути являются нервная, иммунная, репродуктивная и эндокринная системы, почки (Р 2.3.10.1920-04). Оценка неканцерогенного риска проводится по индексам опасности (ИО). Суточное поступление, рассчитанное по полученным в настоящем исследовании данным составляло в среднем 1,64 нг/кг массы тела человека, с максимумом до 4,11 нг/кг. В поселках сельскохозяйственных районов по тракту Баяндай-Иркутск и на территории, прилегающих к разломам (пос. Онгурен), суточная доза составляла около 2 нг/кг, тогда как в Еланцах (тракт Сахюрта-Баяндай) – 0,96 нг/кг, а в Иркутске – 1,37 нг/кг. Индекс опасности для взрослого населения, соответственно, составлял в среднем 0,005, с максимумом 0,014, что говорит об отсутствии вероятности появления неблагоприятных эффектов от воздействия ртути при поступлении с атмосферным воздухом. Однако следует учитывать также поступление ртути с продуктами питания, питьевой водой и с частицами почвы, что должно значительно увеличить индекс опасности. Для сравнения: ИО при ингаляционном пути в пос. Балаганск составлял 0,03, а в жилой зоне г. Усолье-Сибирское – 0,8 и в условиях рабочей зоны – 22 [9]. Суммарной ИО (ингаляционный, пероральный и перкутанный пути поступления) соответственно составляли в Балаганске – 3,6, для населения г. Усолье-Сибирское – 1,31 и для работающих на Химпроме – 23,3 [9].

Таким образом, концентрации ртути в исследованных районах Малого Моря и по тракту Сахюрта – Баяндай – Иркутск соответствуют уровням ртути, найденным в фоновых районах. Незначительное повышение содержания ртути возможно вследствие влияния тектонических разломов, лесных пожаров, использования ртуть-содержащих пестицидов в сельском хозяйстве, сжигания мусора, выбросов предприятий, автотранспорта и др. Индекс опасности для взрослого населения при ингаляционном поступлении ртути на исследованной территории значительно ниже, чем в сельских районах, расположенных около Братского водохранилища, и в г. Усолье-Сибирское и говорит об отсутствии вероятности появления неблагоприятных эффектов от воздействия ртути при поступлении с атмосферным воздухом. Необходимо проведение дополнительных исследований

для определения суммарного индекса опасности для данных территорий (Ольхонский район и по тракту Баяндай-Иркутск).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 07-05-00697, 10-05-00663.

Литература

1. AMAP Assessment 2002: Heavy Metals in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment program (AMAP). Oslo, Norway. 2005. 265 p.
2. Гребеникова В.И., Бутаков Е.В., Зеленая О.Г. Оценка состояния ртутного загрязнения на территории, окружающей ООО «Усольехимпром» (Иркутская область) // Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды. Т. 1. Иркутск: Изд-во Ин-та географии СО РАН. 2007. С. 151-155.
3. Ефимова Н.В., Рукавишников В.С. Медико-экологическая оценка ртутной опасности для населения Иркутской области // Гигиена и санитария. 2001. № 1. С. 19-21.
4. Коваль П.В., Руш Е.А., Королева Г.П. и др. Оценка воздействия источника ртутного загрязнения на компоненты природной среды Приангарья // Экол. вестник Сев. Кавказа. 2006. Т. 2. № 1. С. 41-59.
5. Руш А.А., Коваль П.В., Удодов Ю.Н. и др. Очистка поверхностного стока предприятия «Усольехимпром» (проблемы снижения поступления ртути в экосистему Братского водохранилища) // Инженерная экология. 2007. № 5. С. 3-15.
6. Коваль П.В., Калмычков Г.В., Лавров С.М. и др. Антропогенная компонента и баланс ртути в экосистеме Братского водохранилища // ДАН. 2003. Т. 388. № 2. С. 225-227.
7. Коваль П.В., Удодов Ю.Н., Андрулайтис Л.Д. и др. Ртуть в воде истока р. Ангары: пятилетний тренд концентраций и возможные причины его вариации // ДАН. 2003. Том 389. № 2. С. 235-238.
8. Тарасова Е.Н., Мамонтова Е.А., Мамонтов А.А. и др. Ртуть в проливе Малое Море озера Байкал // Вестник Рос. военно-мед. академии. 2008. № 3. С. 73.
9. Безгодов И.В. Гигиеническая оценка ртутного загрязнения в Иркутской области. Автореф. дис. ... канд. мед. наук. Иркутск. 2006. 23 с.
10. Лапердина Т.Г., Туляков А.В., Егоров А.И. и др. Ртутное загрязнение окружающей среды в зонах влияния золотодобывающих предприятий Забайкалья // Химия в интересах устойчивого развития. 1995. № 3. С. 57-67.
11. Meuleman C., Leermakers M., Baeyens W. Mercury speciation in Lake Baikal // Water, Air, and Soil Pollution. 1995. Vol. 80. P. 539-551.
12. Environmental health criteria 86. Mercury. Environmental aspects. WHO. Geneva, 1989.
13. Коваль П.В., Удодов Ю.Н., Саньков В.А. и др. Геохимическая активность разломов Байкальской рифтовой зоны (ртуть, радон и торон) // Геохимия. 2006, № 3. С. 389-393.
14. Ревич Б.А., Авалиани С.Л., Тихонова Г.И. Экологическая эпидемиология: учебник для высш. учеб. заведений. М.: Изд. центр «Академия». 2004. 284 с.
15. Environmental health criteria 1. Mercury. WHO. Geneva, 1976.

ИСТОЧНИКИ И ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ РТУТЬЮ НА ТЕРРИТОРИИ БЕЛАРУСИ

В.С. Хомич, С.В. Какарека, Т.И. Кухарчик, С.В. Савченко

*Институт природопользования НАН Беларуси,
Минск; valery_khomich@mail.ru*

В последние годы значительно повысился интерес к вопросам изучения и оценки техногенных потоков ртути, выявления особенностей ее поведения в окружающей среде, разработке и реализации мероприятий по очистке загрязнен-

ных территорий [8-15]. Активизации международной деятельности способствовала Программа по ртути в рамках ЮНЕП (2001 г.). О необходимости дальнейшей координации действий в отношении ртути с целью минимизации негативных последствий ее воздействия на экосистемы и человека свидетельствует принятое в феврале 2010 г. на 25-сессии Совета управляющих Программы ЮНЕП решение по подготовке глобального юридически обязательного документа по ртути.

В Беларуси отсутствуют крупные эмиттеры ртути – так называемые «ртутные производства», связанные с ее добычей, получением или использующие ртуть в технологическом процессе (производство хлора и каустической соды, ацетальдегида, ртутьсодержащих приборов и др.). Тем не менее, проблема ртути существует, что обусловлено широким использованием ртутьсодержащих ламп, термометров, других приборов, являющихся вторичными источниками загрязнения окружающей среды и требующих контроля. Это подтверждается рассмотрением проблемы обращения с ртутьсодержащими отходами органами управления различных иерархических уровней [4, 5]. О возможности негативных последствий воздействия ртути на здоровье человека свидетельствуют данные о повышенном содержании ртути в крови и моче детей: в целом по стране эти показатели составляют 50,8% и 37,6%, по Минску – соответственно 84% и 72% [16].

В статье рассмотрены источники поступления ртути в окружающую среду на территории Беларуси, обобщены результаты изучения содержания ртути в техногенных субстратах, почвах, донных отложениях. Показаны уровни накопления ртути в почвах урбанизированных территорий и в зонах локальных источников воздействия, а также проблемы регулирования ртутьсодержащих отходов.

Источники и пути поступления ртути в окружающую среду. Выбросы в атмосферу. В Беларуси выбросы ртути статистикой не учитываются. Однако результаты расчета по методологии Программы ЕМЕП свидетельствуют о том, что ежегодно в атмосферный воздух поступает от 0,5 до 0,7 т ртути [1, 2, 6]. Основным источником выбросов ртути является производство цемента, на долю которого приходится до 90% суммарной эмиссии ртути в атмосферу. Поступление ртути в атмосферу обусловлено использованием в технологическом процессе производства цемента добавок и, прежде всего, пиритных огарков. Согласно [1], содержание ртути в пиритных огарках составляет в среднем 2,1 мг/кг, в золе ТЭЦ – 0,12 мг/кг. Существенный вклад в выбросы ртути вносят также сжигание топлива в энергетике и коммунально-бытовом секторах, а также производство металлов. Установлено, что содержание ртути в пылевых выбросах может варьировать от значений ниже предела обнаружения до нескольких миллиграмм на килограмм [1].

Для сравнения отметим, что в России в атмосферу в 2001/2002 г. выбросы ртути составили 39 т, из которых 37 % обеспечивали процессы сжигания угля и около 22% - процессы в цветной металлургии [10]. В глобальном масштабе выбросы ртути от антропогенных источников в среднем оцениваются в 1930 т (по состоянию на 2005 г.), при этом 45% обеспечивают процессы сжигания топлива, около 18% - процессы добычи золота кустарным способом [11].

Следует отметить, что оценка выбросов ртути в атмосферу, как и других тяжелых металлов, в значительной степени осложняется отсутствием измерений их содержания в отходящих газах. Это связано с низкой обеспеченностью проботборным и химико-аналитическим оборудованием, а также нормативно-методической базой. Так, в Беларуси только в марте 2010 г. утвержден СТБ 17.13.05-12-2010/EN 13211: 2001 «Охрана окружающей среды и природопользо-

вание. Аналитический контроль и мониторинг. Выбросы от стационарных источников. Руководство по определению суммарного содержания ртути» (Постановление Госстандарта Республики Беларусь от 29 марта 2010 г. №9).

Атмосферные выпадения. По модельным расчетам Метеорологического синтезирующего центра «Восток» Программы ЕМЕП (данные на 2006 г.), годовой поток выпадений ртути от антропогенных источников на территорию Беларуси составляет 0,98 т, 84% которых обеспечивается за счет трансграничного переноса.

Сточные воды. Поступление ртути со сточными водами, как и с выбросами в атмосферу, в Беларуси не контролируется и статистикой не учитывается. Единичными пока являются измерения содержания ртути в осадке сточных вод (ОСВ), который по сути является индикатором их качества. Так, согласно нашим данным, содержание ртути в ОСВ крупного промышленного города (г.Гомель) варьирует от 0,2 до 1,43 мг/кг. Одним из источников поступления ртути в сточные воды являются разбитые ртутные лампы и термометры. Как известно, одним из способов демеркуризации помещений в случае аварийных ситуаций является влажная уборка с использованием 1%-го раствора йода или мыльно-содового раствора. При этом для населения это, пожалуй, преобладающий способ ликвидации последствий утечки ртути из термометров. Более того, собранные капельки ртути, по экспертным оценкам Е.П. Янина (2004), также в 50% случаев могут оказаться в канализации.

Ртутьсодержащие отходы. Об объемах накопленных и образующихся ртутьсодержащих отходов в Беларуси можно судить на основании статистических данных (по форме 1-отходы), данных Министерства по чрезвычайным ситуациям, а также экспертных оценок. Согласно статистическим данным, в 2008 г. в Беларуси образовалось 1,4 млн. шт. отработанных ртутных ламп и люминесцентных трубок, 1,4 т угля-поглотителя, 395 т стекла от переработки ртутных ламп, 9300 штук ртутных термометров. Всего на территории предприятий накоплено около 1,8 тыс. т стекла от переработки ртутных ламп. Кроме того, на полигоне токсичных отходов в Гомельской области накоплено примерно 23 т ртутьсодержащих отходов, а в подразделениях МЧС (по состоянию на 2009 г.) – 0,19 т чистой ртути и 0,23 т ртутьсодержащих отходов (отходы, образовавшиеся в результате демеркуризации помещений). Как следует из приведенных данных, перечень учитываемых ртутьсодержащих отходов весьма ограничен, что обусловлено отсутствием четкой системы обращения с ними, включающей все виды отходов и источники их образования. В настоящее время осуществляется сбор и утилизация ртутьсодержащих ламп только от предприятий. В Беларуси функционируют 4 предприятия по переработке ртутных ламп мощностью 3,5 млн. шт в год.

Вместе с тем следует отметить, что проблема ртутных ламп решена лишь частично, поскольку сбор и утилизация таких ламп от населения, как и других ртутьсодержащих приборов не налажены. Пока не решена проблема сбора и утилизации ртутных термометров. Это означает, что ртуть из разбитых термометров в большинстве случаев поступает в окружающую среду. Нами выполнена ориентировочная оценка объема ртути, которая может находиться в ртутных термометрах, используемых населением. Расчеты, выполненные с использованием методических подходов Е.П.Янина (2004), показали, что в Беларуси может насчитываться около 6,5 млн. ртутных термометров с общим содержанием ртути 13,3 т. Ежегодные потери ртути и ее поступление в окружающую среду с поврежденными термометрами может составлять 1,3 т. Это примерно в 2 раза превышает поступление ртути в окружающую среду с выбросами в атмосферу.

Следует подчеркнуть, что приведенные величины могут существенно увеличиться при учете других источников ртути (в том числе ртутных термометров в поликлиниках, организациях), ртутьсодержащих барометров и других приборов. Несомненно, что часть ртути из ртутьсодержащих отходов поступает в окружающую среду. Только по официальным данным, за 6 мес. 2009 г. было осуществлено более 400 выездов подразделений МЧС на проведение демеркуризационных работ. Однако, как указывалось выше, чаще всего ликвидация последствий разбитых термометров осуществляется населением самостоятельно.

Твердые отходы. Нами изучен химический состав отходов ряда производственных процессов, в том числе металлургии и машиностроения, химической промышленности (преимущественно, производства фосфорных удобрений) (см. табл.). Относительно низкие зафиксированные концентрации данного поллютанта характеризуют лишь определенный тип техногенных субстратов, но они не отражают весь диапазон возможных значений для полигонов-накопителей твердых коммунальных и производственных отходов, куда могут поступать и ртутьсодержащие отходы.

Таблица. Содержание ртути в твердых отходах (полигоны г.Гомеля)

Отходы (количество проб)	Содержание ртути, мг/кг
Отходы металлур. и маш. пр-ва (4)	0,01-0,25
Фосфогипс (3)	0,02-0,12
Отходы химического пр-ва (1)	0,14
Коммунальные отходы (1)	0,25

Применение пестицидов. Один из источников поступления ртути в окружающую среду – применение ртутьсодержащих пестицидов. В Беларуси на протяжении длительного времени, как и в других странах, применялся протравитель гранозан (1,8% д.в.). Объемы его применения составляли: в 1990 г. - около 12 т, в период с 1991 по 1997 – 0,07-0,34 т., в 1998 -1999 гг. – соответственно 4,05 и 3,11 т, в 2000 – 0,16 т., в 2001 - 1,64 т. Это означает, что ежегодно с протравителем семян в почву могло поступать до 200 кг ртути. С 2000 г. официально применение гранозана запрещено. Часть ртутьсодержащих залежавшихся и потерявших потребительские свойства пестицидов оказалась захороненной, имеются также устаревшие пестициды на складах; идентификация таких отходов весьма проблематична.

Ртуть в окружающей среде. Поиск и анализ данных о содержании ртути в компонентах природной среды Беларуси показал, что для всесторонней и детальной оценки их явно недостаточно. Ртуть не включена в перечень наблюдаемых параметров Национальной системы мониторинга окружающей среды Республики Беларусь (НСМОС); как правило, ртуть не изучается также при выполнении эколого-геохимических исследований (из-за сложностей химико-аналитического определения). В связи с введением в действие в 2007 г. локального мониторинга земель начаты наблюдения на цементных предприятиях и предприятиях металлургического и машиностроительного профиля.

Тем не менее, имеющиеся данные о замеренных концентрациях ртути [3, 7] позволяют сделать вывод об отсутствии в Беларуси значительных территорий, загрязненных ртутью, наподобие территорий в зоне воздействия хлор-щелочных предприятий в Павлодаре [13] или Киеве [15]. Исключение, вероятно, могут составлять места хранения и захоронения устаревших и непригодных пестицидов, а также хранения ртутьсодержащих отходов, где возможны непосредственные поступления ртути в окружающую среду.

Ранее выполненное обобщение [7] показало, что в почвах фоновых территорий Беларуси содержание ртути варьирует от значений ниже предела обнаружения до 0,37 мг/кг, и в целом достаточно хорошо согласуется с данными для фоновых территорий различных регионов мира.

В почвах городов Беларуси диапазон содержания ртути значительно шире, с максимальными значениями 3,6 мг/кг сух.в-ва. Рекогносцировочные исследования, выполненные Н.П.Петровым в 12 городах, свидетельствуют о достаточно низком содержании ртути в почвах: в большинстве обследованных городов средние значения близки фоновым. Из общего количества отобранных проб (83) лишь в одном случае зафиксированы концентрации выше ПДК, а из городов повышенными значениями выделяется Витебск: в 55 % проб содержание ртути больше 0,4 мг/кг. Пространственная структура распределения ртути в почвах города изучалась нами на примере г.Гомеля [3, 7]. Среднее содержание ртути в поверхностном горизонте почв города составило 0,12 мг/кг сух. в-ва, медианное значение – 0,07 мг/кг, коэффициент вариации – 211 %. Из общего числа анализируемых проб предельно-допустимые концентрации для почв (2,1 мг/кг) превышены в трех случаях. В пространственном отношении распределение ртути отличается значительной пестротой. Выявленные аномалии весьма ограничены по площади и выделяются в различных частях города. Одна из них, небольшая, но достаточно четкая и интенсивная, приурочена к району индивидуальной застройки в центральной части города. Концентрации ртути, достигающие 0,6–1,56 мг/кг, зафиксированы здесь в почвах огородов. Ряд локальных аномалий выявлен также близ промышленных предприятий, в том числе на пустырях, где периодически формируются стихийные свалки отходов. Среднее содержание ртути в почвах разных функциональных зон г.Гомеля составило, мг/кг: многоэтажная застройка – 0,12, индивидуальная жилая – 0,13, промышленная – 0,15, сельскохозяйственная – 0,12, рекреационная – 0,09, saniрующая – 0,23, неиспользуемые территории – 0,08. Установлено, что повышенными средними значениями характеризуются лишь saniрующие ландшафты. Источниками поступления ртути здесь являются фильтраты со свалки бытовых отходов и отстойников очистных сооружений. Об этом свидетельствуют высокие концентрации ртути в грунтовых водах шурфов, заложенных в зоне влияния указанных объектов: 1,1–1,3 мкг/дм³, что в 2,2–2,6 раза выше допустимого уровня. Аналогичные данные для почв saniрующих ландшафтов получены при исследовании ряда других полигонов Беларуси: содержание ртути находится в пределах 0,01–1,05 мг/кг. При этом максимальные концентрации ртути приурочены к перегнойно-аккумулятивному горизонту почв.

Результаты локального мониторинга почв, полученные авторами в последние годы, позволяют отметить, что содержание ртути в почвах промплощадок металлургических и машиностроительных предприятий при значительной вариабельности значений (от <0,01 до 1,67 мг/кг) характеризуются относительно невысокими средними концентрациями: от 0,05 до 0,13 мг/кг, что близко к средним значениям для городских почв в целом.

Содержание ртути в донных отложениях находится в диапазоне 0,01–1,47 мг/кг при среднем значении 0,19 мг/кг. Представленные данные характеризуют водотоки и водоемы г.Гомеля, где было отобрано 28 проб донных отложений. Наиболее высокие концентрации ртути выявлены в донных отложениях Мильчанской канавы – приемника сточных вод ряда промышленных предприятий города, а также в р.Уза, в которую сбрасываются сточные воды города после очистки.

Заключение. В целом, наиболее значимыми источникам поступления ртути в окружающую среду на территории Беларуси являются ртутьсодержащие

отходы, выбросы в атмосферу от цементных производств и коммунальные отходы (включая осадок сточных вод), в состав которых попадает ртуть из разбитых ламп и термометров. Первоочередными мерами по уменьшению потока ртути в окружающую среду на территории Беларуси должны стать организация сбора ртутьсодержащих отходов у населения, в организациях и учреждениях, а также отходов, образовавшихся после демеркуризационных работ.

Литература

1. Выбросы тяжелых металлов в атмосферу: опыт оценки удельных показателей / Какарека С.В., Хомич В.С., Кухарчик Т.И., Логинов В.Ф. и др. Минск: Институт геологических наук НАН Беларуси, 1998. 156 с.
2. *Какарека С.В.* Трансграничное загрязнение атмосферного воздуха и его регулирование. Минск: Беларус. навука, 2009 – 320 с.
3. *Какарека С.В., Кухарчик Т.И., Лысенко А.Н., Хомич В.С.* Ртуть в почвенном покрове городских ландшафтов // Доклады АН Беларуси. 1997. Том 41. № 6. С. 93-98.
4. Комплекс мер по совершенствованию организации сбора ртути, ртутьсодержащих и иных опасных отходов (Утв. Зам. премьер-министра Республики Беларусь Бамбизой И.М. 30 июля 2009 г, № 06/214-328).
5. Решение Минского городского исполнительного комитета от 04.01.2001 № 12 «О порядке учета, сбора, хранения и транспортировки ртутьсодержащих отходов в г. Минске»
6. Состояние природной среды Беларуси: экол.бюл. 2008 / Под ред. В.Ф. Логинова. Минск, 2009. 406 с.
7. Хомич В.С., Какарека С.В., Кухарчик Т.И. Экогеохимия городских ландшафтов Беларуси. Минск: РУП «Минсктиппроект», 2004. 260 с.
8. *Янин Е.П.* Ртутные лампы как источник загрязнения окружающей среды. М: ИМГРЭ, 2005. 28 с.
9. *Янин Е.П.* Ртутные термометры: экологические аспекты производства, использования и утилизации. М.: ИМГРЭ, 2004. 55 с.
10. ACAP, 2005. Assessment of Mercury Releases from the Russian Federation. Prepared for the Arctic Council by: Russian Federal Service for Environmental, Technological and Atomic Supervision. Danish Environmental Protection Agency COWI A/S// <http://acap.arctic-council.org/admin/media.php?mid=48>
11. AMAP/UNEP, 2008. Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment. Arctic Monitoring and Assessment Programme / UNEP Chemicals Branch. -159 pp. <www.amap.no>
12. Global Mercury Assessment, 2002. Revised Draft. UNEP Chemicals.
13. *Ilyushenko, M.A., Kamberov, R.I., Kuzmenko, L.V., Yakovleva, L.V.* (2009). Mercury Pollution at Pavlodar/ ISTC Project K-1240p, 2005-2008. ISTC. US EPA, 2007-2009//<http://hg-pavlodar.narod.ru/ru/bm/biomercurey.htm>.
14. Mercury Flows and Safe Storage of Surplus Mercury, 2006. European Commission. Directorate General for Environment. Rue de la Loi, 200. B-1049 Brussels.
15. *Panichkin V.Yu., Ilyushchenko M.A., Postolov L.E.* 2007. Prognosis of mercury polluted groundwater spread outside industrial area of JSC “Radikal” in Kiev, Ukraine and justification of network of groundwater monitoring. <<http://hg-kiev.narod.ru/index.htm>>
16. *Zastenskaya I.* Situation with mercury and its compound in Belarus, management of wastes, main problems and governmental measures for prevention of mercury impacts (in Russian) // Regional awareness-raising Workshop on mercury pollution. A global problem that needs to be addressed. Kiev, Ukraine, 20 - 23 July 2004//http://www.eea.gov.eg/cmuc/cmuc_pdfs/generalrep/Kiev-proceedings-final.pdf.

РТУТЬ В ГРИБАХ НА НАРУШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЯХ

Б.Л. Щербов, А.А. Богущ, М.А. Густайтис, Е.В. Лазарева, И.Н. Щербокова
 Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, boris@uiggm.nsc.ru

В начале 80-х годов прошлого века антропогенная эмиссия ртути в атмосферу превысила природную почти в полтора раза (3600 и 2500 тонн соответственно) [9]. В атмосферном бюджете Сибири, которая не может сравниться по масштабам ртутного загрязнения с европейской частью нашей страны и развитыми странами Европы и Америки, антропогенная составляющая (340 т/год) почти в пять раз превышает природную (70 т/год) [7]. Немалая роль в антропогенном вкладе принадлежит разработке месторождений полезных ископаемых и лесным пожарам. Последний фактор принято считать природным, однако в последние десятилетия 90% возникновения пожаров происходит по вине человека, поэтому нам кажется правильным признать его природно-антропогенным.

Настоящее сообщение посвящено изучению содержания ртути в съедобных грибах, собранных на площадях, претерпевших какое-либо вмешательство со стороны отдельных факторов. В работу включены результаты изучения лесного пожарища в Караканском сосновом бору Новосибирской области и хвостохранилище горнообогатительной фабрики Урского золоторудного месторождения в Кемеровской области. Для выяснения степени ртутного загрязнения грибов на объектах, с прилегающих к ним фоновых территорий собраны аналогичные виды этих растений, способных поглощать химические вещества как из почвы, так и из атмосферы. Выбор отмеченных объектов обусловлен, во-первых, общеизвестным загрязнением окружающей среды при разработке месторождений полезных ископаемых, во-вторых, полученными нами данными при изучении количественной стороны миграции ртути в результате лесных пожаров. Было показано, что ежегодная эмиссия этого опасного токсиканта только при сгорании лесных подстилок в Сибири может составлять от 3,3 до 6,5 т [5]. Эти цифры могут быть уточнены только при получении корректных значений среднегодовой площади лесов, пройденных огнем. В табл. 1 приведены результаты обследования некоторых пожарищ, где отчетливо видна зависимость величины эмиссии ртути от типа пожара.

Таблица 1. Вынос-накопление ртути при различных типах пожаров

Место и тип пожара (регион)	I	II	III	IV	V
п. Волчиха. Верховой повальный (1)	1998	2000	0,092	0,046	-50
п. Вознесенка. Низовой беглый (1)	2004	2004	0,093	0,129	+27,9
п. Н.-Егорьевка. Верховой (1)	1998	2000	0,095	0,046	-51,6
п. Ракиды. Верховой повальный (1)	1997	2000	0,045	0,018	-59,8
п. Северка-1. Верховой (1)	2000	2003	0,086	0,063	-26,7
п. Северка-2. Верховой (1)	2003	2003	0,096	0,066	-31,3
п. Мирный. Верховой (1)	1997	2006	0,03	0,021	-30
п. Ерестная. Низовой (2)	2004	2004	0,087	0,053	-39
п. Иля. Верховой повальный (3)	2004	2004	0,053	0,031	-41,5
п. Ара-Иля. Верховой повальный (3)	2001	2004	0,072	0,037	-48,6
п. Тарко-Сале. Низовой (4)	2000	2000	0,0026	0,021	-19,2
п. Ханымей. Низовой (4)	1997	2000	0,036	0,030	-16,7
г. Улан-Удэ. Низовой (5)	2003	2003	0,057	0,033	-12

Примечание. I – год возникновения пожара, II – год обследования пожарища, III и IV – содержание ртути в свежем лесу и на пожарище, V – % выноса-накопления ртути на пожарище. В скобках регион: 1 – Алтайский край, 2 – Новосибирская область, 3 – Иркутская область, 4 – Ямало-Ненецкий автономный округ, 5 – Республика Бурятия.

В свете приведенных сведений естественным представляется вопрос, чем в содержании ртути отличаются растения, произрастающие на месте пожарищ, от своих аналогов с ненарушенных площадей?

Все собранные компоненты биогеоценоза доведены до воздушно-сухого состояния и проанализированы методом атомно-абсорбционной спектроскопии с генерацией холодного пара после концентрирования на золотом сорбенте ("Perkin Elmer" 3030B). Определение химических форм ртути (они выполнены только на Урском объекте) проведено по разработанной нами ранее методике [10]. В коллекцию грибов на лесных гарях вошли рыжики (*Lactarius deterrimus* Groger), маслята (*Suillus luteus* Roussel), моховики (*Boletus variegates* Kuntze), опёнки (*Armillaire mellea* P.Kumm), лисички (*Cantharellus cibarius* Fr.) и подосиновники (*Leccinum rufum* Kreisel). На урском хвостохранилище и в прилегающих лесах собраны сыроежки (*Russula integra* s.auct.), белые грибы (*Boletus reticulates* Schaeff) и свинушки (*Paxillus involutus* Fr.).

Первый объект представляет собой пожарище от низового пожара, происшедшего в апреле месяце 2004 г. Неоднородная влажность наземных лесных горючих материалов (ЛГМ) обусловила различную степень их выгорания: у прикомлевых участков деревьев, где снег обычно сходит раньше, лесная подстилка была совершенно сухой и выгорела полностью, а на остальной площади она высохла лишь сверху и была пройдена только беглым огнем лишь на 2/3-1/2 ее мощности (рис. 1).



А Б
Рис. 1. Состояние леса в начале апреля (А) и после низового пожара (Б).

Сбор грибов проведен в сентябре месяце 2009 г. К сожалению, количество материала было ограничено их слабой урожайностью, в каждую пробу входило от 2-3 до 5-7 грибов. На выгоревшей площади осталось около 60% ртути (вынос 39%) от её исходного содержания в наземных ЛГМ со свежей площади. Среднее содержание ртути на пожарище составляет 0,053 мкг/г, хотя в разброс величин в каждой точке отбора может превышать значение в полтора-два раза, что обязано неравномерному выгоранию площади. Речь идет о низовом пожаре (в некоторых случаях при низовых пожарах ртуть, как и некоторые другие элементы, могут накопиться в площади гари). Но при повоальных верховых пожарах вынос элемента может достигать 50-60%, как это проиллюстрировано данными табл. 1 [4].

Среди всех ЛГМ основным депонентом ртути служат лесные подстилки, поэтому наши расчеты всегда строились на содержании элемента в этом компоненте лесного биогеоценоза. Собранные в различных регионах Сибири (Республики Алтай, Тува, Бурятия, Якутия, Ямало-Ненецкий АО, Алтайский край, Новосибирская, Иркутская и Читинская области) основные компоненты биогеоценоза

характеризуются следующими средними содержаниями ртути (мкг/г): лесные подстилки – $0,116 \pm 0,006$, травы – $0,0019 \pm 0,000$, хвоя – $0,038 \pm 0,004$, мхи – $0,099 \pm 0,003$, лишайники – $0,081 \pm 0,015$. Древесина содержит ничтожно малые ее количества, а для коры и кустарников у нас мало данных.

Интересно, что различные грибы по-разному реагируют на изменение условий их произрастания после пожара. Например, очень охотно размножаются маслята и рыжики, все остальные значительно реже. Различаются грибы и по “ртутному” показателю. Губчатые виды, по-видитмому, чутко реагируют на очищение площади гари от ртути, а пластинчатые по ее содержанию значительно меньше отличаются от своих фоновых аналогов, хотя и в том, и в другом случае есть исключения (мкг/г): белые грибы на гари – 0,52, на свежих площадях – 0,96, моховики – 0,16 и 0,4 соответственно, подосиновики 0,24 и 0,25, маслята – 0,016 и 0,04, лисички – 0,027 и 0,051, опята – 0,042 и 0,047, грузди – 0,048 и 0,050. Естественно, эти данные требуют проверки.

Таким образом, вынос ртути при лесных пожарах сопровождается очищением от нее почвенного покрова, что отражается и на химическом составе грибов. Кстати, это очищение относится и к таким опасным токсикантам, как кадмий и свинец [Щербов, Лазарева, 2010].

Хвостохранилище Урского золоторудного месторождения располагается в поселке Урск и ни кем не охраняется (рис. 2). Месторождение разрабатывалось более двадцати лет. За время эксплуатации сформировались отвалы “пустой породы”, запасы которой составляют многие миллионы тонн. Материал хвостохранилища представляет собой высокосульфидные отходы цианирования колчеданных руд. С отвалов бежит дренажный ручей, впадающий в р.Ур. В непосредственной близости от хвостохранилища вся растительность уничтожена влиянием кислых растворов, содержащих не только ртуть, но и повышенные концентрации кадмия, свинца, мышьяка и сурьмы. По нашим данным [6], золотой разнос материала отвалов имеет небольшие масштабы. По краям отвалов и поймы дренажного ручья произрастают березы и сосны, в определенные сезоны – грибы, активно собираемые местным населением и явившиеся предметом нашего изучения. В непосредственной близости от хвостохранилища располагаются огороды и колдцы индивидуального пользования.



Рис. 2. Общий вид хвостохранилища Урского золоторудного месторождения.

На фоновых площадях района г. Урска целинные почвы содержат $0,16$ мкг/г Hg, что почти в три раза выше среднего значения для региона. На отвалах и

в радиусе трех-пяти метров от них, где материал отходов также присутствует сплошным покровом, среднее содержание ртути, по данным анализа 17 проб, составляет 33 мкг/г. Впрочем, это значение весьма приближенно, поскольку разброс частных значений колеблется от 1,9 до 218 мкг/г. Ранее нами приводились другие средние [6].

Валовое содержание ртути в грибах составляют (мкг/кг):

	фон	отвал
белые	1,0	8,9
сыроежки	0,065	5,8
свинушки	0,42	20

Интересным представляется распределение ртути в различных частях грибов. Для этой цели нами выбраны свинушки различных размеров, собранные вблизи водоема, который образовался на месте рудничного карьера. Площадь сбора не превышает 2 м². Анализ дал следующие результаты (мкг/г): шляпки грибов размером 4-5 см – 40; ножки этих грибов – 12,3; шляпки грибов размером 9,5-12 см – 23,5; ножки этих грибов – 12,6.

Что касается форм нахождения ртути, то в складированном веществе отходов присутствуют как Hg²⁺, так и HgS. Ниже по логу, где протекает ручей, и в ближнем окружении хвостохранилища основные формы представлены Hg²⁺, HgS и метилртутью (CH₃Hg⁺), причем доля последней по мере удаления от отвалов увеличивается от 30% в начале лога до 60% в его окончании [2]. В грибах ртуть имеет те же формы – Hg²⁺ и метилртуть. В некоторых пробах обнаружено наличие свободной ртути (Hg⁰), которая, скорее всего, сорбируется грибами из атмосферы. Присутствие последней формы позволяет предположить воздушный источник повышенного содержания ртути в некоторых пробах “фоновых” грибов, однако этот тезис требует дополнительных исследований.

Приведенные выше два примера различных по своей направленности факторов воздействия на природу отчетливо показывают чуткий отклик грибов на изменение геохимической обстановки и в том, и в другом случае.

Разнонаправленность причин, ведущих к изменению привычной экологической обстановки, обусловила и различное поведение грибов по отношению к одному из самых опасных токсикантов – ртути. В первом случае (лесной пожар) произошло очищение от ртути субстрата, на котором произрастают грибы и они, в свою очередь, также стали “обеднены” ею. Следует думать, что формы нахождения этого элемента в грибах тоже изменились, поскольку у нас есть данные, свидетельствующие об увеличении в почвах горелых площадей его подвижных форм (по грибам, к сожалению данных нет, но это предстоит выяснять). Во втором случае, по нашему мнению, существует некоторое противоречие. В литературе есть свидетельства, что даже на сильно загрязненных ртутью почвах поглощение ее растениями ничтожно мало [8]. Показанные выше данные по хвостохранилищу убеждают в существовании противоположного процесса. Кроме того, способность растений поглощать пары ртути, образующиеся даже при достаточно низких температурах [3] может свидетельствовать в пользу именно атмосферного источника появления в грибах парообразной формы Hg⁰ на прилегающих к хвостохранилищу площадях, не затетых золовым переносом его материала.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 10-05-00370.

Литература

1. Грибы. Большая энциклопедия. Франция, Ридерз Дайджест. 2005. 368 с.

2. *Густайтис М.А., Лазарева Е.В., Богуш А.А. и др.* Распределение форм ртути в твердом веществе ореола рассеяния Урского хвостохранилища методом термоанализа с атомно-абсорбционным детектированием// Доклады V Междунар. н.-практ. конф. “Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде”. Казахстан, Семей, 15-18 октября 2008 г. Семей, РИО СГПИ. 2008. Т. 3. С. 49-56.
3. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир. 1989. 439 с.
4. *Щербов Б.Л., Бадмаева Ж.О.* Мобилизация ртути при лесных пожарах// Мат-лы Всерос. научн. конф. “Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды”, Иркутск, 24-30 сентября 2007 г. Иркутск, изд-во ИГ им. В.Б. Сочавы СО РАН 2007. Т. 1. С. 252-255.
5. *Щербов Б.Л., Лазарева Е.В.* Масштабы эмиссии тяжелых металлов и искусственных радионуклидов при лесных пожарах в Сибири. Мат-лы VI Междунар. н.-практ. конф. “Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде”. Казахстан, Семей, 4-7 февр. 2010 г. Семей, РИО СГПИ 2010. С. 56-62.
6. *Щербов Б.Л., Щербакова И.Н., Лазарева Л.В. и др.* Загрязнение окружающей среды токсичными элементами после эксплуатации золоторудного месторождения Урское // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. 2008. № 4. (8). С. 76-83.
7. *Ягольницер М.А., Соколов В.В., Рябцев А.Д. и др.* Оценка промышленной эмиссии ртути в Сибири. Химия в интересах устойчивого развития. 1995. № 3. С. 23-35.
8. *Environmental Mercury and Man*, report of the Department of the Environ. Central Unit on Environmental Pollution, London. 1976. 92 p,
9. *Nriagu J.O.* Global inventory of natural and antropogenic emission of trace metalto the atmosphere // Nature. 1989. No 279. P. 409-411.
10. *Shuvaeva O.V., Gustaytis V.A., Anoshin G.N.* Mercury speceation environmetal solid using thermal riltase technique with atomic adsorbtion// Analitic Chimica Acta. Vol. 621. (2008). P. 148-154.

ОЦЕНКА ГЛОБАЛЬНОГО И РЕГИОНАЛЬНОГО ВКЛАДА, А ТАКЖЕ ПРИРОДНОЙ И АНТРОПОГЕННОЙ СОСТАВЛЯЮЩИХ В ОБЩЕЕ РТУТНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ АТМОСФЕРЫ АЛТАЯ

С.С. Эйрих¹, Т.С. Папина¹, Н.С. Фролова¹, М. Швиковски²

¹*Институт водных и экологических проблем СО РАН, Барнаул, stella@iwep.asu.ru;*

²*Paul Scherrer Institute, Switzerland*

Высокогорные ледники представляют особый интерес для оценки уровня загрязнения атмосферы такими веществами, как ртуть [1], глобальное распространение которой обусловлено ее долгим временем жизни в атмосфере [2; 3] и способностью переноситься на значительные расстояния. Вследствие ее глобального распространения практически каждый источник эмиссии может влиять на любой удаленный регион. Поэтому вклад в загрязнение окружающей среды ртутью наряду с локальными и региональными источниками вносит также межконтинентальный перенос. Для Алтая этот токсичный металл является приоритетным загрязнителем, т.к. на территории региона находятся крупные как природные, так и антропогенные источники ртутной эмиссии [4].

В июле 2001 г. второй совместной Российской-Швейцарской экспедицией в седловине г. Белуха (49°48'26.3" с.ш., 86°34'42.8" в.д., высота 4062 м) был отобран

140-метровый ледовый керн, который в замороженном виде был доставлен в лабораторию радиохимии и химии окружающей среды Института им. Поля Шеррера (Швейцария) для дальнейшего гляциохимического анализа. В настоящее время большая часть отобранного ледового керна датирована и проанализирована на послышное содержание в нем ртути.

Выбор атомно-флуоресцентного метода анализа обусловлен тем, что в пробах льда и снега удаленных регионов и высокогорных ледников концентрации ртути находятся на ультранизком уровне. Метод 1631 US EPA [5] обеспечивает пределы обнаружения на уровне 1 нг/л и ниже. Использование возможностей анализатора ртути «Mecsur» (производство Analytik Jena, Германия) в комбинации с оригинальной методикой пробоподготовки позволило определять данный металл в ледовых и снежных пробах с пределом обнаружения 0,025 нг/л [6, 7]. Для контроля правильности методики были использованы сертифицированные образцы сравнения ORMS-2 (NRCC). Все полевые и аналитические работы при отборе и анализе керна были проведены с соблюдением техники «ультрачистого протокола» [8, 9].

С помощью разработанной методики были проанализированы слои керна ледника г. Белуха, датированные 1736-2001 гг. Таким образом, впервые для внутриконтинентальных высокогорных ледников был получен почти непрерывный ряд данных о содержании ртути в ледниковом керне за период около 270 лет, что позволило оценить региональный вклад антропогенной и природной составляющих в общий баланс поступления ртути в Центрально-азиатском регионе.

Полученные результаты показали, что содержание ртути в ледниковых слоях, сформированных в разное время, изменяется в широких пределах - от 0,14 до 6,13 нг/л (исключая отдельные пиковые значения). Для оценки уровня загрязнения и вклада региональных источников в общий баланс поступления ртути в воздушный бассейн Алтайского региона полученные нами данные химического послышного анализа ледового керна ледника седловины г. Белуха были сопоставлены с существующими надежными литературными данными по содержанию ртути в слоях кернов других ледников и поверхностном снеге удаленных мест Северного полушария (табл. 1 и 2). К надежным данным относятся результаты тех исследований, которые были проведены с соблюдением техники «ультрачистого протокола».

Таблица 1. Современные данные содержания ртути в снеге различных ледников и удаленных мест Северного полушария

Место отбора	Тип пробы	Годы	*Hg _{общ.} , нг/кг	**Hg _{p.} , нг/кг
Алтай, ледник Белуха (3895 м) [12]	Поверхн. снег	2000	-	0,8 - 1,4 (n=29)
	Верхний слой фирна	1998 - 2001	1,7 - 3,5 (n=17)	-
Швейцарские Альпы, Юнгфрауёх (3450 м) [12]	Поверхн. снег	2002	1,5 - 2 (n=13)	0,6 - 1,4 (n=26)
Французские Альпы, вблизи Гренобля [10]	Поверхн. снег	1998 - 2000	13 - 130 (n=14)	< 0,8 (n=14)
Свалбард, Норвегия [11]	Сезонный снег	2003	1,2 - 32 (n=28)	-
Кууйарапик, Канада [11]	Сезонный снег	2002	3,4 - 24,5 (n=6)	-
Центральная Гренландия Саммит (3238 м) [13] ¹ ; [14] ²	Поверхн. снег ¹	2001	0,36 - 1,74 (n=8)	-
	Верхний слой фирна ¹	1989 - 2001	0,25 - 0,87 (n=34)	-
	Верхний слой фирна ²	1949 - 1989		< 0,05 - 2,0 (n=56)

*Hg_{общ.} – общая ртуть; **Hg_{p.} – ртуть реакционно-активная; n – число усредняемых значений

Сопоставление полученных нами результатов с литературными данными показало, что содержание ртути в верхнем снеговом слое керна ледника Белуха, отражающем современные уровни атмосферного загрязнения изучаемого нами региона, находится на невысоком уровне, сравнимом с концентрациями для других высокогорных ледников и удаленных регионов (таких как Центральная Гренландия) Северного полушария. Содержание как общей, так и реакционно-активной ртути для швейцарских Альп и Алтая очень близки. При этом для французских и швейцарских Альп, как уровни содержания, так и соотношение общей и реакционно-активной ртути разнятся значительно. В целом содержание ртути в верхнем снеговом слое керна ледника Белуха и поверхностном снеге находятся на значительно более низком уровне по сравнению с другими изученными местами Северного полушария [10, 11]. Это свидетельствует о том, что в настоящее время глобальная эмиссия ртути и перенос ее на дальние расстояния определяют уровень загрязненности окружающей среды Алтая и Центрально-Азиатского региона в целом.

В табл. 2 приведены данные по содержанию ртути в кернах льда различных ледников мира, а также Центральной Гренландии. При сравнении данных, полученных для слоев, относящихся как к индустриальному, так и доиндустриальному времени, можно отметить, что из всех рассмотренных высокогорных ледников наиболее низкие концентрации ртути наблюдались в слоях ледника Белуха. Наиболее близкие к ним значения (как средние концентрации, так и интервал варьирования) определены в леднике Монблан [15]. Тогда как для ледника Верх-Фремонт [16] средние содержания ртути по всем временным периодам были в несколько раз выше.

Таблица 2. Сравнение данных по содержанию ртути в кернах льда различных ледников мира

Место отбора	Год формирования слоев ледника	Характеристика периода	Концентрация Hg _{общ.} , нг/л	
			интервал	среднее*
Ледник Белуха (Алтай, 4062 м) [данная работа]	1730 - 1830	Доиндустриальный период	0,14 - 1,69	0,65 (n=35)
	1860 - 1940	Переходный период	0,25 - 2,95	1,36 (n=81)
	1941 - 1946	Вторая Мировая война	0,29 - 5,01	1,4 (n=6)
	1941 - 2001	Индустриальный период	0,29 - 6,13	1,95 (n=61)
	1989-2001	Последнее десятилетие	0,51 - 4,0	2,05 (n=44)
Ледник Монблан (Альпы, 4250 м) [15]	1885	Доиндустриальный период	1,1	2,30 (n=9)
	1940	Вторая Мировая война	1,06	
	1913 - 1990	Индустриальный период	0,86 - 3,03	
Ледник Верх-Фремонт (США, 4100 м) [16]	1720 - 1847	Доиндустриальный период		4 (n=x)
	1938 - 1946	Вторая Мировая война		7 (n=y)
	1900 - 1993	Индустриальный период		10 (n=z)
Центр. Гренландия, Саммит (3238 м) [14] ¹ ; [13] ²	1949 - 1989 ¹	Индустриальный период	<0,5 - 2	0,43 (n=31)
	1989 - 2001 ²	Последнее десятилетие	0,25 - 0,87	0,51 (n=34)

* Среднее содержание ртути вычислено из среднегодовых значений за указанный период; n – число усредняемых значений, для Ледника Верх-Фремонт $x+y+z=97$.

Средние концентрации общей ртути в слоях ледника Белуха варьируют от 0,5 нг/л (доиндустриальный период) до 1,36 нг/л в переходный период (исключая пиковые величины) и возрастают до 1,95 нг/л в индустриальный период, причем за последнее десятилетие эта величина еще выше (2,05 нг/л), чем за индустри-

альный период в целом. Для Гренландии [13] также характерно некоторое увеличение средней концентрации ртути с 1990 по 2000 г., несмотря на сужение интервала варьирования по сравнению с предыдущими исследованиями [14].

Для приближенной количественной оценки региональной составляющей ртутного загрязнения нами была предложена следующая методика расчета. За глобальный фоновый современный (индустриальное время) уровень ртути Северного полушария можно принять ее концентрацию в атмосфере, которая отражена в ледниках Центральной Гренландии – районе, находящемся на значительном удалении от индустриальных центров нашей планеты. Сравнивая концентрацию ртути в слоях ледника Белуха, сформированных в индустриальное время, с ее концентрацией в аналогичных слоях снежного ядра Гренландии, можно оценить вклад региональной и глобальной составляющих в эмиссию ртути в атмосферу Алтайского региона. Расчетные значения вклада региональной составляющей, а также вкладов природной и антропогенной составляющих сведены в табл. 3.

Таблица 3. Оценка глобального и регионального вклада, а также природной и антропогенной составляющих в общее ртутное загрязнение атмосферы Алтая

Показатель	Центрально-Азиатский регион (Алтай)	Центрально-Европейский регион (Альпы)
Вклад природной составляющей	0,65 нг/л	-
Вклад антропогенной составляющей	1,3 нг/л	-
Вклад региональной составляющей	1,52 нг/л	1,87 нг/л
Глобальный фон	0,43 нг/л	

Так как общий вклад ртути в атмосферу изучаемого региона характеризуется концентрацией 1,95 нг/л (усредненная величина за указанный период), а глобальная составляющая - концентрацией 0,43 нг/л, тогда региональная составляющая может быть оценена как разность этих двух величин, а именно - 1,52 нг/л. Если рассматривать усредненные концентрации за последнее десятилетие, то разность этих величин составляет 1,54 нг/л, т.е. соотношение между глобальным и региональным вкладом сохраняется.

Вкладом природной составляющей можно считать среднее значение концентрации ртути в доиндустриальное время, антропогенной - разницу между средними концентрациями индустриального и доиндустриального времени. Как видно из таблицы, для Центрально-Азиатского региона в индустриальное время вклад антропогенной составляющей в 2 раза превышает вклад природной составляющей. При этом вклад общей (природной и антропогенной) региональной составляющей в ~3,5 раза превышает вклад глобальной составляющей в общий современный уровень загрязнения ртутью атмосферы Алтайского (Центрально-Азиатского) региона. Аналогично, для Центрально-Европейского региона современный вклад региональной составляющей превышает вклад глобальной составляющей ~ в 4 раза, а для США ~ в 22 (!) раза.

Исходя из особенностей метеорологических и орографических условий на региональном уровне, основное влияние на распространение ртутного загрязнения на данной территории оказывает Алтае-Саянская ртутная провинция с ее месторождениями и рудопроявлениями, промышленные металлургические и горнодобывающие центры Восточного Казахстана, ТЭЦ крупных городов. При этом было показано отсутствие значительного влияния на слои ядра ледника Белуха мощного локального загрязнителя воздушного бассейна Алтайского региона - Акташского ртутного комбината [17, 18].

В последние десятилетия наблюдается тенденция к снижению ртутного загрязнения на глобальной шкале, что было подтверждено в ряде мониторинговых наблюдений и исследований природных архивов:

- прямые мониторинговые измерения атмосферной концентрации ртути показали снижение концентраций с 1980-х гг. [19];
- донные отложения и пробы торфа, США – с 1960-х гг. [20];
- керн льда, Гренландия – со середины 1960-х гг. [14];
- керн льда ледника Верх-Фремонт, США – с 1990-х гг. [16].

Это объясняется снижением мирового производства ртути, мерами, принимаемыми мировым сообществом к уменьшению эмиссии ртути в атмосферу и более строгими мерами контроля ртутного загрязнения.

Следует отметить, что, несмотря на общемировую динамику, концентрация ртути в ледовом керне г. Белуха не только не уменьшается, но даже несколько возрастает со середины 1990-х гг. (рис. 1), демонстрируя значительный вклад региональной составляющей, возможно благодаря возросшей эмиссии ртути от азиатских стран.

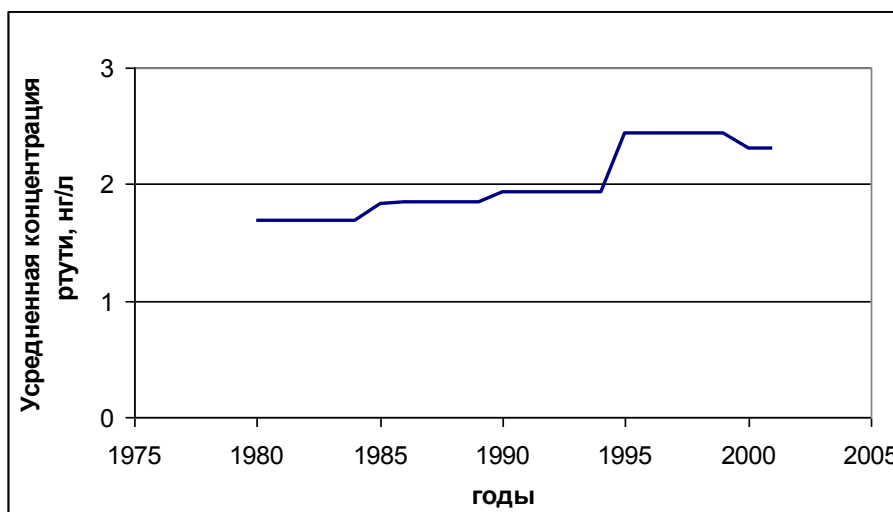


Рис. 2. Средненные по 5-летиям концентрации ртути в ледовом керне г. Белуха (1980-2001 гг.)

В соответствии с последними оценками АМАР-УНЕП [21] эмиссия ртути в глобальном масштабе возросла с 1910 т (в 1990 г.) до 2050 т. (в 1995 г.), затем несколько уменьшилась – до 1930 т. (в 2000 г.). Тогда как эмиссия от азиатских стран возросла с 1990 по 1995 более, чем на 50 %, с 1995 по 2000 – изменилась незначительно. Общая эмиссия всех форм ртути уменьшилась в Европе, Африке и Австралии. Тогда как в Восточной Азии и Южной Америки уменьшилась только эмиссия короткоживущих форм ртути (т. е. Hg^{2+} , Hg_p), эмиссия же элементарной ртути (Hg^0) возросла.

Результаты анализа ледового керна г. Белуха позволили:

- впервые оценить уровень загрязнения атмосферы Центрально-азиатского региона за последние два столетия;
- сделать вывод, что ледниковый керн г. Белуха может быть использован в качестве ретроспективного индикатора как глобального поступления ртути в ок-

ружающую среду Земли, так и оценки вклада локальных и региональных источников в ртутное загрязнение Центрально-Азиатского региона;

- оценить, что в индустриальное время вклад общей (природной и антропогенной) региональной составляющей в ~3,5 раза превышает вклад глобальной составляющей в общий уровень загрязнения ртутью атмосферы Центрально-Азиатского региона,

- антропогенная составляющая этого вклада в 2 раза превышает его природную составляющую.

Литература

1. *Ilyin I., Travnikov O., Aas W., Uggerud H.* Joint MSC-E & CCC report. EMEP Status Report 2/2003. Heavy Metals: Transboundary Pollution of the Environment.

2. *Slemr F., Langer E.* Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean // *Nature*, 1992, 355, p.434-437.

3. *Schroeder W.H., Munthe J.* Atmospheric mercury – an overview // *J. Atm. Environment*, 1998, v. 32, p. 809-822.

4. *Yagolnitser M.A., Sokolov V.M., Rabtsev A.D. et al.* Industrial mercury sources in Siberia // *Proc. of NATO ARW Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances*, Novosibirsk, Russia. 1995, p. 429-440.

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, Gaggeler H.W. et al.* 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, 51, № 2, p. 1551-1555.

7. *Эйрих С.С., Швиковски М.* Опыт использования атомно-флуоресцентного анализатора "Меркур" для определения низких концентраций ртути в пробах льда и снега // Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. М.: ИМГРЭ, 2005, с. 111.

8. *Ferrari C.P., Moreau A.L., 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, p. 433-437.

9. *Boutron C.F.* A clean laboratory for ultra low concentration heavy metal analysis // *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1990, v. 337, pp. 462-491.

10. *Ferrari C.P., Dommergue A., Veysseyre A. et al.* Mercury speciation in the French seasonal snow cover // *The Science of the Total Environment*, 2002, 287, pp.61-69.

11. *Planchon A. M., Boutron C. F., Barbante C. et al.* Ultrasensitive determination of heavy metals at the sub-picogram per gram level in ultraclean Antarctic snow samples by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta*, 2001, v. 450, p. 193-205.

12. *Eyrikh S., Schwikowski M., Gaggeler H.W. et al.* First mercury determination in snow and firn from high-mountain glaciers in the Siberian Altai by CV ICP-MS // *J.1 de Physique IV*, 2002, 107, pp. 431-434.

13. *Mann J., Long S., Shuman C., Kelly R.* Determination of mercury content in a shallow firn core from Greenland by Isotope Dillution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry // *Water, Air and Soil Pollution*, 2005, v. 163, № 1-46, p.19-32.

14. *Boutron C.F., Vandal G.M., Fitzgerald W.F., Ferrari C.P.* A forty year record of mercury in central Greenland snow // *Geophys. Res. Lett.*, 1998, v. 25, p. 3315-3318.

15. Jitaru P., Infante H.G., Ferrari C.P., et al. Present century record of mercury species pollution in high altitude alpine snow and ice // J. Phys. IV France, 2003, v. 107, p. 683-686.
16. Schuster P. F., Krabbenhoft D. et al. Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: a glacial ice record of natural and anthropogenic sources // Environ. Sci. Technol., 2002, v. 36, pp. 2303-2310.
17. Малыгина Н. С. Реконструкция загрязнения атмосферы Алтая по ледовому ядру седловины г. Белуха: Диссертация ... канд. географ. н. М. 2009. 115 с.
18. Фролова Н.С., Эйрих С.С., Папина Т.С., Швиговски М. Пространственно-временная оценка изменения уровня загрязнения атмосферы Алтая ртутью по данным послойного анализа высокогорного ледникового ядра горы Белухи // Химия в интересах устойчивого развития, 2008, № 16, с. 229-236.
19. Slemr F., Brunke E.-G., Ebinghaus R. et al. Worldwide trend of atmospheric mercury since 1977 // Geophys. Res. Lett., 2003, v. 30, No. 10 (doi: 10.1029/2003GL016954).
20. Engstrom D., Swain E. Recent declines in atmospheric mercury deposition in the Upper Midwest // Environ.Sci.Technol., 1997, v. 31, p. 960-967.
21. AMAP/UNEP, 2008. Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment. Arctic Monitoring and Assessment Programme/Unep Chemical Branch. 159 p.

Секция «Ртуть в почвах»

ПОДВИЖНЫЕ ФОРМЫ РТУТИ В ПОЧВАХ ПРИРОДНЫХ И ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННЫХ ЛАНДШАФТОВ ЮГА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Г.Н. Аношин¹, И.Н. Маликова, Ж.О. Бадмаева, М.А. Густайтисс

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск; ¹ Ново-
сибирский государственный университет, anosh@uiggm.nsc.ru*

Вопросы о ртути и ее соединениях, которые, как общепризнано, являются одними из наиболее опасных экотоксикантов, и даже «суперэкотоксикантами» [1], их трансформация и миграция в окружающей среде в связи с различными техногенными процессами являются едва ли не центральными в проблеме химии и экогеохимии тяжелых металлов. Среди других объектов почвы являются не только депонирующей средой для ртути и ее соединений, но и источником их поступления в другие компоненты экосистем, в том числе в природные воды и растения, что определяет их дальнейшее распространение по трофическим цепям [2–5]. При сильном локальном загрязнении почвы могут быть источником вторичной эмиссии ртути в окружающую среду [6].

Проблема загрязнения окружающей среды ртутью и ее соединениями получила огромный резонанс после того, как в 60-е годы XX столетия в Японии, на о-ве Кюсю, в префектуре Минамата, в маленьком городке на берегу одноименного залива разразилась эпидемия странной и неизвестной болезни, от которой погибли более 200 человек. В результате кропотливой и тщательной работы, не уступавшей исследованиям криминалистов, удалось выявить ее причину. Оказалось, что пострадавшие питались рыбой и моллюсками, выловленными из залива, в котором были найдены соединения ртути, попавшие в воду из стоков химической фабрики, использовавшей их в качестве катализаторов при производстве широко используемого полимера полихлорвинилхлорида (ПВХ). Болезнь получила название «болезни Минамата». С этого времени проблема загрязнения компонентов окружающей среды соединениями ртути, по существу, приобрела мировой характер, поскольку эпидемии этой болезни были установлены и в других странах. Например, массовые отравления соединениями ртути в Ираке и Гватемале были связаны с употреблением в пищу зерна, которое обрабатывали пестицидом, содержащим ртутьорганические соединения [7]. Вторичное загрязнение соединениями ртути из различных антропогенных источников может достигать значительных масштабов и в ряде случаев имеет прямое отношение к так называемой проблеме «химических бомб замедленного действия» [8-9]. Особо стоит вопрос о наиболее опасных для здоровья метильных соединений ртути, среди которых выделяется монометилртуть CH_3Hg^+ , определение которой в компонентах окружающей среды по ряду причин представляет серьезную аналитическую и геохимическую, но крайне важную и злободневную задачу.

Прогресс в исследованиях по геохимии и экогеохимии ртути во многом определяется аналитическими методами, применяемыми при анализе на ртуть различных компонентов окружающей среды и геологических объектов [2-3,10-11]. Высококчувствительные методы определения ртути были разработаны только в конце XX века, и многие результаты по ее фоновым содержаниям позже были пересмотрены [12, 13]. Не вдаваясь в историю развития аналитических методов определения ртути при проведении геохимических исследований, отметим, что

принципиально новые возможности получены при определении ртути атомно-абсорбционным «холодного пара» и атомно-флуоресцентным методами. Это позволило уточнить кларк ртути в сторону понижения и значительно уменьшить оценки фоновых содержаний этого элемента в природных водах и атмосферном воздухе.

В лаборатории аналитической геохимии ОИГГМ СО РАН в связи с проведением в 1988 – 1990 гг. экологической экспертизы проекта Катунской ГЭС, выполнявшейся временным научным коллективом СО РАН под руководством Председателя СО РАН академика В.А. Коптюга, а также проектом НАТО [14] в самые короткие сроки были разработаны современные высокочувствительные методики определения ртути в различных компонентах окружающей среды, в том числе в природных водах и атмосферном воздухе [3, 10-11, 15, 16]. Это позволило не только успешно выполнить два крупных упомянутых проекта, но и получить новые прецизионные данные по распространенности ртути в компонентах окружающей среды Западной Сибири.

Целью настоящего доклада является определение растворимости ртути из почв в стационарных экспериментальных условиях. Другая важная задача – выявление техногенного загрязнения на начальной его стадии, когда оно еще не представляет серьезной опасности, но имеет большое значение для мониторинга и прогноза. Существует также мнение, что постоянное действие концентраций ртути ниже ПДК тоже может представлять угрозу для здоровья [17-18].

На урбанизированных территориях условия и формы миграции элементов существенно нарушены и усложнены, по сравнению с природными условиями [19]. При значительном локальном проявлении техногенного загрязнения, установлено закономерное увеличение содержания подвижных форм с повышением степени антропогенной нагрузки [20-21], а техногенные аномалии хорошо оконтуриваются по соотношению валовых и растворимых форм микроэлементов в почвах [22]. Но только в некоторых работах имеются указания на увеличение содержания подвижных форм ртути на урбанизированных участках [23-24]. Многие исследователи отмечали, что для количественной характеристики этих различий недостаточно данных [25, 6]. Отсутствуют данные по растворимым формам ртути при относительно небольшой степени антропогенного загрязнения.

Литературные данные по содержаниям растворимых форм ртути в природных водах свидетельствуют о широком диапазоне их концентраций в различных объектах, которые получены в разные годы (табл. 1). Конкретные причины этого в каждом отдельном случае требуют более детальных исследований, но в целом эти значения, отражают степень растворимости соединений ртути в различных геохимических обстановках, хотя и не обязательно более низкие содержания являются свидетельством благополучного состояния водной системы в экологическом смысле. В таблице приведены в основном результаты, полученные с середины 90-х годов с использованием более совершенных аналитических методов и методик. В то же время некоторые высокие значения требуют дополнительной аргументации. Особенно существенные вариации растворимой ртути установлены также в водных системах, затронутых техногенным загрязнением, но они в наибольшей степени касаются концентраций Hg на суспензированных илистых частицах [21, 24].

Литературные данные по содержаниям растворимых форм ртути в природных водах свидетельствуют о широком диапазоне их концентраций в различных объектах, которые получены в разные годы. Примером загрязнения окружающей среды ртутью может служить район Урского золоторудного месторож-

дения. Отвалы и отходы после его эксплуатации содержат высокие концентрации ртути (до 87 мкг/г) [26]. Содержание ртути в почвах в районе пос. Урск составляет в среднем 0,16(0,11-0,23) мкг/г, а в воде р.Ур на расстоянии до 5 км от месторождения в 6 раз превышает фоновые значения, которые выдерживаются на значительной территории.

Для характеристики растворимости ртути в разных условиях определены ее подвижные формы в почвах юга Западной Сибири для фоновых районов, природных ртутных аномалий и территорий, подвергающихся техногенному воздействию. В табл. 1 приведены фоновые содержания ртути в почвах ряда территорий юга Западной Сибири. Предварительно в пробах определены валовые содержания ртути. Выборка, характеризующая фоновые содержания ртути, представлена черноземами обыкновенными, каштановой и дерново-подзолистой почвами Алтайского края и Республики Алтай. Вторая выборка включает щебнистые почвы и горно-лесные бурые почвы Республики Алтай. Третья выборка характеризует черноземы и серые лесные почвы Кемеровской области, а также солонцы, солончаки и техногенные почвогрунты района оз. Большое Яровое в Алтайском крае. Для сравнения также была проведена экстракция ртути из нескольких проб донных осадков и хвойных подстилок.

Таблица. Содержание ртути в почвах некоторых территорий юга Западной Сибири

Выборка	Среднее содержание, (мкг/г)	Пределы вариации	Число проб
Алтайский край:			
Фоновое значение	0,048±0,04	0,003-0,40	1410
гор. Ад	0,060	0,006-0,78	507
гор. А	0,044	0,005-0,34	611
Республика Алтай			
Фоновое значение	0,11±0,03	0,01-0,25	505
гор. Ад	0,096	0,01-1,1	192
гор. А	0,20	0,01-0,73	180
Кемеровская область			
Фоновое значение	0,042±0,04	0,01-0,22	233
гор. Ад	0,093	0,01-0,91	98
гор. А	0,041	0,01-0,31	91

Фазовый анализ выполнен методом автономных вытяжек по методике А.И. Обухова и И.О. Плехановой (1991). Этот метод позволяет установить общее содержание растворимой ртути при различных рН при комнатной температуре. Использование природных материалов дает возможность оценить вероятность перехода ртути в природные воды. Определение ртути проводили атомно-абсорбционным методом «холодного пара» с использованием амальгамации на золотом сорбенте на спектрометре фирмы «Perkin Elmer» (США) модели 8030В с ртутно-гидридной приставкой MHS-20. Предел обнаружения составляет 0,010±0,005 г/т [3, 10, 11]. Наиболее подвижные формы (водорастворимые) извлекаются бидистиллированной водой; ионообменные формы, связанные с глинистыми минералами, оксидами и гидроксидами Al, Fe, Mn, - ацетатно-аммонийным буфером; кислоторастворимые (с разной миграционной способностью) переходят в солянокислую вытяжку. Для части проб использован дополнительно раствор 0,1н NaOH для характеристики количества ртути, связанной с органическим веществом.

Почвы фоновых районов характеризуются самыми низкими валовыми содержаниями ртути и наименьшими значениями коэффициентов вариации. Статистические данные фиксируют интервалы, в которых можно ожидать раствори-

мость ртути при разных рН. Только в почвах территорий, где проявлены природные аномалии, растворимость ртути в ацетатно-аммонийном буфере выше, чем в бидистиллированной воде. Это свидетельствует о различиях в формах ртути в почвах этих обстановок. В почвах природных аномалий очевидно преобладает ртуть, связанная с минеральной составляющей. Сравнение средних содержаний ртути в почвах природных ландшафтов и урбанизированных территорий показывает, что во всех трех вытяжках в природно-техногенных ландшафтах растворимость ртути более высокая. Средние содержания ртути в водных растворах выше в 5,6-6,9 раз, в ацетатно-аммонийных - в среднем в 3,8-12,4 раз и наименее контрастны различия в солянокислых вытяжках – в 1,3-1,6 раз.

Объектом нашего исследования в течение ряда лет было также соленое озеро Большое Яровое (Алтайский край), в непосредственной близости от которого расположен комбинат «Алтайхимпром», в технологии которого использовались соединения ртути. Согласно нашим мониторинговым исследованиям ситуация с загрязнением ртутью в р-не оз. Большое Яровое в течение времени меняется незначительно. Наиболее загрязнен Нг локальный участок водоема вблизи береговых отвалов твердых отходов комбината. Индикатором ртутного загрязнения является зоопланктон (*A. salina*), в меньшей степени – донные осадки и рапа. Содержание Нг в береговых отвалах достигает 0,24 мкг/г сухой массы, тогда как в озерных отложениях в пределах 0,014-0,02 мкг/г.

Известно, что реакционная способность соединений и ее биологическая активность Нг и других тяжелых металлов, поступающих в водную среду в значительной степени определяется их химическими формами. Наиболее доступными для водных организмов являются метилированные соединения элементов (Нг, Pb, Sn), а также ионы металлов в более высоких степенях окисления ($\text{Hg}^{2+} > \text{Hg}_3^{2+} > \text{Hg}^0$). Было проведено экспериментальное определение метилированных форм Нг в пробах зоопланктона и в озерных отложениях. В первых степенях метилирования и общее содержание метилртути оказалась намного выше. По-видимому, в образующихся органогенных отложениях (сапропель) при отмирании зоопланктона создаются благоприятные условия для микробильного метилирования неорганических форм ртути.

Литература

1. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. Москва, Химия, 1996, 319.
2. Mercury in the Environment. US Geol. Prof. Paper. Washington, 1970, vol. 713, 68 p.
3. Аношин Г.Н., Маликова И.Н., Ковалев С.И. и др. Ртуть в окружающей среде юга Западной Сибири // Химия в интересах устойчивого развития, 1995, № 1-2, с. 69-111.
4. Anoshin G. N., Malikova I.N., Kovalev S.N. Mercury in soils of the Southern West Siberia // Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Regional and Global Mercury Cycles: Fluxes and Mass Balances. Novosibirsk, Russia, July 10-14, 1995. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht/Boston/London. 1996. p. 475-489.
5. Аношин Г.Н. Аналитическая геохимия благородных металлов и ртути Автореф. ... докт. дис. Новосибирск, 2000, 56 с.
6. Ebinghaus R., Tripathi R.M., Walischlager D., Lindberg S.E. Natural and anthropogenic mercury sources and their impact on the air-surface exchange of mercury on regional and global scales // Mercury contaminated sites. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, 1999, p. 3-50.
7. Трагедия бухты Минамата // <http://gazeta.ru/2007/07/10a1899311.shtml>.

8. *Nriagu J.O.* Legacy of mercury pollution // *Nature*, 1993, vol. 363, p. 589.
9. *Iverfeldt A., Lindberg S.E., Karamata S. et al.* Working group on terrestrial cycling // *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1996. p. 543-546.
10. *Андросова Н.В., Бадмаева Ж.О., Аношин Г.Н.* Определение общей ртути в почвах, золе и донных отложениях рек и водоемов // Всесоюз. симп. «Ртуть в реках и водоемах Сибири», тез. докл. Новосибирск, 1990а, с. 66.
11. *Андросова Н.В., Бадмаева Ж.О., Аношин Г.Н.* Определение общей ртути в пресной воде, рыбе, фито- и зоопланктоне рек и водоемов // 3 конференция «Аналитика Сибири - 90», тез. докл., Иркутск, 1990б, с. 382.
12. *Сапрыкин А.В., Вижин В.В., Сагдеев Р.З.* Ртуть в природных водах. Переоценка уровня содержания в связи с совершенствованием методов определения // *Химия в интересах устойчивого развития*, 1995, № 1-2, с. 113-117.
13. *Антипов А.Б., Генина Е.Ю., Мельников Н.Г.* Мониторинг ртути в окружающей среде / *Химия в интересах устойчивого развития*, 1999, т. 7, с. 19-28.
14. *Васильев О.Ф., Сухенко С.А., Аношин Г.Н. и др.* Ртуть в окружающей среде Сибири. Оценка вклада природных и антропогенных источников Итоговый доклад ВНК СО РАН по проекту SCOPE: «Оценка распространенности ртути и ее роли в экосистемах». Новосибирск, СО РАН 1995. 30 с.
15. *Bayens W., Ebinghaus R, Vasiliev O.* (editors). Kluwer Academic Publishers Dordrecht/Boston/London. 1996. p. 475-489.
16. *Белеванцев В.И., Гуцина Л.В., Оболенский А.А. и др.* Химико-термодинамические аспекты состояния ртути в пресных водах и атмосфере // *Химия в интересах устойчивого развития*, 1995, № 1-2, с. 3-10.
17. *Глазовская М.А.* Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М. «Высшая школа», 1988. 325 с.
18. *Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов. Кн. 5. Ртуть. М., «Экология», 1997, с. 497-562.
19. *Волков С.Н., Иванов В.В.* Новая информация по экологической геохимии металлов и изменению их свойств в техногенезе // *Прикладная геохимия*. Вып. 2. Экологическая геохимия. М. ИМГРЭ, 2001, с. 433-458.
20. *Белоголова Г.А., Арсентьева А.Г., Мамитко В.Р.* Формы нахождения элементов в зонах техногенного загрязнения // *Доклады РАН*, 1994, т. 337, №5, с. 650-654.
21. *Лапердина Т.Г., Туляков А.В., Егоров А.И. и др.* Ртутное загрязнение окружающей среды в зонах влияния золотодобывающих предприятий Забайкалья // *Химия в интересах устойчивого развития*, 1995, № 1-2. с. 57-67.
22. *Янин Е.П.* Экогеохимическая оценка загрязнения реки Нуры ртутью. М., 1989. 43с.
23. *Lyons W.B., Fitzibbon T.O., Welch K.A., Carey A.E.* Mercury geochemistry of the Scioto River, Ohio: Impact of agriculture and urbanization // *Applied Geochemistry*, 2006, 21, № 11, p. 1880-1888.
24. *Таусон В.Л., Гелетий В.Ф., Меньшиков В.И.* Уровни содержания, характер распределения и формы нахождения ртути как индикаторы источников ртутного загрязнения природной среды // *Химия в интересах устойчивого развития*, 1995, № 1-2, с. 151-159.
25. *Густайтис М.А., Лазарева Е.В., Богуш А.А. и др.* Распределение химических форм ртути в твердом веществе ореола рассеяния Урского хвостохранилища методом термоанализа с атомно-абсорбционным детектированием // *Докл. V Междунар. н.-практ. конф. «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде»*, Семей, Казахстан, 2008. с. 49-56.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ РТУТИ В ПРИРОДНЫХ ГОРНЫХ УСЛОВИЯХ КЫРГЫЗСТАНА

Н.А. Асаналиева, Б.М. Дженбаев, Н.А. Сариева

*Биолого-почвенный институт НАН Кыргызской Республики,
Бишкек; bektamat2002@mail.ru, djenbaev@ikit.kg*

Введение. Территория Кыргызской Республики относится к перспективной редкометалльной Тянь-Шанской металлогенической провинции. В ее пределах расположены такие крупные месторождения, как: Хайдаркен (ртутное), Кадамжай (сурьмяное), Макмал, Кумтор и Солтон-Сары (золотое), Куру-Терек (золото-медное) и другие. Многие из них были известны человечеству еще в глубокой древности и интенсивно эксплуатировались в 9-11 веках [1, 6-9, 16, 18].

Разведанными высокогорными ртутными месторождениями являются: Ат-Башинское, Уланское и Борколдойское в Ат-Башинском районе. До введения в эксплуатацию новых предприятий, необходимо выяснить степень эколого-экономической обоснованности, подготовленности минерально-сырьевой базы, потребность народного хозяйства или возможность экспорта тех или иных видов продукции горнодобывающей промышленности. Для определения промышленной значимости месторождений полезных ископаемых, возможности строительства новых предприятий на их базе, целесообразно осуществить экономическую и экологическую оценку месторождений.

В связи с этим нами поставлена цель - изучить эколого-биогеохимические особенности ртути в естественных экосистемах верховья р. Ат-Баши (Ат-Башинская природная биогеохимическая провинция).

Материалы и методы. Исследования осуществлялись по методологии, разработанной в Биогеохимической лаборатории Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН и Биолого-почвенном институте НАН КР [6-9, 11-15]. Определение содержания ртути в исследуемых объектах биосферы (почва, растения, вода) проводилось атомно-абсорбционными методами на спектрометрах МГА-915 с приставкой «ЛЮМЭКС» [17] и «Юлия -2» [5].

Статистическая обработка полученных данных проводилась с использованием пакета программ Microsoft® Excel, а экологическая оценка полученных результатов осуществлялась с использованием основных эколого-биогеохимических параметров (коэффициент накопления (Кн), коэффициент биологического поглощения (Кб)).

Результаты исследований. Ат-Башинский район - один из самых высокогорных районов республики. Он расположен на высоте более 2000 м над уровнем моря. Примерно в средней его части в направлении: с юго-запада на северо-восток на 150 км протянулся мощный, покрытый вечными снегами хребет Ат-Баши; его длина составляет 140 км, ширина - 30 км, средняя высота - 4280 м, склоны изрезаны речными долинами, оврагами. Вершины хребта покрыты ледниками. Природно-климатические условия Ат-Башинского района весьма разнообразны: характеризуются значительной сезонной, пространственной и высотной изменчивостью. Рельеф района преимущественно горный, включает почти все типы ландшафтов: пустынные, степные, лугово-лесные, субальпийские, альпийские и гляциально-нивальные.

Почвы. Почвообразующие породы района исследований элювий и делювий коренных пород (гранитов, сланцев, известняков, песчаников), древние и современные моренные отложения, определяют тип почвы - суглинисто-щебневатые.

В пределах Ат-Башинского района от подошвы склонов вверх выделены почвы: горные светло-каштановые, горные темно-каштановые, горные черноземы тучные, горно-лесные бурые, горно-луговые черноземовидные субальпийские почвы, горно-луговые дерново-полуторфянистые альпийские.

Установлено, что содержание ртути в разных типах почв имеет близкие значения, за исключением отдельных участков. Концентрации металла в горных темно-каштановых почвах (2300 – 2500 м над ур. м) составляют 22 - 53 мкг/кг сухого вещества (в среднем - $38,2 \pm 4,2$ мкг/кг); в горных черноземах (2500 – 3000 м над ур. м) - 16-64 мкг/кг (в среднем - $39 \pm 4,3$ мкг/кг); в горно-лесных бурых и горно-луговых черноземовидных субальпийских почвах (3000 – 3500 м над ур.м) среднее содержание ртути равно $25,6 \pm 3,4$ мкг/кг сухого вещества.

Следует отметить: в верхних зонах Ат-Башинской природной биогеохимической провинции концентрации ртути в среднем несколько ниже, чем в нижних зонах, но с небольшими колебаниями и менее ПДК.

Биогеохимические особенности почвенного покрова природной биогеохимической провинции исследованы нами по годам и сезонам. Средние величины концентрации ртути по годам во всех точках ниже ПДК. Содержание ртути в разные годы изменяется незначительно, что видно из данных, приведенных в табл. 1.

Таблица 1. Содержание ртути в средней пробе почвенного покрова Ат-Башинской природной биогеохимической провинции по годам (мкг/кг сухого вещества)

Тип почвы	Число проб	Содержание ртути, мкг/кг		
Горные темно-каштановые (2300-2500 м)	18	$38,1 \pm 6,2$	$31,3 \pm 3,3$	$32,0 \pm 4,7$
Горные черноземы тучные (2500-3000 м)	18	$32,0 \pm 2,3$	$36,0 \pm 4,1$	$39,0 \pm 2,6$
Горно-лесные бурые и горно-луговые черноземовидные (3000-3500 м)	18	$35,6 \pm 5,2$	$33,0 \pm 3,7$	$32,0 \pm 4,2$

Растения. Растительность Ат-Башинского региона своеобразна. Горный и высокогорный тип рельефа, специфика географического положения, сложная история формирования флоры и растительности определили характер современного растительного покрова. Растительный покров бассейна р. Ат-Баши формируют: полынные, солянковые, пустыни, среднегорные и криофитные (высокогорные) дерновинно-злаковые степи, высокотравные луга, еловые леса, криофитные субальпийские и альпийские луга [2-4, 10].

Уровень ртути в растительном покрове - среднегорной дерновинно-злаковой степи (2300—2500 м над ур. м.), в средней пробе (укос), равен $53,0 \pm 5,6$ мкг/кг, с колебаниями от 32 до 67 мкг/кг сухого вещества. В средней зоне - криофитная дерновинно-злаковая степь (2500—2800 м над ур. м) концентрация ртути в средней пробе ниже, чем на нижних участках - ($40,0 \pm 6,7$ мкг/кг сухого вещества). В верхней зоне - в субальпийском разнотравно-злаковом лугу (2800—3500 м над ур. м.) уровень ртути в укосе близок к средней зоне и равен $38,8 \pm 7,2$ мкг/кг сухого вещества.

В табл. 2 приведены данные по содержанию ртути в средних пробах растительных сообществ по годам исследований. Особых закономерностей по содержанию металла в надземной массе растений по годам исследований не обнаружено. Отмечены небольшие колебания уровня ртути. В укосе среднегорной дерновинно-злаковой степи (2300—2500 м) за 2003 г. он составил - $51 \pm 4,1$ мкг/кг, в 2005 г. $48,3 \pm 4,6$ мкг/кг сухого вещества; в средней зоне – криофитная

дерновинно-злаковая степь (2500—2800 м) в 2003 г. был равен $39 \pm 49,7$ мкг/кг, в 2004 г. - $42 \pm 3,2$ мкг/кг сухого вещества.

Таблица 2. Среднее содержание ртути в растительном покрове (укос) Ат-Башинской ртутной провинции по годам (мкг/кг сухого вещества)

Типы растительности на абсолютных высотах	Число проб	Содержание ртути, мкг/кг		
Нижняя зона. Среднегорная дерновинно-злаковая степь <i>Festuca valesiaca</i> , <i>Stipa capillata</i> , <i>Artemisia tianschanica</i> (2300—2500 м)	36	$51,0 \pm 4,1$	$48,3 \pm 4,6$	$54,5 \pm 6,4$
Средняя зона. Криофитная дерновинно-злаковая степь <i>Festuca kryloviana</i> , <i>Helictotrichon desertorum</i> , <i>Potentilla asiatica</i> (2500—2800 м)	36	$39,0 \pm 49,7$	$42 \pm 3,2$	$36 \pm 7,3$
Верхняя зона. Субальпийский флемисовый разнотравно - злаковый луг (с каргавой гривистой) - <i>Phlomis oreophila</i> , <i>Ligularia alpigena</i> , <i>Phleum phleoides</i> (2800—3500 м)	34	$40,1 \pm 7,2$	$32,0 \pm 6,2$	$35,0 \pm 3,8$

Заключение. Исследования в природной биогеохимической провинции - район Ат-Башинского хребта показали, что состояние почвенного покрова и растительности в данном субрегионе биосферы удовлетворительное. Особых морфологических изменений у растений не обнаружено. Однако, на западных склонах - в верхней зоне параллельных ущелью Кында наблюдается массовое засыхание деревьев можжевельника (арчи). Возможно, это явление обусловлено сходом снежных лавин, поскольку большинство сухих деревьев оказались деформированными. В нижней и средней зонах Ат-Башинской долины отмечено ухудшение и ослабление состояния растительного покрова. Очевидно, это связано с интенсивным выпасом сельскохозяйственных животных.

Активно развивающаяся горнодобывающая промышленность в Республике Кыргызстан вызывает необходимость проведения эколого-биогеохимического районирования и картографирования окружающей среды. Как показали исследования в Ат-Башинской природной биогеохимической провинции особых изменений почвенно-растительного покрова, по уровню содержания ртути, не обнаружено (на уровне фона); в морфо-физиологическом отношении растительного покрова существенных изменений нет. По-видимому, низкий уровень ртути в почвенно-растительном комплексе изученной металлогенической провинции связан с глубоким залеганием рудного тела. Тем не менее, в условиях вскрытия месторождения не исключена возможность резкого аккумуляирования ртути организмами, так как в настоящее время коэффициент биологического накопления ртути превышает 1.

Литература

1. Бакиров А. Минеральные богатства Кыргызстана // Наука и новые технологии. 1997. № 4. С.52-60.
2. Выходцев И.В. Геоботанические ландшафты Киргизии // Изв. КирФАН СССР. 1956. Вып.2-3. С. 246.
3. Выходцев И.В. Растительность пастбищ и сенокосов Киргизской ССР. Фрунзе: Ид-во АН Кирг. ССР. 1956а. 340 с.

4. Головкова А.Г. Растительность Киргизии. Бишкек. 1990. 455с.
5. ГОСТ 28612-90. Метионин кормовой. Атомно-абсорбционный метод определения ртути.
6. Дженбаев Б.М. Геохимическая экология наземно-водных организмов. Бишкек. 1999. 178 с.
7. Дженбаев Б. М. Геохимическая экология наземных организмов. Бишкек. 2009. 240 с.
8. Ермаков В.В. Биогеохимические провинции: концепция, классификация и экологическая оценка // Основные направления геохимии. М.: Наука. 1995. С. 183-196.
9. Ермаков В.В. Биогеохимия и проблема микроэлементозов// Биогеохимия элементов и соединений токсикантов в субстратной и пищевой цепях агро- и аквальных систем. Тюмень: ид-во ТГСХА. 2007. С. 3-12.
10. Иманбердиева Н.А., Лебедева Л.П. Степи урочища Сары-Гоо Ат-Башинской долины Внутреннего Тянь-Шаня. Бишкек. 2005. 144 с.
11. Ковальский В.В. Геохимическая экология: Очерки. М.: Наука. 1974. 300 с.
12. Ковальский В.В., Петрунина Н.С. Геохимическая экология и эволюционная изменчивость растений // Проблемы геохимии. М.: Наука. 1965. С. 565-577.
13. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами. М.: Гидрометиздат. 1981. 108 с.
14. Методические указания по определению тяжелых металлов в кормах и растениях и их подвижных соединений в почвах / Минсельхоз РФ, ГУ химизации с Госкомхимией МСХ РФ, ЦИНАО. Утв.12 мая 1993. Москва. 1993. 39 с.
15. Муршалиев А.М., Токобаев М.М., Ниязова Г.А. Биогеохимические исследования горных лугов в бассейне реки Тюп. Бишкек.: Илим. 1992. 120 с.
16. Осмонбетов К.О. Недр Киргизии, их рациональное использование и охрана. Фрунзе.: Илим. 1983. 213 с.
17. Руководство по эксплуатации. Спектрометр атомно-абсорбционный «МГА-915». 2004. 52 с.
18. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. М.: ИМГРЭ, 1992. 169 с.

МНОГОЛЕТНЯЯ ДИНАМИКА РТУТИ В ЛАНДШАФТАХ ПРИКАСПИЯ: ПОЧВЫ АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ

Н.А. Богданов

*Институт Географии РАН, НПП «Эколого-аналитический Центр»,
Москва; nabog@inbox.ru*

Введение. Ртуть, как особо контролируемый элемент, способный к формированию высокотоксичных соединений, не нуждается в обосновании важности диагностики изменчивости содержания металла в ландшафте. Органо-литогенная его основа (почвы и почво-грунты – ПГ) является важным индикатором здоровья наземных экосистем.

Цель исследования – оценка состояния почв по концентрации Hg на землях разного функционального назначения за многолетний период в определенных климатических и ландшафтно-геохимических условиях. Примером служит засушливый юг Астраханской области, где при наличии разнородных источников нами выявлены многолетние тенденции изменения количества Hg в ПГ урбанизированных территорий и почвах целинных земель.

Объекты исследования. Объект № 1 – в разной мере освоенные ландшафты Волго-Ахтубинской поймы и полупустынь право- и левобережья долины Волги в радиусе до 50 км от г. Аксарайска. Здесь, с 1987 г. функционирует Астраханский газовый комплекс (АГК) на одноименном газоконденсатном месторождении (АГКМ) с повышенным содержанием в газе Hg (рисунок). Ввод в действие новых очередей газоперерабатывающего завода обеспечил снижение в 1990-х годах объемов и токсичности выбросов загрязняющих веществ (ЗВ) высокими трубами (210 м).

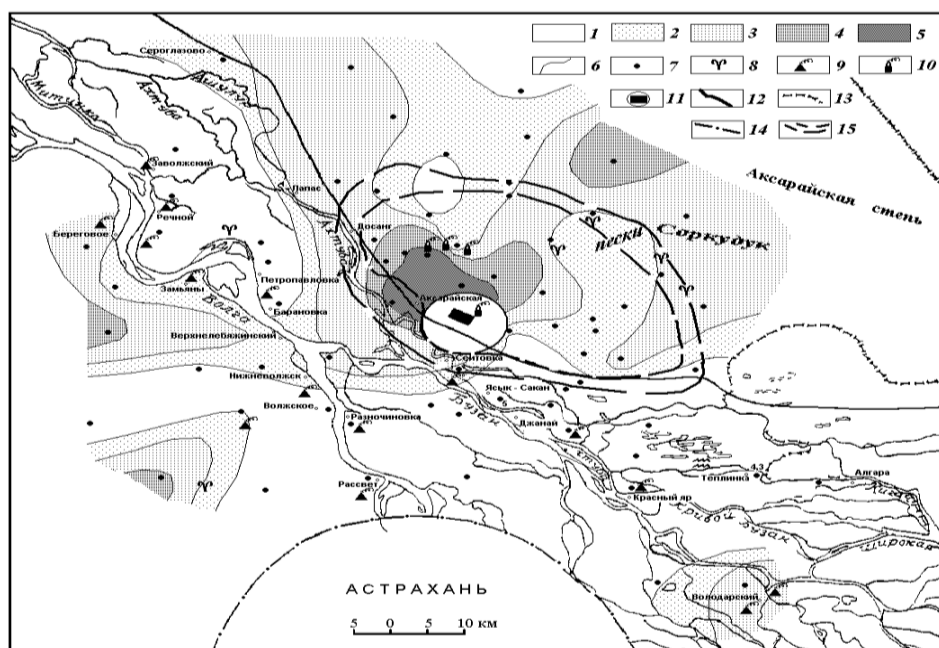


Рис. Динамика ртути в почвах полупустынь и поймы нижней Волги: накопление – рассеяние по содержанию в 1997 (C_1) и 2007 (C_2) гг.

$K_{c10} = C_2/C_1$: 1 (рассеяние) и 2, 3, 4, 5 (накопление) – <1 (0,07-0,9) и 1-1,5, 1,5-3, 3-6, 6-8, соответственно; 6 – изолинии значений K_{c10} , 7 – точки отбора проб почв, 8 – животноводческие фермы, 9 и 10 – разновысотные источники выбросов: котельные, АБЗ и факелы АГК, соответственно; 11 – АГК, 12 – железная дорога, 13, 14 и 15 – границы: государственная, предместий Астрахани и санитарно-защитной зоны АГК (бывшая – 8 км и действующая – 5 км), соответственно

Пойменная равнина, изрезанная ериками и поросшая ленточными лесами вдоль русел водотоков, осложнена старичными понижениями, грядами, дамбами, реже – останцами древних песчаных дюн и бугров. Комплекс аллювиальных почв имеет, в основном, суглинистый механический состав. Долину Волги окаймляют мелкобугристые и грядовые (до 4-8 м) пески, перевеянные из аллювиально-морских (al-m) позднехвалынских отложений. Бугры покрыты зональными бурыми полупустынными или примитивными песчаными почвами на участках дефляции. В понижениях рельефа – преимущественно суглинистые почвы лугового ряда и соровые солончаки. Основная часть территории – сельскохозяйственные и целинные земли, используемые под выпас скота. Городские, сельские поселения и автотрассы приурочены, главным образом, к берегам долины, пойме и дельте Волги. Объект № 2 – территории поселков городского типа (ПГТ) на

берегах главного дельтового водотока – рукава Бахтемир (табл. 1). Рельеф дельтовой равнины осложнен разновеликими останцами песчаных и супесчаных бэровских бугров (до 8-15 м). В пределах ПГТ, зональные почвы на буграх и аллювиально-луговые суглинистые засоленные их разности в понижениях преобразованы, по большей части, в ПГ. На солончаках – традиционные скопления отходов. В течение последнего десятилетия проводится газификация населенных мест области. Долгое время в качестве топлива многочисленных котельных использовались каменный уголь и мазут.

Таблица 1. Сравнительные характеристики концентрации ртути в урбогрунте: ПГТ в дельте р. Волги и кварталы г. Москвы

ПГТ, к-во проб в 1995 г.	С, мкг/кг				Изменение: τ, %*
	1995 г. апрель		2009 г., апрель		
	амплитуда	среднее	Контрольные точки		
Ильинка, 88	4,8-197	33	197	20	- 90
			95	20	- 79
			92	20	- 78
Красные Баррикады, 125	1,8-114	31	60	20	- 67
			75	30	- 60
			60	20	- 60
			114	20	- 83
Икрыное, 168	1,2-122	34	112	40	- 64
			98	20	- 80
			122	20	- 84
			82	20	- 76
			107	20	- 81
			104	20	- 81
			84	20	- 76
Бахтемир, 76	1,8-212	35	212	20	- 91
			145	30	- 79
			92	20	- 78
			81	60	- 26
Трудфронт, 65	6-316	49	100	30	- 70
			316	50	- 84
			6	30	+ 400
Москва	230-3250	720	Квартал в Лефортово (МЭИ, МНИИПА, промзона № 23 «Серп и Молот»), 300 х 500 м, октябрь 1999 г., 32 пробы		
	30-1930	115	Южная Рокада, 14 км х 100 м:**		
	30-1600	120	Пролетарский пр. – Каширское ш., ноябрь 2006 г. (снегопад), 124 пробы		
	50-1930	110	Балаклавский пр. – промзона «Котляково», июнь 2007 г., 147 проб		

* - $\tau, \% = [(C_{c2} / C_{c1}) \times 100] - 100$ фиксирует изменение концентрации Hg в 2009 г. относительно исходного количества металла в 1995 г.; С – содержание, мкг/кг; Кс – коэффициент концентрации элемента в отношении фона ($C / C_{фон}$); $C_{фон} = 6$ мкг/кг [1].

** - Hg определена в лаборатории ВИМС (В.А. Симаков, инструкция НСАМ № 333-Х)

Жаркий аридный климат в регионе (в год: до 250 мм осадков и до 1000 мм испаряемость) порождает в теплый период года выпотной режим почв. Карбонатность и засоленность почвообразующих al-т пород определяет нейтрально-щелочную реакцию pH=7-10 и обогащенность почв сульфатами и хлоридами (до 120 мг/экв, солончак в ПГТ Ильинке).

Природные условия способствуют накоплению в поверхностном горизонте почв и ПГ, особенно в низинах, солей тяжелых металлов, в частности – Hg.

Методика. На объекте № 1 фиксировались атмосферные потоки Hg посредством отбора поверхностных проб почв только на автономных элементах ландшафта – на вершинах бугров и гряд (песчаная корочка 1-3 см) и незаливаемых участках поймы (слой 0-5 см). Периоды, сезоны, густота отбора проб – на рисунке и в табл. 2.

Таблица 2. Многолетние изменения концентрации Hg в почвах на удалении до 50 км от АГК *

Год, сезон	Радиус зоны контроля, км		
	5	5-50	50 (среднее)
Содержание: (амплитуда) среднее, мкг/кг			
1991, август-сентябрь	-	-	(3-150) 10
1997, апрель	(4-79) 23 75 проб	(4-279) 56 59 проб	(4-279) 38 134 пробы
2007, июнь-июль	(20-120) 60 82 пробы	(20-100) 30 69 проб	(20-120) 50 151 проба

* Прочерк – нет данных

На объекте № 2 репрезентативность гигиенических оценок обеспечена отбором поверхностных проб ПГ методом «конверта» по регулярной сети (200 x 200 м) в масштабе землеустроительных карт 1:10 000. Соблюдена и одинаковая сезонность исследований. В 2009, как и в 1995 гг., пробы ПГ отобраны в начале апреля (автором и сотрудниками Астраханского госуниверситета). Повторно обследовано до 63% (215 проб) площади территорий ПГТ по отношению к объемам исходного этапа работ 1995 г. Валовое содержание Hg в контрольных пробах определялось атомной абсорбцией в аттестованных и аккредитованных лабораториях ИМГРЭ (А.А. Волох, с применением анализатора «ИМГРЭ-900») и ГИН РАН (С.М. Ляпунов, метод ПНДФ 16.1.1-96). Тенденции динамики содержания выявлены расчетами коэффициентов: концентрации K_{c10} (10 лет, объект № 1, рисунок) и изменчивости исходного состояния τ , % (15 лет, объект № 2, табл. 1).

Источники Hg. *Природные:* на объекте № 2 такого рода поступлением в почвы можно пренебречь, а на объекте № 1 оно незначительно ($\leq 30\%$ изоморфной термоформы, t^0 возгонки $>500^0C$ – при валовом содержании до 255 мкг/кг в зоне пересечения глубинных разломов линеамента Карпинского, район АГКМ у пос. Джанай) [1]. *Техногенная Hg* – в дымовых газах установок по сжиганию отходов, очистки газа и производства серы (0,14-0,5 мкг/м³), в твердых отходах (до 1 мкг/кг) АГК; в бензинах, дизельном и котельном топливе местного производства (60 мкг/кг) [2]; в донецком каменном угле (20 мкг/кг) [3], использовавшемся в работе котельных; в нефтях, их производных и золах (0,02-0,03% или 200-300 мкг/кг) [4]. Источниками Hg, кроме выбросов от сжигания и разливов на рельефе перечисленных веществ, могут выступать захлапленные отходами ПГ и остаточные литохимические ореолы рассеяния от широкого применения в прошлом пестицидов и фунгицидов.

Результаты и обсуждение. В целом, среднее содержание Hg в почвах и ПГ на объектах исследования невелико – по сравнению с ПДК=2,1 мкг/кг и состоянием урбогрунта такого промышленно развитого города, как Москва (табл. 1, 2). Количество Hg на объектах № 1 и № 2 сопоставимо с нижними пределами в амплитудах концентраций металла в ПГ на крупных автомагистралях и на порядок меньше, чем в районе промзоны № 23 «Серп и Молот» (Лефортово).

Объект № 1. Фоновое содержание было практически стабильным: осенью 1991 г. и летом 2007 г. – 15,2 и 20 мкг/кг, соответственно (в полупустынях, на удалении 30-40 км к В, СВ, З и ЮЗ от АГК, 10 проб). Различие в <5 мкг/кг может быть связано со спецификой лабораторных определений ртути.

Среднее содержание Hg во всей 50 км зоне с 1991 г. устойчиво возрастало и к лету 2007 г. увеличилось в 5 раз, независимо от сезона отбора проб (табл. 2). Тенденции изменчивости средних концентраций в период 1997-2007 гг. оказались дифференцированными по зонам контроля: в ближней (5 км) – они повысились, а в дальней (5-50 км) зоне – на столько же снизились, т.е. в ~1,5-3 раза за 10 лет. Состояние почв по количеству Hg за этот период изменилось: в 5 км зоне – *самоочищение* установлено лишь в 10,5% случаев (8 проб, значения $K_{c10} = 0,3-0,9$); *значимое накопление* – 43,4% ($K_{c10} \geq 3$, 33 пробы), среди которых в 5 пробах $K_{c10} = 13,8-22$ – наиболее *интенсивное концентрирование* (при $K_{c10} \geq 10$), которое отсутствовало в зоне 5-50 км ($K_{c10} = 6,7-8$ и только в 2 пробах). В дальней зоне наоборот: *значимое накопление* – лишь в 5 пробах, а преобладало *самоочищение* – в 44% случаев (24 пробы, $K_{c10} = 0,07-0,9$).

Сезон отбора проб, по-видимому, не оказал серьезного влияния и на результаты оценок состояния автоморфных почв при столь длительной периодичности (7-10 лет) литомониторинга. К лету 2007 г., относительно геохимической ситуации в апреле 1997 г., произошло интенсивное очищение от Hg пойменных почв (с присущей им повышенной сорбционной способностью, не характерной для мелкобугристых песков полупустынь). Концентрации Hg понизились более чем в 10 раз (с 225-285 до 20 мкг/кг) – в пределах наиболее загрязненных ранее участков речной долины, удаленных от АГК на 20-40 км как в СЗ (районы пос. Петропавловка, Речной, Заволжский), так и в Ю и ЮВ секторах обследованной территории (пос. Разночиновка, Теплинка).

Пространственная изменчивость многолетних тенденций динамики подчинена особенностям розы ветров в регионе. Господствующие в году ветры ВЮВ направлений (в среднем 43%, до 90% повторяемости зимой 1996/1997 гг., метеостанция «Досанг») обеспечивают преимущественный перенос выбросов на З и СЗ. Это явление отражено в наиболее интенсивном увеличении к 2007 г. концентраций Hg на указанных направлениях, особенно, по СЗ румбу (литохимические ореолы накопления протяженностью до 60 и шириной 7-20 км, Рисунок). В северо-западном секторе разноса выбросов в сторону пос. Досанг, на удалении 10-15 км от АГК, средние значения $K_{c10} = 6,3$. На протяжении последующих 40-50 км (до пос. Сероглазово) концентрации Hg в почвах уменьшились в 3 раза ($K_{c10} = 2,1$). К северо-востоку от АГК, в ближнем 10 км ореоле накопления Hg, простирающемся в сторону песков Соркудук, средние значения $K_{c10} = 2,5$ (т.е. в ~2 раза ниже, чем в СЗ секторе). По всей ~40 км длине СВ ореола $K_{c10} = 1,8$. На правобережье, в формировании очагов накопления, удаленных до 20-60 км к З и ЮЗ от АГК, существенную роль могут играть местные источники Hg.

Выявленные закономерности пространственно-временной изменчивости Hg в почвах дальней 5-50 км зоны влияния АГК можно объяснить улучшением технологии переработки сырья и уменьшением объемов выбросов загрязняющих веществ (ЗВ) высокими трубами завода, а также газификацией поселков. В ближней 5 км зоне прогрессирует накопление в почвах Hg от выбросов низких источников, продувок скважин и процессов производства серы.

Объект № 2. При изменениях функционирования техногенных объектов преобразуются структура и объемы потоков ЗВ. Некоторые из них прекращают свое воздействие на территории. В этом случае, период самоочищения почв от

тяжелых металлов в лесных ландшафтах умеренного климата оценивается в $\sim n \cdot 10^2$ лет (при ~ 700 мм/год осадков) [5]. Однако, в неблагоприятных для развития этого процесса климатических и ландшафтно-геохимических условиях Северо-Западного Прикаспия, нами выявлена иная интенсивность природной «санации» почво-грунта (табл. 1). В ПГ урбанизированных территорий в дельте Волги за 15 лет рассеялось до 91% Hg (от 60-316 до 20-60 мкг/кг, контрольные точки отбора проб). Причем, в ПГТ Бахтемире отчетливо проявилась контролирующая роль рельефа и состава отложений в динамике Hg. Так, в природных «накопителях» ЗВ – засоленных и оглеенных суглинках межбугровых понижений, нередко являющихся местными базисами эрозии с близко (0-0,3 м) залегающими грунтовыми водами – очищение грунта (на 26 и 79% от исходного состояния в 1995 г.) происходило в 1,2-3,5 раза медленнее, чем на вершине смежного бугра (до 91%).

Очевидно, самоочищение на объекте № 2 связано с газификацией населенных мест региона. Перепрофилирование работы котельных на газ, вместо сжигания каменного угля и мазута, обусловило сокращение объемов вредных, в том числе и Hg-содержащих, выбросов ЗВ.

Заключение. Таким образом, существенную роль в динамике содержания Hg в почвах и почво-грунтах играет характер, изменчивость и особенности технологии функционирования техногенных объектов – источников ЗВ.

Динамика ртути контролируется и природными факторами: розой ветров – при осаждении выбросов от высоких источников; рельефом, гранулометрическим составом, засоленностью, карбонатностью отложений и значениями рН почв (во многом определяющими сорбционные свойства грунта и подвижность металла) – при латеральной миграции на отдельных участках урбанизированных территорий.

Среднее содержание ртути в автоморфных почвах 50 км зоны предполагаемого влияния выбросов АГК за 17 лет возросло в 5 раз (с 10 мкг/кг в 1991 г. до 50 мкг/кг в 2007 г., в основном, за счет загрязнения ближней 5 км зоны). Фоновое содержание за этот же период – почти не изменилось (15,2 и 20 мкг/кг, соответственно). Тенденции изменчивости средних концентраций Hg в 2007 г. относительно 1997 г. различались по зонам: в 5 км – они возросли, а в 5-50 км зоне снизились в $\sim 1,5-3$ раза (в т.ч., благодаря газификации поселков).

Устранение постоянного источника поступления ртути в составе выбросов котельных на мазуте и каменном угле способствовало уже в течение первых десятков лет самоочищению до 91% как песчаного, так и суглинистого почво-грунта урбанизированных территорий (даже в условиях аридного климата и выпотного режима почв Северо-Западного Прикаспия в Астраханской области).

Литература

1. Богданов Н.А. Экологическое зонирование: научно-методические приемы (Астраханская область). М.: Едиториал УРСС. 2005. 176 с.
2. Озерова Н.А., Рыжов В.В., Машьянов Н.Р. и др. Ртутоносность Астраханского газоконденсатного месторождения (теоретические и прикладные аспекты) // Генезис нефти и газа. М.: ГЕОС. 2003. С 232.
3. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. М.: Наука. 1988. 256 с.
4. Судо М.М., Судо Р.М. Нефть и углеводородные газы в современном мире. М.: Изд-во ЛКИ. 2008. 256 с.

5. Яхнин Э.Я., Томилина О.В., Деларов Д.А. Атмосферные выпадения тяжелых металлов и их влияние на экологическое состояние почв // Экологическая химия. 1997. 6(4). С. 253-289.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ РТУТЬЮ ПОЧВО-ГРУНТОВ ТЕРРИТОРИИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

А.В. Горький, Е.А. Петрова

Российский геоэкологический центр – филиал ФГУПП «Урангеологоразведка»,
Санкт-Петербург; gorky@rgec.ru

В течении 20 лет Российский геоэкологический центр проводит исследования почв Санкт-Петербурга. К настоящему моменту банк данных превышает 20 тыс. проб. Многолетними исследованиями доказано, что ртуть является наиболее приоритетным загрязнителем почво-грунтов Санкт-Петербурга. Ряд накопления тяжелых металлов и металлоидов в почво-грунтах в среднем по городу имеет следующий вид [1]: $Hg_{13} - Zn_9 - (Sn, Sb)_8 - Pb_7 - Cd_6 - (Cr, Cu)_5 - (Mn, P)_3$, где справа от символа химического элемента значение коэффициента концентрации. На рис. 1 приведена схема распределения концентраций ртути на территории Санкт-Петербурга.

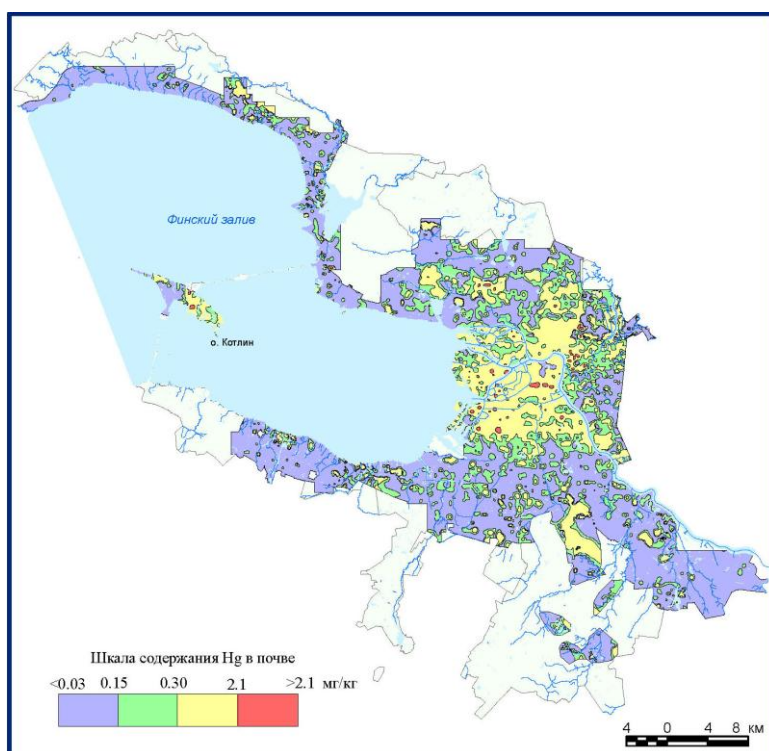


Рис. 1. Схема содержания ртути в почвах Санкт-Петербурга.

Рассмотрение схемы показало, что значения содержаний токсиканта варьирует от 0,001 до 230 мг/кг, в среднем составляя 0,33 мг/кг, что в 13 раз выше

величины регионального фона, в то же время среднее содержание ртути в 6 раз ниже ПДК [2, 3]. Данный факт еще раз подтверждает несовершенство российской нормативной базы: в табл. 1 приведены основные характеристики для тяжелых металлов 1-3 классов опасности, демонстрирующие излишнюю «жесткость» по отношению к большинству микроэлементов (значение соотношения ПДК/фону варьирует от 1 до 2), при крайней лояльности к ртути (соотношение ПДК/фону составляет 70(!)).

Таблица 1. Основные показатели металлов 1-3 классов опасности (мг/кг)

Элемент	Фоновая концентрация в Ленинградской области	Кларк в почвах (по Е.В. Скляр-ву, 2001 г.)	Кларк в почвах (по Д.П. Малуге, 1963 г.)	ПДК для супесей	ПДК/фон
Hg	0,03	0,02	0,01	2,1	70,0
Pb	19,11	4	10	32	1,67
As	2,62	12	1	2	0,76
Cd	0,17	5,2	0,5	0,5	2,94
Zn	43,1	84	50	55	1,28
Ni	15,3	110	40	20	1,31
Cu	18	30	20	33	1,83
Sb	0,15	5	-	4,5	30,0
Mn	117,7	850	850	1500	12,74
V	16,2	150	100	150	9,26

В общей выборке по Санкт-Петербургу ртуть демонстрирует устойчивые связи со свинцом и кадмием, в несколько меньшей степени – цинком и медью (табл. 2). В техногенных условиях наличие корреляционных связей свидетельствует об эмиссии из одного и того же источника. В случае наличия нескольких источников поступления токсикантов, коэффициенты корреляции резко уменьшаются.

Таблица 2. Матрица коэффициентов корреляции ртути с тяжелыми металлами 1-3 классов опасности.

	Hg	Pb	As	Cd	Zn	Ni	Co	Cu	Sb	Mo	Mn
Hg	1										
Pb	0,64	1									
As	0,14	0,20	1								
Cd	0,54	0,65	0,15	1							
Zn	0,50	0,69	0,11	0,64	1						
Ni	0,35	0,48	0,19	0,47	0,61	1					
Co	0,24	0,29	0,16	0,29	0,44	0,71	1				
Cu	0,50	0,63	0,15	0,58	0,72	0,59	0,42	1			
Sb	0,39	0,53	0,18	0,47	0,45	0,42	0,27	0,43	1		
Mo	0,25	0,34	0,18	0,32	0,39	0,50	0,34	0,37	0,37	1	
Mn	0,22	0,26	0,18	0,27	0,31	0,43	0,39	0,26	0,22	0,34	1

В табл. 3 приведены статистические параметры распределения ртути в зависимости от типа техногенного ландшафта, показывающие общую тенденцию роста концентраций от биогенных к промышленным и свалкам. Одновременно со средним содержанием растёт и дисперсия, что указывает на крайнюю неравномерность распределения. В табл. 4 представлены статистические параметры распределения ртути в зависимости от специализации и расположения районов города. Хорошо видно, что уровни загрязнения ртутью исторического центра примерно в 4 раза выше, чем окраинных районов без промышленности и в 2 раза выше, чем промышленных районов. Скорее всего, данный факт характеризует

историческую смену технологий промышленности, производства предметов быта (например, зеркального и ювелирного производств), строительства (например, позолота, использование различных амальгам и т. д.), функционирования городских агломераций (вид теплоснабжения и т. д.). Таким образом, можно предполагать связь между производствами и технологиями, использующими ртуть и ртутьсодержащие вещества и уровнем загрязнения окружающей среды.

Таблица 3. Статистические параметры распределения ртути в зависимости от типа ландшафта (мг/кг)

Тип ландшафта	Число проб	Среднее сод.	Максималь.	Минималь.	Дисперсия	Станд. откл.
Биогенные	1843	0,17	4,31	0,005	0,074	0,27
Сельскохозяйственные	1625	0,16	3,667	0,005	0,073	0,27
Рекреационные	2191	0,29	30,63	0,005	1,145	1,07
Селитебные	8403	0,35	53,48	0,001	1,516	1,23
Транспортные	2183	0,22	8,91	0,001	0,242	0,49
Промышленные	3566	0,52	87,18	0,001	6,308	2,51
Свалки	299	1,04	230,0	0,005	176,69	13,29

Таблица 4. Статистические параметры распределения ртути в зависимости от района города (мг/кг)

Район города	Число проб	Среднее сод.	Максималь.	Минималь.	Дисперсия	Станд. откл.
Исторический центр	2382	0,875	87,18	0,005	10,238	3,2
Пригородные районы	4016	0,176	29,49	0,005	0,33	0,574
Спальные районы	8161	0,244	29,09	0,001	0,541	0,735
Промышленные районы	6114	0,352	230,0	0,001	9,94	3,154
По городу в целом	20673	0,335	230,0	0,001	4,44	2,17

В 1997-1998 гг РГЭЦ выполнял для Администрации Санкт-Петербурга инвентаризацию предприятий и учреждений, использующих ртуть, ее соединения и приборы с ртутным заполнением, в результате которой были собраны сведения по 1075 хозяйственным объектам. Хотя к настоящему времени могли произойти изменения в структуре таких предприятий, но их воздействие на почвы все равно должно остаться. Результаты инвентаризации по административным районам Санкт-Петербурга приведены в табл. 5 [4], а на Рис. 2 – Схема плотности размещения таких предприятий.

Таблица 5. Статистические характеристики для ртути по районам Санкт-Петербурга

Район города	площадь района, км ²	число предприятий	плотность (шт/км ²)	Среднее содержание, мг/кг
Адмиралтейский	13,819376	33	2,39	1,401
Василеостровский	16,697805	54	3,23	0,734
Выборгский	115,508519	69	0,60	0,415
Калининский	40,178912	39	0,97	0,442
Кировский	47,356233	55	1,16	0,436
Колпинский	102,452321	29	0,28	0,104
Красногвардейский	56,350609	43	0,76	0,329
Красносельский	90,098008	28	0,31	0,167
Кронштадтский	19,358389	5	0,26	0,299
Курортный	267,916508	10	0,04	0,144
Московский	73,0541	43	0,59	0,278
Невский	61,774648	62	1,00	0,281
Петроградский	19,550615	157	8,03	0,541
Петродворцовый	106,999096	26	0,24	0,161
Приморский	109,872188	30	0,27	0,204
Пушкинский	239,948306	18	0,08	0,202
Фрунзенский	37,46935	23	0,61	0,264
Центральный	17,768872	67	3,77	1,079

Хорошо видно, что и по районам в целом и по отдельным их участкам плотность предприятий - потенциальных источников загрязнения окружающей среды ртутью существенно варьирует, выделяются зоны потенциального риска, связанные с ними.

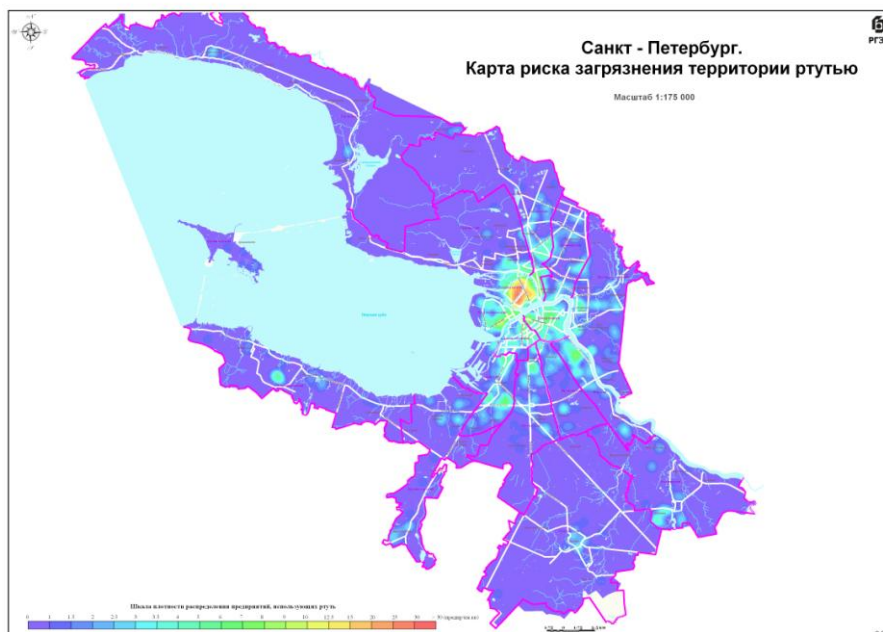


Рис. 2. Карта риска загрязнения территории Санкт-Петербурга ртутью.

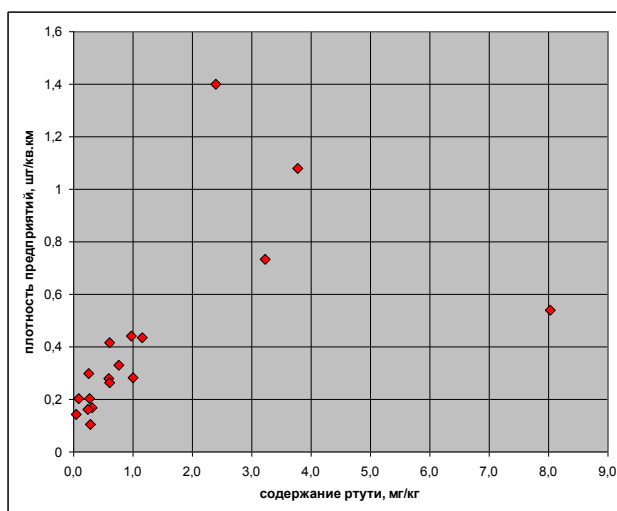


Рис. 3. Зависимость содержания ртути от плотности предприятий.

На основании данных, представленных в таблице 5, построен график зависимости содержания ртути от плотности размещения предприятий в районе города (рис. 3). Рассмотрение графика показало наличие прямой корреляционной зависимости (значение коэффициента корреляции 0,54) между содержанием ртути в почвах и плотностью размещения предприятий, использующих ртуть.

Выводы. Ртуть, являясь одним из наиболее технофильных элементов, хо-

рошо фиксирует степень антропогенного воздействия. На урбанизированных территориях существуют многочисленные источники поступления ртути, но ос-

новным является один, из которого она поступает совместно со свинцом, кадмием и цинком. Существует прямо пропорциональная зависимость между плотностью размещения предприятий и учреждений, использующих ртуть, ее соединения и приборы с ртутным заполнением и уровнем ртутного загрязнения почво-грунтов территории. Соотношение установленных в России ПДК металлов и их кларковых содержаний указывают на их геохимическую необоснованность: излишнюю «жесткость» для свинца, цинка, меди и др. и «мягкость» для ртути.

Литература

1. Горький А.В. Химическое загрязнение почво-грунтов Санкт-Петербурга, стр. 400-415 в аналитическом обзоре «Экологическая обстановка в Санкт-Петербурге», СПб, 2004 г, 782 стр.
2. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.7.1287-03.
3. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06
4. Сорокин Н.Д. Защита населения от воздействия токсичных веществ, в том числе ртути, стр. 216-218 в сборнике «Охрана окружающей среды, природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 1997 году». СПб, 1998, 306 стр.

РТУТЬ В ПОЧВАХ И МИКРОБНОЙ БИОМАССЕ ЮЖНО-ФЕРГАНСКОГО СУБРЕГИОНА БИОСФЕРЫ

Ю.В. Ковальский, С.В. Летунова, В.Н. Данилова, В. В. Ермаков

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Введение. Важнейшие задачи биогеохимических исследований - выяснение миграции химических элементов под влиянием организмов и изучение их локальных биогенных циклов в различных геохимических условиях. Характер миграции элементов во многом определяется составом и численностью почвенных микроорганизмов, которые выступают инициаторами рассеивания и концентрирования металлов.

Цель данной работы состояла в оценке роли почвенной микрофлоры в биогенной миграции ртути в условиях ртутно-сурьмяного субрегиона биосферы. Особое внимание уделено вопросам концентрирования ртути микроорганизмами, так как они связаны с проблемой техногенного изменения биосферы.

Методика. Для решения поставленных задач было отобрано 150 образцов различных почв, сформированных над рудными телами вне зон рудопроявлений, а также отвалов. Пробы отбирали по маршрутам способом площадок из горизонтов А и В с учетом ландшафтно-географических и метеорологических условий. Для микробиологических исследований было использовано 45 образцов почв (горизонт А, 0-20 см) и отвалов.

Почвенный покров районов работ представлен горными серо-коричневыми и горными дерново-коричневыми почвами, а также сероземами (типичные, темные, горные и горно-долинные). Все почвы, как правило, карбонатные, в ряде случаев засоленные, и имеют различный механический состав: супесчаные, легко-, средне- и тяжелосуглинистые. В большинстве случаев это маломощные почвы, развитые на суглинках, тяжелых лессовидных суглинках и каменисто-галечниковых отложениях.

Для количественного учета бактерий в свежих образцах почв использовали прямой унифицированный метод. Для десорбции микроорганизмов с почвенных частиц применяли растирание почв при увлажнении водой или раствором диспергирующих веществ. Число бактериальных клеток подсчитывали под микроскопом МБИ-6 (увеличение 7x90). Длину грибного мицелия измеряли на тех же препаратах перед окраской их эритрозином при увеличении 7X40. Вычисление биомассы бактерий проводили, исходя из количества, объемов и плотности $1,08 \text{ кг/м}^3$. При подсчете грибной биомассы диаметр гиф принимали за 5 мкм, а плотность за $1,05 \text{ г/см}^{-1}$ [1, 3]. Для наращивания микробной биомассы с целью определения в ней содержания ртути и сурьмы использовали почвенные среды, характеризующиеся природными концентрациями, соотношениями и формами соединений этих металлов [3].

При определении ртути в почвах и биомассе пользовались методикой подготовки проб с атомно-абсорбционным окончанием. Нижняя граница определения ртути составляла 3—5 мкг/кг, а относительная ошибка определения при концентрации элемента 0,02—0,05 мг/кг не превышала 10% [2]. Анализировали образцы с естественной влажностью. Концентрации элементов рассчитывали на сухую или абсолютно сухую массу. Полученный материал обработан статистически.

Результаты исследований показали, что концентрация ртути в почвах изученного субрегиона биосферы колеблется от 0,028 до 357,3 мг/кг. Наиболее высоким содержанием металла (до 357,3 мг/кг) характеризуются почвы, развитые над рудами, и отвалы. Наименьшее содержание ртути (0,028-0,066 мг/кг) обнаружено в почвах контрольного района.

Согласно литературным данным, почвы, собранные вне зон техногенного загрязнения ртутью, характеризуются аналогичными концентрациями этого элемента (0,03-0,07 мг/кг) [4-7].

В пределах фоновых участков наблюдается тенденция увеличения извлечения ртути из почв 1 М раствором HCl (рис. 1). При этом извлечение ртути из засоленных почв заметно выше, чем из почв без признаков засоления.

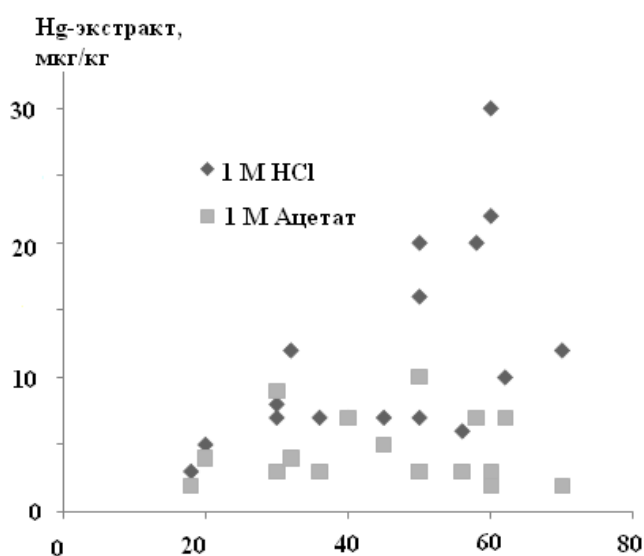


Рис. 1. Зависимость между концентрациями общей ртути и ртути, извлекаемой 1 М HCl, 1М ацетатным буфером (вне ртутных провинций. n= 20).

0,1 М ацетатный буфер очень слабо экстрагирует ртуть и не наблюдается какой либо зависимости между содержанием ртути в почвах и экстрактах. Подобный анализ для почв, отобранных на территории рудных участков, выявил слабую отрицательную связь между валовой ртутью и экстрагируемой хлороводородной кислотой.

В исследуемых почвах ртутно-сурьмяного субрегиона биосферы грибная биомасса составляет 3-560 мг/кг, бактериальная биомасса – 7-78 мг/кг, их суммарная биомасса – 10-600 мг воздушно-сухого вещества на 1 кг воздушно-сухой почвы. С микробной биомассой может быть связано ртути от 0,27 до 160,4 мг/кг воздушно-сухого вещества. Установлена прямая достоверная зависимость между уровнем содержания металла в почвах и их концентрированием микроорганизмами. Коэффициент корреляции (r) составляет для ртути 0,827. Коэффициент биологического поглощения (K_b) в большинстве изученных образцов почв превышает 1, достигая для ртути 34,64, что указывает на способность микроорганизмов (более выраженную для сурьмы) концентрировать эти металлы по сравнению с почвой.

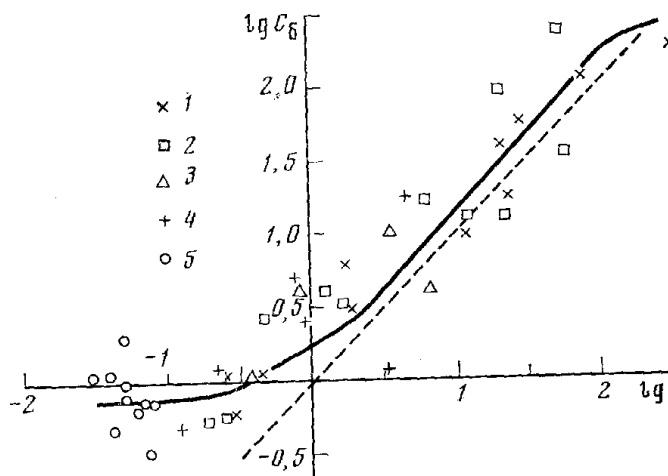


Рис. 2. Концентрирование ртути биомассой микроорганизмов, выращенных на почвенных средах. $lg C_b$ - логарифм концентрации ртути (мг/кг) в сухой биомассе, $lg C_v$ - логарифм концентрации ртути (мг/кг) в сухой почве. Участки отбора проб: 1, 2 -

На рис. 2 графически показана зависимость накопления ртути биомассой почвенной микрофлоры от уровня содержания этого металла в почве. Логарифмическая кривая зависимости имеет прямолинейный характер. В области низких (фоновых) концентраций ртути в почвах линейность несколько нарушается в результате высокого значения K_b (5-35). В области же

высоких концентраций элемента в среде наблюдается значительный разброс точек.

Следует обратить внимание, что в некоторых случаях сырая биомасса микроорганизмов, выращенная на почвенных средах, содержит ртути значительно меньше, чем почвенная среда. Если проследить изменение концентраций ртути в почвенной среде до засева, после стерилизации и инкубации, после сбора биомассы и в биомассе, то возникает предположение об улетучивании ртути под действием микроорганизмов. Так, на участке 4 свежая почвенная среда содержит ртути 0,81 мг/кг. После стерилизации и инкубации концентрации этого металла в почвенной среде возрастают до 0,95 мг/кг в результате улетучивания части водной фазы. В среде же после сбора биомассы содержание ртути падает до 0,28 мг/кг. Причем это не связано с эффектом аккумуляции ртути микроорганизмами, так как в сырой биомассе содержание металла составляет 0,16 мг/кг, т. е. значительно меньше. Аналогичное явление прослеживается и в некоторых точках на участке 1.

В контрольном районе (участок 5) отмечается более интенсивное накопление ртути биомассой микроорганизмов, выращенных на средах, включающих коричневые почвы. Эффект концентрирования ртути микробной биомассой из сероземов менее выражен. На основании наблюдений установлено, что предельная концентрация ртути в почвах и отвалах превышает 300 мг/кг. При содержа-

нии этого элемента 700 мг/кг в образце одного из отвалов (участок 1) на почвенной среде наблюдали лишь незначительный рост микроорганизмов с концентрацией ртути 71,8 мг/кг сырой биомассы.

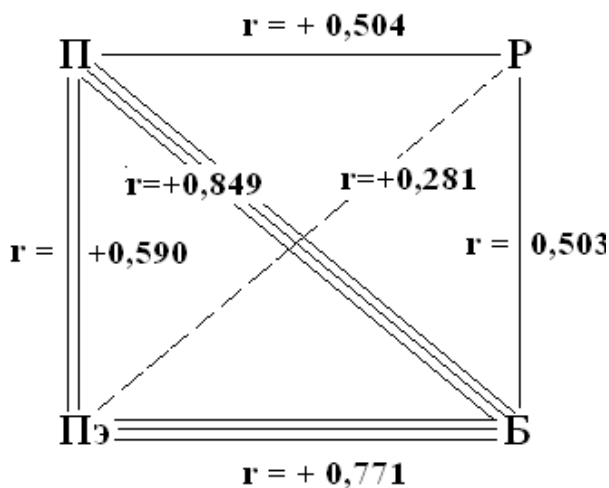


Рис. 3. Связь между концентрациями общей ртути в почвах (П), почвенных экстрактах - Пэ (1 М HCl), растениях (Р) и биомассе почвенных микроорганизмов (Б) ртутных биогеохимических провинций (n=43).

В условиях ртутно-сурьмяного субрегиона биосферы установлена прямая зависимость накопления ртути микробной биомассой от уровня содержания этих элементов в почвах (рис. 3). Выявлена высокая положительная достоверная связь между концентрациями ртути в почвах и биомассе ($r = +0,849$, $P < 0,001$), а также между содержанием валовой ртути в растениях и биомассе почвенных микроорганизмов. По-видимому, микроорганизмы почв играют существенную роль в регуляцию подвижности ртути.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в Южно-Ферганском ртутно-сурьмяном субрегионе биосферы, характеризующемся неоднородностью почвенного покрова, значительным колебанием содержания ртути и сурьмы в почвах и размеров микробной биомассы, основным фактором, определяющим степень вовлечения этих металлов в биогенный цикл почвенной микрофлорой, является уровень их содержания в почвах.

Литература

1. Асеева И.В., Бабьева И.П., Бызов Б.А. и др. Методы почвенной микробиологии и биохимии: учебное пособие. Ред. Д.Г. Звягинцев. М.: Изд-во МГУ, 1991. 304 с.
2. Ермаков В.В. Атомно-абсорбционный метод определения ртути в тканях животных, мясе и других продуктах животного происхождения // Методы ветеринарной клинической лабораторной диагностики. М.: Колос, 2004. С. 429-431.
3. Ермаков В.В., Летунова С.В., Конова Н.И. и др. Геохимическая экология организмов в условиях Южно-Ферганского ртутного субрегиона биосферы // Проблемы геохимической экологии (Тр. Биогеохим. лаб., т. 22). М.: Наука, 1991. С. 24-68.
4. Кутлиахметов А.Н., Лапердина Т.Г., Тацкий Ю.Г. Содержание ртути в озерной экосистеме в зоне воздействия предприятий золотодобычи (Южный Урал) // Изв. Самарского науч. центра РАН, 2008.. Том 10. № 2. С. 603-606.
5. Ртуть в окружающей среде Сибири: оценка вклада природных и антропогенных источников. Новосибирск: СО РАН, 1995. 30 с.
6. Фурсов В.З. Ртуть - индикатор при геохимических поисках рудных месторождений. М.: Недра, 1977. 144 с.
7. Kabata-Pendias A., Mukherjee A.B. Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. 550 ps.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ, СОЗ И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПОЧВАХ ПО ДОЛИНЕ р. ЛЕНЫ

Е.А. Мамонтова, Е.Н. Тарасова, А.А. Мамонтов,
Л.Д. Андрулайтис, О.С. Рязанцева

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, elenam@igc.irk.ru

Ртуть и стойкие органические загрязнители (СОЗ) (диоксины и родственные соединения (ПХДД/Ф), ПХБ, гексахлорбензол (ГХБ), хлорорганические пестициды) – представители группы стойких биоаккумулятивных токсичных веществ (СБТВ). Они представляют опасность для живых организмов не только в местах своего использования и/или образования и поступления в окружающую среду, но в удаленных на значительные расстояния районах, благодаря способности к трансграничному переносу [1]. Данные вещества поступают и накапливаются в холодных районах (Арктика, Антарктика) так как могут возгоняться при положительных температурах и осаждаться при отрицательных («прыгающий кузнечик» - СОЗ) [2] или в результате химических превращений при смене сезонов года (например, переход элементарной ртути под действием озона в двухвалентную, с последующим ее осаждением во время полярной весны) [1].

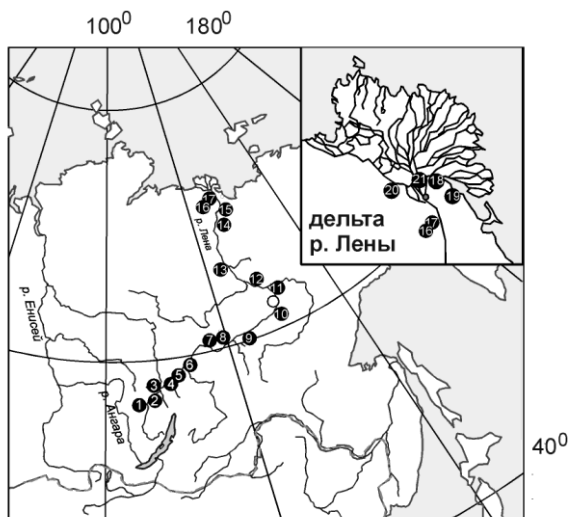


Рис. 1. Схема отбора проб почвы по долине р. Лены. 1. – Усть-Кут; 2. – Марково; 3. – 8 км от Киренска; 4. – р. Чая; 5. – перекат Мутинский; 6. – перекат Рысинский; 7 – Чапаево; 8 – р. Бирюк; 9. – р. Туолбочан; 10. – Покровск; 11 – 7 км от устья Алдана; 12. – р. Виллой; 13. – р. Ундюлюнг; 14. – 495 км; 15. – Кюсюр; 16, 17. – 180 км, Тит-Ары; 18. – протока Быковская; 19. – зал. Неелова; 20. – протока Оленекская; 21 – о.Самойловский.

прилегающих районах расположены промышленные предприятия, которые могут быть источниками СБТВ, в том числе ртути [3].

Пробы почвы были отобраны по методу квадрата в 21 точках по долине реки Лены от Усть-Кута (первый речной порт на реке на территории Иркутской области) до залива Неелова на севере во время экспедиции на корабле «Московский 11» летом 2003 [4] (рис. 1). Точки пробоотбора располагались в отдаленных по крайней мере в нескольких километрах от населенных пунктов, а затем транспортировались в институт и хранились при температуре -30°C до анализа.

Целью настоящего сообщения является определение уровней содержания и взаимосвязи в распределении общей ртути, СОЗ и элементного состава органического вещества в почве по долине р. Лены от пос. Усть-Кут в Иркутской области до впадения в море Лаптевых.

Лена – одна из самых больших рек по длине и водному стоку в мире [3]. Ее длина – 4400 км. Р. Лена протекает с юга на север по территории Иркутской области и Республики Саха (Якутия) и впадает в море Лаптевых [3]. На территории водосборного бассейна реки площадью 2430 тыс. км² и в

Ртуть определялась атомно-абсорбционным методом «холодного пара» с использованием анализатора ртути РА-915⁺ с приставкой РП-91 с зеемановской коррекцией. Исследование компонентов трофического статуса проводилось стандартными общепринятыми в исследовании почв практике методиками [5]. Стойкие органические загрязнители (гексахлорбензол (ГХБ), хлорорганические пестициды (ДДТ и ГХЦГ), 28 конгенов полихлорированных бифенилов (ПХБ)) определялись по методу, опубликованному ранее [6] с использованием газового хроматографа HP 5890 серия II с детектором электронного захвата. Концентрации были рассчитаны на сухой вес и на площадь. Результаты представлены на рис. 2, 3.

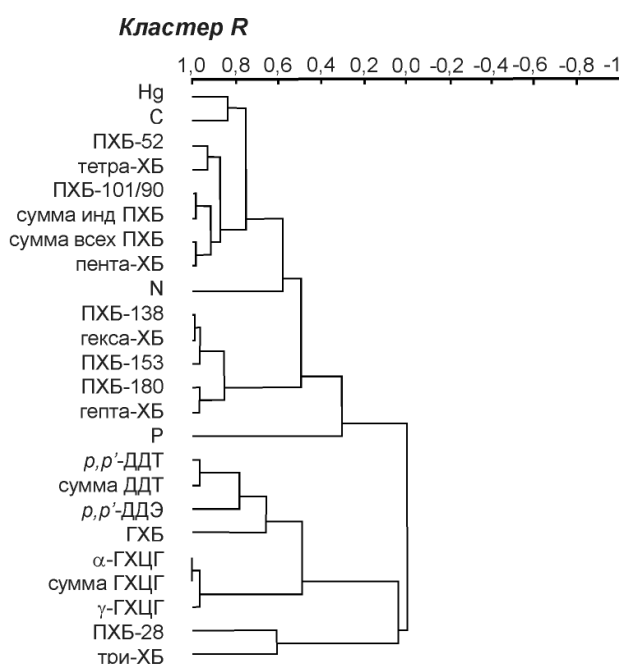


Рис. 2. Группирование химических анализов ртути, СО₂ и элементного состава органического вещества кластер-методом.

Концентрации ртути в почвах по р. Лене изменялись в пределах от 0,008 до 0,104 мкг/г, в среднем – 0,041 мкг/г, что значительно ниже гигиенических нормативов 2,1 мкг/г (ГН 2.1.7.2041-06). Полученные величины ртути в почвах сравнимы с концентрациями в Ольхонском районе Иркутской области 0,010-0,042 мкг/г [7], фоновыми районами в Забайкалье (0,01-0,14 мкг/г) [8] и другими фоновыми районами мира (0,01-0,8 мкг/г) [9]. Уровни ртути в почвах по р. Лене значительно ниже найденных в г. Усолье-Сибирское (до 10 мкг/г в техногенных горизонтах и до 2,5 мкг/г в гумусовых горизонтах промышленной зоны и до 1 мкг/г в 2,5-3,5 км от промзоны [10].

Среднее содержание ртути в низовьях р. Лены (от станции № 14 – 495 км) составляет 0,049 мкг/г (0,024-0,075 мкг/г). По данным АМАР [1] средние уровни ртути в Российской Арктике изменяются от 0,042 мкг/г на Кольском п-ове и 0,046 мкг/г на Чукотке, до 0,096 мкг/г на Чукотке и 0,123 мкг/г на Кольском п-ове. Некоторое повышение концентраций ртути в почвах по р. Лене за полярным кругом может быть следствием как глобального атмосферного переноса и осаджением ртути во время полярной весны [1], так и присутствием локальных источников (например, использование электрооборудования содержащего ртуть, сжигание привозного угля и др.).

Средний уровень стойких органических загрязнителей – 1,49 нг/г для суммы ПХБ, включая 0,57 нг/г для 6 индикаторных ПХБ, 0,24 нг/г для ДДТ и его метаболитов, 0,37 нг/г для α- и γ-ГХЦГ [4], что не превышает ПДК (0,06 мкг/г для ПХБ, 0,1 мкг/г для ГХЦГ и 0,1 мкг/г для ДДТ) [11]. Распределение СОЗов по долине реки волнообразное: концентрации ПХБ больше в верховьях и в дельте, уровни ДДТ и его метаболитов выше в верховьях и части среднего течения р. Лены, а величины ГХЦГ наибольшие в среднем течении реки.

Содержание углерода, азота и фосфора в почвах изменялись в пределах 0,91-6,05; 0,049-0,88; 0,007-0,042 %. Высокие величины C:N (до 43) в почвах бассейна реки говорят о терригенном происхождении органического вещества.

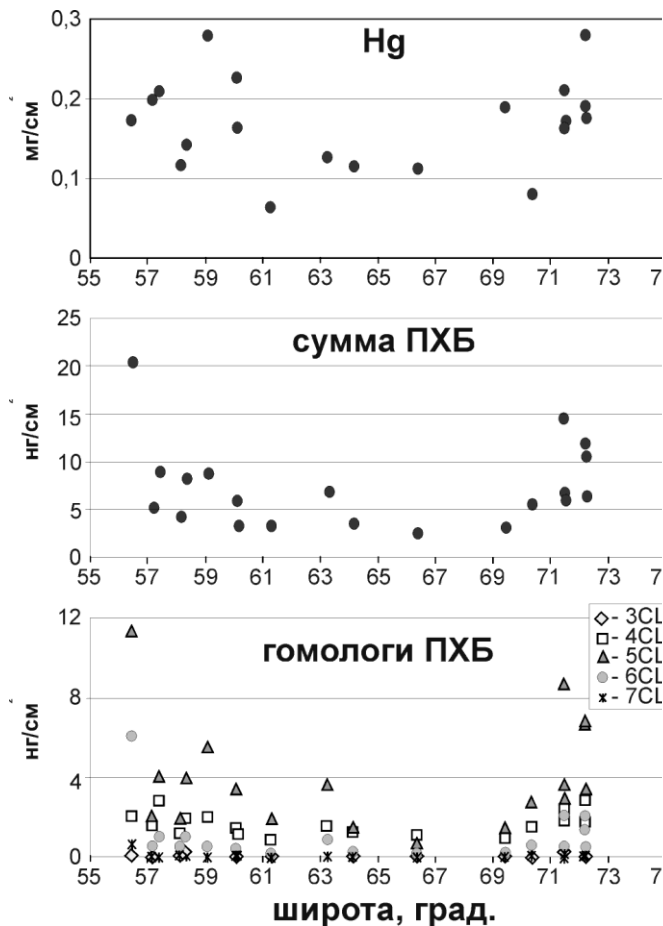


Рис. 3. Широтное распределение ртути ($\text{мг}/\text{см}^2$), суммы ПХБ и гомологов ПХБ ($\text{нг}/\text{см}^2$).

$r=0,002$ и $r=0,48$, $p=0,033$) (рис. 3). Однако, нет заметной связи в распределении ртути и хлорорганических пестицидов при выражении концентрации на площадь. Некоторое повышение концентраций отмечается как для ртути, так и для ПХБ в верхнем течении и в дельте реки Лены. Взаимосвязь в распределении ртути и ПХБ предполагает влияние антропогенных источников, т. к. ПХБ не может образовываться в естественных условиях, но могут быть одинаковые антропогенные источники поступления в окружающую среду этих токсикантов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 04-05-64870, 07-05-00697, 10-05-00663.

Литература

1. AMAP Assessment 2002: Heavy Metals in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment program (AMAP). Oslo, Norway. 2005. 265 p.
2. Wania F., Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants// Environmental Science and Technology. 1996. Vol. 30. № 9. P. 390A-396A.

Обнаружена взаимосвязь распределения углерода и ртути ($r = 0,83$, $p < 0,001$), ГХБ ($r = 0,48$, $p=0,025$), ДДТ ($r = 0,45$, $p = 0,038$), суммы индикаторных и всех ПХБ ($r = 0,75-0,82$, $p < 0,001$), а также корреляционная связь средней силы ртути и азота ($r=0,51$, $p=0,023$) (рис. 2). Взаимосвязь в распределении ртути и углерода и азота может предполагать существование ртути в органической форме. Необходимо проведение дополнительных исследований по формам ртути.

При рассмотрении широтного распределения ртути и ПХБ также обнаружена связь в распределении ртути и суммы ПХБ ($r=0,45$, $p=0,048$) и суммы тетра- и пента- конгенов ($r=0,65$,

3. Государственный отчет «О состоянии окружающей среды в Республике Саха (Якутия) в 2002. Якутск. 2003. 150 с.
4. *Kuzmin M.I., Mamontova E.A., Tarasova E.N. et al.* PCBs and OCPs in soil sampled along the Lena River valley, Russia// *Organohalogen Compounds*. 2009. Vol. 71. P. 1729-1734.
5. Руководство по современным биохимическими методами исследования водных экосистем, перспективных для промысла и марикультуры. М. Изд-во ВНИРО. 2004. 123 с.
6. *Mamontov A.A., Mamontova E.A., Tarasova E.N. et al.* Tracing the Sources of PCDD/Fs and PCBs to Lake Baikal// *Environmental Science and Technology*. 2000. Vol. 34. № 5. P. 741-747.
7. *Tarasova E.N., Mamontova E.A., Mamontov A.A. и др.* Ртуть в проливе Малое Море озера Байкал// *Вестник Российской военно-медицинской академии*. 2008. № 3. С. 73.
8. *Лапердина Т.Г., Туяков А.В., Егоров А.И. и др.* Ртутное загрязнение окружающей среды в зонах влияния золотодобывающих предприятий Забайкалья// *Химия в интересах устойчивого развития*. 1995. № 3. С. 57-67.
9. *Ильин В.Б., Юданова Л.А.* Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: Аналитический обзор, ч. 2. Новосибирск. 1989, с 6
10. *Седых Е.С., Лавров С.М., Коваль П.В. и др.* Распределение ртути в почвах и грунтах района деятельности комбината ОАО «Усольехимпром», Приангарье, Россия// *Проблемы ртутного загрязнения природных и искусственных водоемов, способы его предотвращения и ликвидации*. Иркутск. ИПО ИГЭА. 2000. С. 90.
11. POPs Regulatory Actions and Guidelines concerning persistent organic pollutants. (1998) UNEP chemicals, Geneva 1998: 267

РТУТЬ В СНЕГОВОМ ПОКРОВЕ И ПОЧВАХ г. ПАВЛОДАРА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

М.С. Панин¹, Г.С. Ажаев², Э.А. Гельдымамедова³

¹ Семипалатинский государственный педагогический институт, Республика Казахстан, pir@sgpi.kz; ² Инновационный евразийский университет, agalymbek@mail.ru; ³ Павлодарский государственный педагогический институт, elzaged@mail.ru

Город Павлодар – многопрофильный промышленный центр. Общая площадь его составляет 326882 га (0,3 тыс. км²), население – 300 тыс. человек. На период исследования в городе зарегистрировано 87 промышленных предприятий. К наиболее крупным промышленным предприятиям относятся алюминиевый, машиностроительный, картонно-рубероидный, химический, нефтехимический, судостроительно-судоремонтный, инструментальный, тракторный, резинотехнический заводы, завод металлоконструкций и электромонтажных изделий и др. Кроме того, на территории города расположены 3 ТЭЦ, более 20 котельных и 5751 единица частного домостроения, которыми в год сжигается в общей сложности более 3,5 млн. т угля. В черте г. Павлодара находится свыше 60,3 тыс. садовых участков и сотни огородов частных домовладений, где сосредоточено производство овощей, картофеля, фруктово-ягодных культур.

Выбросы предприятиями загрязняющих веществ в атмосферу г. Павлодара составляют 114–131 тыс. т в год. Еще 15,1 тыс. т поступает в нее с выхлопными газами автотранспорта (63231 единиц).

Особую озабоченность вызывает промплощадка Павлодарского химического завода (ПХЗ), где содержание ртути в почве превышает 50 фонов. Под корпусом цеха ПХЗ образовалось техногенное «месторождение» общей площадью 0,52 км², содержащее 850-910 т ртути. Часть механически потерянной ртути (до 5%) была разнесена по прилегающей к цеху территории, часть испарилась и сконцентрировалась в удалении от химзавода (до 25-30 км), разлилась в почве или в растворимом виде была унесена ливневыми водами.

Энергопредприятиями Павлодарского региона в атмосферу ежегодно выбрасывается 800 тыс. т. пыли, с которой поступает 2-800 кг. ртути. Еще больше ртути скапливается в золотоотвалах, куда ее поступает до 5 т. в год.

Город Павлодар расположен в поясе каштановых глубоковскипающих почв, которые встречаются в основном однородными участками. Почвы сформировались в условиях засушливого климата под сухостепной растительностью. Почвообразующими породами служат незасоленные древнеаллювиальные супеси. Физико-химические свойства исследуемых почв характеризуются следующими показателями: рН водной суспензии – 6,66-6,90, содержание гумуса составляет 1,38-2,47%, содержание полуторных оксидов 4-5%, физической глины <10 %, карбонатов <0,5%. Почвы города характеризуются низкой степенью буферности (11-20 баллов), рассчитанной по шкале В.Б. Ильина [1].

Отбор проб снега и почвы проводился в различных районах города и его промышленных зонах (северной и восточной) согласно стандартным методическим рекомендациям [2]. Образцы почв отбирали с глубины 0-10 см. Отобрано и проанализировано 456 проб снега и 610 проб почвы. Фоновые пробы были взяты в 80 км от города в противоположную сторону от розы ветров.

Содержание ртути определяли методом атомной абсорбции на спектрофотометре фирмы Perkin Elmer, модель 403 с электротермическим анализатором HGA – 74 и дейтериевым корректором фона.

Содержание ртути в водной фазе снегового покрова на территории г. Павлодара колеблется от 0,02 до 15,2 мкг/дм³, средняя концентрация составляет 1,8 ± 0,54 мкг/дм³, коэффициент вариации – 204 %. В водной фазе снегового покрова города максимальное количество ртути превышало минимальное в 760 раз. Средняя концентрация ртути в водной фазе снега города в 60 раз выше его в фоновых водах снега (0,03 мкг/дм³). В 12,8% проб исследованного снега содержание водорастворимой ртути превышает ПДК элемента в питьевой воде (5мкг/дм³).

По величине среднего содержания данный элемент в водной фазе снега занимает следующее место среди других исследованных химических элементов:

$Zn_{94.8} > Sr_{62.3} > Mn_{50.0} > Cu_{14.7} > Pb_{3.8} > Cd_{3.2} > Ni_{2.8} > V_{2.1} > Hg_{1.8} > Cr_{0.4} > Co_{0.6} > Be_{0.3} > Mo_{0.05}$

Выявлена мозаичность содержания ртути в снеговой воде вокруг стационарных техногенных источников и вдоль автотранспортных магистралей.

Уровень концентрации ртути в водной фазе снегового покрова различных зон г. Павлодара неодинаков, что отражает специфику разнопрофильных производств, их неодинаковую техногенную нагрузку, степень очистки выбросов и т. д. Содержание ртути в водной фракции снега максимально в северной промзоне (3,3±0,92 мкг/дм³). На данной территории функционирует нефтеперерабатывающий, химический, тракторный заводы и две ТЭЦ; тогда как в селитебной зоне - 0,1 мкг/дм³, т. е. в 39,8 раза больше.

Северная промзона характеризуется высоким уровнем запыленности и естественным притоком химических элементов с атмосферной пылью. Самый вы-

сокий класс содержания ртути в водной фазе снегового покрова (0,07-0,19) составляет 31,9%; классы 0,40-5,99 и < 0,06 составляют 21,3%; классы 0,20-0,39 и >6,00 – 12,8%.

С учетом средней пылевой нагрузки на окружающую среду города и концентрации ртути в снеговой воде рассчитаны показатели нагрузки элемента в водной фазе снегового покрова, т. е. определена масса загрязнителя, выпадающего на единицу площади за единицу времени. Общая нагрузка на окружающую среду города составило 0,11 мг/км²сут, что в 360 раз превышает фон (0,0003 мг/км²сут). В северной промзоне эта нагрузка составила 0,23 мг/км²сут., в восточной промзоне – 0,01, в селитебной зоне – 0,003 мг/км²сут.

Составлена карта-схема распределения ртути в жидкой фазе снегового покрова на территории г. Павлодара (рис. 1).

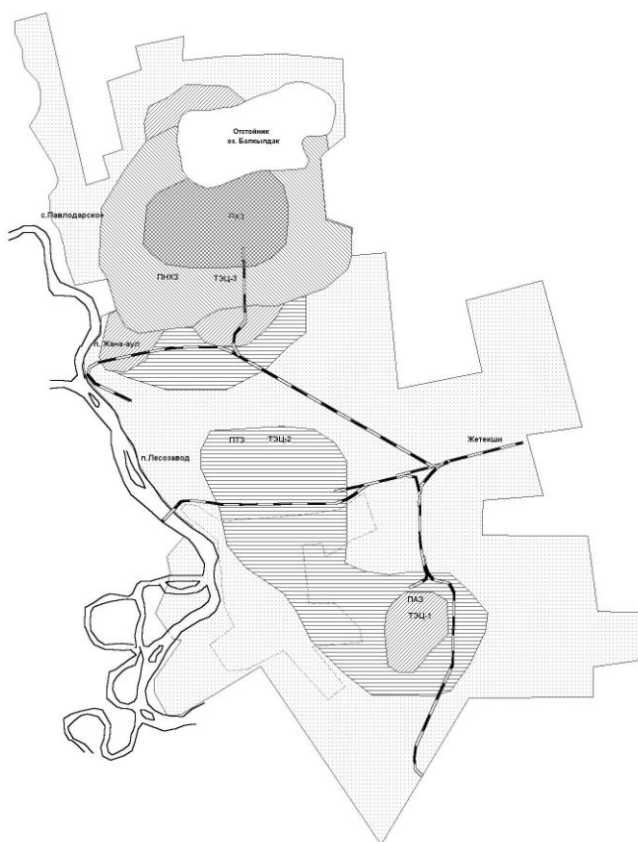


Рис. 1. Содержание ртути в водной фазе снегового покрова г. Павлодара, мкг/дм³

в (0,01 мг/кг); в 22,5 раза выше её в фоновых почвах (0,08 мг/кг) и в 1,1 раза ниже её ПДК (2 мг/кг). В почвах города 17,7 % проб (из 610 проб) содержат Hg превышающий её ПДК. Уровень концентрации Hg в почвах различных зон г.Павлодара неодинаков, что отражает специфику разнопрофильных производств, их неодинаковую нагрузку, степень очистки выбросов и т.д. (табл. 1). Наибольшая концентрация Hg в почвах характерна для северной промышленной зоны (3,51±0,3 мг/кг). В данной зоне расположен химический завод, который бо-

Как показали исследования, валовое содержание Hg в почвах г.Павлодара колеблется от 0,08 до 18,96 мг/кг. Средняя концентрация составляет 1,8±0,1 мг/кг, коэффициент вариации – 206,0 %. В почвах города максимальное количество Hg превышало минимальное в 237 раз.

По величине средней концентрации Hg среди других ХЭ располагается в следующем ряду: Mn (846,8±9,1) > Sr (558,9±9,8) > Zn (136,1±4,1) > V (97,8±1,8) > Cr (89,3±2,6) > Ni (66,2±1,1) > Pb (56,7±1,5) > Cu (53,8±1,1) > Co (19,9±0,5) > Mo (2,5±0,06) > Be (2,5±0,1) > Cd (1,9±0,08) > Hg (1,8±0,1).

Средняя концентрация валовой Hg в почвах города в 21,7 раза выше её кларка в земной коре (0,083 мг/кг); в 180 раз выше её кларка в поч-

лее пятидесяти лет работы выбросил в природную среду огромное количество Hg. Наименьшие концентрации Hg в почвах характерны для центральной сели-тебной зоны ($0,16 \pm 0,005$ мг/кг), где отсутствуют промышленные предприятия.

Таблица 1. Содержание Hg в почвах различных зон г. Павлодара

Северная промыш- ленная (n=314)	Восточная промыш- ленная (n=125)	Центральная сели- тебная (n=70)	Северный приго- род (n=100)
$3,51 \pm 0,3$ 0,12-18,96	$0,23 \pm 0,009$ 0,08-0,41	$0,16 \pm 0,005$ 0,12-0,22	$0,21 \pm 0,02$ 0,08-0,57

Примечание. В данной таблице и в табл. 3 в числителе – средняя арифметическая и ее ошибка, мг/кг; в знаменателе – предел колебаний, мг/кг.

Эколого-геохимическое состояние почв города может быть охарактеризо-вано коэффициентом концентрации (K_c – отношение содержания элемента в почве к его фоновому значению), коэффициентом опасности (K_o – отношение содержания элемента в почве к его ПДК) и кларком концентрации (K_k – отноше-ние валового содержания элемента в почве и к его кларку в земной коре). K_k Hg в почвах города составляет 12,4, K_c – 22,45, K_o – 0,90. Наиболее выраженные кон-центрации Hg в почвенном покрове располагаются по направлениям господ-ствующим ветров от промышленных предприятий и ТЭЦ (юго-западное, юго-восточное, западное). По мере удаления от промышленных центров концентра-ция элемента в почвенном покрове, как правило, постепенно уменьшается. Опре-делены классы валового содержания Hg и их процент в почвах города (табл. 2). Самый высокий класс валового содержания ($<0,30$ мг/кг) составляет 50,6 % ис-следованных проб. На другой максимальный класс (0,31-2,00) приходится 31,6 % проб почв. Составлена карто-схема распределения валовой Hg в почвах на терри-тории города (рис. 2).

Таблица 2. Классы содержания валовой Hg в почвах г. Павлодара

Классы содержания, мг/кг	Процент проб	Площадь города, га
$<0,30$	50,6	177100
0,31-2,00	31,6	110600
2,01-5,00	5,1	17850
$>5,1$	12,7	44450

Для мониторинга окружающей среды особый интерес представляет так на-зываемый «ближний резерв», когда в качестве экстрагента применяется 1 н. рас-твор HCl. С его помощью извлекается значительная часть почвенного запаса элементов. В случае изменения почвенных условий данные соединения могут стать мобильными и, как следствие, доступными для поглощения корнями расте-ний. В данную фракцию входят элементы, связанные с различными почвенными компонентами (глинистыми минералами, гуминовыми соединениями, оксидами Fe, Al, Mn, подвижными минералами). Содержание кислоторастворимой формы Hg в почвах города колеблется от 0,004 до 13,9 мг/кг. Средняя концентрация со-ставляет $0,8 \pm 0,09$ мг/кг, что в 200 раз выше фоновой концентрации (0,004 мг/кг). Коэффициент вариации данной формы Hg в почвах составляет 270,9 %. Подвиж-ность кислоторастворимой формы Hg от валового содержания составляет 4,9-73,4 %, при среднем значении $17,8 \pm 1,6\%$. Выявлена высокая регрессионная (рис. 3) и корреляционная зависимость кислоторастворимой формы Hg от её валового количества ($r=0,97 \pm 0,03$; $t_r=41,9$).

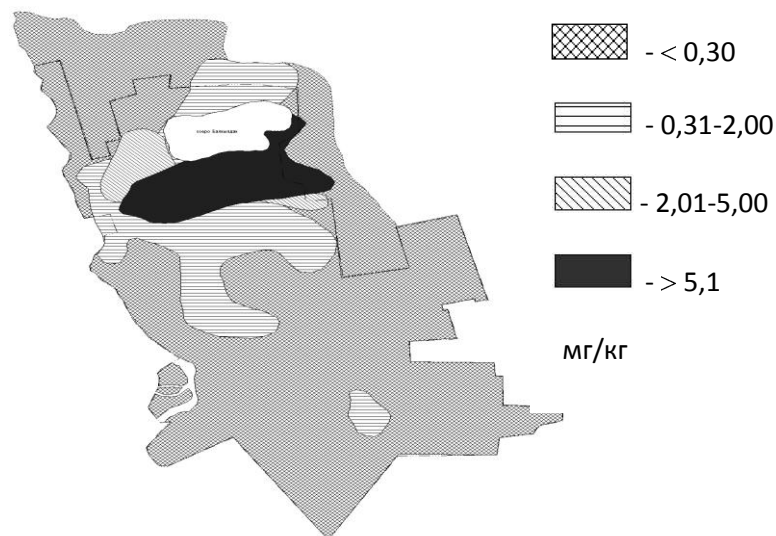


Рис. 2. Карто-схема распределения валового содержания Hg в почвах г. Павлодара.

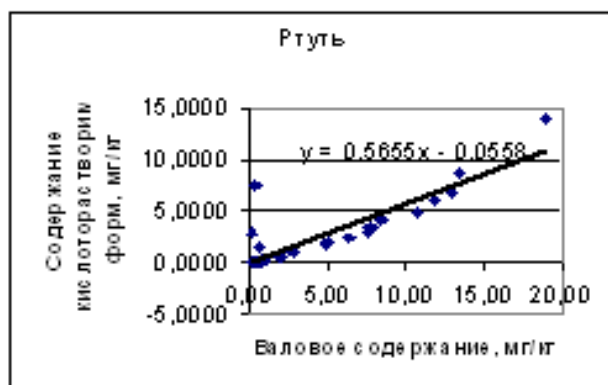


Рис. 3. Зависимость между валовым содержанием Hg и его кислоторастворимой формой в почвах

Содержание кислоторастворимой формы соединений Hg, как и валового её количества, максимально в пробах почв, отобранных в северной промзоне города (табл. 3).

Таблица 3. Содержание кислоторастворимой формы Hg (мг/кг) в почвах различных зон г. Павлодара

Северная промышленная (n=314)	Восточная промышленная (n=125)	Центральная сели-тебная (n=70)	Северный пригород (n=100)
$2,19 \pm 0,2$ 0,0001-13,9	$0,04 \pm 0,004$ 0,005-0,17	$0,02 \pm 0,0007$ 0,01-0,03	$0,02 \pm 0,003$ 0,004-0,09

Определены классы содержания подвижных форм Hg и их процент в почвах города (табл. 4).

Таблица 4. Классы содержания кислоторастворимой формы соединений Hg в почвах г. Павлодар

Классы содержания, мг/кг	Процент проб	Площадь города, га
<0,010	16,5	57750
0,011-0,050	39,2	137200
0,051-0,100	13,9	48650
>0,110	30,4	106400

Самые высокие классы содержания кислоторастворимой формы Hg (0,011-0,050 и > 0,110) составляют 39,2 % и 30,4 % соответственно территории города.

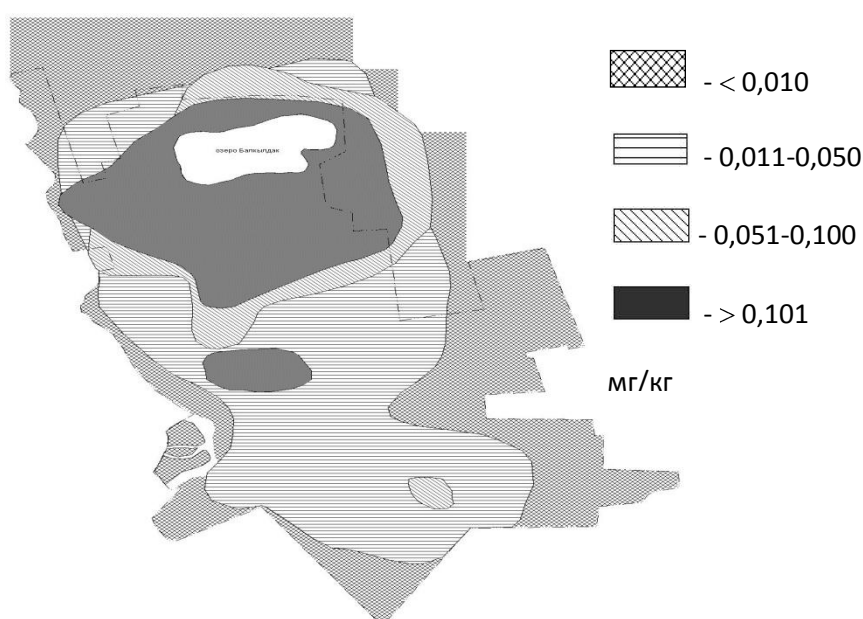


Рис. 4. Карто-схема распределения подвижных форм ртути в почвах г. Павлодара.

По итогам исследований составлена карто-схема распределения подвижных форм Hg в почвах на территории г. Павлодара (рис. 4).

Литература

1. Ильин В.Б. Оценка буферности почв по отношению к тяжелым металлам // Агрохимия – 1995. - №10. – С. 109-113
2. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв при контроле загрязнения окружающей среды металлами. – М.: Метеоиздат, 1982. – 109 с.
3. Плохинский Н.А. Биометрия. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. – 367 с.

РТУТЬ В ПОЧВАХ ТОМСКОГО РЕГИОНА

Л.П. Рихванов, Н.А. Осипова, Л.А. Петрова

Томский политехнический университет, Томск, osipova@tpu.ru

Среди наиболее токсичных элементов биосферы, прежде всего следует называть ртуть, которая представляет наибольшую опасность в форме сильно токсичного соединения – метилртути. Метилированная форма имеет решающее значение в ртутной геохимии, с процессом метилирования связаны глобальные отравления почв и воды. В общем случае распределение ртути и ее соединений в окружающей среде обусловлено воздействием природных и техногенных факторов.

Таковыми природными источниками могут быть извержения вулканов. Так, например, при извержении вулкана Пинатубо только за 2 суток в природную среду поступило 800 т ртути. Не менее значительны поступления ртути при сжигании органического топлива, например, углей Донецкого бассейна, содержащих ртуть в избыточных количествах [1]. При сжигании углей в Сибири в природную среду поступает ежегодно около 50-55 т ртути [2].

Масштабное концентрирование ртути техногенной природы фиксируется вблизи ряда предприятий ядерно-топливного цикла, оборонных и некоторых других, на которых использовалась ртуть в технологических процессах. Это приводило и приводит к формированию ее аномальных концентраций во всех сопряженных природных средах: почва, донные отложения, вода, биота, и, соответственно, в организме человека.

Существующий в природе глобальный круговорот ртути в большей степени определяется ее поступлением из природных источников. Техногенные источники являются наиболее важными с позиций локального загрязнения среды обитания человека этим токсичным элементом. В почву ртуть и ее соединения могут попадать как из воздуха в виде твердых и жидких осадков, так и через воду из загрязненных водоемов. С воздушными массами она может переноситься и откладываться на почвах в отдельных районах.

Загрязнение почв ртутью изучено слабее, чем других объектов окружающей среды. Прежде всего это было обусловлено отсутствием надежных аналитических методов и геохимическими особенностями самой ртути (высокая летучесть, наличие подвижных форм, и т.д.). На сегодняшний день появились достаточно надежные методы анализа ртути и стандартные образцы сравнения.

Одним из наиболее распространенных методов анализа ртути является атомно-адсорбционный метод «холодного пара». Практически все атомно-адсорбционные методы определения ртути в биопробах включают этап разложения проб кислотами, который увеличивает предел обнаружения, время анализа и является основным источником погрешности. Использование спектрометра с зеемановской коррекцией неселективного поглощения РА-915 с двухкамерной пиролитической приставкой ПИРО-915 позволяет проводить прямое определение содержания ртути в пробах, в том числе и почвах, на уровне нг/г.

Определено содержание ртути атомно-абсорбционным методом на приборе Анализатор ртути «РА-915+» с пиролитической приставкой «ПИРО-915+» в почвах сельскохозяйственных угодий Томской области и в почвах городских территорий (г. Томск), а также использованы ранее опубликованные данные [3-4].

Определяющую роль в миграции ртути в почвах играют состав почв (в частности, количество гуминовых веществ) и их кислотность. Ртуть хорошо сорбируется в верхних сантиметрах перегнойно-аккумулятивного горизонта различ-

ных почв суглинистого гранулометрического состава. Миграция её по профилю и вымывание за пределы почвенного профиля в таких почвах незначительна. Однако в почвах лёгкого гранулометрического состава, кислых и обедненных гумусом процессы миграции ртути усиливаются. В таких почвах проявляется также процесс испарения органических соединений ртути, которые обладают свойствами летучести.

Анализ распределения ртути по типам почв [5] подтвердил известную закономерность: наиболее высокие ее концентрации свойственны почвам, обогащенным органическим веществом, прежде всего, торфяно-болотным. Многочисленные данные свидетельствуют о том, что сорбция практически всех соединений ртути в почвах обнаруживает положительную корреляцию с концентрацией в них органических соединений.

Таблица 1 Содержание ртути в различных районах Томской области

Район	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Содержание ртути, нг/г	90	100	80	61	74	90	100	130	120	90	100	140

1-12: районы: 1 - Кожевниковский, 2 - Шегарский, 3 - Томский, 4 - Степановский совхоз, 5 - совхоз «Томь». 6 - Бакчарский, 7 - Зырянский, 8 - Асиновский, 9 - Первомайский, 10 - Кривошеинский, 11 - Чаинский, 12 - Молчановский.

Содержание ртути (мг/кг) в почвах районов Томской области колеблется в интервале от 60 до 140 нг/г, среднее значение по области составляет 90 нг/г.

Исследование динамики изменения концентрации тяжелых металлов на контрольных площадях совхозов Томского района за период с 1984 по 1989 г. показало [6], что наблюдается устойчивая тенденция к снижению уровня накопления ртути. С большой долей вероятности можно сказать, что повышенные содержания ртути в почвах до 1984 г. были результатом применения ртутьсодержащих фунгицидов. В качестве фунгицидов (в основном для протравливания семян зерновых) широко использовались метилмеркуроидид CH_3HgI , этилмеркурохлорид $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$, этилмеркурофосфат $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg})_3\text{PO}_4$, и некоторые другие ртутьорганические соединения, которые в последние годы запрещены к производству и потреблению.

Содержание ртути в почвогрунтах различных районов г.Томска приведено в табл. 2. Средняя величина накопления ртути в почвогрунтах г. Томска определена на уровне 400 нг/г, что выше в 4,4 раза фоновых содержаний в почвах Томской области.

Таблица 2. Содержание ртути в почвогрунтах различных районов г.Томска

Район	Число изученных проб	С _{min} , нг/г	С _{max} , нг/г	Среднее, нг/г	Территория, где С > 100 нг/г
Кировский	11	12,9	301,1	94,7	ТЭМЗ
Ленинский	23	24,7	250,1	88,2	ДЗ, ФЗ, ШЗ
Советский	16	22,0	413,6	115,0	МЗ, ГРЭС-2
Октябрьский	29	6,0	163,5	67,2	СибК

Анализ данных [3-4] свидетельствует о превышении концентрации не только ртути, но и таких элементов как Pb, Zn, Co, Mo, Ba, W, Sr, Ag, Se, Bi в почвогрунтах г. Томска. Однако на фоне общей загрязненности каждый микрорайон и район г. Томска характеризуется своим набором специфических загряз-

нителей. Наибольшая концентрация ртути характерна для почв Советского района.

В последней графе таблицы представлены территории, где содержание ртути в почве превышает 100 нг/г. Это районы предприятий «Томского электро-механического завода», ДЗ – Томского дрожжевого завода, ФЗ – «Фармстандарт-Томскхимфарм»; ШЗ – ОАО «Томского шпалопропиточного завод», МЗ – «Манотомь»; ГРЭС-2, СибК – ЗАО «Сибкабель». Эти предприятия могут быть источниками ртутного загрязнения в случае потерь в оборудовании с применением ртути - в ртутных насосах, манометрах, термометрах, электрических выключателях, реле. Такая аппаратура постепенно заменяется оборудованием, не содержащим ртуть.

Распределение ртути в почвогрунтах имеет ярко выраженный характер. Концентрация ртути колеблется от 6,0 до 400 нг/г, однако имеет значения значительно ниже ПДК в почвах 2100 нг/г. Наиболее загрязненный ореол соответствует местоположению ГРЭС-2, что может быть связано с присутствием ртути в составе сжигаемого топлива. Повышенное содержание элемента обнаруживается в пробах в районах с интенсивным движением автотранспорта, в жилых районах с преобладающим печным отоплением, в районах местонахождения несанкционированных свалок. Можно говорить о геохимической проявленности ртутного загрязнения по анализам проб почв.

Можно заключить, что ртуть является типоморфным элементом практически любых техногенных геохимических аномалий, формирующихся в городах и сельской местности. На заводах, в научных центрах, военных объектах, в медицинских и учебных учреждениях, в сельских поселениях, в быту использовались и используется значительное количество ртутьсодержащих изделий, приборов, люминесцентные и ртутные лампы, термометры, гальванические элементы, удобрения, которые при неправильной утилизации могут стать источниками загрязнения окружающей среды ртутью. Вследствие этого ртуть обнаруживается при анализе всех компонентов природных сред, в том числе и почв.

Литература

1. Вялов В.И., Гальчиков В.В. Распределение некоторых элементов-примесей в Донбасском антраците по данным рентгеноспектрального микроанализа // Химия твердого топлива. 1997. № 3. С. 95-100.
2. Аношин Г.Н. Аналитическая химия благородных металлов и ртути: Автореф. дисс...доктора геол.-мин. наук. Новосибирск, 2000. 56 с.
3. Экология Северного промышленного узла г. Томска: Проблемы и решения. Томск: Изд-во ТГУ, 1994. 260 с.
4. Рихванов Л.П., Язиков Е. Г., Сарнаев С.И. Содержание тяжелых металлов в почвах: учебное пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 1993. 84 с.
5. Ляпина Е.Е. Исследование содержания ртути в природных объектах Западной Сибири // Сибирский экологический журнал. 2009. №1. С.3-8.
6. Рихванов Л.П., Сарнаев С.И., Язиков Е.Г. Почва как депонирующая среда при изучении техногенного фактора воздействия на природу [Томской области] // Проблемы региональной экологии: материалы межреспубликанского совещания. Томск, 1994. Вып. 3: Региональный мониторинг. С. 35-46.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ РТУТЬЮ ПОЧВ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ КИРОВО-ЧЕПЕЦКОГО ХИМИЧЕСКОГО КОМБИНАТА

С. Г. Скугорева¹, Е. В. Дабах², Т. А. Адамович³, Г. Я. Кантор¹, Т. Я. Ашихмина³

¹ *Лаборатория биомониторинга Института биологии Коми НЦ УрО РАН, Киров; skugoreva@mail.ru;* ² *Вятская государственная сельскохозяйственная академия, Киров;* ³ *Вятский государственный гуманитарный университет, Киров*

Одним из основных источников загрязнения окружающей природной среды в Кировской области является ОАО «Кирово-Чепецкий химический комбинат им. Б.П. Константинова» (КЧХК). В его составе действуют несколько предприятий, в числе которых Завод полимеров и Завод минеральных удобрений (ЗМУ), относящиеся к химически опасным предприятиям 1-ой степени опасности. Степень опасности производства обусловлена не только показателями выбросов КЧХК, но и близостью расположения промплощадок комбината к основному источнику водоснабжения областного центра – р. Вятка (1,5–3 км).

На Заводе полимеров с 1955 г. производят каустическую соду и хлор электролитическим способом с использованием ртутного электрода. Из 92 электролизеров в настоящее время работает 61, остальные законсервированы. В работающих электролизерах задействовано 165,3 т ртути, запас ртути в законсервированных электролизерах составляет 84 т. В процессе производства металл попадает в окружающую среду с выбросами в атмосферу (0,4%), со сточными водами (0,54–1,05%) и в составе твердых отходов (98,7–99%) [1]. В шламах, складированных за полувековой период эксплуатации производства на контролируемых полигонах, содержится от 300 до 700 т ртути (в основном в форме сульфида ртути). Загрязнение водных объектов HgS происходило в основном при сбросе сточных вод до внедрения технологии их глубокой очистки на КЧХК. В водоемах элемент аккумулируется в донных отложениях. Кроме того, существует вероятность просачивания ртути из шламохранилищ в грунтовые воды и попадание ее в хозяйственные и питьевые воды при водозаборе.

В настоящее время производится очистка сточных вод комбината. Сначала очищенные стоки, содержащие остаточные количества ртути, сбрасываются в р. Елховку, затем через оз. Просное и р. Просницу поступают в р. Вятка. По данным литературы валовое содержание ртути в донных отложениях и почвах составляет от 2,6 до 100 мг/кг [2, 3]. В пробах почв и донных отложений, отобранных нами в 2008 г, содержание ртути варьировало от 0,018 до 23 мг/кг, достигая максимальных значений в оз. Просное [4]. Источниками загрязнения почв являются выбросы предприятия, и, главным образом, загрязненные воды, выходящие из берегов во время половодья на р. Елховка.

Целью работы было оценить загрязнение почв и донных отложений соединениями ртути в зоне влияния предприятий КЧХК.

Пробы донных отложений отбирали сапропелевым пробоотборником из р. Елховка: в верхнем ее течении (т. 922, 294, 919, 929, 910), в среднем течении (т. 904), в нижнем течении (т. 906, 907, 908); в оз. Просное: на заиленной (т. 917, 918, 950) и открытой части (т. 925, 902); в оз. Березовое (т. 905); в оз. Бобровое (т. 901), а также на участках № 911 и 913, расположенных вблизи хранилищ отходов КЧХК (рис. 1). Смешанные образцы почв отбирались на участках, расположенных по берегам водных объектов: вдоль русла р. Елховка (т. 923, 904, 906, 907), на берегах оз. Просное (т. П-13, 918, 920, 921) и на участке № 913, расположенном вблизи шламонакопителя КЧХК (рис. 2).

Валовое содержание ртути в почвах и донных отложениях определяли в экоаналитической лаборатории «ЭКОАНАЛИТ» Института биологии Коми НЦ УрО РАН методом беспламенной атомной абсорбции на анализаторе ртути РА-915+ по методике, разработанной НПФ АП «ЛЮМЕКС» [5]. Кроме того, часть проб была проанализирована в аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (АСИЦ ИПТМ, г. Черноголовка Московской области) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICAP-61, Thermo Jarrell Ash, США).

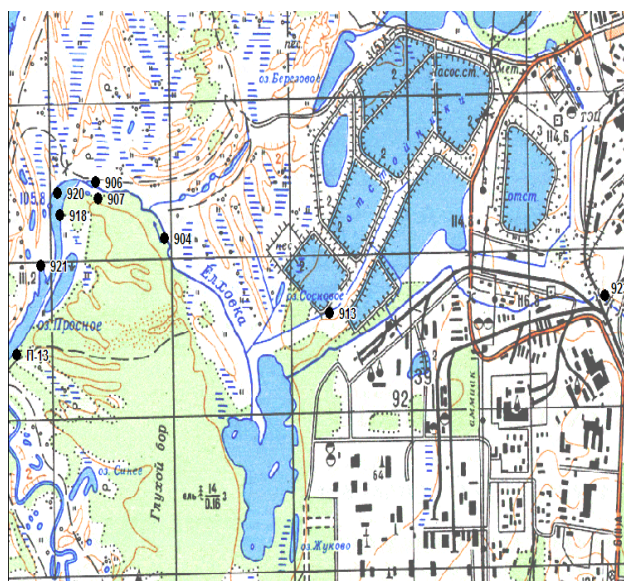


Рис. 1. Карта-схема отбора проб донных отложений вблизи КЧХК.

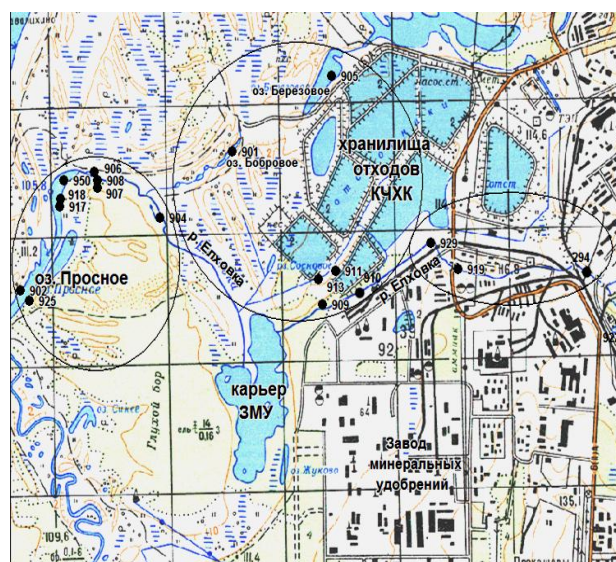


Рис. 2. Карта-схема отбора почвенных образцов на территории в зоне влияния КЧХК.

На изучаемой территории преобладают гидроморфные почвы: аллювиальные дерновые оглеенные и аллювиальные болотные, среди них много нарушенных почв. Почвы в основном слабокислые и близкие к нейтральным (табл. 1). При таких значениях рН подвижность и токсичность ртути ниже, чем в кислой среде [6, 7]. Донные отложения характеризуются щелочной реакцией. Немного ниже значения рН в донных отложениях пойменных озер, воды которых загрязнены нитратом аммония (пробы 901 и 905).

Таблица 1. Содержание ртути в аллювиальных почвах в районе КЧХК

№ точки	Глубина отбора пробы, см	рНН ₂ O	Валовое содержание Hg, мг/кг
			19,2*
923	0–10	–	19,2*
	0–5	6,70±0,10	0,80±0,20
	5–20	6,63±0,10	0,40±0,10
904	0–10	6,62±0,10	2,60±0,60
906	0–7	5,96±0,10	2,00±0,50
	7–15	5,77±0,10	9,00±2,20
	30–40	5,05±0,10	0,40±0,10
907	0–5	5,87±0,10	9,00±2,20
	5–16	5,87±0,10	9,00±2,20
	16–30	5,72±0,10	0,50±0,12
	30–50	5,09±0,10	0,07±0,03
920	0–8(10)	5,80±0,10	1,50±0,40
	10–20	5,27±0,10	4,00±1,00
	35–40	5,50±0,10	0,90±0,22
921	0–3(4)	5,85±0,10	10,0±2,50
	3(4)–15	5,97±0,10	18,0±4,00
	25–35	6,14±0,10	1,10±0,28
918	0–10(12)	8,10±0,10	14,0±4,00
П-13	0–7(10)	6,97±0,10	10,0±2,50
	30–40	6,59±0,10	0,40±0,10
ПДК [8]			2.1

Примечание: здесь и далее прочерк обозначает, что определения не проводили. Звездочкой обозначены значения концентраций металлов, полученные с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Ореолы загрязнения почв и донных отложений ртутью были обозначены ранее [2, 3] и сохраняются до настоящего времени (рис. 2, табл. 2). По сравнению с фоновой точкой 922 резко возрастает содержание ртути в донных отложениях ниже по течению р. Елховка в месте выпуска стоков Завода полимеров (20,1 мг/кг в т. 294). Близкие концентрации ртути обнаружены и в почвенном образце, отобранном на берегу на 1 м выше уреза воды в межень (19,2 мг/кг в т. 293). Результатом поступления в прошлом неочищенных стоков завода является очень высокое содержание ртути в пробах донных отложений ниже по течению реки (до 54 мг/кг в т. 919). Второй ореол повышенных концентраций металла приурочен к хвостохранилищам и шламонакопителям. Через шламовое хозяйство проходило старое русло реки Елховки, которое в связи с планировкой местности было отведено южнее. Высокое содержание ртути вокруг шламонакопителей может быть связано как со стоками комбината, поступавшими по пра-руслу реки, так и с фильтрующимися через защитную стенку шламонакопителя загрязненными грунтовыми водами. Загрязнение донных отложений в пределах этого ореола крайне неравномерно, содержание ртути – до 40 мг/кг. На основании химического анализа образцов почв установлено, что в аллювиальной болотной почве в точке 913, расположенной вблизи хранилищ отходов, ртуть содержится в очень малых количествах – до 0,8 мг/кг. Третий ореол включает среднее и нижнее те-

чение р. Елховка и оз. Просное. В верхнем слое донных отложений на этом участке реки максимальное содержание ртути – 29 мг/кг – обнаружено в заболоченном правом рукаве реки вблизи старого устья. За время существования предприятия накопилась масса техногенных осадков, заполнивших часть озера Просного, за счет этого устье реки сместилось примерно на 1 км ниже по течению.

Таблица 2. Ртуть в донных отложениях водных объектов в районе КХЧК, мг/кг

№ точки отбора	Глубина отбора пробы, м	pH _{H2O}	Hg
922	0–0,8	8,48±0,10	0,30±0,08
294	0–0,4	–	20,1*
919	0–0,4	7,78±0,10	54,0±1,4
929	0–0,2	–	38,2*
909	1,3–1,4	7,70±0,10	40±10
911	0–0,8	8,29±0,10	6,0±1,5
913	0–0,7	7,50±0,10	0,4±0,1
910	1,5–2,0	7,98±0,10	16,0±4,0
904	0–0,8	8,37±0,10	15,0±4,0
906	0–0,8	7,80±0,10	29,0±7,0
907	0,3–1,2	7,95±0,10	5,0±1,2
908	0,45–1,4	8,18±0,10	1,1±0,3
917	1,3–2,1	7,76±0,10	21,0±5,0
918	0–0,9	7,89±0,10	19,0±5,0
925	0–0,3	–	5,6*
902	0–0,8	7,87±0,10	7,0±1,8
901	5–5,8	7,42±0,10	6,0±1,5
905	5,2–6	7,55±0,10	0,15±0,04

В донных отложениях заиленной части озера содержание ртути закономерно увеличивается с глубиной от 2,2 до 30,4 мг/кг (рис. 3). Максимальные концентрации, приуроченные к глубинам 5–6 м, соответствуют содержанию ртути в правом заболоченном рукаве реки.

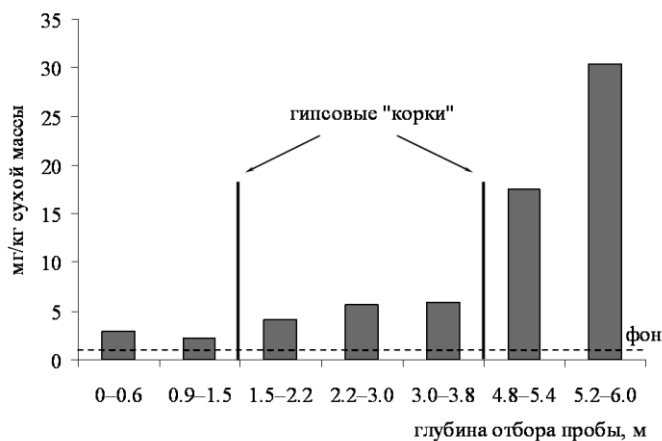


Рис. 3. Содержание ртути в донных отложениях в оз. Просное в т. 950, мг/кг.

Возможно, эти отложения имеют одинаковый возраст и накапливались в период массового сброса ртутьсодержащих стоков в реку. В почвах на берегах Елховки в нижнем ее течении содержание ртути составляет 9 мг/кг, причем как на правом, так и на левом берегу. В техногенных илах оз. Просного ниже по течению реки (т. 917 и 918) концентрации металла достигают 19–21 мг/кг, в почвах, сформировавшихся на этих илах (т. 918), – 14 мг/кг. Вероятно, сброс неочищенных стоков осуществлялся в паводковый период, так как высокое содержание ртути обнаружено в почвах на участках пойменных грив, удаленных от современного русла р. Елховка (т. 921). Содержание ртути на этих участках достигает 18 мг/кг. В почвах по правому берегу р. Елховка (т. 921, 920, 906), подверженных затоплению «чистыми» паводковыми водами р. Вятка, в отличие от почв, распо-

ложенных на левом берегу (т. 907, 913), максимум содержания ртути смещен вниз по профилю на небольшую глубину (3–8 см) и приурочен к гумусовому горизонту [9]. Такой характер распределения элемента можно объяснить двумя причинами. Во-первых, несмотря на малую подвижность соединений металла, имеет место некоторая нисходящая миграция ртути в почвах на пойменных гривах, во-вторых, полые воды, растекающиеся по обширной пойме р. Вятка, приносят и откладывают свежий аллювий, участвующий в формировании дернины

Таким образом, почвы в пойме р. Вятки и донные отложения притока 2-го порядка – р. Елховки в районе КЧХК загрязнены соединениями ртути. Загрязнение почв носит локальный характер и приурочено к берегам р. Елховка. В донных отложениях повышенное по сравнению с фоном содержание ртути отмечается на протяжении всего русла реки ниже Завода полимеров, а также в оз. Просном. Концентрации элемента варьируют в широких пределах в зависимости от гидрологического режима. Подвижность ртути и вероятность вторичного загрязнения ограничена рядом факторов. В частности, физико-химические показатели (значения pH соответствующие нейтральной и щелочной реакции, довольно высокое (до 4–5%) содержание гумуса в почве) не способствуют увеличению подвижности элемента. Наличие техногенных гипсовых кор, перекрывающих наиболее загрязненные глубокие слои донных отложений оз. Просного, препятствует взмучиванию и перемещению загрязненных илов, а также растворению ртути при изменении физико-химических показателей воды во время паводков. Однако, потенциальная опасность вторичного загрязнения соединениями ртути существует, и при проведении реабилитационных гидротехнических мероприятий на данной территории необходимо прогнозировать поведение ртути в изменившихся условиях.

Литература

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 науч.-практ. конф. (г. Киров, 1–3 сентября 2006). Кирово-Чепецк, 2006. С. 4–6.
2. Дружинин Г.В., Лемешко А.П., Ворожцова Т.А., Нечаев В.А. Техногенные отложения озера Просного в системе водоотведения Кирово-Чепецкого химического комбината // Там же. С. 127–128.
3. Дружинин Г.В., Лемешко А.П., Синько В.В. и др. Загрязнение природных сред вблизи системы водоотведения Кирово-Чепецкого химического комбината // Там же. С. 125–127.
4. Скугорева С.Г., Дабах Е.В., Адамович Т.А. и др. Изучение состояния почв на территории вблизи Кирово-Чепецкого химического комбината // Теоретическая и прикладная экология, 2009. № 2. С. 37–46.
5. Методика выполнения измерений массовой доли общей ртути в пробах почв и грунтов на анализаторе РА-915+ с приставкой РП-91С. М., 2000. 12 с.
6. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах. Изд-во Моск. унта, 1985. 208 с.
7. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
8. ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.
9. Дабах Е.В., Кантор Г.Я., Лемешко А.П. Состояние почв в зоне влияния Кирово-Чепецкого химического комбината // Современные проблемы загрязнения почв: Сб. мат-лов III Междунар. науч. конф. (г. Москва, 24–28 мая 2010 г.). М.: МГУ, 2010. С. 80–84.

Секция «Ртуть в гидросфере»

МИГРАЦИЯ ТЕХНОГЕННОЙ РТУТИ В ВЕРХНЕЙ ЧАСТИ БРАТСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

В.И. Алиева, М.В. Пастухов

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, alieva@igc.irk.ru

В бассейне Братского водохранилища, и непосредственно на его побережье (левый берег), находятся основные промышленные комплексы Иркутской области, в частности химический комбинат ООО «Усольехимпром», являющийся в настоящее время основным поставщиком техногенной ртути в окружающую среду Приангарья. Поступление ртути в водную систему р. Ангара происходит с промышленными сточными водами предприятия через организованные выпуски 1, 2 и дренажную канаву (искусственный ручей, дренирующий шламохранилище химпредприятия и выводящий из него излишки воды).

Загрязнение ртутью промплощадки «Усольехимпром» и прилегающей к ней территории, включая Братское водохранилище (атмосферный воздух, почва, поверхностные и подземные воды, донные отложения, биота) является серьезной экологической проблемой Приангарья. Для оценки масштабов ртутной эмиссии в окружающую среду региона Институтом геохимии СО РАН, начиная с 1997 г., проводятся ежегодные комплексные исследования. Основной задачей мониторинговых работ является оценка ртутного загрязнения биотических и абиотических компонентов Братского водохранилища, как вблизи выпусков сточных вод предприятия ООО «Усольехимпром», так и по всей акватории водоема [1, 2].

В работе приводятся данные за 2000-2009 гг., полученные в результате экологического мониторинга ртутного загрязнения промплощадки «Усольехимпром» и прилегающей к нему акватории Братского водохранилища (рис. 1). В этот период осуществлен отбор промышленных сточных вод из организованных выпусков предприятия, воды и донных отложений Братского водохранилища. Пробы воды отобраны при помощи фторопластового батометра, на месте отбора проведена их консервация 4 мл серной кислоты (1:1) и 2 мл 2 % раствора перманганата калия. Аллювиальные отложения (наилки) в районе сбросов сточных вод отбирались с поверхности (глубина до 10 см), донные отложения в более глубокой части водохранилища – с помощью дночерпателя скреперного типа и при помощи трубки ГОИН-1. Ртуть определялась атомно-абсорбционным методом с не пламенным определением паров восстановленной атомарной ртути на приборе РА-915⁺ с приставкой РП-91 при компьютерной регистрации.

В ходе исследований проведен эксперимент, в результате которого выделены формы переноса ртути: взвешенные (грубодисперсные и мелкодисперсные), растворенные и газовые. Взвешенные вещества природных и техногенных вод представляют собой смесь грубо- и тонкодисперсных частиц. Тонкодисперсные частицы связаны, преимущественно, с органическими и глинистыми минералами. На их поверхности идет активная сорбция ионных и органоминеральных форм ртути. Взвешенные формы ртути и других металлов являются доминирующими формами миграции. Коллоидная фракция (размер <1 мкм) представлена тонкодисперсными глинистыми минералами, гидроксидами железа, марганца, алюминия, галлия и др., а также гуматами металлов. Преобладающая часть растворенной ртути связана с фульфато-гуматными и неорганическими комплексами.

ми [3, 4]. Газовые формы вероятнее всего представлены парами атомной ртути Hg^0 и формами ее летучих органических алканов CH_3Hg , $(CH_3)_2Hg$, C_2H_5Hg и др.

Для определения форм переноса ртути, пробы воды фильтровались через фильтры с разными размерами пор: синяя лента (размер пор 1-2,5 мкм), мембранный и силуфоловый фильтры (размер пор 0,2-0,45 мкм). Это позволило отделить грубодисперсные частицы от коллоидных и мелкодисперсных. Летучие формы ртути выделялись выдуванием из 6 л воды.

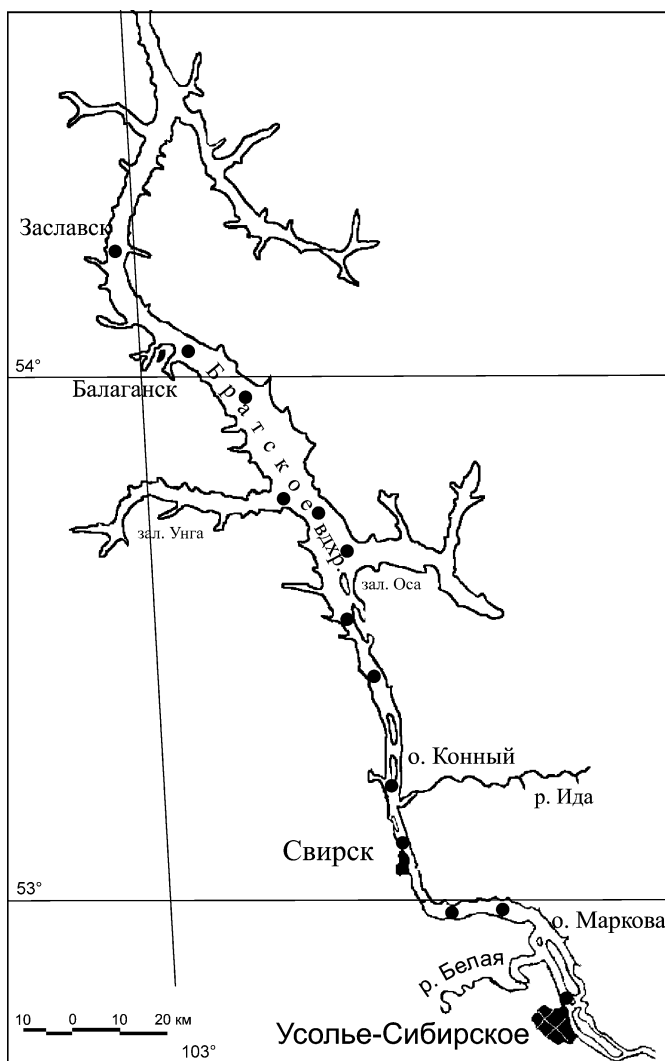


Рис. 1. Карта-схема станций отбора проб в верхней части Братского водохранилища

ра, достигает 9 мкг/дм^3 , что составляет 90 ПДКрбх (предельно-допустимая концентрация для водоемов рыбохозяйственного назначения – $0,01 \text{ мкг/дм}^3$) и значительно превышает нормативы, установленные для этих объектов. Основная доля ртути, поступающая непосредственно в водоем, адсорбируется на взвеси. Сравнительный анализ показывает, что на выходе сточных вод из выпусков 1, 2 и

В результате проведенных исследований установлено, что концентрация ртути в нефильтованной воде коллекторной сети комбината достигает 1680 мкг/дм^3 . Большая часть ртути переносится в магистралях в форме взвеси. В пробах отложений коллекторной сети доля наиболее устойчивых к окислению (сульфидных) форм ртути в среднем составляет 30% от общего содержания, а около 70% – при определенных условиях способны переходить в водный раствор. Таким образом, запасы ртути, накопленные в коллекторных сетях цеха ртутного электролиза, являются потенциальным источником поступления ртути в экосистему Братского водохранилища.

Содержание ртути в водах, прошедших через очистные сооружения комбината «Усольехимпром» и попадающих в р. Анга-

дренажной канавы содержание сульфидной (закрепленной) ртути во взвеси ниже, чем в отложениях коллекторных сетей предприятия.

По акватории водохранилища распределение ртути в воде происходит с выраженной левобережной асимметрией, которая наблюдается во все годы исследований. Вблизи предприятия содержания токсиканта на 1-2 порядка выше, чем в средней и правобережной части. Повышенные концентрации ртути зафиксированы по левому берегу в районе выпусков ООО «Усольехимпром»: 50 м ниже выпуска № 1 (0,02-0,10 мкг/дм³), 50 м ниже выпуска № 2 (0,01-0,03 мкг/дм³), 50 м ниже дренажной канавы (0,01-0,02 мкг/дм³) и в 1,5 км ниже по течению (0,01-0,03 мкг/дм³). По мере удаления от выпусков химкомбината прослеживается уменьшение содержания ртути в воде водохранилища (табл. 1). Так, на станции наблюдения, находящейся в 5 км по левому берегу от выпусков ООО «Усольехимпром», содержание становится близким к региональному геохимическому фону, который составляет 0,004 мкг/дм³.

Таблица 1. Протяженность потоков рассеяния ртути от предприятия «Усольехимпром»

№ п/п	Место отбора проб	км судового хода	Hg, мкг/дм ³	n*
1	1,5 км ниже сбросов «Усольехимпром»	93	0,0297	-
2	5 км ниже сбросов «Усольехимпром»	96	0,0061	4,8
3	Острова Маркова	105	0,0027	11,0
4	Район г. Свирск	140	0,0013	22,9

Примечание: n – отношение содержания ртути в точке 1,5 км ниже сбросов «Усольехимпром» к содержанию в данной точке.

В результате мониторинговых работ определено содержание ртути в воде водохранилища на участке г. Усолье-Сибирское – пос. Заславск, протяженностью около 200 км. Начиная с 2004 г. среднегодовая концентрация ртути в воде верхней части водоема становится ниже ПДКрбх и близка к региональному геохимическому фону (табл. 2). По результатам определения форм ртути установлено, что в пробе воды Братского водохранилища, отобранной в 1,5 км ниже комбината «Усольехимпром», с тонкой взвесью и коллоидами связано около 70% ртути, грубодисперсная фаза переноса составляет 9%. Определенные нами газообразные формы не превышают 3%. По мере удаления от источника техногенного загрязнения вниз по течению соотношение форм ртути меняется в широких пределах, происходит их перераспределение. В 40 км от предприятия (г. Свирск) доля грубодисперсной формы уменьшается, увеличиваясь далее в районе выделенного ранее седиментационного барьера вблизи о. Конный (табл. 3). Максимальная скорость осадконакопления, выделенная на этом участке [5], способствует сбросу и закреплению основной массы техногенной ртути, поступающей от предприятия «Усольехимпром». В районе о. Конный преобладает ртуть сорбированная на тонкой взвеси, которая выводится из водной толщи и накапливается в донном осадке зоны максимального загрязнения.

Органические соединения ртути, особенно метилртуть, летучи. Определенные нами максимальные значения газовых форм ртути приходятся на придонные слои водоема (табл. 4). Обладая большей подвижностью по сравнению с неорганическими формами, образующаяся метилртуть способна поступать из донных отложений в воду. Увеличению летучих форм ртути способствует также органическое вещество, которым в значительной степени обогащены донные осадки водохранилища.

Снижение концентраций ртути по мере удаления от источника техногенного загрязнения в воде связано тем, что ее значительная часть оседает в аллювиальные

отложения реки. Наиболее высокие концентрации ртути в наилках приурочены к местам сброса организованных выпусков в р. Ангара. В донных осадках в районе выпусков содержание ртути достигает 9 мг/кг, в районе дренажной канавы – 6 мг/кг. Масштабы этих процессов можно оценить, если сравнить их с распределением ртути в донных отложениях Иркутского водохранилища, являющегося первым в каскаде Ангарских водохранилищ и находящегося вне зоны техногенеза, в котором содержание токсиканта не превышает 0,03 мг/кг.

Таблица 2. Пределы и средние содержания ртути (мкг/дм³) в воде Братского водохранилища (2000-2009 гг.)

Год	Участок опробования	Минимум	Максимум	Среднее
2000	г. Свирск – пос. Балаганск	0,027	0,060	0,034
2001	г. Свирск – пос. Балаганск	0,004	0,042	0,007
2002	г. Свирск – пос. Балаганск	0,004	0,046	0,013
2003	г. Усолье-Сибирское (5 км ниже выпусков) – пос. Заславск	0,002	0,175	0,019
2004	г. Свирск – пос. Заславск	0,002	0,012	0,004
2005	г. Свирск – пос. Заславск	0,0006	0,009	0,003
2006	г. Свирск – пос. Заславск	0,0005	0,054	0,003
2007	г. Усолье-Сибирское (5 км ниже выпусков) – пос. Заславск	0,0005	0,002	0,001
2008	г. Усолье-Сибирское (5 км ниже выпусков) – пос. Заславск	0,0008	0,010	0,004
2009	Г. Усолье-Сибирское (5 км ниже выпусков) – пос. Заславск	< 0,0005	0,071	0,003

Примечание. Жирным шрифтом выделены значения выше ПДКрбх.

Таблица 3. Вероятные формы переноса ртути в воде Братского водохранилища (сорбция на грубодисперсных частицах)

Место отбора проб	Общее содержание (не фильтрованная), мкг/дм ³	После фильтрации через фильтр «синяя лента»		% взвешенной формы
		мкг/дм ³	%	
г. Усолье-Сибирское	0,0320	0,0100	31,2	68,8
г. Свирск	0,0037	0,0034	91,9	8,1
о. Конный	0,0044	0,0030	68,2	31,8
пос. Заславск	0,0075	0,0070	93,3	6,7

Братское водохранилище, принимая высокую техногенную нагрузку от сбрасываемых недостаточно очищенных стоков, играет роль своеобразного буфера-отстойника, в связи с чем, в нем образуются устойчивые зоны вторичного загрязнения. Одной из таких зон является зона основного седиментационного барьера, расположенного в 50 км ниже выпусков предприятия (район о. Конный). Анализ вертикального распределения ртути в донных осадках этого района показал, что ее максимальные концентрации приурочены к средней части разреза (20-70 см), что с одной стороны указывает на снижение темпов поступления ртути в последние годы. С другой стороны это свидетельствует о том, что преобладающим процессом в водохранилище является процесс захоронения ртути.

Накопленные за годы работы химического комбината большие объемы ртути в донных отложениях Братского водохранилища являются вторичными источниками загрязнения. Концентрации ртути, превышающие ПДКрбх, периодически отмечаются в воде Братского водохранилища и на значительном удалении от предприятия «Усольехимпром», что указывает на поступления ртути из донных осадков в водную среду. В толще осадка также «захоронено» большое

количество органического вещества (количество достигает 3-5% от массы осадка), с которым установлена прямая корреляция содержаний ртути (коэффициент корреляции $R=0,85$).

Таблица 4. Содержание летучих форм ртути в воде Братского водохранилища

Место отбора проб	Hg, мкг/дм ³	Летучие формы ртути	
		мкг/дм ³	% от общего
г. Усолье-Сибирское	0,0320	0,0009	2,8
г. Свирск (поверхностная)	0,0037	0,0006	8,2
г. Свирск (придонная)	0,0110		16,2
о. Конный (поверхностная)	0,0023	0,0003	7,5
о. Конный (придонная)	0,0057		13,0

В захороненных и обогащённых органическим веществом и ртутью отложениях при анаэробных условиях в результате микробиологических преобразований возможна активация процесса метилирования ртути, и, как следствие, создание органических биодоступных сверхтоксичных соединений, накапливающихся в пищевых цепях гидробионтов, а при потреблении загрязненной рыбы и в организме человека. Резкие периодические изменения уровня воды, в результате которых происходит вымывание ртути из донных отложений и ее переход в водную фазу, способствуют вторичному ртутному загрязнению Братского водохранилища и представляют серьезную опасность для всей экосистемы водоема.

Литература

1. Коваль П.В., Калмычков Г.В., Лавров С.М. и др. Антропогенная компонента и баланс ртути в экосистеме Братского водохранилища // ДАН. 2003. Т. 388. № 2. С. 235-238.
2. Коваль П.В., Пастухов М.В., Бутаков Е.В. и др. Ртуть в экосистеме Братского водохранилища и экологические последствия ртутного загрязнения // Бюлл. МОИП. Отд. биол. 2008. Т. 113. Вып. 4. С. 80-87.
3. Варшал Г.М., Коцеева И., Хушвахтова С.Д. и др. Взаимодействие ртути с гуминовыми кислотами как определяющий фактор механизма концентрирования в объектах окружающей среды // Разведка и охрана недр. 1998. №3. С. 29-31.
4. Fitzgerald W.F. Mercury emission from volcanoes // Abstracts of 4th Internat. Conf. "Mercury as a Global Pollutant". Hamburg, 1996. 87 p.
5. Карнаухова Г.А. Миграция осадочного материала в Братском водохранилище // Метеорология и гидрология. 1998. № 7. С. 98-104.

РТУТЬ И ДРУГИЕ ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СИСТЕМЫ РЕКИ ПАСВИК

В.А. Даувальтер, Н.А. Кашулин, С.С.Сандимиров

*Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН,
Апатиты; vladimir@inep.ksc.ru*

Самую большую в северной части Фенноскандии водную систему образуют оз. Инари и р. Пасвик. Ее водосбор расположен на приграничной территории России, Норвегии и Финляндии. Антропогенное влияние на наземные и водные экосистемы вызвано главным образом выбросами тяжелых металлов (ТМ), сер-

нистого газа, пыли плавильными цехами комбината "Печенганикель", а также хозяйственно-бытовыми сточными водами населенных пунктов, расположенных на водосборе этой системы. На р. Пасвик расположены семь электростанций – Кайтокоски, Янискоски, Раякоски, Хевоскоски, Борисоглебская, Скогфосс и Мелькефосс. Первые пять принадлежат России, последние две – Норвегии. Все водоемы зарегулированы.

Две главные экологические проблемы, связанные с регулированием стока реки и влиянием деятельности комбината «Печенганикель», характерны для озерно-речной системы р. Пасвик – загрязнение ТМ и эвтрофирование [1]. Первая проблема связана с выбросами и стоками комбината «Печенганикель» и трансграничным воздушным переносом, главным образом из индустриально развитых регионов страны и Европы. Вторая проблема вызвана регулированием стока оз. Инари и р. Павик, а также поступлением хозяйственно-бытовых стоков населенных пунктов, расположенных на водосборе реки Пасвик.

Цель исследований – изучение химического состава донных отложений (ДО) водной системы р. Пасвик и оценка загрязнения ТМ с учетом их фоновых концентраций, вертикального распределения ТМ в колонках и поверхностных слоях ДО.

Содержание и поведение ТМ в ДО системы р. Пасвик исследовалось в рамках проекта Интеррег IIIA Коларктик «Развитие и реализация мониторинга окружающей среды и программа оценки в приграничном районе между Финляндией, Норвегией и Россией». Колонки ДО отбирались гравитационным отборником О. Скогхейма [2] в период 2002-2004 гг. на двух станциях оз. Инари глубиной 15 и 42 м, на пяти водоемах р. Пасвик (перечисляются вниз по течению): Хестефосс (глубина 10.5 м), Рускебукта (15 м), Ваггате (19 м), Бьерневатн (23 м), Скруккебукта (37 м) и на четырех станциях оз. Куэтсъярви: Ку-1 – Гольфстрим (23 м), Ку-2 – Колосйоки (12 м), Ку-3 – Салмиярви (10 м), Ку-4 – Белый Камень (32 м). Колонки ДО вертикально разделяли для анализа на 1-см слои. В них определяли концентрации Ni, Cu, Co, Zn, Cd, Pb, Hg, As, извлекаемых концентрированной азотной кислотой методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Подробно метод пробоподготовки и химического анализа описан в [3].

Антропогенное влияние на экосистемы озер определяли с помощью коэффициента загрязнения C_f каждого тяжелого металла (Ni, Cu, Co, Zn, Pb, Cd, Hg, As). Значения C_f находили путем деления концентраций ТМ в поверхностном 1-см слое на фоновое его содержание в самом глубоком слое (метод Л. Хокансона [4]). Степень загрязнения C_d определяли суммированием всех значений C_f для восьми ТМ для данного озера.

Пробы ДО, отобранные из самых глубоких слоев колонки (обычно между 20 и 30 см), позволяют определить фоновые концентрации ТМ при исследовании загрязнения озер. Возраст этих слоев несколько сотен лет, так как скорость осадконакопления в водоемах Севера Фенноскандии, как правило, менее 1 мм/год [5], т.е. они образованы до индустриального развития северной части Фенноскандии. Наибольшие фоновые концентрации большей части ТМ (Hg, As, Cd, Ni, Zn, Co) в ДО отмечены в южной части оз. Куэтсъярви (Ку-3, табл., рис. 1), что обусловлено геохимическими и морфометрическими особенностями территории водосбора и самого озера, в южной и восточной части водосбора которого находятся медно-никелевые сульфидные залежи. Наибольшие фоновые концентрации Cu и Pb в ДО отмечены соответственно в озерах Рускебукта и Скруккебукта (табл., рис. 2).

Таблица. Концентрации ТМ (мкг/г, сух. веса) в ДО, величины коэффициента загрязнения (C_f) и степени загрязнения (C_d) системы р. Пасвик

№	Озеро, станция, глубина, м	Слой, см	Hg	As	Cd	Pb	Ni	Cu	Zn	Co	C_d
1	Инари-1 Станция 1 15 м	0-1	0,084	8,0	0,62	26,1	48	35	124	22	
		22-23	0,030	1,8	0,11	4,6	48	46	117	22	
		C_f	2,8	4,5	5,8	5,7	1,0	0,8	1,1	1,0	22,6
2	Инари-2 Станция 2 42 м	0-1	0,097	14,7	0,31	21,2	53	38	84	23	
		3-4	0,042	1,6	0,15	4,9	61	48	91	22	
		C_f	2,3	9,1	2,1	4,3	0,9	0,8	0,9	1,0	21,4
3	Хестефосс 10,5 м	0-1	0,143	4,4	0,18	8,8	37	32	81	19	
		3-4	0,021	3,9	0,05	6,8	46	36	100	21	
		C_f	6,8	1,1	3,9	1,3	0,8	0,9	0,8	0,9	16,5
4	Рускебукта 15 м	0-1	0,161	8,5	0,15	17,2	70	67	95	21	
		14-15	0,038	4,4	0,09	12,4	63	62	112	26	
		C_f	4,2	2,0	1,7	1,4	1,1	1,1	0,8	0,8	13,1
5	Ваггатем 19 м	0-1	0,042	7,6	0,11	15,6	87	75	122	28	
		14-15	0,015	6,0	0,08	9,2	58	55	126	30	
		C_f	2,9	1,3	1,5	1,7	1,5	1,4	1,0	1,0	12,1
6	Куэтсъярви-1 Гольфстрим 23 м	0-1	0,033	25,0	2,49	34,3	2075	981	249	109	
		15-16	0,035	8,0	0,16	8,4	39	47	106	21	
		C_f	0,9	3,1	15,8	4,1	52,9	20,8	2,3	5,2	105,3
7	Куэтсъярви-2 Колосйоки 12 м	0-1	0,142	39,2	1,80	45,7	2435	1496	229	129,3	
		12-13	0,017	11,1	0,35	4,5	1087	373	99	42,8	
		C_f	8,1	3,5	5,2	10,1	2,2	4,0	2,3	3,0	38,5
8	Куэтсъярви-3 Салмиярви 10 м	0-1	0,031	86,7	2,44	38,6	2814	1039	297	150,4	
		20-21	0,007	11,9	0,18	9,2	66	52	127	30,7	
		C_f	4,7	7,3	13,2	4,2	42,8	20,0	2,3	4,9	99,5
9	Куэтсъярви-4 Белый Камень 32 м	0-1	0,417	43,1	3,14	36,1	4032	1343	240	184,1	
		22-23	0,049	2,62	0,10	6,6	32	40	80	15,9	
		C_f	8,5	16,4	32,1	5,5	125,7	33,5	3,0	11,6	236,2
10	Бьерневатн 23 м	0-1	0,039	17,3	0,35	10,3	397	234	256	54	
		15-16	0,003	3,4	0,11	11,2	58	42	100	27	
		C_f	12,2	5,2	3,1	0,9	6,9	5,6	2,6	2,0	38,3
11	Скруккебукта 37 м	0-1	0,017	6,9	0,27	26,8	280	169	127	39	
		9-10	0,021	3,95	0,09	14,0	64	58	123	25	
		C_f	0,8	1,7	3,0	1,9	4,3	2,9	1,0	1,6	17,4

Атмосферные выбросы и сточные воды комбината «Печенганикель» обуславливают максимальные концентрации всех исследованных ТМ в поверхностных слоях ДО оз. Куэтсъярви (табл., рис. 1). Коэффициенты загрязнения C_f в оз. Куэтсъярви также достигают максимальных величин – 126 для Ni, 34 для Cu, 12 для Co, 32 для Cd, 10 для Pb, 16 для As. Основная часть исследуемых ТМ (Hg, As, Ni, Co и Zn) характеризуется максимальными концентрациями на глубине 2-6 см ДО практически всех станций озера. Уменьшение концентраций этих элементов в верхних 1-2 см ДО оз. Куэтсъярви может быть объяснено главным образом уменьшением сбросов ТМ комбинатом «Печенганикель». Другие элементы (Cu, Cd, Pb) имеют поверхностные максимумы в ДО всех станций оз. Куэтсъярви (рис. 1), что может быть связано с постоянством сброса этих элементов (для Cu – 0.1-0.2 т/год за последнее десятилетие).

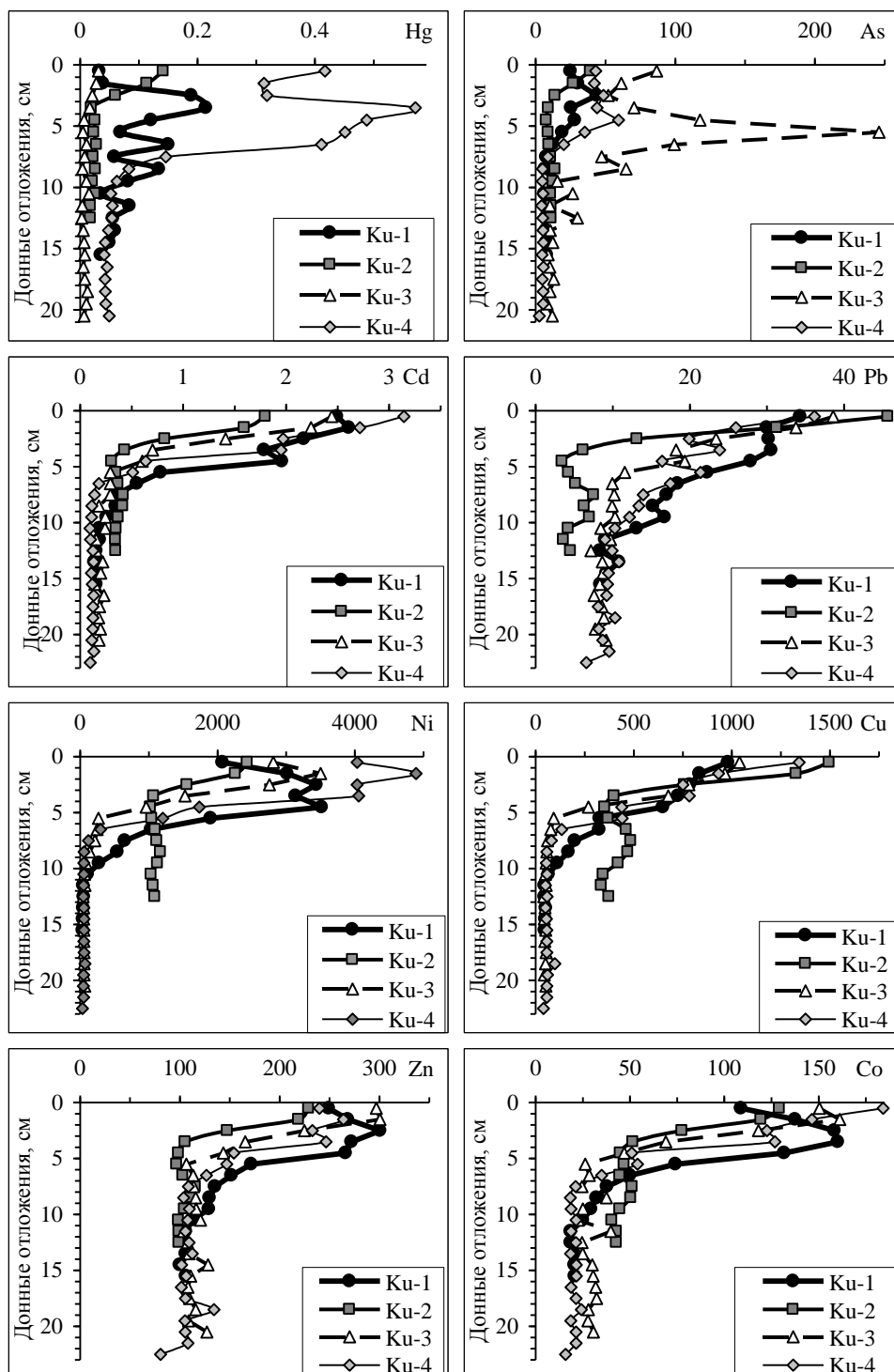


Рис. 1. Вертикальное распределение концентраций ТМ (мкг/г сух. веса) в ДО оз. Куэтсьярви.

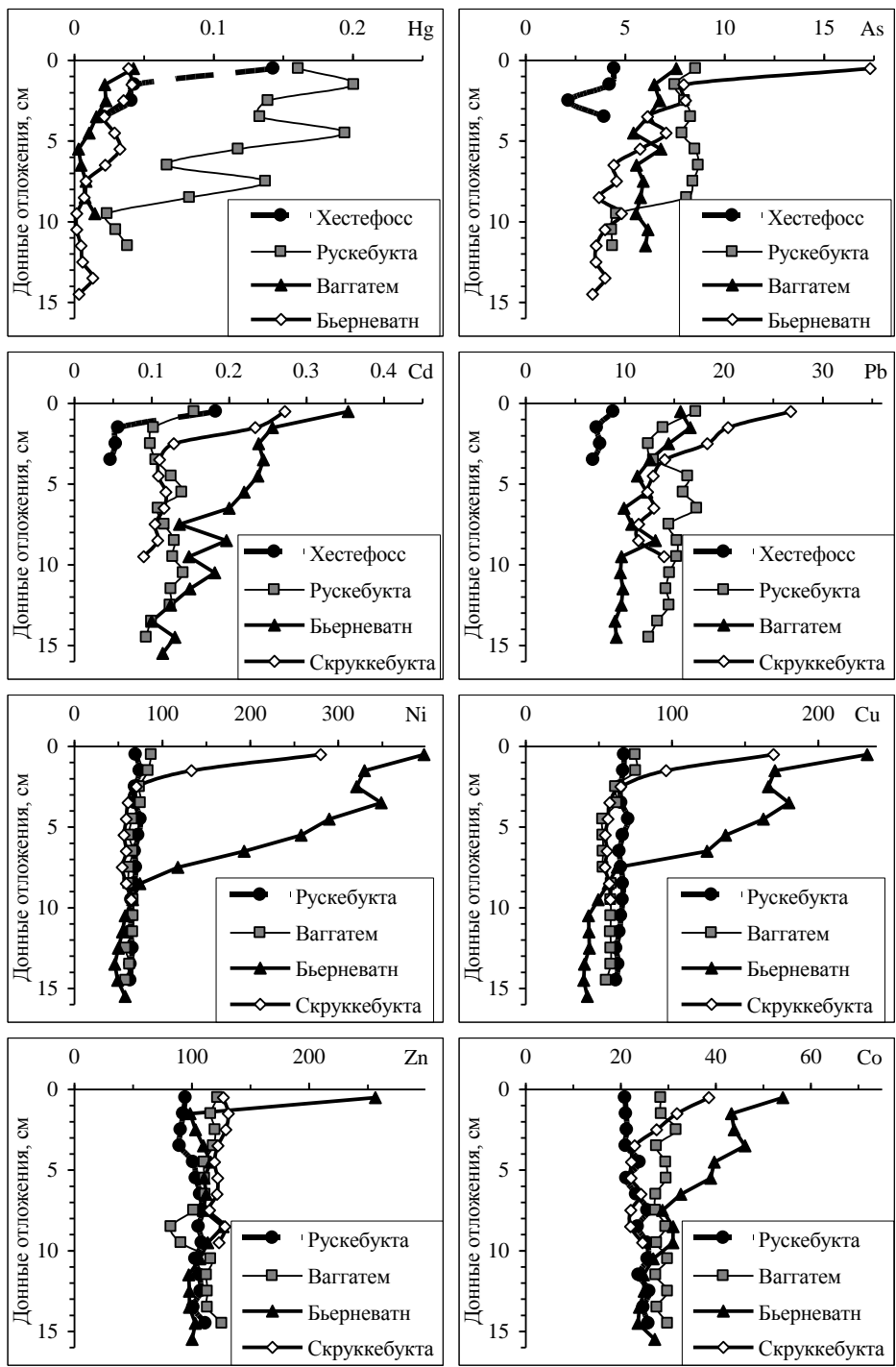


Рис. 2. Вертикальное распределение концентраций ТМ (мкг/г сух. веса) в ДО водоемов системы реки Пасвик.

Вниз по течению р. Пасвик от места поступления сточных вод в озерах Бьерневатн и Скруккебукта наблюдается снижение содержания ТМ в поверхно-

стных слоях ДО, хотя загрязнение остается высоким для оз. Бьерневатн и значительным для оз. Скруккебукта (табл., рис. 2). Главными загрязняющими элементами в этих озерах являются ТМ, сбрасываемые в больших количествах в составе сточных вод комбинатом «Печенганикель» – Ni, Cu, Co, Zn, хотя халькофильные элементы (Hg, As, Cd) также в высоких концентрациях встречены в поверхностных ДО оз. Бьерневатн.

В исследуемых озерах, загрязняемых воздушным путем и поступлением коммунально-бытовых сточных вод населенных пунктов, расположенных на водосборе озер, в поверхностных слоях ДО не отмечено увеличения содержания ТМ, выбрасываемых в атмосферу в значительных количествах комбинатом «Печенганикель» (Ni, Cu, Co, Zn). Однако, в этих озерах, особенно в самом большом и наиболее удаленном от комбината «Печенганикель» оз. Инари, обнаружено значительное увеличение (до 5-10 раз) концентраций Hg и других халькофильных элементов (Pb, Cd, As) в поверхностных слоях ДО по сравнению с фоновыми содержаниями. Это подтверждает вывод многих экологов о глобальном загрязнении окружающей среды арктической и субарктической зон Северного полушария этими халькофильными элементами.

Средняя скорость осадконакопления по нашим косвенным определениям оказалась немного больше для всех исследованных озер (1-3 мм/год), чем в среднем для озер северной Фенноскандии [4], что связано с поступлением сточных вод с большим содержанием взвешенных частиц (Куэтсьярви) и регулированием стока, переходом озер в состояние водохранилищ, замедлением скорости течения, что способствует осаждению взвешенных частиц, содержащих загрязняющие вещества, и увеличению скорости осадконакопления.

Таким образом, в результате проведенных исследований химического состава ДО системы р. Пасвик, было установлено, что в первом десятилетии нового тысячелетия для этих водоемов, расположенных на приграничной территории трех государств (России, Норвегии и Финляндии), остается главная экологическая проблема, связанная с влиянием деятельности комбината «Печенганикель» и глобальным загрязнением атмосферы, – загрязнение Hg и другими ТМ. Устранение этой проблемы и связанных с ней негативных последствий (исчезновением чувствительных к загрязнению видов гидробионтов, уменьшением продуктивности водоемов, непригодность воды и рыбы для потребления) невозможно без тесного сотрудничества и совместных усилий местного населения, политиков, ученых и бизнесменов трех сопредельных стран.

Литература

1. *Moiseenko T., Mjelde M., Brandrud T. et al.* Pasvik River Watercourse, Barents Region: Pollution Impacts and Ecological Responses. Investigations in 1993. Oslo: NIVA-report OR-3118, 1994. 87 p.
2. *Skogheim O.K.* Rapport fra Arungenprosjektet. Oslo: As- NLH, Nr. 2, 1979. 7 p.
3. *Дауэальтер В.А.* Закономерности осадконакопления в водных объектах Европейской Субарктики (природоохранные аспекты проблемы): дис. ... докт. геогр. наук. Апатиты, 2000. 398 с.
4. *Håkanson L.* An ecological risk index for aquatic pollution control – a sedimentological approach // *Water Res.* 1980. V. 14. P. 975-1001.
5. *Norton S.A., Henriksen A., Appleby P.G. et al.* Trace metal pollution in eastern Finnmark, Norway, as evidenced by studies of lake sediments. Oslo: SFT-report 487/92, 1992. 42 p.

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И ЕГО РОЛЬ В АККУМУЛЯЦИИ РТУТИ В ЭКОСИСТЕМЕ АЗОВСКОГО МОРЯ

И.В. Доценко

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, irinageo@mail.ru

Азовское море отличается уникальным сочетанием физико-географических, гидрологических и экологических условий, предопределивших высокую его биологическую продуктивность. Так, на протяжении десятков лет этот водоем занимает одно из первых мест по величине продукции органического вещества (ОВ), в том числе органического углерода ($C_{\text{орг}}$). Известно, что органическое вещество, в свою очередь, играет ведущую роль в круговороте всех химических элементов в морской экосистеме. Высвобождаясь из живой материи при отмирании живых организмов, оно обогащает водную толщу и, в дальнейшем, донные отложения, предопределяя характер и направленность многих геохимических и гидрохимических процессов. В частности, доказано, что органическое вещество, наряду с другими факторами, является активным участником седиментационного цикла тяжелых металлов и их раннедиагенетических преобразований в донных отложениях [1]. Связано это с высокой степенью лабильности органического вещества (как «первичного», так и поступающего из донных отложений при взмучивании в разной степени минерализованного ОВ). Тяжелые металлы, в том числе токсичная ртуть, легко вступают с ним во взаимосвязь, как посредством сорбции на поверхности частиц взвешенного ОВ, так и путем формирования комплексов с органическим веществом. По этой причине процессы седиментации и депонирования в донных отложениях органического вещества и ртути в Азовском море происходят в значительной степени сопряжено, а распределение их концентраций, как в пространственном отношении, так и по профилю донных отложений, в целом, имеет сходный характер. Изучение этого вопроса основывалось на результатах комплексных экспедиционных исследований «Азовское море - 2006» [2], в ходе которых более чем на 20 станциях были отобраны пробы воды, взвеси, донных отложений на определение содержания $C_{\text{орг}}$ и ртути. Поскольку отбор проб осуществлялся в течение двух сезонов года, были выявлены пространственно-временные особенности распределения и аккумуляции органического углерода и ртути в донных отложениях. Во время отбора проб в мелководном Азовском море складывалась разная гидрометеорологическая обстановка, в том числе с достаточно активной гидродинамикой, охватывавшей всю водную толщу, что позволило установить направленность потоков и массопереноса $C_{\text{орг}}$ и ртути в системе «вода – донные отложения» разных районов акватории.

Так, согласно полученным результатам, содержание взвешенного органического углерода в воде существенно изменяется в зависимости от района Азовского моря и гидрометеорологической обстановки, наблюдаемой в периоды отбора проб. Диапазон колебаний для взвешенного $C_{\text{орг}}$ составлял в июле 0.49 мг/л – 2.17 мг/л, а в сентябре – 1.13 мг/л – 2.58 мг/л. В донных отложениях в июле содержание $C_{\text{орг}}$ колебалось от 0.29% до 2.64% сухой массы (с.м.), составляя в среднем 1.19%. В сентябре концентрации изменялись от 0.26% до 3.19% при среднем значении 1.6%. Увеличение содержания органического углерода в поверхностном горизонте донных отложений, при одновременных колебаниях его концентраций во взвеси, вызваны течением двух разнонаправленных процессов. С одной стороны это возрастание количества поступающего $C_{\text{орг}}$ в составе осаждающейся взвеси в сентябре, с другой - его снижение вследствие перехода орга-

нического вещества в водную толщу во время продолжительного шторма в июле. Это подтверждается своеобразием распределения органического углерода по профилю донных отложений. В июле отмечен крайне сложный характер распределения концентраций в поверхностном горизонте на глубинах 0-5см, в то время как в сентябре явно заметен максимум содержания на поверхности и убывание величин с глубиной, что объяснимо сезонным поступлением органического углерода из водной толщи осадков, а также затуханием активной гидродинамики. Отметим, что состав органического вещества, поступающего в этот период на морское дно, довольно своеобразен. Это ОВ, синтезированное планктонными организмами в июле-сентябре, а также в разной степени преобразованное в донных отложениях, в том числе вследствие протекания процессов сульфатредукции и метаногенеза, оказавшееся в придонном слое водной толщи при взмучивании.

Как правило, максимальные значения содержания органического углерода в донных отложениях были приурочены к глинистым илам, а минимальные – к пескам и крупным алевритам. Кроме того, относительно высокие концентрации $C_{орг}$ отмечены на ракушняках, что можно объяснить накоплением обогащенных органическим веществом продуктов жизнедеятельности моллюсков. Так, наибольшие концентрации $C_{орг}$ наблюдаются в юго-восточной части бассейна (станции № 18,19,23,25), а также в районе пограничном между Таганрогским заливом и собственно Азовским морем (станции № 8,9). Также прослеживается закономерность убывания содержания $C_{орг}$ по мере удаления станции отбора проб от берега. Это связано с сокращением биомассы фитопланктона, так как наиболее бурное его развитие наблюдается в самой мелководной, прибрежной части Азовского моря. В целом же общей особенностью распределения содержания органического вещества по разрезу р. Дон – Азовское море является плавное увеличение его содержания (рис. 1).

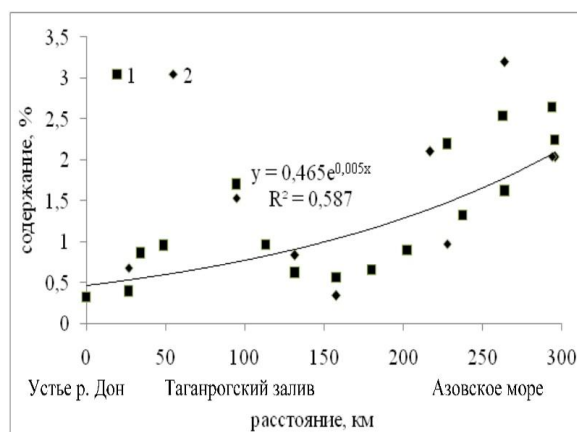


Рис. 1 Распределение содержания $C_{орг}$ (%) в донных отложениях по разрезу р. Дон - Азовское моря (горизонт 0-5см) 1 - в июле, 2 - в сентябре 2006г [1].

Таким образом, основными факторами, влияющими на пространственное распределение органического углерода, являются биомасса фитопланктона, характер донных отложений и гидродинамические процессы.

Результаты анализа распределения ртути, что ее концентрации в донных отложениях Азовского моря во время июльской съемки колебались в пределах 0,03 – 0,30 мкг/г с.м., составляя в среднем 0,07 мкг/г с.м. Концентрации металла в пробах, отобранных в сентябре, ока-

зались выше, чем в июле. Вариации содержания валовой ртути составили 0,05 – 0,61 мкг/г с.м. при среднем значении 0,19 мкг/г с.м. Отметим, что эти результаты оказались в целом ниже тех значений, что были определены для интервала глубин 0-10см в период с 1991 по 2000г. [4,5]. Возможно, это является следствием снижения содержания ртути в экосистеме во времени. Однако следует учесть одно важное обстоятельство – отсутствие сведений по распределению содержа-

ния валовой ртути в Украинском секторе Азовского моря, где существуют природные и техногенные источники ртути и ранее были зафиксированы её экстремально высокие концентрации. Характерно, что в целом по станциям отбора проб, самые высокие концентрации ртути отмечены не в поверхностном

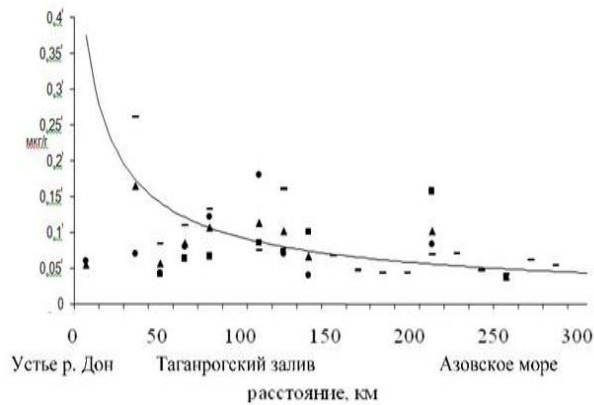


Рис. 2. Распределение содержания ртути (мкг/г с.м.) в донных отложениях на станциях по разрезу р. Дон - Азовское море в июле 2006 г.

горизонте, а на глубине порядка 10см. Поскольку самый значительный диапазон концентраций ртути, как и органического углерода, характерен для верхнего горизонта донных отложений (0 – 5см), это нашло свое отражение в сложности картины пространственного распределения концентраций. Характерной особенностью является четко прослеживаемая зависимость наибольшего содержания ртути от локализации техногенного источника поступления. Так, максимальные концентрации металла характерны для акватории

(рис. 2, 3), прилегающей к Таганрогу (ст.8т) и Ейску (ст. 8), где для органического вещества были зафиксированы небольшие величины содержания. В сентябре пространственное распределение ртути сохранило пеструю структуру, однако, в отличие от июля, основной закономерностью являются более значительные концентрации в собственно морской части акватории.

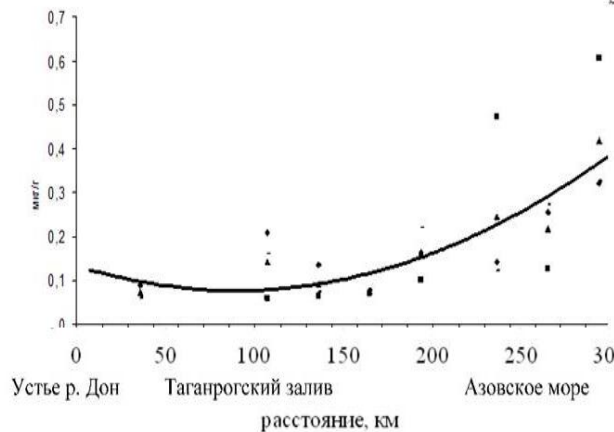


Рис. 3. Распределение содержания ртути (мкг/г с.м.) в донных отложениях на станциях по разрезу р. Дон- Азовское море в сентябре 2006 г.

Такая разница распределений, возможно, связана с тем, что активная гидродинамика, наблюдавшаяся в летний период исследований, способствовала взмучиванию донных отложений, их частичному выносу из Таганрогского залива через гирло в собственно морскую часть водоема и последующему осаждению. Эта версия подтверждается тем, что непосредственно в гирле залива отмечены относительно высокие концентрации ртути. Их формирование могло быть обусловлено седиментацией переносимой в составе сорбированного на органическом веществе и минеральной взвеси ртути, вызванной резким изменением гидрохимических и геохимических условий, которыми характеризуется барьерная зона гирла залива.

Таким образом, пространственное распределение содержание органического вещества и ртути в донных отложениях по разрезу р.Дон – Азовское море, а также с глубиной и их динамика в условиях разной гидрометеорологической обстановки характеризуется рядом общих черт. Обнаруженные нами коэффициенты корреляции [5] между содержанием ртути и $C_{орг}$ в донных отложениях достаточно высоки, составляя в среднем 0,65 (рис. 4). В Таганрогском заливе они достигают 0,93, что подтверждает значительную роль органического вещества как фактора аккумуляции ртути в донных отложениях.

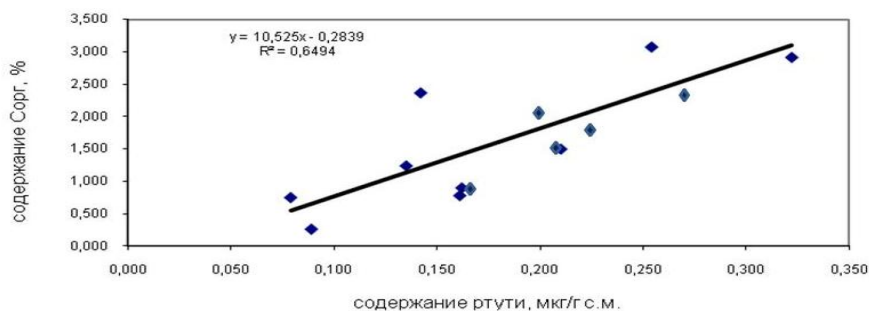


Рис. 4. Взаимосвязь содержания органического углерода и ртути в донных отложениях Азовского моря.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ «Ведущие научные школы» (НШ-3714.2010.5), РФФИ (проект № 09-05-00337), Г/к № 02.740.11.0334, Президиума РАН (программа 20 фундаментальных исследований), Г/к по проблеме «Роль гидрологического фактора в формировании уровней концентраций и потоков тяжелых металлов в зоне смешения река-море» Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Литература

1. Федоров Ю.А., Доценко И.В., Кузнецов А.Н. и др. Закономерности распределения Сор_г в донных отложениях российской части Азовского моря // *Океанология*, 2009, том 49, № 2, с. 229-236
2. Федоров Ю.А., Сапожников В.В., Агатова А.И. и др. Комплексные экосистемные исследования в Российской части Азовского моря (18-25 июля 2006г.) // *Океанология*, 2007.т. 47. № 2. с. 316-319.
3. Федоров Ю.А., Хансиварова Н.М., Предеина Л.М. Особенности распределения ртути и свинца в донных отложениях Таганрогского залива и юго-восточной части Азовского моря // *Водное хозяйство России*. 2003, т. 5, № 6, с. 528-540.
4. 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.
5. Доценко И.В., Федоров Ю.А. Распределение Сор_г в донных отложениях Азовского моря и его роль в накоплении ТМ и других элементов (по данным корреляционного анализа) // *Проблемы гидрометеорологии и геоэкологии. Сб. трудов. ИП Турова, Ростов-на-Дону*. 2007. С. 48-52.

РТУТЬ В ВОДАХ И В ГИПЕРГЕННЫХ НОВООБРАЗОВАНИЯХ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ

П.В. Елпатьевский¹, Ф.С. Кот²

¹ Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, г. Владивосток; ² Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск; Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel, fskot@tx.technion.ac.il

Ртуть (Hg) – постоянный спутник сульфидной минерализации. Обычно наиболее обогащены Hg сфалериты, пириты, блеклые руды, в которых Hg содержится в виде изоморфных примесей, а также, возможно, как тонкая механическая примесь в форме, например, киновари [1]. Хотя при отработке месторождений существенная доля рудных минералов извлекается, но в отходы обогащения поступает неизвлеченная часть полезных компонентов и почти целиком сульфиды, не представляющие промышленной ценности. При последующем гипергенном преобразовании и формировании растворимых продуктов возможно их поступление в природные водотоки.

Объекты и методы. Нами определялись содержания Hg в водах и некоторых гипергенных новообразованиях хвостохранилища, в котором складированы отходы обогащения касситерит-содержащих свинцово-цинковых руд. Основной запас сульфидов в них образован пирротинном, арсенопиритом, а также неизвлеченной при флотации частью сфалерита и галенита. Отходы заполняют долину небольшого водотока, который хотя и отведен за пределы водосбора, но частично подпитывает массив хвостов. Дренажные воды выходят на поверхность у подножья. Хвостохранилище заполнялось с 1956 по 1972 г., в последующее время в его верхних горизонтах сформировалась зона окисления.

Содержание Hg определялось методом равновесного "холодного пара" на комбинированной установке "Юлия-2"/"Hitachi" после влажного озоления проб при умеренном нагревании смесью окислителей в колбочках Кьельдаля с обратным холодильником [2]. Для определения Hg в водах производилось предварительное концентрирование на полимерный тиоэфира [3]. При хранении, обработке и анализе проб применялись специальные приемы по [3, 4].

Результаты и обсуждение. В сильно кислых (pH 2,36), минерализованных (до 25 г/л), сульфатно-железистых водах в выемках на поверхности хвостохранилища концентрации Hg находятся ниже предела обнаружения (<0,01 мкг/л). Однако осадок гидроксидов железа, образующийся в емкости при хранении пробы, вероятно, в результате микробиологической деятельности, выводит из раствора до 0,02 мкг/л Hg. Аналогичный процесс происходит и в естественных условиях. Дренажные воды у подножья шламового массива выносят дисперсные рентгеноаморфные сульфиды железа (гидротроилит?), а из вод активно осаждаются гидроксиды железа. Содержание Hg в воде <0,01 мкг/л. Вторичные сульфиды железа содержат 0,60 мкг/г Hg, выпадающие из раствора гидроксиды железа - 0,31 мкг/г. Аморфные гидроокислы алюминия, образующиеся при нейтрализации кислых вод, также содержат 0,24 мкг/г ртути.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при окислении гипогенных сульфидов ртуть в воды поступает в небольших количествах, которые связываются продуктами, образующимися на различных гипергенных геохимических барьерах (схема на рис. 1):

(1) восстановительном сероводородном, сформировавшемся в толще сульфидизированных отходов обогащения;

(2) окислительно-сорбционном – при выпадении гидроксидов железа из нейтральных вод, выносящих железо в восстановленных формах. Ртуть здесь должна, по-видимому, выводиться из раствора при сорбционном соосаждении с образующимися гидроксидами железа (III);

(3) щелочно-кислотно-сорбционном – при смешении кислых техногенных вод с нейтральными природными и изменении значений pH: соосаждение Hg с вновь образующимися золями гидроксида алюминия.

Воды на поверхности хвостохранилища <0,01-0,02 мкг/л	Дренажные воды и осадки		
ХВОСТОХРАНИЛИЩЕ Дренаж→	«Растворенная фаза» дренажных вод – <0,01 мкг/л		
	Гидротроилит FeS·H ₂ O(?) 0,60 мкг/г	Гидроокислы железа Fe _x (OH) _y 0,30 мкг/г	Гидроокислы алюминия Al(OH) ₃ 0,24 мкг/г

Рис. 1. Содержание ртути в водах и гипергенных новообразованиях хвостохранилищах.

Можно полагать, что часть гипогенной Hg, как было установлено ранее [5-8], переотлагается еще в зоне окисления в виде вторичной киновари, реже метациннабарита и других минералов. Низкое содержание Hg в водах полиметаллических и ртутных месторождений отмечалось и другими авторами [5, 9-12]. Миграция ртути киноварных и полиметаллических месторождений происходит, по-видимому, главным образом в виде взвешенного вещества [12, 13], представленного коллоидными частицами различного состава – около 95%. Ртутьсодержащие коллоиды могут быть представлены гематитами, ярозитом/алунитом, алюмосиликатными гелями, кальцитом – размером частиц в 10-200 нм [14].

Таким образом, естественные механизмы трансформации техногенных вод способствуют эффективному выведению небольших количеств Hg из растворов. Однако неустойчивый гидрологический режим в Приморье способствует размыванию осадков, выносу их в транзитные водотоки уже в составе взвешенного материала. Здесь следует особенно подчеркнуть важность современных «чистых» методов в исследованиях ртути в природных водах, значение которых в отечественной (и не только) практике недооценивается до сих пор, что приводит к производству недостоверных данных [15].

Литература

1. Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А. Очерки геохимии ртути. М.: Наука, 1972. 336 с.
2. Dumarey R., Dams R., Hoste J. Comparison of the collection and desorption efficiency of activated charcoal, silver and gold for the determination of vapour-phase atmospheric mercury // Analytical Chemistry, 1985. V. 57. P. 2638-2648.
3. Назаренко И.И., Кислова И.В., Бахарева Т.В. и др. Атомно-абсорбционное определение ртути после предварительного концентрирования на полимерном тиоэфире // Определение нормируемых компонентов в природных и промышленных сточных водах. М.: Наука, 1987. С. 52-54.
4. Olafsson J. Mercury concentrations in the North Atlantic in relation to cadmium, aluminum, and oceanographic parameters. In: Trace Metals in Seawater (Wong C.S. et al., eds). NATO Ser. IV, Marine Science. V. 9. Plenum Press, New York, 1983. P. 475-486.
5. Сауков А.А. Геохимия ртути. Тр. ИГН АН СССР. Вып. 78. М., 1946. 128 с.
6. Вернадский В.И. Избранные сочинения. М.: Изд-во АН СССР. Т. 2, 1955. 559 с. Т. 3, 1959. 615 с.

7. *Большаков А.П.* Деякі дані про акцесорні рідкоземельні та розсіяні елементи у рудах і мінералах Микитівського ртутного родовища // Доповіді АН УРСР, 1963. № 8. С. 23-28.
8. *Васильев В.И.* О блеклых рудах как источнике вторичной киновари в Горном Алтае // Доклады АН СССР, 1965. Т. 162. № 4. С. 901-904.
9. *Gosar M., Biester H., Müller G.* Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine // Journal of Geochemical Exploration, 1999. V. 65. P. 195-204.
10. *Loredo J., Pereira A., Ordonez A.* Untreated abandoned mercury mining works in a scenic area of Asturias (Spain) // Environment International, 2003. V. 29. P. 481-491.
11. *Mastrine J.A., Bonzongo J.-C. J., Lyons W.B.* Mercury concentrations in surface waters from fluvial systems draining historical precious metals mining areas in southeastern U.S.A. // Applied Geochemistry, 1999. V. 14(2). P. 147-158.
12. *Baeyens W., Dehandschutter B., Leermakers M. et al.* Natural Hg levels in geological enriched and geological active areas: Case study of Katun river and Lake Teletskoye, Altai (Siberia). Water, Air, and Soil Pollution, 2003. V. 142. P. 375-393.
13. *Kot F.S., Shumilin E., Rodríguez-Figueroa G.M., Mirlean N.* Mercury Dispersal to Arroyo and Coastal Sediments from Abandoned Copper Mine Operations, El Boléo, Baja California // Bull. of Environ. Contamination and Toxicology, 2009. V. 82. P. 20-25
14. *Lawry G., Shaw S., Kim C. et al.* Macroscopic and microscopic observations of particle-facilitated mercury transport from New Idria and Sulphur Bank mercury mine tailings // Environmental Science and Technology, 2004. V. 38. P. 5101-5111.
15. *Ком Ф.С.* Современные «чистые методы» отбора, хранения и подготовки проб воды для анализа на содержание ртути // Мир измерений, 2004. № 4. С. 10-16.

РТУТЬ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ДОННЫХ ОСАДКАХ ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ МОРЕЙ

М.В. Иванов, К.И. Аксентов

Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
Владивосток, kirgov-max@mail.ru

Изучение распределения ртути в донных осадках является важным в связи с использованием ее как индикатора ряда эндо- и экзогенных процессов. Этот металл служит и известным показателем степени экологического состояния окружающей среды. Подсчитано, что подавляющая доля ртути в океаны и их донные осадки поступает из атмосферы, куда, в свою очередь, она может привноситься из антропогенных и природных источников. Антропогенная составляющая баланса ртути в атмосфере и ее территориальные и временные вариации изучены достаточно детально [1]. Природная составляющая в атмосфере оценена лишь качественно, а баланс поступления ртути в моря, учитывающий потоки ее со дна, освещен недостаточно. Значительная часть ртути в моря поступает со стоком речных и промышленных вод.

Для сравнительных исследований были выбраны два морских полигона, разнотипных по характеру поступления и накопления ртути. Один в Охотском море (котловина Дерюгина), другой в Японском море (залив Петра Великого). Охотское море является в определенной мере эталонным объектом для изучения процессов поступления и накопления ртути в донных осадках практически без влияния техногенной составляющей. Котловина Дерюгина специфична также современными газо-гидротермальными проявлениями, из которых поступает ртуть в морскую воду и осадки. Залив Петра Великого выступает объектом, ко-

торый 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».

В работе использованы пробы донных осадков, отобранные лично или при участии автора в экспедициях на НИС «Малахит», НИС «Импульс» в 2004-2009 г.г., а также из коллекции ТОИ ДВО РАН (рейсы НИС «Академик Несмеянов» в 1993 г., «Академик Лаврентьев» в 1996 и 2002 г.г., ГС «Маршал Геловани» в 1999 г., НИС «Профессор Хромов» в 2002 г.). Пробоотбор осуществлялся дночерпателями, гравитационными и гидростатическими трубками.

Для определения содержаний ртути в лабораторных и экспедиционных условиях использовался атомно-абсорбционный анализатор ртути РА-915+. Его приставки РП-91С и ПИРО-915+ позволяют определять содержание ртути в твердой фазе, методом пиролиза. Нижний предел обнаружения – 0,5 нг/г. Стандартными образцами на ртуть служили ГСО 7183-95, СДПС-3. Внешний контроль выполнялся в лаборатории фирмы-производителя (ООО Люмэкс, г. Санкт-Петербург). Статистические параметры распределения были рассчитаны с помощью программы GeoStat (версия 7.06).

Обобщенные вариограммы распределения ртути для всех двух полигонов характеризуется одномодальностью и правосторонней скошенностью в область низких содержаний. Типичный уровень содержания химического элемента, в данном случае Hg, считается среднефоновым содержанием – C_{ϕ} . Его еще называют фоновым содержанием или фоном. Нами этим показателем принято медианное содержание т.е. $C_{\phi}=C_{\text{ме}}$. При его оценке аномальные и ураганные содержания не принимались во внимание. При анализе данных распределения ртути в поверхностных осадках Охотского полигона можно выделить два района с ее повышенными содержаниями - центральная часть и участок в основании материкового склона о. Сахалин, примыкающей с востока к району с известными метановыми источниками (рис. 1).

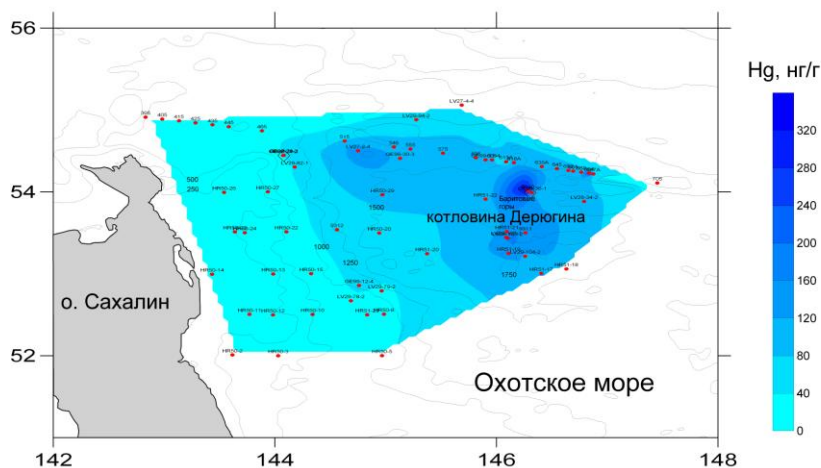


Рис. 1. Содержание ртути в поверхностных (0-5 см) донных осадках в котловине Дерюгина Охотского моря.

В центральной части котловины аномальные содержания в осадках также отмечены вблизи известных метановых источников в районе «Баритовых гор».

Содержания ртути по профилю устье реки Амур - о. Парамушир находятся в интервале 7- 82 нг/г. Это намного меньше, чем в котловине Дерюгина.

Пробы Охотского полигона подразделяются на: 1) пробы до глубин 250 м (n=12); 2) в интервале глубин 250-1450 м (n=22) и 3) в интервале 1450-1750 м (n=17). Содержания Hg в целом для данного полигона варьируют от 6 до 167 нг/г. При среднем и медианном (фон) содержании, соответственно 48 и 29 нг/г. Ураганное содержание для данного полигона составляет 371 нг/г [2]. На глубинах до 250 метров содержания Hg в осадках не превышают 12 нг/г. С увеличением глубины залегания поверхностных осадков содержания ртути в них существенно увеличивается до 75 нг/г. В самой котловине Дерюгина (глубина 1450-1750 м) оно достигает 250 нг/г.

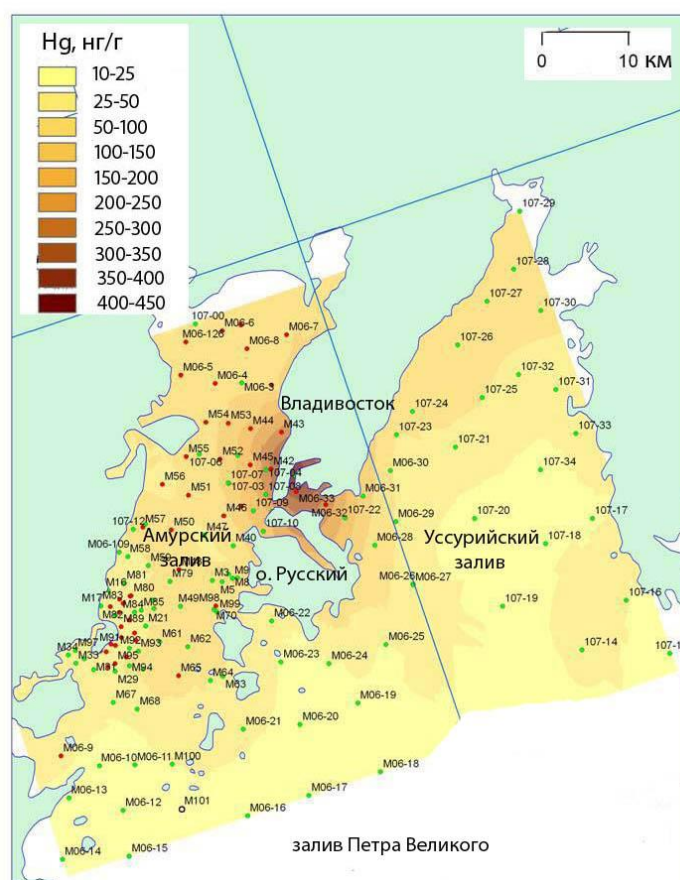


Рис. 2. Содержание ртути в поверхностных (0-5 см) донных осадках в заливе Петра Великого Японского моря.

Ртуть в донных осадках котловины Дерюгина коррелирует с Ва, Zn, Со и Ni. При анализе колонок донных осадков с повышенным содержанием ртути (Ge99-29, 9310) котловины Дерюгина нами было зафиксированы несколько форм нахождения ртути (хемосорбированная, физически сорбированная и сульфидная). Это связано с неоднородностью осадка, что в свою очередь, обусловлено геологическими процессами, происходящими на дне. В основном ртуть присутствует в сульфидной форме.

Пробы Японского полигона подразделяются на: 1) пробы до глубин 20 м (n=57); 2) в интервале 20-50 м (n=62); 3) пробы с глубиной более 50 м (n=14) и 4) пробы прибрежной части в зоне прямого влияния города Владивосток (n=17). Содержания Hg в целом для этого полигона варьируют от 6 до 145 нг/г. При среднем и медианном (фон) содержании, соответственно 48 и 13 нг/г. Для расчета фоновых содержаний мы выбрали станции, которые находятся на глубинах более 50 метров, которые расположены на удалении около 40-50 км., от города Владивостока, чтобы исключить антропогенный фактор (рис. 2). Ураганные содержания для данного полигона составляют 800 и 1500 нг/г (бухта Золотой Рог, Вторая речка). Уставлено, что вблизи г. Владивостока в донных осадках ртуть хорошо коррелирует с другими тяжелыми металлами (Cu, Pb, Zn и Ag). Основная форма нахождения ртути в осадках залива Петра Великого – сульфидная. На накопление ртути в донных осадках залива оказывают влияние два основных фактора: степень антропогенной нагрузки и вещественный, прежде всего гранулометрический состав осадков. Обработка геохимических данных в частности показала, что содержания ртути изменяется с глубиной локализации осадков. В Охотском море содержания ртути растут от мелководной зоны к более глубоководным участкам, а в Японском полигоне наблюдается обратная тенденция.

Автор благодарит своего научного руководителя д.г.-м.н. А.С. Астахова за помощь в организации экспедиционных работ и обсуждении материалов. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 09-05-98555-р-восток-а.

Литература

1. *Dastoor A.P., Larocque Y.* Global circulation of atmospheric mercury: a modeling study // *Atmospheric Envir.* V. 38. 2004. P. 147-161.
2. *Иванов М.В., Аксентов К.И., Астахов А.С.* Распределение ртути в донных осадках Дальневосточных морей / *Дальневосточные моря России: в 4 кн., кн. 3: Геологические и геофизические исследования.* 2007. С. 461-472.

РТУТЬ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И ПРОМЫСЛОВЫХ ГИДРОБИОНТАХ ЗАЛИВА ПЕТРА ВЕЛИКОГО (ЯПОНСКОЕ МОРЕ)

Л.Т. Ковековдова, М.В. Симоконь

*Тихоокеанский научно-исследовательский рыбохозяйственный центр,
Владивосток; kovekovdova@mail.ru*

Оценка состояния и прогноз последствий антропогенного загрязнения морской среды приобретает особое значение для функционирования рыбной отрасли. В сложившихся условиях необходима достоверная, максимально полная и своевременная информация о наличии и состоянии природных ресурсов, о качестве окружающей среды и её загрязнении, а также о причинах и последствиях возникающих экологических ситуаций. Ртуть является одним из наиболее опасных химических загрязнителей, поэтому особый интерес представляет получение количественных характеристик её пространственного распределения в зал. Петра Великого (Японское море) и уровней её содержания в промысловых рыбах и моллюсках. Ртуть определяли методом атомной абсорбции на микроанализаторе ртути «Nigantima» Hg-1. Относительная погрешность определения элементов составляла не более 10%.

В результате девяти лет исследований были установлены фоновые уровни содержания этого токсичного элемента в донных отложениях (ДО) залива Петра Великого. Обоснование фоновых уровней проводили на основании естественной вариации ртути в (ДО) из чистой, не тронутой хозяйственной деятельностью среды на станции о. Рейнеке, на которой более 20-ти лет проводился комплекс гидрохимических и химико-экологических исследований. Аналогичный подход к оценке содержания металлов в донных отложениях был предложен Д. Лорингом с соавторами [1]. В табл. 1 представлены данные по содержанию ртути в донных отложениях (ДО) у о. Рейнеке, усреднённых за период с 1982 по 2002 г. За фоновые уровни принимались концентрации металлов, которые представляют собой верхнюю границу доверительного интервала: $x_{cp.} + 3\sigma$, куда попадает 99% всех выборочных значений для соответствующего элемента. Фоновая концентрация ртути для ДО из прибрежных районов залива Петра Великого составила 0,050 мкг/г сух. массы. Превышение этих значений концентраций может свидетельствовать о загрязнении ДО исследуемого района токсичным элементом [2].

Таблица 1. Средняя концентрация ртути (мг/кг сух. массы) в донных отложениях фоновой станции за период 1982 – 2002 гг.

Металл	N	$X_{cp.} \pm \sigma$	$C_v, \%$
Hg	9	0,023±0,010	43,5

Примечание. N – число лет для которых были получены средние концентрации металлов в донных отложениях; σ – стандартное отклонение; C_v – коэффициент вариации.

Проведён анализ изменения концентраций ртути в ДО залива Петра Великого во времени. Диапазоны концентраций металлов в ДО акваторий за период с 1982 по 2001 годы в мг/кг сух. массы составили: западное побережье Амурского залива - 0,018 – 0,060; восточное побережье - 0,024 – 0,200; Уссурийский залив - 0,025 – 0,170; залив Находка - 0,015 – 0,033, залив Посъета - 0,017 - 0,095. Пространственное распределение ртути в ДО заливов в период с 2004 – 2007 г. представлено на рис. 1.

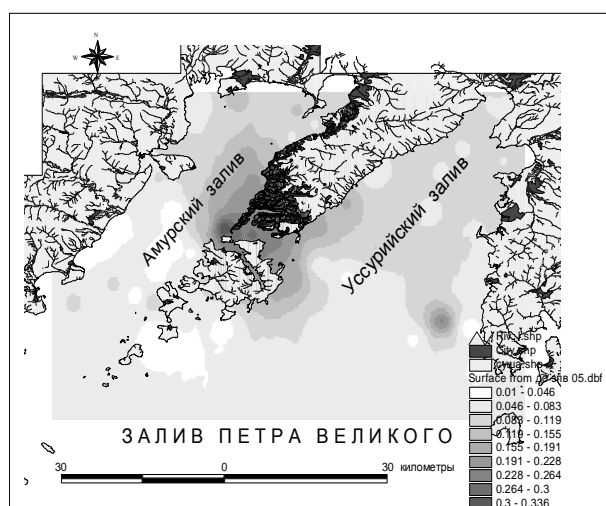


Рис. 1. Карта-схема пространственного распределения Hg в донных отложениях залива Петра Великого.

ДО с максимальными концентрациями Hg формируются у восточного побережья Амурского залива под влиянием муниципальных и промышленных стоков г. Владивостока и у западного побережья Уссурийского залива, где расположены золотвал ТЭЦ-2 и городская свалка. Наиболее загрязнены ДО пролива Босфор-Восточный, где концентрации Hg составили 0,340 мг/кг сух. массы. Отмечена тенденция уменьшения уровней содержания Hg в ДО залива в последние годы.

Проведён анализ содержания ртути в органах промысловых рыб зал. Петра Великого (табл. 2).

Таблица 2. Диапазоны концентраций ртути (мкг/г сыр. массы) в рыбах зал. Петра Великого

ВИД	Орган	Hg	ВИД	Орган	Hg
Сельдь тихоокеанская (<i>Clupea Pallasii Pallasii (Val.)</i>)	печень	0,038-0,378	Терпуг восьмилнейный (<i>Hexagrammos octogrammus</i>)	печень	0,04-0,082
	гонады	0,004-0,009		гонады	0,003-0,009
	мышцы	0,038-0,132		мышцы	0,048-0,088
	кости	0,00-0,003		кости	0,016-0,022
Навага тихоокеанская (<i>Eleginus gracilis</i>)	печень	0,045-0,097	Камбала остроголовая (<i>Cleisthenes herzensteini</i>)	печень	0,051-0,093
	гонады	0,003-0,004		гонады	0,003-0,01
	мышцы	0,016-0,204		мышцы	0,016-0,071
	кости	0,002-0,003		кости	0,001-0,002
Камбала полосатая (<i>Liopsetta pinnifasciata</i>)	печень	0,017-0,039	Камбала желтоперая (<i>Limanda aspera</i>)	печень	0,031-0,048
	гонады	0,03-0,012		гонады	0,003-0,010
	мышцы	0,030-0,036		мышцы	0,016-0,061
	кости	0,003-0,004		кости	0,001-0,002
	кости	0,003-0,004	Корюшка малоротая (<i>Hypomesus pretiosus</i>)	целиком	0,02-0,031

Значительная вариабельность концентраций ртути в органах рыб обусловлена рядом факторов - видовой принадлежностью, типом питания, возрастной изменчивостью, геохимическим фоном среды обитания.

Характерной особенностью накопления ртути в рыбах является прямая зависимость между ее концентрацией размером, массой, возрастом особей одного и того же вида [3]. На основании обобщения уровней концентраций ртути в органах рыб различных видов, с неодинаковыми условиями существования, выделили общие закономерности распределения элемента в органах: Hg - печень > мышцы > гонады > кости. Из сопоставления с результатами многочисленных исследований содержания ртути в морских рыбах, можно сделать вывод, что концентрации этого чрезвычайно токсичного элемента в рыбах залива не велики и близки к среднему значению, которое составляет для рыб Тихого океана 0,05 мг/кг сырой массы [4].

Двустворчатые моллюски являются одним из функциональных звеньев морских экосистем, через которые проходят потоки химических элементов с последующим их отложением в донные осадки. Двустворчатые моллюски, обитающие в определенных условиях, способны концентрировать микроэлементы в 10^5 раз больше, чем содержание их в среде. Способность отдельных видов адекватно отражать ситуацию в среде, распространенность, малая миграционная активность позволяет использовать двустворчатые моллюски в качестве индикаторных организмов [5, 6]. В течение последнего десятилетия были определены уровни накопления ртути в органах и мягких тканях промысловых моллюсков из залива Петра Великого: мидией тихоокеанской (*Mytilus trossulus*), мидией Грея (*Crenomytilus grayanus*), приморским гребешком (*Mizuhopecten yessoensis*), устрицей гигантской (*Ostrea gigas*), анадарой Броутона (*Anadara broughtoni*), корбикулой японской (*Corbicula japonica*) (табл. 3).

Уровни содержания ртути в мягких тканях мидий Грея и анадары Броутона превышали уровень концентрации этого элемента в тихоокеанской мидии из одного и того же района. Концентрация ртути в моллюсках из районов, подверженных наибольшему антропогенному прессу, достоверно превышали содержание элемента в тканях моллюсков из относительно чистых районов.

Таблица 3. Диапазоны концентраций ртути в мягкой ткани моллюсков, мг/кг сырой массы

Вид	Район	Диапазоны концентраций
Мидия тихоокеанская	Славянский залив	0,009 – 0,015
	Амурский залив (Спортивная гавань)	0,020 – 0,025
	Амурский залив (о. Рейнеке)	0,010 – 0,018
	Уссурийский залив (б. Суходол)	0,009 – 0,025
Анадара Броутона	Амурский залив (о. Речной)	0,010 – 0,078
	Уссурийский залив б. Суходол	0,043 – 0,080
Мидия Грея	Залив Находка	0,023 – 0,036
	Славянский залив. (б. Северная)	0,027 – 0,046
	Славянский залив. (б. Круглая)	0,022 – 0,063
	Амурский залив (о. Рейнеке)	0,013 – 0,029
Гребешок приморский	Славянский залив (б. Северная)	0,016 – 0,038
	Славянский зал. (п-ов Янковского)	0,020 – 0,039
Корбикула японская	Амурский залив р. Раздольная	0,006 – 0,020

До введения правил, запрещающих сброс ртути в окружающую среду, значительное её количество сбрасывалось со сточными водами, в результате чего были отмечены случаи загрязнения рыбы и моллюсков, что привело, в свою очередь, к токсическому поражению людей, употреблявших их в пищу. Установлено, что высокое содержание ртути в некоторых морских видах рыб, особенно хищных, не обусловленное промышленным загрязнением, является исключительно результатом естественных процессов передачи её соединений по пищевой цепи.

Допустимые уровни (ПДУ) содержания ртути в морских рыбах в мг/кг сырой массы составляют - 0,5; в моллюсках – 0,2; в водорослях – 0,1. Следует отметить, что содержание ртути в органах и тканях промысловых рыб, моллюсков и водорослей, обитающих в неодинаковых экологических условиях в заливе Петра Великого, соответствовало установленным нормам.

Литература

1. Loring D.H., Rantala R.T.T., Milligan G.T. Metallic contaminants in the sediments of coastal embayments of Nova Scotia // Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 1996. 2111. 268 p.
2. Ковековдова Л.Т., Симоконов М.В. Тенденции изменения химико-экологической ситуации в прибрежных акваториях Приморья // Изв. ТИНРО. 2004. Т. 137. С. 310–320.
3. Topping G., Graham W.C. Mercury levels in ling (*Molva molva*), dogfish (*Squalus acanthias*) and blue whiting (*Micromesistius poutassou*) in relation to length, weight and sampling area // ICES. C.M. 1978/E:34.
4. Морозов Н.П., Петухов С.А. Микроэлементы в промысловой ихтиофауне Мирового океана. М.: Агропромиздат. 1986. 159 с.
5. Андрианов В.А., Канатьева Н.С. Моллюски как индикатор накопления тяжелых металлов на примере *Anodonta piscinalis*// Проблемы экологической безопасности Нижнего Поволжья в связи с разработкой и эксплуатацией нефтегазовых месторождений с высоким содержанием сероводорода: Научн.-практ. семинар. Астрахань. 2000. С. 122-124.
6. Hédouin L., Pringault O., Metian M. et al. Nickel bioaccumulation in bivalves from the New Caledonia lagoon: Seawater and food exposure // Chemosphere. Vol. 66. 2007. P. 1449-1457.

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ РТУТИ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ДОННЫХ ОСАДКОВ ЧУКОТСКОГО МОРЯ И ПРИЛЕГАЮЩИХ АКВАТОРИЙ СЕВЕРНОГО ЛЕДОВИТОГО ОКЕАНА

А. Н. Колесник, М. В. Иванов

*Тихоокеанский океанологический институт им. В. И. Ильичёва ДВО РАН,
Владивосток; aiaks1986@mail.ru*

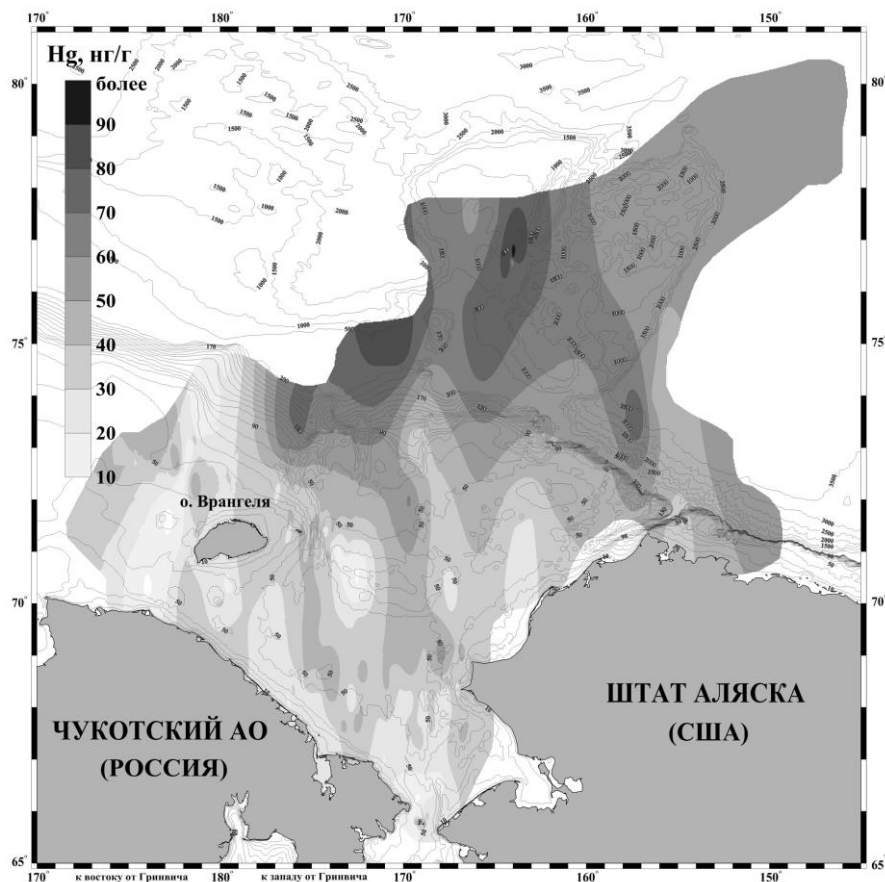
В настоящее время достаточно хорошо изучены различные геохимические аспекты поведения ртути для геосистем суши. Значительно меньшее количество научной литературы посвящено проблеме миграции, рассеяния и концентрации элемента и его соединений в морской среде. Особый дефицит достоверной информации отмечается по данному вопросу для полярных и приполярных районов Земли. Таким образом, поведение ртути в различных компонентах геоэкологических систем северных морей является одним из наименее изученных вопросов в общей системе знаний по геохимии ртути и требует особого внимания, особенно при учете повышения на сегодняшний день интереса к шельфовым областям северных морей как районам потенциальной добычи полезных ископаемых, преимущественно нефти и природного газа.

Материалом для исследований послужили пробы донных осадков Чукотского моря и прилегающей открытой части бассейна Северного Ледовитого океана, отобранные в рейсе НИС «Профессор Хромов» в 2009 г. Кроме того, использованы пробы, полученные в ряде научно-исследовательских экспедиций, в том числе международных и иностранных, с 2002 по 2008 гг.

Содержание ртути в осадке, предварительно просушенном до воздушно-сухого состояния и измельченном в эбонитовой ступке, определялось методом пиролиза без предварительной минерализации на приборе РА-915+ с аналитической приставкой РП-91С (производитель – НПФ «Люмекс», г. Санкт-Петербург, РФ). Компьютерное моделирование полученных данных осуществлялось в программе Surfer 9, в результате чего построена карта (рис.).

Анализ данных содержания ртути в осадках показал, что оно с максимумом 92 нг/г не превышает значения даже минимально действующей концентрации (ISQG) 130 нг/г, а тем более уровня вероятного эффекта (PEL) 700 нг/г [1]. Такие невысокие валовые содержания металла объясняются, в первую очередь, низким уровнем хозяйственного освоения шельфа Чукотского моря и его материкового обрамления [2; 3 и др.], что потенциально минимизирует роль антропогенной составляющей в поставке ртути в донные осадки и позволяет расценивать геоэкологическое состояние изучаемого аквакомплекса по такому показателю как содержание ртути в осадках как благополучное. Значит, процессы миграции, рассеяния и концентрации ртути контролируются, главным образом, природными факторами. Исходя из особенностей геолого-геоморфологического строения [4, 5, 6, 7 и др.] и характера современных природных процессов [8, 9], можно сделать вывод о благоприятности естественных условий для накопления ртути в донных осадках бассейна Чукотского моря с форсированием процесса в границах отрицательных форм рельефа дна, а также отрицательных неотектонических движений, в зонах тонкодисперсных грунтов, на геохимических барьерах река-море, в областях слабого развития гидродинамических процессов. Так, отмечено постепенное повышение концентрации металла от внутреннего шельфа ($C_{\text{Hg}}=10\div 30$ нг/г) к внешнему ($C_{\text{Hg}}=30\div 80$ нг/г) в виде меридионально вытянутых ореолов, приуроченных к каньону и банке Геральда, а также району севернее каньона Барроу (см. рис.). На внешнем шельфе эти ореолы объединяются с про-

должением в примыкающей глубоководной части Северного Ледовитого океана (C_{Hg} более 50 нг/г).



Карта распределения ртути в поверхностном слое донных осадков Чукотского моря и прилегающих акваторий Северного Ледовитого океана.

Представленные данные по концентрации ртути в донных осадках Чукотского моря могут быть использованы в качестве природных фоновых при дальнейшем хозяйственном освоении шельфа Чукотского моря и его континентального обрамления. При этом к районам потенциальной геоэкологической напряженности, в первую очередь, следует отнести часть бассейна с тонкодисперсными грунтами, особенно близ мест прогнозируемой добычи нефти и природного газа.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 09-05-98585 р_восток_a и ДВО РАН 10-III-B-07-175.

Литература

1. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: summary tables. Canadian Council of Ministers of the Environment. 2001. 5 p.
2. Додин Д.А. Устойчивое развитие Арктики (проблемы и перспективы). СПб: Наука. 2005. 283 с.

3. Дальний Восток России (положение Приморского края в сравнении с другими субъектами ДВФО). Доклад. Владивосток: Приморскстат. 2008. 112 с.
4. *Бабкин П. В.* Ртутное оруденение Северо-Востока СССР. М.: Наука. 1969. 184 с.
5. Металлогеническая карта Тихоокеанского рудного пояса (лист 3) масштаба 1: 10 000 000.
6. *Хаин В.Е., Полякова И.Д., Филатова Н.И.* Тектоника и нефтегазоносность Восточной Арктики // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 4. С. 443-460.
7. *Кошелева В.А., Яшин Д.С.* Донные осадки Арктических морей России. СПб.: ВНИИОкеанология. 1999. 286 с.
8. *Grebmeier J. M., Cooper L. W., Feder H. M., et al.* Ecosystem dynamics of the Pacific-influenced Northern Bering and Chukchi Seas in the Amerasian Arctic // *Prog Oceanogr.* 2006. Vol. 71. P. 331-361.
9. *Лейн А.Ю., Савичев А.С., Русанов И.И. и др.* Биогеохимические процессы в Чукотском море // Литология и полезные ископаемые. 2007. № 3. С. 247-266.

СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ НИЗКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДОЕМОВ ЦЕНТРАЛЬНОГО ВЬЕТНАМА

Н.В. Лобус¹, В.Т. Комов¹, Нгуен Тхи Хай Тхань²

¹ *Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина, lobus1985@mail.ru;* ² *Совместный Российско-Вьетнамский научно-исследовательский и технологический центр*

Введение. Содержания ртути в окружающей среде определяются совокупностью факторов, в том числе путями поступления и близостью природных и антропогенных источников. Тем не менее, даже в случае отсутствия последних металлы встречаются повсеместно, что связано с его уникальными физико-химическими свойствами (летучестью, длительным пребыванием в атмосфере, образованием ртутьорганических соединений, растворимых в воде и липидах) и возможностью атмосферного переноса и осаждения на значительных расстояниях от источников [1]. Ртутное загрязнение носит глобальный характер, однако, масштабы этого процесса в тропических регионах до настоящего времени мало изучены. Имеющиеся на сегодняшний день публикации касаются преимущественно районов, где ртуть используется при получении золота [2, 3, 4].

Материал и методы исследования. Исследования проводились на водоемах и водотоках провинции Кхань Хоа: река Кай с притоками Кхе, Кау, Зау и водохранилища Суои Зау, Суои Чау, Кам Лам и Да Бан, среди которых только Суои Зау относится к бассейну р. Кай.

Воду фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. Для химического анализа фильтрат фиксировали азотной кислотой (ОСЧ). Фильтр высушивали и определяли содержание ртути на взвешенном веществе (сестоне), с последующим пересчетом на объем профильтрованной воды. В качестве холостой пробы использовали дистиллированную воду, зафиксированную аналогичным способом. Минерализацию рассчитывали по измерениям электропроводности воды.

Донные отложения (ДО) отбирали дночерпателем с глубиной захвата 0–10 см. Каждый образец делили на две части, одну высушивали при комнатной температуре, после чего определяли содержание Hg, вторую высушивали при t +105 °C для определения гигроскопической влажности с последующим пересчетом концентрации металла на абсолютно сухой вес.

Определение массовой концентрации общей ртути в пробах воды измеряли методом атомной абсорбции холодного пара, в сложных средах (пробы сестона, донных отложений) методом беспламенной атомной абсорбции на анализаторе ртути РА-915⁺ (с использованием приставок РП-91 и ПИРО-915⁺, ООО «ЛЮ-МЕКС», Санкт-Петербург).

Точность аналитических методов измерения контролировали с использованием образцов почв СДПС ГСО 2498-83 – 2500-83 (НПО «Гайфун», г. Обнинск, Россия).

Результаты обрабатывали статистически с помощью пакета программ STATGRAPHICS Plus 6.0. и представляли в виде средних значений и их ошибок ($\bar{x} \pm m\bar{x}$). Достоверность различий оценивали, используя метод дисперсионного анализа (ANOVA, LSD-тест) при уровне значимости $p \leq 0.05$.

Результаты исследования и их обсуждение. *Вода.* Температура и значения рН воды в продольном разрезе реки Кай увеличиваются при приближении к береговой линии моря (см. табл.). Существенных различий на пресноводном участке не наблюдается и для такого параметра как минерализация. В эстуарии реки имеется горизонтальный градиент солености. Среди изученных притоков более высокую минерализацию (35 мг/л) имеет загрязненная бытовыми стоками р. Зау.

Активная реакция среды поверхностного слоя водохранилищ варьирует от нейтральной до слабощелочной. Максимальные показатели минерализации (80-85 мг/л) установлены в эвтрофном водохранилище Суои Чау. Содержание общей растворенной ртути в поверхностном слое р. Кай не равномерно и изменяется от 13 до 40 нг/л. Максимальная концентрация выявлена на станции 1 (верхнее течение реки), минимальная – на станции 3 (нижнее течение). В эстуарии реки (ст. 4,5) и прилегающей части акватории залива Нячанг (ст. 6) содержание ртути возрастает, по сравнению со станцией 3, в два раза и составляет в среднем 28 нг/л. Содержание Hg в поверхностном слое притоков Кхе, Кау, Зау, водохранилищ Суои Чау, Суои Зау, Да Бан, Кам Лам ниже порога определения (< 2нг/л).

Полученные нами данные отражают гетерогенность содержания Hg в поверхностных водах провинции Кхань Хоа. На разных участках реки Кай концентрация металла изменяется в 3-4 раза, в то время как уровни ее содержания в притоках и водохранилищах ниже порога определения. Концентрация ртути в воде р. Кай изменяется от 13 до 40 нг/л. Эти значения несколько выше по сравнению с величинами, указанными для не загрязненных пресных вод умеренных и северных широт, а так же не загрязненных вод Амазонки.

Сестон. В большинстве отобранных проб воды р. Кай содержание растворенной ртути многократно превышает таковое в сестоне. В целом от 83 до 98 % металла в реке мигрирует в растворенной форме. В притоках и водохранилищах аналогичной картины не наблюдается. Исторически побережье рек используется населением в сельском хозяйстве под посевы риса или других культур и выпас скота. Активная хозяйственная деятельность на территории водосборного бассейна реки увеличивает поступление с поверхностным стоком аллохтонного вещества, в составе которого могут быть различные лиганды, проявляющие комплексообразующие свойства по отношению к тяжелым металлам. Вместе с увеличением биомассы фитопланктона [5] это способствует формированию на пресноводном участке реки (ст. 1-3) условий, определяющих повышение доли ртути (с ~2% до ~17%), мигрирующей на взвешенном веществе. Эстуарии относятся к сложным системам, в которых при смешении морских и речных вод преобразуются миграционные формы химических элементов и формируется геохимиче-

ский барьер река/море [6], что может приводить к снижению доли ртути, переносимой на взвешенном веществе, как было отмечено нами на станциях 4-6.

Таблица 1. Краткая гидрохимическая характеристика водоемов провинции Кхань Хоа (a,b,c – различия достоверны при $p < 0.05$)

Станция	рН	Минерализация, мг/	t воды, °С	Ртуть			Координаты станции с.ш. / в.д.
				Вода, нг/л	Сестон, нг/л взвеси	ДЮ, мг/кг сухой массы	
Река Кай							
№ 1	6,7-7,3	10	26,5	40±10,4 ^b	0,7±0,17 ^a	0,014±0,01 ^a	12°16'09" 108°49'20"
№ 2	6,9-7,3	13	29,7	26±3,4 ^{ab}	1,8±0,1 ^b	0,013±0,01 ^a	12°17'10" 109°00'05"
№ 3	6,8-7,1	20	31,2	14±1,5 ^a	2,8±0,4 ^c	0,024±0,01 ^{ab}	12°15'46" 109°06'34"
№ 4	7,8-8,3	2800	31,8	34±4,5 ^{ab}	2,3±0,2 ^{bc}	-	12°15'38" 109°10'55"
№ 5	7,8-8,3	5600	31,6	26±4,4 ^{ab}	1,9±0,1 ^b	0,036±0,01 ^b	12°15'45" 109°11'48"
№ 6	8,4-8,7	15400	30,1	25±9,8 ^{ab}	1,1±0,1 ^a	0,028±0,01 ^{ab}	12°15'35" 109°12'40"
Притоки							
Кхе	7,3-7,7	21	28,5	< 2	0,6±0,2	0,008±0,01 ^a	12°16'59" 108°56'35"
Кау	6,8-7,6	13	27,2	< 2	1,3±0,7	0,009±0,01 ^a	12°16'43" 108°54'40"
Зау	6,9-7,2	35	31,8	< 2	6,9±1,1	0,027±0,01 ^b	12°15'27" 109°05'13"
Водохранилища							
Да Бан	8,4-8,7	17	31,8	< 2	0,6±0,1	0,041±0,01 ^a	12°38'54" 109°6'34"
Кам Лам	7,9-8,8	42	31,1	< 2	0,6±0,2	0,051±0,01 ^a	12°06'14" 109°5'5"
Суои Зау	7,3-8,1	17	31,5	< 2	0,9±0,1	0,054±0,01 ^a	12°08'35" 109°3'26"
Суои Чау	7,1-8,8	83	29,8	< 2	4,6±0,1	0,049±0,01 ^a	12°29'52" 109°2'20"

Донные отложения. Содержание ртути в донных отложениях р. Кай колеблется в пределах 0,01-0,04 мг/кг сухой массы. В верхнем и среднем течении оно варьирует в узком интервале и имеет минимальное значение - 0.009 – 0.019 мг/кг сухой массы. Максимальные концентрации Hg в грунтах – 0.04 мг/кг приурочены к акватории реки в пределах г. Нячанг. Низкие значения показателя выявлены и для ДЮ притоков Кхе и Кау – 0.008 мг/кг, содержание металла в грунтах р. Зау составило в среднем 0.027 мг/кг с.м.

Донные отложения водохранилищ представлены илами (центральная глубоководная часть) с увеличением доли песчаного и глинистого материала на мелководьях и в прибрежной части водоемов. Различия содержания металла в исследованных водохранилищах (Суои Чау, Суои Зау, Да Бан, Кам Лам) не значительны, и средняя концентрация ртути в грунтах составляет 0.05 мг/кг сухой массы.

Данные о фоновых уровнях ртути в грунтах неоднозначны. Для северного полушария эта величина определяется в диапазоне 0.01-0.07 мг/кг сухой массы [3,7]. В тоже время в ряде работ для не загрязненных донных отложений водоемов указывается область концентраций от 0.02 до 0.4 мг/кг общей ртути [8]. Отмечено, что территория Амазонии, не подверженная антропогенному воздействию, отличается от регионов северного полушария фоновым содержанием данного элемента, для донных отложений пресных водоемов типичны значения в пределах 0.01-0.03 мг/кг [9].

Донные отложения водоемов исследованного региона отличаются более низким содержанием Hg по сравнению с уровнями металла, характерными для не загрязненных грунтов в водоемах умеренных и северных широт.

Литература

1. Arctic pollution (AMAP). Oslo. 2002. 212 p.
2. Adimado A.A., Baah D.A. Mercury in Human Blood, Urine, Hair, Nail, and Fish from the Ankobra and Tano River Basins in Southwestern Ghana // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2002. V.68. P.339-346.

3. Bastos W.R, Jose R.A., Dorea G. et al. Annual flooding and fish-mercury bioaccumulation in the environmentally impacted Rio Madeira (Amazon) // *Ecotoxicology*. 2007. V.16. P.341-346.
4. Martin J. M., Meybeck M. Elemental mass balance of material carried by major world rivers // *Mar. Chem.* 1979. V. 7. P.173-206.
5. Gusev E.S, Nguyen Thi Hai Thanh Trophic State of streams and reservoirs in the Middle Vietnam (Khanh Hoa province) // Joint Meeting of Association for Tropical Biology and Conservation & Society for Tropical Ecology «Impacts of Global Change on Tropical Ecosystems - cross-cutting the Abiotic, Biotic and Human Spheres» July 26-30 2009. Marburg, Germany.
6. 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.
7. Anderson A., Nriagu J.O. Mercury in Soils. Amsterdam: Elsevier, 1979. 254 p.
8. Craig P.J. Organometallic compounds in the Environment. London: Wiley, 2003. 380 p.
9. Lacerda L.D. Evolution of Mercury Contamination in Brazil // *Water, Air, and Soil Pollution*. 1997. V. 97. №3-4. P.247-255.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ОЗЕРНЫХ СИСТЕМАХ РАЗЛИЧНЫХ РЕГИОНОВ СИБИРИ.

В.Д. Страховенко^{1,2}, Б.Л. Щербов¹, И.Н. Маликова¹

¹ *Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск;* ² *Новосибирский государственный университет*

Донные отложения озер являются конечным звеном ландшафтно-геохимических сопряжений и как бы «интегрируют» в своем составе геохимические особенности почв водосборных площадей. Многообразие и сложность процессов в природных ландшафтах, различие в составе почвообразующих пород и вклада техногенной компоненты обуславливают пространственную неоднородность геохимического фона ртути. Эта неоднородность проявляется не только в разных природных зонах, но и в пределах геохимических ландшафтов.

Высокая подвижность ртути в окружающей среде определяется ее химическими и физическими особенностями, разнообразием форм (Hg^0 , Hg^{2+} , HgCl_4^{2-} , HgS_2^{2-} , HgOH^+ , $\text{Hg}(\text{OH})_2$ и др.) и их взаимопереходами в зависимости от pH и Eh. Она активно участвует в глобальном и локальных циклах миграции. Формы ртути в почвах различаются по их связи с почвенными частицами: ионнообменные, комплексно-связанные, сорбированные и химически связанные с минеральными компонентами. Поступающая в почву ртуть задерживается главным образом в форме малоподвижных комплексов с гуминовыми кислотами. Присутствие фульвокислот способствует ее миграции и повышению летучести [1]. Удержание ртути на площади водосбора составляет до 80-98% [2]. Выявляется обогащенность ртутью глинистых фракций относительно грубозернистых. В водной среде, кроме взвешенных форм, присутствуют коллоидные и растворимые.

Большие опасения вызывают озерные экосистемы в промышленно развитых регионах вблизи источников загрязнения ртутью. Исследования таких объектов особое значение приобрели из-за потребления в пищу рыбы, загрязненной метилртутью [3]. В настоящее время имеется большое количество данных по содержанию ртути в компонентах загрязненных озерных экосистем [4, 5, 6]. Значи-

тельно меньше исследований посвящено изучению экосистем удаленных районов. Большинство исследователей сходятся во мнении, что антропогенная эмиссия ртути в настоящее время того же порядка, что и природная [7, 8]. Поэтому необходимо оценить концентрирование, рассеяние и перераспределение ртути в донных отложениях озер из различных регионов Сибири, которые могут дать общую картину глобального/регионального загрязнения.

На территории Сибири сосредоточено около 20 тыс. озер. При общей равнинности рельефа главную роль в распределении озер играет климатический фактор, определяющий их важнейшие особенности. В северном полушарии с севера на юг возрастает минерализация вод и изменяется их состав.

Нами изучены геохимические особенности более 100 озерных систем на территории Сибири. В областях тундры и северной тайги развиты пресные и ультрапресные воды (ЯНАО – 14 озер). В областях южной тайги воды пресные, но минерализация их возрастает (Новосибирская обл. – 8, Томская – 5, Алтайский край – 68 озер). Озера центральной части Республики Саха, расположены в таежной полосе, но за счет более засушливого климата, относятся в основном к солоноватоводным (10). Озера Байкальского региона по составу в основном пресные, но есть и соленые (Иркутская область – 10 озер, Республика Бурятия – 6, Читинская область – 8). На юге Сибири озера как пресные, так и соленые или солоноватоводные (Алтайский край - 42 озера, Республики Тува (17)) [1].

Отбор проб донных отложений проведен двумя типами пробоотборников: цилиндрическим (диаметром 110мм и длиной 100см) с лепестковым затвором и цилиндрическим с вакуумным затвором конструкции НПО «Тайфун» (диаметр 82 мм, длина 50см), позволяющим извлекать илистые сильнообводненные и песчаные осадки. Керн осадка опробован на глубину до 90 см через 3 см.

Инструментальное атомно-абсорбционное определение ртути осуществлялось на ртутно-гидридной приставке МНС-20 к прибору фирмы «Перкин-Элмер». Аналитические работы выполнены в ИГМ СО РАН (аналитики Андросова Н.В., Бадмаева Ж.О.). Лаборатория аккредитована Ассоциацией аналитических центров «АНАЛИТИКА» и зарегистрирована в государственном реестре под № РОСС RU 0001.510590.

Согласно полученным данным средний уровень Hg в донных отложениях и почвах водосборных площадей континентальных озер Сибири близок к фоновому значению, установленному для почв мира и донных отложений (табл. 1). Полученные геохимические данные показали в основном унаследованный характер содержаний ртути в донных илах от почв водосборных площадей.

Повышенная концентрация Hg выявлена в донных отложениях ЯНАО, почвах Алтайского края и Республики Алтай. Повышенные содержания Hg в почвах Алтая отмечаются в пределах рудных аномалий [11]. Повышенные значения Hg в донных отложениях северных озер связаны, во-первых, с закислением озерно-болотных систем, которые отличаются способностью к аккумуляции ртути и, во-вторых - с техногенной нагрузкой от нефте-газового комплекса [12].

По данным рентгеноспектрального и силикатного анализов донные осадки континентальных озер разделены на четыре группы: кварц-полевошпатовые, карбонатные, рентгеноаморфные (органогенные) и смешанные. Кластер-анализ Q-типа разбил выборку химических анализов проб донных отложений на 5 групп и выявил связи между ними. При сопоставлении с данными рентгенофазного анализа они определяются как: кварц-полевошпатовые, карбонатные (кальцит – доломитовые), рентгеноаморфные (органогенные), кварц-полевошпат-кальцитовые и органогенно-кварц-полевошпатовые. Кластер-

анализ R-типа с этой же выборкой проводит непосредственную корреляцию между изучаемыми химическими элементами. Согласно дендрограмме кластера по макроэлементам выделяются три группы с отрицательным коэффициентом корреляции между ними. В первой представлены элементы K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , FeO , составляющие терригенную часть донного осадка. Вторая группа MgO , CaO , CO_2 , Na_2O – собственно карбонатная часть и к третьей группе относятся H_2O , ППП – которые, можно отнести к органической составляющей осадка. На дендрограмме кластера R ртуть вместе с кадмием тесно связана с органической частью осадка (рис. 1).

Таблица 1. Ртуть в донных отложениях и почвах (мг/кг) в различных регионах Сибири

Регион	Кол-во проб	Средние значения	Мин.-макс. значения	Кол-во проб	Средние значения	Мин.-макс. значения
		донные илы			почвы	
Ямало-Ненецкий Автономный округ	135	0,09±0,01	0,01-0,66	62	0,05±0,01	0,002-0,3
Томская область	138	0,04±0,002	0,01-0,19	52	0,02±0,003	0,004-0,04
Алтайский край	740	0,06±0,01	0,01-0,18	1063	0,11±0,04	0,01-0,78
Республика Алтай	98	0,07±0,005	0,01-0,18	505	0,10±0,03	0,01-0,95
Новосибирская область	54	0,04±0,002	0,01-0,12	137	0,06±0,002	0,02-0,13
Республика Тыва	57	0,05±0,005	0,02-0,08	312	0,06±0,005	0,01-0,36
Иркутская область	77	0,04±0,002	0,01-0,10	586	0,06±0,003	0,01-0,22
Республика Бурятия	198	0,06±0,005	0,001-0,29	76	0,06±0,005	0,001-0,29
Забайкалье, (АБАО)	80	0,04±0,006	0,02-0,12	101	0,04±0,003	0,01-0,06
Республика Саха	75	0,05±0,002	0,02-0,11	80	0,05±0,005	0,02-0,38
Средние значения по Сибири (по нашим данным)			0,07	0,06		
Средние значения для верхней части контин. коры **			0,06			
Средние значения для почв мира *		0,09		0,05		

* [9]; ** [10].

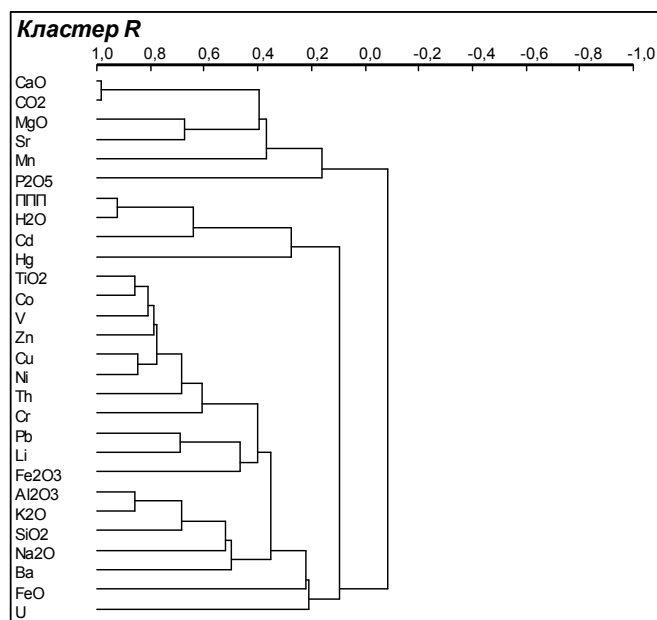


Рис. 1. Дендрограмма кластера-анализа R-типа макро и микроэлементов в донных отложениях континентальных озер Сибири.

По содержанию ртути различные минеральные типы отложений континентальных озер Сибири практически не отличаются (табл. 2). Также практически не отличаются концентрации ртути в отложениях в зависимости от степени минерализации воды озер (табл. 3). По характеру распределения ртути в разрезах по глубине донного осадка (времени образования) выделяется

два типа: 1 - концентрация ртути не меняется по разрезу; 2 - содержание ртути повышается к верхам разрезов, иногда значительно.

Таблица 2. Концентрация ртути в минеральных типах донных осадков и почве водосборных площадей континентальных озер Сибири.

Минеральный состав донного осадка	Концентрация Hg мг/кг
Терригенный	0,069±0,006
Терригенно-органогенный	0,069±0,009
Органогенный	0,058±0,003
Карбонатный	0,055±0,006
Терригенно-карбонатный	0,045±0,005
Почва	0,059±0,008

Таблица 3. Концентрация Hg в донных отложениях в зависимости от степени минерализации воды озер Сибири.

Степень минерализации воды	Концентрация Hg мг/кг
Пресные	0,051±0,003
Солоноватоводные	0,048±0,005
Соленые	0,046±0,003

Для выяснения общего характера распределения ртути во временном интервале в более чем 100 озерах проведен анализ послыонных её содержаний (шаг 3 см – соответствует приблизительно 15 годам). В выборку вошли все разрезы озер, опробованные до 50-60 см, разрезы усреднены по глубине керноотбора для каждого региона отдельно. С учетом скорости осадкообразования это позволяет оценить динамику изменения геохимического состава донных отложений во временном интервале - 150 лет (рис. 2).

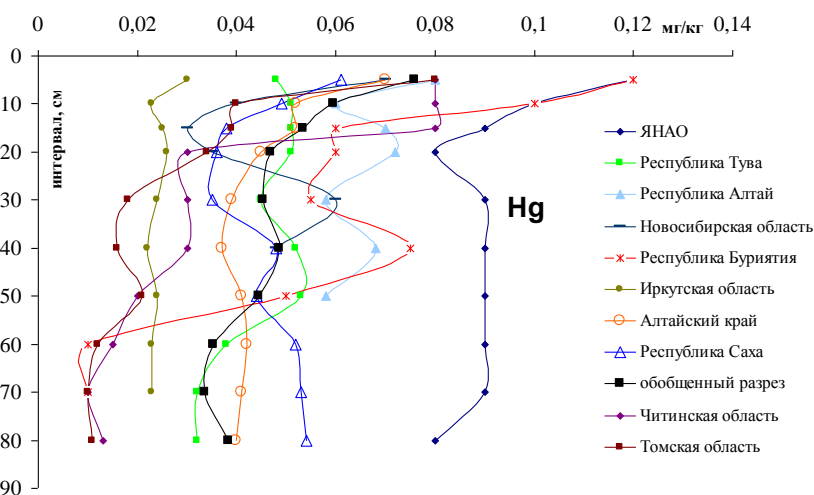


Рис. 2. Усредненные вертикальные разрезы концентрации ртути по глубине керна донных отложений озер различных регионов Сибири

Особенность распределения Hg в усредненных вертикальных разрезах донных отложений озер из различных регионов Сибири заключается в увеличении концентрации к верхним горизонтам, особенно с глубины 15 см, что при со-

поставлении с сопряженными графиками радиоцезия (техногенного элемента) соответствует 60-70 годам двадцатого столетия.

На рис. 3 показано распределение ртути в усредненных разрезах донных отложений разного минерального состава для некоторых регионов Сибири.

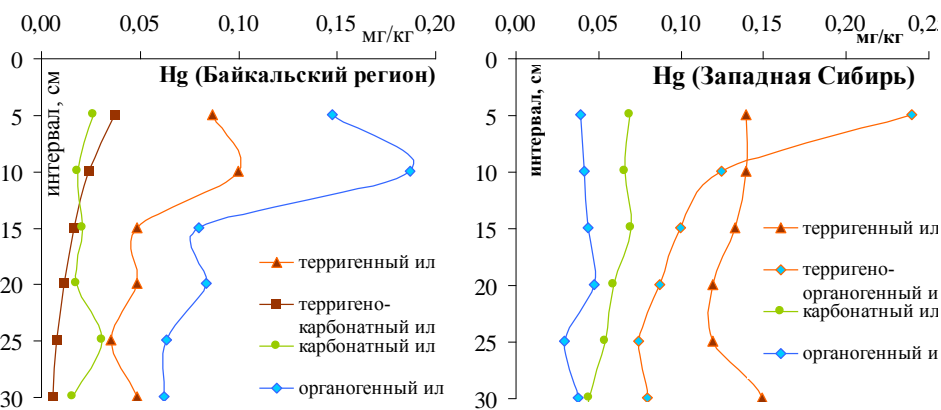


Рис. 3. Вертикальное распределение концентраций ртути в минеральных типах донных отложений озер Сибири.

Какой-либо зависимости в распределении ртути в донных отложениях по глубине керна от минерального состава осадка или конкретного отдельно взятого региона не выявлено.

Примером активного техногенного загрязнения ртутью служит оз. Б.Яровое, на берегах которого расположен химический завод. Вблизи этого предприятия среднее содержание Hg в донных отложениях составляет 0,7 г/т, причем, некоторые интервалы обогащены ею до 2-2,3 г/т. На противоположной стороне озера осадки содержат в среднем 0,05 г/т Hg.

Исходя из полученного материала, можно сделать следующие выводы. Содержание ртути в донных осадках озер Сибири отражает её концентрации в почвах водосборных площадей. Средний уровень Hg в донных отложениях и почвах водосборных площадей континентальных озер Сибири близок к фоновому значению, установленному для почв мира и донных отложений. Загрязнение ртутью в изученных озерных экосистемах имеет локальный характер. По данным кластерного анализа устанавливается прямая корреляционная связь концентраций ртути с органической частью донных илов озер. Не выявлено зависимости содержания Hg в донных осадках изученных озер от степени минерализации вод и в распределении ртути в донных отложениях по глубине керна от минерального состава осадка.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-05-00137.

Литература

1. Варшал Г.Б., Коцеева И.Я., Хушватова Б.Д. и др. Взаимодействие ртути с гуминовыми кислотами как определяющий фактор механизма и концентрирования в объектах окружающей среды // Разведка и охрана недр, 1998, № 3, с. 29-31.
2. Schafer J., Blanc G., Andry S. et al. Mercury in the Lot-Garonne River system (France). // Applied geochemistry, vol. 21., N 3, 2006, p. 515-527.

3. *Warekamp J.C., Waibel A.F.* Natural cause mercury pollution at Clear Lake, California, and paleotectonic inferences // *Geology*, 1987, v. 15, 1018-1021.
4. *Glass G.E., Sorensen J.A., Rapp G.R., Balcer Ir.M., Schwarzpof L.* Mercury subsurface maxima in sediments: a diagnostic for antropogenic origins/ // *Mercury contaminated Sites*. Sprinder-Verlag. Berlin, Heidelberg. 1999, p. 407-485.
5. *Kabata-Pendias A.* Trace elements in soils and plants. 2001 by CRC Press LLC, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, p. 325.
6. *Kotnik I., Horvat M.* Modelling of mercury geochemical cycle in small freshwater lake. //6th International conference on mercury as a global pollutant. Abstract, 2001. Minamata, Japan, p. 124.
7. *Ebinghaus R., Tripathi R.M., Walischlanger D., Lindberg S.E.* Natural and antropogenic mercury surces of mercury on regional and global scales // *Mercury contaminated Sites*. Sprinder-Verlag. Berlin, Heideg, 1999, p. 3-50.
8. Геохимия тяжелых металлов в природных и техногенных ландшафтах. М.: Изд-во МГУ, 1983. 195 с.
9. *C.Reimann, P.Caritat* Chemical elements in the environment / Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998, pp. 398
10. *Wedepohl K.H.* The composition of the continental crust // *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1995, V.59, № 7, p. 1217-1232
11. *Ельчиновича О.А.* Ртуть в почвенном покрове Горного Алтая / О.А. Ельчиновича // *Вестник ТГУ. Бюл. 92*. 2006, с. 87-92.
12. *Смоляков Б.С.* Проблема кислотных выпадений на севере Западной Сибири // *Сибирский экологический журнал*, № 1, 2000, с. 21–30.

**ЗОНИРОВАНИЕ АКВАТОРИИ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ
ПО ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
К ЭМИССИИ РТУТИ И ФОРМАМ ЕЁ НАХОЖДЕНИЯ
(НА ПРИМЕРЕ р. СЕВЕРНАЯ ДВИНА)**

Ю.А. Федоров, А.Э. Овсепян, И.В. Доценко, А.А. Зимовец

Южный федеральный университете, Ростов-на-Дону; fed29@mail.ru

С целью изучения особенностей поведения ртути в воде и донных отложениях в 2004 – 2007 годах были организованы и проведены несколько экспедиций на реках и водоемах Севера ЕТР. Применялась модифицированная методика отбора, подготовки проб и определения в них содержания ртути, ранее апробированная на различных водных объектах территории России. Пробы отбирались с помощью дночерпателя и (или) трубки конструкции Государственного океанографического института с борта судна «Айсберг-2» в поверхностном (глубина 0-5 см) и подповерхностном (5-10 см) слоях осадков. Было взято более 150 проб донных отложений на 18 станциях мониторинга. В донных отложениях измерялись также значения pH и Eh, определялось содержание метана, органического углерода и сероводорода [1-5].

Концентрации ртути в донных отложениях устьевой области р. Северная Двина и Двинской губы Белого моря варьировались в пределах 0,02-0,80 мкг/г с.м., составляя в среднем 0,13 мкг/г с.м. Экстремально высокие содержания ртути были обнаружены в донных осадках внутренних протоков, пересекающих г. Архангельск. Они представлены глинистым илом, илистым песком и песчаным илом. В 90 % донных осадков с преобладанием илов присутствовал запах сероводорода. Глинистые фракции по сравнению с песчаными в 4-7 раз обогащены

ртутию. Наиболее загрязненными являются донные отложения водотоков, находящихся под влиянием г. Новодвинска с крупнейшим в районе ЦБК, пр. Кузнечиха ниже впадения р. Юрас и причала о. Соломбала. Область повышенных концентраций ртути в донных отложениях выявлена в зоне смешения речных и морских вод – протягивается от ст. «Устьянские поворотные створы» до ст. «о. Мудьюгский». При прохождении комплексного барьера, формирующегося в зоне смешения речных и морских вод и наиболее ярко выраженного в районе ст. «д. Лапоминка», происходит активное выведение ртути из водного раствора путём сорбции на взвешенном веществе и его последующего осаждения [3, 4]. Остров Мудьюгский является механическим барьером на пути продвижения речных вод. Здесь происходит уменьшение скоростей водного потока и осаждение тонкодисперсного взвешенного материала, наиболее обогащённого ртутью. Подобный механизм может способствовать также накоплению ртути и её соединений в донных отложениях в районе влияния г. Новодвинска. На данном участке русла реки расположены многочисленные островки и отмели, выполняющие роль механического барьера. Таким образом, природные условия в совокупности с антропогенным фактором, способствуют формированию здесь донных осадков с максимальными концентрациями металла. В исследованной нами области реки наименее загрязненными являются небольшой по площади участок русла в районе ст. «с. Усть-Пинега», «Вершина дельты», район ст. «выше о. Молодежный», также протока Маймакса – зона протягивается от ст. «Лесозавод №24» до ст. «д. Лапоминка». В общем, площадь распространения донных отложений с содержанием ртути $<0,1$ мкг/г с.м. не превышает 40 процентов исследованной акватории. Сравнительный анализ распределения валового содержания ртути в донных отложениях и всех её миграционных форм в придонном горизонте воды выявил некоторые общие тенденции изменения концентраций по разрезу ст. «Усть-Пинега» – «Порт Экономия», что косвенно подтверждает отмеченную ранее [6] возможность поступления ртути в воду из донных отложений. Однако, в разрезе донных осадков пр. Кузнечиха подобной закономерности не выявлено. Данный факт позволяет говорить о превалировании поступления ртути с поверхностным стоком на данном участке реки (напомним, что описываемый отрезок находится под непосредственным влиянием Соломбальского ЦБК).

Немаловажными факторами миграции и трансформации ртути в донных отложениях являются окислительно-восстановительная обстановка, pH и температура среды. При смене аэробных условий на анаэробные, и, соответственно, изменении на границе раздела вода – донные отложения значений pH и Eh, возможен переход гидроксидов железа и марганца в воду, который будет сопровождаться мобилизацией ртути. Также непосредственное влияние на активность бактерий, содержащихся в придонном слое воды и донных отложениях, оказывает температура [7, 8]. Повышение температуры приводит к ускорению процессов биодegradации органического вещества, усилению эмиссии ртути из донных отложений в воду и повышению её миграционной активности. Осадки Северной Двины характеризовались преимущественно нейтральной реакцией, восстановительными условиями). Экспедиционные работы проводились в летнюю межень, во время наибольшего прогрева водной толщи, когда температура воды изменялась в поверхностном слое от 14,2 до 21,4°C, в придонном – от 12,4 до 18,6°C. На участках распространения перемытых песчаных отложений с относительно высокими значениями Eh и pH и близкими к таковым придонного слоя воды в системе «вода – донные отложения» в основном сохраняется квазиравновесное состояние, которое может быть нарушено путем воздействия на компоненты этой

системы внешних факторов и процессов. Для них характерны низкие концентрации валовой ртути. Ранее установлено, что скорость метилирования двухвалентной ртути в аэробных условиях выше, чем в анаэробных. Поскольку значения Eh на участках, сложенных песчаными донными отложениями, не выходят за рамки значений -23...+73 мВ, то основной наиболее вероятной формой нахождения ртути будет метилртуть. Не исключена также возможность эмиссии ртути в придонный слой воды в форме элементарной, особенно при усилении аэрации и возрастании значений ОВП.

В донных отложениях, содержащих высокие концентрации пелитового материала, органического вещества, сероводорода и метана преобладают восстановительные условия. Толщина верхнего окисленного слоя донных отложений здесь колеблется от нескольких миллиметров до 10-20 мм. Иногда на поверхности серого ила наблюдается тонкий слой рыхлого светло – коричневого осадка, по-видимому, представленного окислами железа и марганца. Нередко самый верхний слой покрыт древесными остатками. Деструкция органического вещества микроорганизмами может привести к мобилизации значительного количества связанного с ним ртути. В анаэробной обстановке преобладают метилирующие бактерии Clostridia [8, 9-11], наибольшая продуктивность которых наблюдается при Eh около 0,0 мВ. ОВП изученных глинистых илов и илистых донных осадков обычно существенно ниже, поэтому при его уменьшении до -100 и далее процесс метилирования ртути может смениться аутогенным образованием сульфидов. С увеличением концентрации сероводорода и гидросульфида метилртуть преобразуется в диметилртуть. Возможно также образование гидросульфидных комплексов ртути, которые вновь переходят в раствор, что способствует увеличению её содержания в иловых водах. В загрязненных антропогенным органическим веществом донных отложениях синхронно с сульфатредукцией могут протекать процессы образования метана. Этому способствуют бактерии-метаногены и другие микроорганизмы, ферментные системы которых содержат коэнзим метилкобаламин, метилированную форму витамина B₁₂, являющегося донором метильных групп.

Среди донных отложений изучаемой акватории выделяется группа осадков, формирующихся в условиях повышенного антропогенного воздействия (илы и заиленный песок проток Соломбалка и Кузнечиха). Они характеризуются близкими к слабокислым условиям среды, относительно низкими значениями ОВП, имеют запах сероводорода, высокие концентрации метана, а также включения, характерные для техногенных илов. В барьерной зоне в придонном горизонте соленость изменяется дважды в сутки с приходом «большой воды» в среднем на 2 ‰ [4]. При отливе и на тех участках реки при приливе, куда не проникают соленые воды Двинской губы и содержание сульфатов остается низким, в донных отложениях и придонном слое воды метаногенез преобладает над сульфатредукцией. По мнению Ю.А. Федорова [6], в подобных условиях активизируется работа бактерий – метаногенов, и, как следствие, усиливается образование метана и метилирование ртути.

Исходя из вышеописанных условий и процессов, происходящих в устьевой области р. Северная Двина, разработана схема пространственного зонирования акватории по преобладающим формам нахождения ртути в верхнем горизонте донных отложений (см. рис.). Реакция метилирования является одним из основных процессов трансформации соединений ртути в воде водных объектов, и именно эти процессы главным образом определяют её обратный поток из донных отложений. По данным авторов, изучавших равновесные процессы в модельных

системах «вода – донные отложения – рыбы», следует, что содержание метилртути в водной среде не должно превышать 10 % от общего [10, 14]. Для песчаных осадков оно варьирует в пределах 0,1-3,5 %, для обогащенных органикой отложений доходит до 8 %. В общем для донных осадков отношение концентраций метилртути к содержанию валовой ртути составляет 0,1-10 % [12,13]. Для воды рек Канады и Японии отмечается следующее: на долю метилртути приходится 30 % от валового содержания ртути (2,2-7,0 нг/г с.м.) в воде [14].

Основываясь на полученных экспериментальных данных о концентрациях ртути в донных осадках устьевой области Северной Двины, а также на знании особенностей рН, Eh отложений и имеющих в литературе сведениях о соотношении валовой и метилртути при различных физико-химических условиях среды, были рассчитаны интервалы вариаций содержания метилртути в донных осадках изучаемой акватории. В обогащенных пелитовыми фракциями донных отложениях предполагалось повышенное содержание метилртути, однако для данной группы осадков характерно присутствие сероводорода, то есть процессы метилирования ртути сопровождаются процессами сульфатредукции [6].

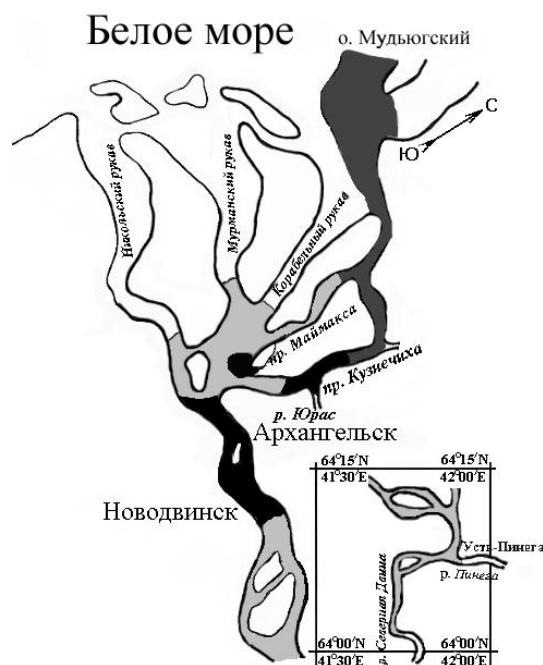
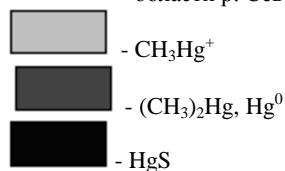


Рис. Предполагаемые формы нахождения ртути в верхнем горизонте донных осадков устьевой области р. Северная Двина



Отметим, что для устьевой области Северной Двины исследователями выявлен повышенный уровень содержания сульфида серы, серы элементной и других её соединений на участках, расположенных ниже сбросов сточных вод ЦБК [15]. Так, для протоки Кузнечиха концентрации соединений серы превышали характерные для акваторий, расположенных выше по течению реки значения почти в 9 раз. Эти выводы подтвердились результатами наших исследований. Пробы, отобранные в самых загрязненных реках и протоках г. Архангельска [3, 4], продемонстрировали наиболее высокие содержания как суммарного сероводорода, так и метана, что связано, главным образом с поступлением хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод, содержащих большое количество лабильного органического вещества. Другой причиной может служить гнилостный распад органического вещества, прежде всего содержащих серу аминокислот, сопровождающийся образованием меркаптана, сероводорода и метана.

Для донных отложений, представленных преимущественно илами с присутствием сероводорода и отрицательными значениями Eh, процессы сульфатредукции преобладают над метилированием, и содержание метилртути здесь не достигает максимально возможного для данного типа донных отложений (0,87-28,0 нг/г с.м.). Для осадков песчаного и песчанисто-илистого состава характерны относительно высокие значения Eh, высокая загрязненность отходами целлюлозно-бумажного производства. Теоретически данные условия благоприятны для метилирования. Однако с учетом того, что содержание ртути здесь относительно невысоко, концентрации метилртути в осадках должны быть невелики, и находятся, по нашим расчетам, в пределах 0,05–3,15 нг/г с.м.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 09-05-00337, НШ-8030.2010.5., Г/К № 02.740.11.0334.

Литература

1. Зелюкова Ю.В., Дидоренко Т.О., Козлова С.И. // Применение непламенной атомно-абсорбционной спектрофотометрии ртути для определения микроколичеств ртутьорганических соединений: Тез. докл. V Всесоюз. конф. по аналитической химии органических соединений. М., 1984. С. 28-29.
2. Федоров Ю.А., Овсянян А.Э., Новигатский и др. Ртуть в донных отложениях маргинального фильтра р. Северная Двина и Белого моря // Геология морей и океанов: Материалы XVIII Международной конференции (Школы) по морской геологии. Геология морей и океанов. Материалы конференции. Т. III. М.: ГЕОС, 2009. С. 262-266.
3. Фёдоров Ю.А., Гарькуша Д.Н., Овсянян А.Э., Кузнецов А.Н. Основные результаты экспедиционных исследований на Северной Двине и Двинской губе Белого моря // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Ростов-на-Дону. 2005. № 3. С. 95-100.
4. Федоров Ю.А., Овсянян А.Э., Коробов В.В. Особенности распределения, миграции и трансформации ртути в водах устьевой области р. Северная Двина. Метеорология и гидрология, 2010, №4, с.85-92.
5. Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А., Хромов М.И. Особенности распределения метана и сероводорода в донных отложениях устьевой области Северной Двины в летний и зимний период // Геология морей и океанов: Материалы XVIII Международной конференции (Школы) по морской геологии. Геология морей и океанов. Материалы конференции. Т. IV. М.: ГЕОС, 2009. С. 209-214.
6. Фёдоров Ю.А. Ртуть и метан: особенности образования и распределения в поверхностных водах. Проблемы гидрометеорологии и геоэкологии // Сборник научных трудов. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ АПСН, 2004, С. 200-203.
7. Vacci E. Mercury in the Mediterranean // Marine Pollution Bulletin – 1989. – Vol. 20, № 2. – P. 59-63.
8. Compeau G., Bartha R. Effect of salinity on mercury methylating activity of sulfate-reducing bacteria in estuarine sediments. // Appl. Environ. Microbiol. 53, 1987, 261 p.
9. Tonomura K., Furakawa K., Yamada M. Microbial conversion of mercury compounds // Proc. IV JF.S. Ferment Technol. Today. - 1972.- P. 563-567.
10. Yamamoto J., Kaneda Y., Hikasa Y. et al. Translocation of inorganic/organic mercury in a model aquatic system // Water Res. – 1983. – Vol. 17, № 4. – P. 435-44.
11. Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. М.: Мир, 1987. – 285 с.
12. Bartlett P.D., Craig P.L. Total mercury and methyl mercury levels in British estuarine sediments // Water Res.- 1981.- Vol.15.- N.1.- P. 37-47.

13. Bloom Nicolas S., Moretto Ligia M., Scopece Paolo, Ugo Paolo Seasonal cycling of mercury and monomethylmercury in the Venice Lagoon (Italy) // *Mar. Chem.* 2004, Vol. 91, № 1-4, P. 85-99.

14. Kudo A., Nagase H., Ose Y. Proportion of methylmercury to the total amount of mercury in river waters in Canada and Japan // *Water Res.* – 1982/ - Vol. 16, № 6, – P. 1011-1015.

15. Кокрятская Н.М., Волков И.И., Демидова Т.П., Мурзина Т.С. Соединения серы в донных осадках пресных водоёмов (устье Северной Двины и Рыбинское водохранилище) // *Литология и полезные ископаемые*, 2003, № 6, С. 647-659.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РТУТИ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОСАДКАХ ЕРЕВАНСКОГО ОЗЕРА И В ВОДЕ РЕКИ РАЗДАН

Г.В. Шагинян, Ш.С. Закарян, Ш.А. Гюльназарян

Институт геологических наук НАН Республики Армения, Ереван; hrshah@sci.am

Развитие человеческой деятельности, наряду с положительными явлениями, сопровождается и загрязнением окружающей среды вредными компонентами. В связи с этим возрастают требования к экологическим нормам, основанных на знании геохимии. К числу наиболее опасных загрязнителей относятся тяжелые металлы. Сравнительно недавно мы начали оценивать металлы с точки зрения влияния на здоровье человека. Известно, что для тяжелых металлов в принципе не существуют механизмы самоочищения. Они только перемещаются из одного природного резервуара в другой, взаимодействуя с различными категориями живых организмов и часто оставляют нежелательные последствия. Известно, что некоторые металлы необходимы для нормальной жизнедеятельности организма и некоторые присутствуют в небольших количествах в живой ткани, но их отсутствие не вызывает видимых симптомов болезни. Однако, некоторые металлы проявляют сильно выраженные токсикологические свойства при самых низких концентрациях и не выполняют какой-либо полезной функции. Д.А.Фиппс под термином «токсичный» определил металлы, которые не являются ни жизненно необходимыми, ни благотворными, но даже в малых дозах приводят к нарушению нормальных метаболических функций. К их числу относится и ртуть [1].

Среднее содержание ртути в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-6}\%$. Самородная ртуть в природе встречается сравнительно редко. В сульфидах и оксихлоридах ртуть представлена двухвалентными ионами, в галоидах – одновалентными. Наибольшие концентрации в земной коре связаны с гидротермальными процессами сравнительно низких температур (200°C) [2]. Ртуть образует в окружающей среде группу специфических металлоорганических соединений, которые разделяются на две категории: 1) соединения, в которых ртуть является амфифильной, т.е. связывается с одним органическим радикалом посредством ковалентной связи ($\text{R} - \text{Hg}^{\text{d}+} - \text{X}^{\text{d}-}$); 2) соединения, в которых ртуть является липофильной, т.е. связывается с двумя органическими радикалами посредством ковалентной связи ($\text{R} - \text{Hg} - \text{R}'$). Первая группа характеризуется водной растворимостью и устойчивостью в водной системе. Вторая включает неполярные соединения, почти не растворимые в воде и очень летучие [3].

Ртуть поступает в водные системы в основном из антропогенных источников загрязнений преимущественно в виде элементарной ртути и двухвалентного

иона Hg^{2+} . В воде она метилируется биологическим и небиологическим путем. Для метилирования необходимо наличие свободных неорганических ионов Hg^{2+} и донорных метилмолекул. Метилртуть - CH_3Hg^+ , быстро поглощается живыми организмами и включается в пищевые цепи обитающих в водоемах беспозвоночных. Далее происходит последующее разложение с образованием летучего соединения диметилртути $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, которое выделяется в атмосферу. Она же разлагается дождевой водой до монометилртути и возвращается в водную систему [1].

Из вышесказанного следует, что из загрязненной водной системы ртуть выделяется в атмосферу, а посредством орошения переходит в почву и растения, приводя к загрязнению окружающей среды. В основу всех мероприятий по предотвращению или снижению загрязнения окружающей среды лежит контроль и мониторинг за содержанием вредных веществ, который регламентируется государственными санитарно-гигиеническими нормативами и понятием предельно допустимые концентрации - ПДК.

Лабораторией гидрогеохимии ИГН НАН РА осуществлено гидрогеохимическое исследование вод и донных осадков Ереванского озера, а также вод реки Раздан. Ереванское озеро представляет из себя искусственный водоем, в которую попадает река Раздан, берущая начало из озера Севан, преодолевая расстояние около 70км. Объем воды Ереванского озера за последние примерно 40 лет (срок эксплуатации) уменьшился на 25-30% за счет увеличения объема донных осадков.

Воды опробовались 4 раза, с августа по ноябрь, раз в месяц в середине каждого месяца. За срок проведения опробования менялись температура и уровень воды. Пробы, предназначенные для лабораторного анализа, консервировались и в течение 1,5–2 часов перевозились в лабораторию, где сразу были начаты процедуры определения. Применялись классические методы исследований, которые соответствуют международным стандартам – ISO. Определение ртути проводилось беспламенным атомно-абсорбционным методом (ISO -5666). Чувствительность метода $1 \cdot 10^{-6}$ мг/л [4].

В период проведения исследований в водах Ереванского озера установлены три класса воды: гидрокарбонат-сульфат-хлоридный, натрий-кальций-магниевый; гидрокарбонат-сульфат-хлоридный, натрий-магний-кальциевый; сульфат-гидрокарбонат-хлоридный, натрий-кальций-магниевый, что свидетельствует об интенсивном техногенном влиянии. Отметим, что проведенные исследования вод р.Раздан в пределах города Еревана (были выбраны 3 точки опробования выше по течению от озера) зафиксировали стабильный гидрокарбонат-хлорид-сульфатный класс. Следовательно, процессы окисления особенно выражаются в самом озере. Содержание Hg в августе в одной точке незначительно ниже нормы (ПДК рекреационных вод 0,005мг/л), в двух следующих точках примерно в 1.5 раза превышает ее. В сентябре наблюдается превышение ПДК более чем в два раза во всех трех точках. В октябре количество ртути снижено и не превышает норму, а в ноябре снова заметно превышение ПДК в 1,2-1,5 раза.

В настоящее время в Армении разработаны нормативы только для питьевой воды и нормы радиационной безопасности. В остальных случаях, в соответствии с «соглашением о проведении согласованной политики в области стандартизации, метрологии и сертификации» [5], остаются в силе стандарты, принятые в Советском Союзе. При обсуждении полученных результатов, помимо нормативов для питьевых вод (0,0005мг/л), использованы также предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в водах зон рекреации (0,005мг/л) [6].

Содержание ртути в водах реки Раздан (табл. 1) в сентябре также превышает допустимую норму примерно в 1,5 раза, в октябре превышение ПДК не наблюдалось.

Таблица 1. Количество ртути в воде р. Раздан, мг/л

Точки опробования	Время опробования	
	сентябрь	октябрь
мост Победы	0,007	0,0022
Киевский мост	0,007	0,0009
Очист. сооружение	0,009	0,0008

Таким образом, для вод Ереванского озера в период проведения исследований имеется следующая гидрогеохимическая картина:

1. Изменчивость гидрогеохимического режима воды озера (класса), особенно за небольшой промежуток времени.

2. Примерно в 67% анализов содержание ртути (табл. 2) превышало предельно допустимые концентрации, предусмотренных нормами, действующих в РА как для питьевой, так и для рекреационных вод. В остальных случаях ее содержание превышало только нормы для питьевой воды, что диктует о необходимости организации мониторинга за гидрохимическим составом воды озера.

Таблица 2. Количество ртути в воде Ереванского озера, мг/л

Точки опробования	Время опробования			
	август	сентябрь	октябрь	ноябрь
1	0,00328	0,0112	0,002	0,009
2	0,0079	0,0191	0,0012	0,006
3	0,0082	0,0198	0,004	0,006

Для исследования донных отложений было пробурено 6 ручного бурения скважин с полным отбором керна. Глубина скважин: скв.1 - 0,7м; скв.2 - 0,8м; скв.3 - 3,4м; скв.4 - 5,75м; скв.5 - 5,6м; скв.6 - 4,55м. Все керны были внешне практически однородные, илесто-глинистой консистенции. При разрушении изредка попадались небольшие (1-2 см) вкрапления черного цвета. Керны были разделены на относительно равномерные куски исходя из общей длины и изменения цвета, высушены на воздухе до воздушно-сухой массы, после чего были размельчены и пробы для анализов отбирались методом среднего отбора (квартования).

Исследования проводились двумя методами: X-лучевым флуоресцентным с применением анализатора NITON и классическим методом водной вытяжки элементов и соединений из изучаемого вещества. Суть метода заключается в следующем: приведенная для проведения анализа в соответствующее состояние воздушносухая масса пробы с определенной навеской смешивается с дистиллированной водой в соотношении 1:5 и после 3-х минутного взбалтывания с последующей фильтрацией, в полученном фильтрате были определены элементы и соединения [7]. Результаты анализов приводятся в мг/100гр. воздушно-сухого образца. Отметим, что этим методом определяется только воднорастворимая часть составляющих. Образцы кернов изучались выборочно, число которых в целом составляет 16, а X-лучевым методом изучены все пробы всех скважин. Ощутимая разница между полученными результатами содержания ртути по гидрохимическому анализу и по методу X-лучевой флуоресценции обусловлена

спецификой метода водной вытяжки, по которому определяется только воднорастворимая часть элементов и соединений, а метод X-лучевой флуоресценции дает валовое (или близваловое) содержание. Полученные результаты по содержанию ртути (табл. 3, 4) в донных осадках можно оценить как очень высокие.

Таблица 3. Результаты валового содержания ртути в керне

№	Скв. и точка отбора	Интервал, см	Содержание Hg г/100г	№	Скв. и точка отбора	Интервал, см	Содержание Hg г/100г
Скв.1				Скв.4			
1	1-1	0-28	1,30	1	4-1	0-25	1,10
2	1-2	28-52	1,50	2	4-2	25-50	1,10
3	1-3	52-83	0,90	3	4-3	75-98	1,40
Скв.2				4	4-4	98-125	1,40
1	2-1	0-23,5	1,60	5	4-5	125-146	1,50
2	2-2	23,5-47	1,20	6	4-6	146-170	1,10
3	2-3	70,5-97	1,60	7	4-7	194-218	1,10
Скв.3				8	4-8	218-242	1,10
1	3-1	0-28	1,60	9	4-9	266-290	1,10
2	3-2	28-56	1,40	10	4-10	290-330	1,60
3	3-3	84-112	1,50	Скв.5			
4	3-4	136-171	1,30	1	5-1	0-27,7	1,10
Скв.6				2	5-2	27,7-55,4	1,10
1	6-1	0-25	1,40	3	5-3	83,1-110,8	1,10
2	6-2	25-50	1,30	4	5-4	110,8-138,5	1,18
3	6-3	75-100	1,40	5	5-5	138,5-166,2	1,10
4	6-4	125-150	1,60	6	5-6	193,9-221,6	1,10
5	6-5	175-200	1,50	7	5-7	249,3-277	0,90
6	6-6	200-225	1,20	8	5-8	277-305	0,90

В связи с тем, что предельно-допустимых концентраций ртути для донных осадков не существует, для сравнения использованы ПДК, разработанные для почв (ПДК=0,22мг/100г). В донных осадках озера воднорастворимая часть ртути составляет не более 0,5% от валового содержания. Однако, можно предполагать, что изменения рН, Eh воды озера, появление в ней сточных вод, содержащих хеллатирующие вещества, может привести к ускорению их вымывания, а некоторая часть, в следствии образования диметилртути, улетучивается. Следовательно, необходим регулярный контроль качества вод р. Раздан и озера.

Таблица 4. Содержания ртути в донных отложениях Ереванского озера в водной вытяжке

№	проба	Интервал, см	Hg
Скв. 1			
1	1-1	0-28 см	0,0005
2	1-2	28-52 см	0,00095
3	1-3	52-83 см	0,00007
Скв.2			
4	2-1	0-23,5 см	0,0025
5	2-4	70,5-97 см	0,0034
Скв. 3			
6	3-4	84-112 см	0,0036
7	3-6	136-171 см	0,002
Скв. 4			
8	4-1	0-25 см	0,0005
9	4-6	125-146 см	0,002
10	4-13	290-330 см	0,0014
Скв. 5			
11	5-1	0-27,7 см	0,0035
12	5-5	110,8-138,5	0,001
Скв.6			
13	6-11	277-305	0,002
14	6-1	0-25	0,0005
15	6-6	125-150	0,0009
16	6-9	200-225	0,001

По устным сообщениям сотрудников служб озера, 25-30 лет назад (точную дату установить не удалось) на дне озера, после полного спуска воды, с целью вывоза накопленного материала, работала тяжелая техника и происходило перемешивание горизонтов донных образований. Снижение валовой концентрации Hg в нижних слоях донных осадков озера, по всей вероятности, является результатом этих работ.

Таким образом, исследования донных образований Ереванского озера показывают, что в них воднорастворимая часть ртути не превышает нормы, принятые для почв, однако их валовые содержания превышают их во много раз.

Литература

1. *Рейли К.* Металлические загрязнения пищевых продуктов. М.: Агропромиздат. 1985. 183с.
2. *Лукашев К.И.* Геохимическое поведение элементов в гипергенном цикле миграций. Минск.: Изд-во Наука и техника. 1964. 462с.
3. *Мур Дж.В., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах. М.: Изд-во Мир. 1987. 286с.
4. *Фомин Г.С., Ческис А.Б.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Справочник. М.: Изд-во Геликон. 1992. 392с.
5. Зоны санитарной охраны водоканалов и источников водоснабжения питьевого-хозяйственного назначения. Санитарные нормы и правила РА. N2-III-A2-2. 2002. (на арм. языке)
6. *Беспмятников Г.В., Кротов Ю.А.* Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л. Изд-во Химия. 1985.
7. *Гедройц К.К.* Химический анализ почвы. М.: 1932. 536с.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ВОДЕ МАЛОЙ РЕКИ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ГОРОДА

Е.П. Янин

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва, yanin@geokhi.ru*

Важной особенностью химического состава речных вод в природных (фоновых) условиях является его относительная стабильность на протяжении значительных по продолжительности периодов времени. Наблюдаемые пространственно-временные изменения химического состава речных вод, уровней содержания в них тяжелых металлов и баланса их форм миграции обуславливаются типичными для рек гидрологическими (прежде всего, сезонными) явлениями и внутриводоемными процессами. Такие изменения, как правило, носят относительно кратковременный характер, а количественные параметры распределения и соотношения форм миграции элементов редко выходят за пределы фоновых значений, характерных для данной природной зоны [1–3].

Поведение металлов в речных водах промышленных районов практически всегда имеет принципиально иной характер, что во многом определяется существованием в водном потоке пространственной структуры, обусловленной типичным на практике сопряжением: источник загрязнения (городские очистные сооружения, с которых осуществляется сброс сточных вод) – коллектор сточных вод (небольшой водоток) – малая река, принимающая сточные воды. В указанном сопряжении следует различать зону смешения сточных и речных вод и зону распределения поллютантов природными факторами миграции. В свою очередь, зона смешения состоит из верхнего и нижнего участков.

Верхний участок зоны смешения чаще всего представляет собой ручей, принимающий сточные воды города. Здесь происходит начальное смешение всех

видов сточных и поверхностных вод, а качественные и количественные геохимические параметры водного потока в существенной мере зависят от режима поступления и состава сточных вод. В пределах нижнего участка рассматриваемой зоны водной системы осуществляется основное смешение сточных вод с речными, а характеристики потока зависят от степени разбавления загрязненных стоков природными водами. В зоне распределения геохимические параметры водного потока в большей степени определяются природными факторами миграции, способствующих рассеиванию и пространственно-временной дифференциации поллютантов, трансформации их форм нахождения, перераспределению между компонентами речной среды. Именно здесь активно развиты процессы техногенного аллювиального седиментогенеза, основным материальным продуктом которых являются техногенные илы, в существенной мере определяющие важнейшие эколого-геохимические особенности многих рек освоенных районов [4, 5].

На примере указанного сопряжения (р. Пахра в зоне влияния г. Подольска, Московская область) автором было изучено поведение в речных водах ртути [6]. Отбор проб осуществлялся ежедневно в течение 32 дней подряд в летнюю межень на следующих створах. Створ 1 – в устье руч. Черного, сток которого практически полностью формируется за счет поступления сточных вод г. Подольска. Протяженность ручья около 1,3 км; его продольный профиль характеризуется значительным уклоном; основная масса стоков поступает с городских очистных сооружений, расположенных примерно в 800 м выше устья ручья; средний расход составляет около $1,7 \text{ м}^3/\text{с}$. Наблюдения на этом створе позволяют охарактеризовать процесс поставки ртути источником загрязнения и выявить особенности их поведения в пределах верхнего участка зоны смешения. Створ 2, отвечающий замыкающему створу нижнего участка зоны смешения, располагался на р. Пахре в 2 км ниже устья руч. Черного. На этом отрезке реки происходит основное перемешивание сточных и речных вод, а распределение ртути обуславливается главным образом гидродинамическими процессами разбавления сточных вод речными (природными) водами. Створ 3 располагался на р. Пахре в пределах зоны распределения (в 9 км ниже устья руч. Черного, в районе с. Покров); участок речного русла до этого створа характеризуется сложным, но типичным для равнинных рек геоморфологическим строением; здесь активно идут процессы перераспределения ртути между различными компонентами речной среды, происходит осаждение значительной массы техногенного осадочного материала, что обуславливает формирование в речном русле техногенных илов, в свою очередь являющихся вторичными источниками поступления загрязняющих веществ в водную массу и биоту. В качестве фонового был выбран створ 4, расположенный на р. Москвы вне зоны прямого промышленного воздействия (выше Можайского водохранилища, в районе с. Поречье). Здесь пробы отбирались в тот же период времени, но с интервалом в три дня. Предварительная подготовка водных проб к химическим анализам проводилась непосредственно в день их отбора в полевой лаборатории. В частности, разделение растворенных (фильтрат) и взвешенных (взвесь на фильтре) форм тяжелых металлов осуществлялось на специальной установке путем фильтрования воды под вакуумом через мембранные фильтры с диаметром пор $\sim 0,45 \text{ мкм}$; полученные таким образом фильтрат и взвесь на фильтре затем исследовались отдельно атомно-абсорбционным методом (метод «холодного пара») на содержание ртути.

Техногенная поставка тяжелых металлов и их последующее распределение в реке осуществляется в иных, нежели в природных условиях, темпах, содержаниях и формах миграции (табл. 1, рис. 1). Так, верхний участок зоны смешения

характеризуется существованием двух динамических миграционных потоков ртути – потока взвешенных форм и потока растворенных форм, отличающихся асинхронным распределением концентраций во временном ряду наблюдения. По сравнению с фоновыми условиями здесь резко (на порядок) увеличивается относительная доля взвешенных форм ртути. Это связано как с возрастанием в условиях загрязнения мутности воды (обычно в 1,5-3 раза выше фоновых значений, в отдельные дни наблюдения – в 5–8 раз), но, чаще всего, с высокими уровнями содержания поллютанта в техногенной взвеси (табл. 2, рис. 2). Геохимические аномалии взвешенных форм металла более устойчивы во времени, а поступающая техногенная взвесь играет ведущую роль в процессах современного аллювиального седиментогенеза. Важнейшей особенностью поведения ртути в поступающих в реку сточных водах является высокая неоднородность распределения ее концентраций в динамическом ряду наблюдения, проявляющаяся, как правило, при общем высоком уровне содержания металла.

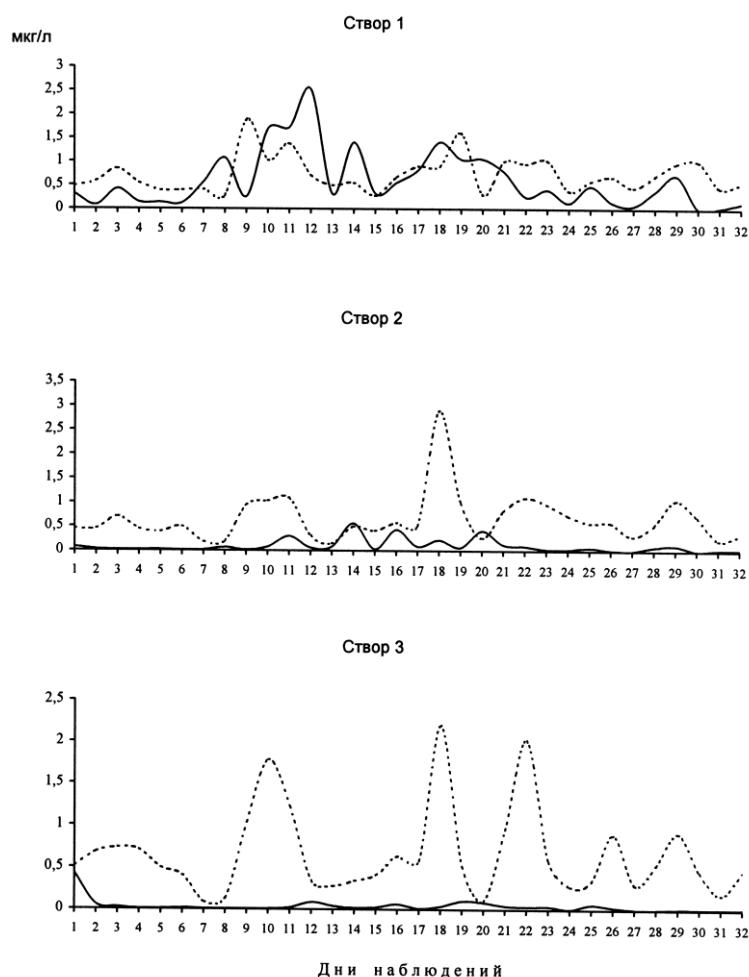


Рис. 1. Распределение растворенных (точки) и взвешенных (сплошная линия) форм ртути в поверхностных водах в зоне влияния г. Подольска.

Параметры распределения ртути и особенности ее поведения в пределах нижнего участка зоны смешения преимущественно обуславливаются процессами гидродинамического перемешивания и, соответственно, степенью разбавления сточных вод речными водами. Для взвешенных форм металла дополнительную роль играет гидравлическое осаждение наиболее грубых частиц взвеси. Химические процессы преобразования растворенных и особенно взвешенных форм металла здесь имеют подчиненное значение. В динамическом ряду наблюдения между двумя миграционными потоками ртути – взвешенным и растворенным – устанавливается хорошо выраженная прямая корреляционная связь.

Таблица 1. Ртуть в воде р. Пахры (зона загрязнения) и р. Москвы (региональный фон) *

Форма	Среднее, мкг/л	V, %	K _C	Сумма В + Р, мкг/л	V, %	K _C	Доля В от В+Р, %
<i>Верхний участок зоны смешения (устье руч. Черного, г. Подольск)</i>							
В	0,61 ± 0,21	99	321	1,34 ± 0,27	59	26,3	46
Р	0,73 ± 0,13	52	15				
<i>Нижний участок зоны смешения (р. Пахра, г. Подольск)</i>							
В	0,102 ± 0,048	135	53,7	0,757 ± 0,19	71	14,8	14
Р	0,655 ± 0,174	77	13,3				
<i>Зоны распределения (р. Пахра, г. Подольск)</i>							
В	0,042 ± 0,026	178	22,1	0,700 ± 0,18	74	13,7	6
Р	0,658 ± 0,179	79	13,4				
<i>Фоновый створ (верховья р. Москвы)</i>							
В	0,0019 ± 0,0022	189	1	0,051 ± 0,015	48	1	4
Р	0,0491 ± 0,0136	45	1				

* В и Р – соответственно взвешенные и растворенные формы. V, % – коэффициент вариации по стандартному отклонению. K_C – коэффициент концентрации относительно фона.

Таблица 2. Среднее содержание ртути в речной взвеси, мг/кг

Створ	Среднее	V, %	V _R *
4, фон	0,068±0,050	118	357
1, верхний участок зоны смешения	11,56±2,71	68	214
2, нижний участок зоны смешения	3,36±1,32	114	470
3, зона распределения	1,74±0,89	148	800

* Коэффициент вариации по вариационному размаху.

В зоне распределения поведение ртути обуславливается взаимодействием двух групп процессов: 1) способствующих выведению их из водной массы и поступлению в биоту, эпифитовзвесь и донные отложения; 2) определяющих их выделение из отложений и гидробионтов обратно в водный поток. Определенную роль играет возможная дополнительная поставка ртути с притоками, а также забор речной воды для различных целей, в том числе, для орошения сельскохозяйственных угодий. Тем не менее, как правило, преобладают, особенно на начальных этапах техногенного преобразования рек, процессы первой группы, что подтверждается активным формированием в руслах рек техногенных илов, концентрирующих значительные массы различных поллютантов и пространственно отражающих зоны техногенного загрязнения рек [4. 5].

Важнейшие параметры пространственно-временного распределения ртути в данной зоне в общем случае обуславливаются процессами гидравлического

осаждения взвеси, гидродинамического перемешивания, различными физико-химическими и биогеохимическими явлениями, происходящими в толще воды и в техногенных илах (сорбция, коагуляция, образование твердой фазы в результате гидролиза, комплексообразование, поглощение биотой, выщелачивание из твердого материала, взмучивание илов, молекулярная диффузия из илов и иловых вод и др.). Для растворенных форм ртути ведущую роль играют сорбционные процессы; для взвешенных форм преобладает гидравлическое осаждение взвеси (включая процессы коагуляции), участвующей в образовании техногенных илов и эпифитовзвеси [5-7].

С эколого-геохимической точки зрения особое значение имеет переход загрязняющих веществ из объема воды на ее поверхность с формированием поверхностной пленки микроскопической толщины и пены, которые обладают уникальными физико-химическими свойствами и отличаются высокими содержаниями многих химических элементов и их соединений [8]. Ртуть, очевидно, не является исключением. Тем не менее основным внешним фактором, определяющим поведение металлов в речных водах, по-прежнему является техногенный источник загрязнения, прежде всего, такие его характеристики, как дискретный режим поступления в реку сточных вод, их химический состав и его временная неоднородность. Роль гидрометеорологических явлений в этом процессе менее существенна, нежели в фоновых условиях.

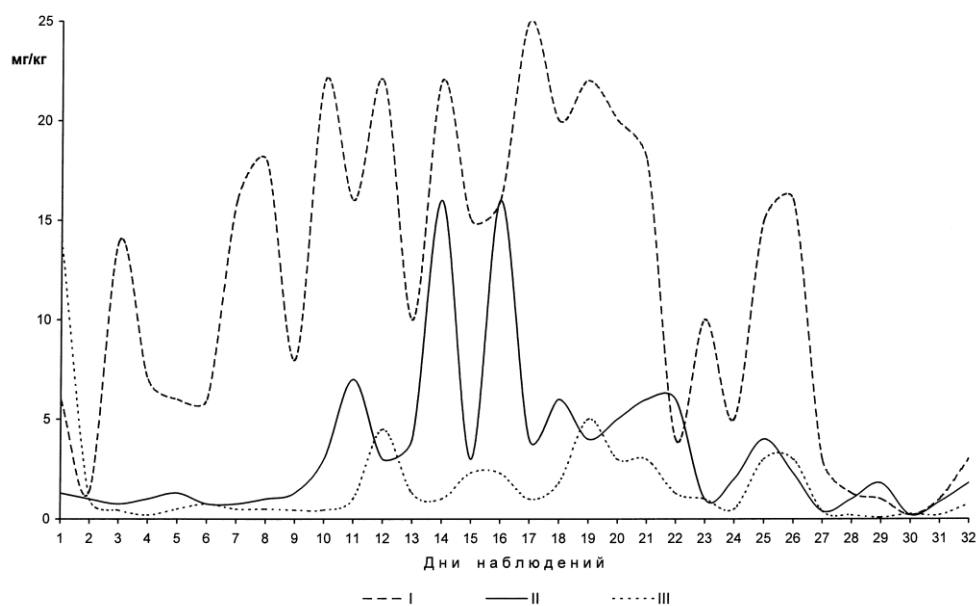


Рис. 2. Распределение ртути во взвеси в зоне влияния г. Подольска.

I – створ 1; II – створ 2; III- створ 3

Судя по всему, характер короткопериодной изменчивости содержаний ртути в водах реки в зоне распределения в значительной мере определяется режимом ее поставки со сточными водами (и зависит, в первую очередь, от уровня содержания металла в последних), что особенно наглядно проявляется на

графиках распределения валовых содержаний металлов на створах динамических наблюдений (рис. 3).

Показательна также достаточно выраженная прямая корреляция временных рядов распределения мутности на створе 1 и 2 ($r = 0,69$), на створе 1 и 3 ($r = 0,41$), на створе 2 и 3 ($r = 0,42$) [6]. Определение степени тесноты линейной связи между результативным признаком (в данном случае распределение показателя мутности на створе 3) и двумя факторными признаками (мутность воды на створах 1 и 2) показало высокую корреляцию ($r_{3/1,2} = 0,581$). Это свидетельствует о том, что параметры пространственно-временного распределения взвешенных веществ в речной воде в существенной степени определяются режимом их поступления со сточными водами.

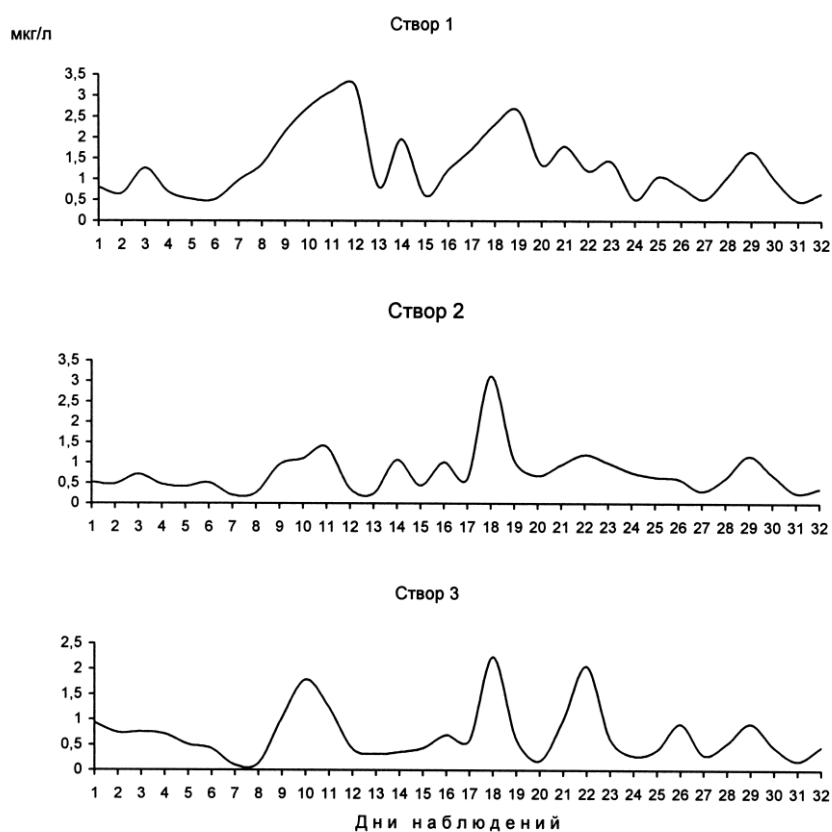


Рис. 3. Распределение ртути (общая концентрация) в поверхностных водах в зоне влияния г. Подольска.

Характер временных рядов наблюдений на створах 1–3 указывает на то, что в поведении (временном распределении) растворенных и взвешенных форм ртути в речных водах наблюдается некая нерегулярность, проявляющаяся в асинхронном по времени появлении максимальных и минимальных концентраций тех или иных форм миграции. С другой стороны, для распределения валового содержания ртути в динамическом ряду наблюдения на конкретном створе фиксируется определенного типа систематический эффект, проявляющийся в

некоторой цикличности, когда на графиках пики (соответствующие максимальным концентрациям металла) и впадины (отвечающие минимальным концентрациям) значений появляются через определенный интервал времени, чаще всего равный одному дню. Как известно, такие временные ряды называются циклическими рядами [9]. Подобная, хотя и несколько менее выраженная временная цикличность прослеживается и в распределении концентраций взвешенных и растворенных форм ртути. Наличие цикличности в распределении ртути в динамическом ряду наблюдения в существенной степени обуславливается дискретным (циклическим) режимом их поступления со сточными водами по руч. Черному.

Использование предложенного М. Кендэллом [9] метода подсчета поворотных точек (на графиках распределения содержаний) как критерия проверки гипотезы о случайности колебаний при альтернативной гипотезе о наличии систематических колебаний, показало, что в основе своей наблюдаемые на всех створах временные (динамические) ряды распределения валовых и парциальных концентраций ртути являются рядами случайных колебаний, что в существенной степени обусловлено влиянием внешних факторов. В рассматриваемом случае, безусловно, главными факторами являются режим поступления в р. Пахру сточных вод по руч. Черному и их химический состав, вернее, дискретность химического состава поступающих стоков.

Таким образом, в отличие от фоновых условий, где основными внешними факторами, определяющими поведение металлов в речных водах, являются гидрометеорологические явления, в зоне загрязнения роль последних уже менее значима. Об этом, в частности, свидетельствует отсутствие какой-либо видимой связи между изменением расхода воды в р. Пахре и показателей, характеризующих распределение металлов в динамическом ряду наблюдения [6]. Отсюда следует, что существующая в настоящее время система экологического мониторинга качества речных вод, основанная на отборе одной (на р. Пахре в зоне влияния г. Подольска один раз в месяц), в сущности случайной пробы (например, выше и ниже источника техногенного загрязнения), не гарантирует того, что установленные в ходе подобного контроля концентрации поллютантов адекватно отражают их реальное распределение.

Как известно, динамический ряд случайных колебаний дискретен по своей сути, а это не исключает вероятности того, что при данной системе наблюдения (контроля) качества речных вод будет отобрана проба либо с экстремально высокой концентрацией исследуемого поллютанта, либо, наоборот, с его минимальным содержанием. Ранее было показано [10, 11], что организация в каждый гидрологический сезон (гидрологическую фазу), свойственных данному водотоку, динамических наблюдений, продолжительностью не менее 10 дней подряд, с учетом описанной выше структуры водного потока, позволяет получить данные, достаточно реально оценивающие параметры распределения в речных водах химических элементов и их форм миграции.

В свое время В.И. Вернадский подчеркивал, что «едва ли где так сильно чувствуется геохимическое влияние человечества, как в химическом составе вод суши. Воды суши нашей психозойской эры по существу отличны от тех же вод четвертичной эры... Человек изменил и изменяет их состав непрерывно, и темп изменения все усиливается. Сейчас исчезают последние девственные речные бассейны... Неявно все воды “загрязнены” - и все больше меняются, т. е. “загрязняются”. Человеческая культура есть такое же природное явление, как и все другие. “Загрязнение” вод человеческой деятельностью есть закономерное явление в истории вод - неизбежное, предусмотренное ходом геологического време-

ни. По существу дела мы должны принимать во внимание в приводимых пределах и состав рек, резко измененных. Мы этого не делаем пока потому, что общая картина явлений еще не установлена» [12, с. 290].

Сказанное, в сущности, и определяет необходимость дальнейшего изучения геохимических процессов и явлений, происходящих в речных водах и играющих важную роль в судьбе загрязняющих веществ, поскольку водная масса является связующим звеном между их поступлением в водотоки, перераспределением в речной экосистеме и формированием техногенных речных илов, пространственно отражающих масштабы и интенсивность техногенного воздействия на малые реки промышленно-урбанизированных районов.

Литература

1. *Алекин О.А.* Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 444 с.
2. *Янин Е.П.* Русловые отложения равнинных рек (геохимические особенности условий формирования и состава). М.: ИМГРЭ, 2002. 139 с.
3. *Янин Е.П.* Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города. М.: ИМГРЭ, 2003. 89 с.
4. *Янин Е.П.* Геохимические особенности и экологическое значение техногенных илов // Разведка и охрана недр, 1994, № 5. С. 35–37.
5. *Янин Е.П.* Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города (формирование, состав, геохимические особенности). М.: ИМГРЭ, 2002. 100 с.
6. *Янин Е.П.* Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города. М.: ИМГРЭ, 2003. 89 с.
7. *Янин Е.П.* Эпифитовзвесь – новый индикатор загрязнения речных систем тяжелыми металлами. М.: ИМГРЭ, 2002. 51 с.
8. *Савенко В.С., Аникиев В.В.* О химическом составе пены континентальных водоемов // Водные ресурсы, 1989, № 4. С. 30-41.
9. *Кендэл М.* Временные ряды: Пер. с англ. М.: Финансы и статистика, 1981. 199 с.
10. *Саэт Ю.Е., Янин Е.П.* Методические рекомендации по геохимической оценке состояния поверхностных вод. М.: ИМГРЭ, 1985. 48 с.
11. *Саэт Ю.Е., Янин Е.П.* Геохимические закономерности образования антропогенных потоков рассеяния химических элементов в малых реках // Методы изучения техногенных геохимических аномалий. М.: ИМГРЭ, 1984. С. 31–44.
12. *Вернадский В.И.* Избранные сочинения. Т. 4. Кн. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 651 с.

Секция «Биоаккумуляция и метаболизм ртути в живых организмах»

БИОАККУМУЛЯЦИЯ РТУТИ В ОРГАНИЗМЕ РЫБ В ВОДОЕМАХ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ РОССИИ

Н.А. Гашкина¹, Т.И. Моисеенко¹, Л.П. Кудрявцева²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, gashkina@geokhi.ru; ²Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН

Ртуть относится к не-эссенциальным элементам с высокой степенью токсичности. Многочисленные исследования посвящены изучению эффектов ее воздействия на водные организмы, стимулируемые фактом нарастающего уровня загрязнения водоемов. Ртуть опасна своими прямыми токсичными свойствами, однако наиболее серьезной проблемой является ее способность к высокой аккумуляции в живых организмах, возрастающей по трофической цепи, и отдаленными гонадо-, нейротоксическими и канцерогенными свойствами [1, 2].

Органические соединения ртути более токсичны для рыб, нежели неорганические. В водной среде неорганическая ртуть (Hg^{2+}) преобразуется микроорганизмами в высокотоксичную метиловую ртуть ($\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$), которая более интенсивно поглощается тканями и оседает в жировых клетках. По данным [3] около 95 % метиловой ртути поглощается жабрами, и большая ее часть остается в теле, выделяется менее 1 %, более 90% ртути находится в теле рыбы в форме метилртути.

В ряде исследований показано, что накопление ртути в организме рыб зависит как от факторов среды (рН, минерализации, содержания органического вещества), так и от физиологического состояния самой рыбы [4, 5]. В работах доказано, что накопление ртути в организме рыб увеличивается с возрастом, как, например, в [6]. Концентрация ртути в рыбе обратно пропорциональна рН или щелочности озерной воды, что связано с более активным процессом метилирования ртути микробами, которое в свою очередь обратно пропорционально рН на поверхности донных отложений [7]. Накопление ртути также зависит и от мест обитания.

В основу данного обобщения легли исследования биоаккумуляции ртути в рыбах крупных рек – Волге, Печоре, Северной Двине, а также крупных и малых озерах Мурманской и Архангельской областей и Карелии. Данные по содержанию металлов в рыбах Северной Двины, Печоры и озерам Карелии и Архангельской области любезно предоставлены А.А. Лукиным. На анализ отбирались мышцы, печень, почки, жабры и скелет. Подготовка проб осуществлялась методом мокрого разложения в концентрированной азотной кислоте с добавлением перекиси водорода. Содержание ртути определялось на анализаторе ртути «FIMS-100» фирмы «Perkin-Elmer». Для приготовления шкал использовались стандартные растворы фирмы «Merck». Точность результатов измерений неоднократно проверялась в ходе международных интеркалибровок.

Известный порог токсичного действия ртути составляет 0.01 мкг/л [8]. Концентрация Hg в воде в наших исследованиях была ниже порога аналитического обнаружения (<0,05 мкг/л), т. е. на обследованных участках не выявлено аномально высокого уровня загрязнения вод. В таблице приведены содержания

ртути в органах и тканях исследованных видов рыб в водоемах на территории Европейской части России (р. Волга обследовалась по 11 участкам [9], в таблице приведены средненные значения для верхнего, среднего и нижнего течения). Из приведенных материалов следует, что различные виды рыб по-разному аккумулируют этот элемент, т.е. накопление Hg имеет видовую специфичность. В хищных рыбах – кумже, щуке и окуне содержание Hg выше, чем в бентофагах – сигах и леще, практически во всех обследованных водных системах. В обобщенном виде, по содержанию Hg виды можно расположить в следующем порядке: кумжа > щука > окунь > сиг > лещ.

Таблица. Содержание ртути (мкг/г сухого веса) в органах и тканях рыб (1998-2003 гг.), в числителе – среднее значение (жирный шрифт) и стандартная ошибка, в знаменателе – минимальное и максимальное значения.

Район	Жабры	Мышцы	Печень	Почки	Скелет	n
СИГ						
Озера Кольского п-ва: <i>Имандра (Большая)</i>	0.012±0.001 0,004-0,046	0.014±0.001 0,005-0,029	0.090±0.011 0,030-0,267	0.038±0.004 0,004-0,093	0.004±0.001 0,001-0,011	25
<i>Пиренга</i>	-	0.079±0.023 0,019-0,141	0.120±0.028 0,073-0,200	0.128±0.071 0,017-0,260	0.033±0.000 0,032-0,033	5
Онежское озеро	0.018±0.018 <0,001-0,055	0.057±0.031 <0,001-0,105	0.166±0.042 0,084-0,218	0.121±0.060 <0,001-0,182	0.002±0.002 <0,001-0,007	3
р. Северная Двина (нижнее течение)	0.016±0.002 0,013-0,020	0.076±0.042 0,010-0,153	0.091±0.012 0,065-0,117	0.013±0.004 0,001-0,020	0.030±0.004 0,021-0,039	4
р. Печора (нижнее течение)	0.023±0.013 <0,001-0,078	0.018±0.008 <0,001-0,050	0.118±0.041 0,029-0,310	0.012±0.007 <0,001-0,040	0.023±0.007 <0,001-0,052	6
ЛЕЩ						
р. Северная Двина (нижнее течение)	0.012±0.003 0,007-0,021	0.072±0.018 0,047-0,124	0.037±0.028 0,004-0,092	0.007±0.001 0,005-0,008	0.030±0.014 0,008-0,071	4
р. Волга (верхнее течение)	0.011±0.001 0,005-0,022	0.019±0.003 <0,001-0,041	0.053±0.005 0,027-0,086	0.022±0.003 0,013-0,040	0.029±0.004 0,010-0,059	15
(среднее течение)	0.011±0.002 0,004-0,035	0.049±0.005 0,023-0,092	0.048±0.009 0,011-0,127	0.030±0.003 0,015-0,058	0.006±0.001 0,002-0,015	15
(нижнее течение)	0.005±0.001 0,001-0,015	0.031±0.004 0,014-0,066	0.054±0.010 0,001-0,103	0.012±0.002 0,004-0,027	0.008±0.001 0,002-0,014	14
КУМЖА						
Озера Кольского п-ва: <i>Пиренга</i>	0.086±0.015 0,042-0,130	0.048±0.010 0,015-0,078	0.196±0.034 0,044-0,290	0.197±0.028 0,110-0,293	0.064±0.013 0,017-0,091	7
ОКУНЬ						
Озера Кольского п-ва: <i>Пиренга</i>	0.039±0.007 0,033-0,046	0.195±0.046 0,042-0,324	0.109±0.061 0,012-0,275	0,091	0.076±0.025 0,017-0,140	5
Озера Карелии <i>Падмозеро, Ваннозеро</i>	0.030±0.007 0,005-0,072	0.126±0.030 0,042-0,329	0.041±0.013 0,009-0,130	-	0.049±0.011 0,011-0,122	10
Озера Архангельской обл. <i>Черное, Волжье</i>	0.010±0.001 0,005-0,018	0.086±0.020 0,022-0,199	0.026±0.008 0,008-0,091	-	0.015±0.003 0,002-0,035	10
р. Волга (среднее течение)	0.015±0.003 0,010-0,038	0.210±0.030 0,100-0,450	0.170±0.030 0,050-0,320	0.102±0.05 0,010-0,307	0.015±0.003 0,005-0,034	10
(нижнее течение)	0.035±0.010 0,014-0,063	0.260±0.060 0,080-0,400	0.340±0.070 0,180-0,590	0,024	0.072±0.019 0,031-0,134	5
ЩУКА						
Озера Кольского п-ва: <i>Пиренга</i>	0.039±0.023 0,016-0,062	0.088±0.027 0,051-0,140	0.122±0.011 0,082-0,143	0.126±0.022 0,098-0,191	0,037	5
Озера Карелии <i>Падмозеро</i>	0.021±0.014 <0,001-0,057	0.260±0.052 0,142-0,347	0.275±0.065 0,113-0,385	0.209±0.062 0,062-0,349	0.059±0.035 <0,001-0,141	4
Озера Архангельской обл. <i>Черное</i>	0.009±0.001 0,007-0,013	0.092±0.017 0,032-0,122	0.037±0.006 0,025-0,059	-	0.011±0.001 0,008-0,014	5
р. Северная Двина (нижнее течение)	0.146±0.051 0,014-0,318	0.337±0.085 0,083-0,585	0.248±0.103 0,031-0,624	-	-	5
р. Печора (нижнее течение)	0.088±0.013 0,060-0,110	0.190±0.046 0,070-0,330	0.144±0.030 0,080-0,230	0.102±0.017 0,060-0,150	0.124±0.022 0,070-0,190	5
р. Волга (нижнее течение)	0.046±0.015 0,011-0,109	0.310±0.020 0,230-0,380	0.240±0.050 0,090-0,390	0.238±0.060 0,081-0,514	0.035±0.016 0,002-0,111	6

По биоконцентрации Hg органы с небольшими вариациями располагаются для исследованных рыб в следующем порядке: печень \geq мышцы \geq почка $>$ жабры \geq скелет. В наибольшем количестве ртуть накапливается в печени и мышцах, что согласуется с литературными данными. Поэтому, именно эти органы можно рекомендовать для выявления загрязнения водоемов ртутью. У кумжи высокие концентрации отмечены не только в печени, но и почках и жабрах, т. е. органах, где активно протекают обменные процессы. Как известно, кумжа является активным хищником и характеризуется более высоким уровнем метаболизма по сравнению с окунем и щукой. У щуки и окуня содержание Hg в печени сопоставимо с таковым в мышцах. В скелете и жабрах содержание ртути минимальное, однако, щука аккумулирует элемент в скелете в больших количествах по сравнению с другими видами. Если сопоставить содержание ртути в организме лещей и сегов, то в последних оно выше, что объясняется обитанием этого вида в низкоминерализованных водах.

Анализ сопряженного накопления ртути органами и тканями различных видов рыб показал, что ее содержание в печени и почках у большинства видов тесно коррелирует между собой: у сегов $r = 0,90$, $n = 56$; у щуки $r = 0,82$, $n = 48$, у кумжи $r = 0,68$, $n = 25$, а для всех видов вместе он составляет $r = 0,80$, $n > 100$. Аналогичные тесные связи отмечены между содержанием ртути в печени и мышцах рыб: кумжи ($r = 0,85$), окуня ($r = 0,80$) щуки ($r = 0,83$). Связь с остальными органами не достоверна. Синхронная аккумуляция Hg установлена между жабрами и скелетом, коэффициент корреляции между содержанием ртути в этих органах был для щуки $-0,77$, для кумжи $0,91$ и окуня $0,98$. Эти данные свидетельствуют о двух различных системах накопления элементов.

Если сопряженная аккумуляция в печени и мышцах является установленным фактом, то проведенный анализ показал, что накопление Hg в почках происходит аналогично, как и в печени. Однако сложно объяснить, почему содержание Hg в скелете столь тесно связано с таковым в жабрах, но не связано с другими системами организма. Содержание металлов в костной основе отражает эффекты длительного процесса накопления элементов. Однако жабры постоянно соприкасаются с загрязненной водной средой, и через них происходит проникновение металлов в организм. В наших исследованиях, жабры анализировались как орган без деления на мягкие ткани и хрящевую основу. Поэтому, можно предположить, что ртуть проникает в костно-хрящевую основу организма, как результат пролонгированного воздействия загрязнения вод. Выявленные закономерности не укладываются в объяснение основного пути проникновения металла с пищей. В этом случае, содержание в скелете также было бы сопряжено с содержанием в остальных внутренних органах. Эти данные позволяют предположить наличие двух систем накопления Hg в организме: 1- аккумуляция в мышцах, печени и почках, как результат преимущественного поступления ртути с пищей; 2 - депонирование элемента в костно-хрящевой основе, как результат длительного пребывания рыб в загрязненной воде.

Различные виды рыб из разных водных объектов по-разному накапливают этот элемент, что может быть связано с влиянием на этот процесс, как с эндогенных, так и экзогенных факторов. Поскольку пробы органов и тканей отбирались у рыб близкого возрастного состава, неполовозрелых и в летне-осенний период нагула, то влияние последних на биоаккумуляцию Hg минимизировано. Очевидно, что наибольшее влияние на накопление металла оказывают характеристики мест обитания и химический состав вод, в особенности - pH воды и содержание органического вещества. Метилирование ртути и, следовательно, ее биодоступ-

ность более выражена в закисленных и обогащенных гумусовыми кислотами водоемах. В цветных водах, с высоким содержанием гумусовых кислот преобладают метилированные формы Hg, которые более активно аккумулирует организм рыб. Для хищных рыб, зависимость содержания ртути в мышцах от содержания органического вещества, определяемого по перманганантной окисляемости (ПО), подтверждается полученными зависимостями для щуки, которые аппроксимируются следующими уравнениями (n=10):

$$\begin{aligned} \text{Hg}_{\text{жабры}} &= 0,005 \text{ ПО} + 0,002 \quad (r = 0,62) & \text{Hg}_{\text{печень}} &= 0,009 \text{ ПО} + 0,105 \quad (r = 0,73) \\ \text{Hg}_{\text{мышцы}} &= 0,014 \text{ ПО} + 0,094 \quad (r = 0,90) & \text{Hg}_{\text{почки}} &= 0,012 \text{ ПО} + 0,048 \quad (r = 0,81) \end{aligned}$$

Эти данные свидетельствуют, что накопление ртути у рыб происходит более интенсивно, как в условиях антропогенного закисления вод, так и водоемах, воды которых обогащены гумусовыми кислотами.

Содержание ртути в органах и тканях рыб из различных водоемов на территории Европейской части России варьировало в широких пределах в зависимости от водного объекта и вида рыб (таблица). Эти материалы позволяют провести сопоставительную оценку загрязнения вод этим элементом. Для каждого региона и водного объекта существует своя специфика биоаккумуляции Hg рыбами. Для Кольского п-ова рассмотрено содержание ртути в рыбах из озера Имандра и малых озер. Первое загрязняется сточными водами медно-никелевого производства, АО «Апатит», а также коммунально-бытовыми стоками. Логично предположить, что здесь будет наблюдаться и максимальный уровень загрязнения ртутью, как компонента общего загрязнения, что должно было отразиться и на биоаккумуляции Hg. Однако содержание ртути в сигах из малых озер в два и более раз выше. Это может быть связано как с более высоким содержанием в них гумусовых кислот и органическим подкислением, так и дополнительным антропогенным закислением. В мышцах, печени и почках сигов из Онежского озера содержание ртути было также достаточно высоким, в низовьях рек Печоры и Северной Двины – ниже. Исключение составляли мышцы сигов р. Северная Двина, где содержание Hg было выше, и сопоставимо с таковыми из малых озер Кольского Севера. В этом же водоеме отмечено аналогично высокое содержание Hg и в мышцах другого бентофага - леща. В хищных рыбах (в мышцах и печени щуки) содержание этого элемента было самым высоким среди всех обследованных видов и водоемов. Это свидетельствует о загрязнении ртутью Северной Двины. Следует отметить, что пробы отбирались ниже по течению от места поступления стоков целлюлозно-бумажного комбината.

Содержание Hg в организме леща р. Волга находилось в пределах от менее 0,001 до 0,127мкг/г сухого веса ткани. Наибольшие значения накопления ртути в организме леща характерны для участков Средней Волги, испытывающей наибольшую комплексную антропогенную нагрузку. Сопоставление наших данных с литературными, показало, что предел варьирования содержания Hg в мышцах и печени леща (в сухом веществе ткани) из водохранилищ р. Волги сопоставим с таковым из озера Балатон [10] и ряда водоемов Чехии [6]. Аналогичные уровни содержания отмечены и в ряде пресноводных и морских видов рыб из водоемов США [4]. Однако, у хищных рыб (щуки и окуня), отловленных в низовьях р. Волга содержание ртути в организме было в 4-5 раз выше по сравнению с лещами, что связано со спецификой мест их обитания, приуроченных к зарослям и иловым отложениям, где более активно протекают процессы метилирования Hg.

Следует отметить, что среди обследованных видов рыб, окунь и щука имеют наиболее широкое географическое распространение (от арктических водоемов до низовий р. Волга). На основе анализа содержания элементов в организме рыб можно судить о зональной специфике биоаккумуляции металлов. Щу-

ка была обследована на территории Европейской части России на 10 участках, окунь на 7 с различными температурными условиями. На основе этих данных выявлены зависимости уровня ртути в мышцах, печени и почках с суммой температуры воздуха в регионе выше 10°C. Коэффициент корреляции содержания ртути в печени окуня с температурным показателем составил 0.84 (при n=7), для мышц и почки несколько ниже. Близкие коэффициенты корреляции получены и для щуки, что свидетельствует о влиянии температурного или зонального фактора биоаккумуляции ртути в рыбах.

В большей части работ содержание ртути приводится в единицах на сырое вещество. ПДК для рыбопродуктов - 0,5 мг/кг [11]. Содержание ртути, пересчитанное на мг/кг сырого веса, в организме леща из средней Волги изменялось в мышцах от 0,005 до 0,021 и в печени - от 0,004 до 0,059. По данным [12] содержание Hg в мышцах и печени леща в Саратовском и Волгоградском водохранилищах в августе-сентябре 1990-92 гг. составляло (в мг/кг сырого веса): в мышцах от 0,04 до 0,13; в печени - 0,02-0,17; в Куйбышевском водохранилище более высокое содержание – до 0,90 в мышцах и до 0,64 в печени, что на порядок выше, чем определено нашими исследованиями. Такое различие может быть объяснено следующими факторами: 1) снижением уровня загрязнения в последнее десятилетие; 2) расположением точек отбора проб в пределах сильно загрязненных зон на водохранилищах или за ними (в нашу задачу входило выявить эффекты рассеянного загрязнения, характерного в целом для реки); 3) погрешностями аналитических измерений в различные периоды. В пользу первого предположения может быть работа П.А. Попова [13], в которой для ряда рыб р. Томи выявлено 5-7 кратное снижение уровня содержания ртути в 2000 г. по сравнению с 1990 г.

Таким образом, биоаккумуляция ртути имеет видовую специфичность в наибольшем количестве накапливается в хищных видах рыб, при этом максимально в печени и мышцах, именно последние можно рекомендовать для выявления загрязнения водоемов этим элементом. Содержание ртути в тканях и органах рыб указывает на возможную тенденцию снижения уровня загрязнения реки Волга ртутью.

Литература

1. *Friedmann A.S., Kimble Costain E., Deborah L. et al.* Effect of Mercury on General and Reproductive Health of Largemouth Bass (*Micropterus salmoides*) from Three Lakes in New Jersey // *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2002. V. 52. P.117-122.
2. *Gochfeld M.* Case of mercury exposure, bioavailability and absorption // *Ecotoxicology and Environment Saferety*. 2003. V. 56. P. 174–179.
3. *Heath A.G.* Water pollution and fish physiology. London. Lewis Publ. 2002. 506 p.
4. *Watras C.J., Back R.C., Halvorsen S. et al.* Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs // *The Science of the Total Environment*, 1998. 219. P. 183-208.
5. *Rosseland B.O.* Ecosystem function: biological impacts of pollution of heavy metals in aquatic ecosystems; examples from ongoing projects. Proceeding from Workshop on Heavy metals (Pb, Cd and Hg) in surface water. Norway, Oslo, 2002. NIVA-reprint. P. 18-20.
6. *Svobodová Z., Dušek L., Hejtmánek M. et al.* Bioaccumulation of Mercury in Various Fish Species from Orlik and Kamýk Water Reservoirs in the Czech Republic // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 1999. 43. P. 231-240.
7. *Spry D.J., Wiener J.G.* Metal Bioavailability and toxicity to fish in low-alkalinity lakes: a critical review // *Environ. Pollut.* 1991. V. 71.P. 243-304.

8. *Crommentuijn T., Sijm D., Bruijn J. et al.* Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations // *Journal of Environmental Management*. 2000. 60. P. 121–143.

9. *Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А.* Оценка геохимического фона и антропогенной нагрузки по биоаккумуляции микроэлементов в организме рыб // *Водные ресурсы*, 2005, Т. 32, № 6. С. 700-711.

10. *Farkas A., Salánki J., Specziár A.* Age- and size-specific patterns of heavy metals in the organs of freshwater fish *Abramis brama* L. populating a low-contaminated site // *Water Research*. 2003. 37. P. 959–964.

11. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп. Л.: Химия. 1988. 512с.

12. *Перевозников М.А., Богданова Е.А.* Тяжелые металлы в пресноводных экосистемах. СПб.: ГосНИОРХ. 1999. 228с.

13. *Попов П.А.* Оценка экологического состояния водоемов методами ихтиоиндикации. Новосибирск: НГУ. 2002. 270с.

ВЛИЯНИЕ РТУТИ НА ПИЩЕВАРЕНИЕ У ЖИВОТНЫХ РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ГРУПП.

И.Л. Голованова

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

Ртуть занимает одно из ведущих мест среди тяжелых металлов, оказывающих токсическое воздействие на живые организмы. Масштабы ее антропогенной эмиссии в атмосферу очень велики и соизмеримы с количествами, участвующими в природном глобальном цикле [1]. Соединения ртути очень токсичны, они поражают нервную систему человека, вызывают изменения в почках, печени и крови, нарушают двигательную и секреторную функцию желудочно-кишечного тракта. Токсичность ртути зависит от вида её соединений, которые по-разному всасываются, метаболизируются и выводятся из организма. Металлическая или элементарная ртуть легко испаряется и, поступая через дыхательные пути, аккумулируется в организме. При попадании в пищеварительный тракт элементарная ртуть редко вызывает острые токсические эффекты, поскольку уровень абсорбции в желудочно-кишечном тракте не превышает 0,01% от дозы. Неорганические соли ртути растворимы в воде, вследствие чего они более токсичны, чем металлическая ртуть. Они накапливаются преимущественно в почках и в меньшей степени – в печени и центральной нервной системе. Неорганические соли ртути нарушают деятельность пищеварительного тракта, вызывая локальные изъязвления и преципитацию белков в слизистой оболочке. Органические соединения ртути наиболее токсичны, поскольку хорошо растворимы в жирах и легко проникают через биологические мембраны. Эффекты хронического действия органической ртути проявляются в первую очередь в нарушениях работы желудочно-кишечного тракта и центральной нервной системы. Органические соединения ртути в основном выводятся с желчью. Однако вследствие энтерогепатической рециркуляции, они подвергаются реасорбции и поступают в красные кровяные клетки, где метаболизируется с образованием неорганических солей [2]. Исследования, проведенные на крысах и различных гидробионтах (ракообразных, личинках насекомых и хищных рыбах) показали, что кишечный барьер

сравнительно непроницаем для неорганической ртути, но в случае поступления она выводится значительно быстрее, чем метилртуть [3, 4].

Бактериальные процессы приводят к биотрансформации неорганических солей ртути в органические метилртутные соединения, которые интенсивно накапливаются по пищевой цепи. Наиболее интенсивно процессы метилирования протекают в донных отложениях водоемов (особенно в условиях ацидификации), конечным трофическим звеном в которых является рыба. В мышцах рыб до 90–99% ртути находится в наиболее токсичной метилированной форме [5]. Поступая в организм преимущественно алиментарным путем, ртуть аккумулируется в различных тканях и органах в количествах, значительно превышающих ее концентрацию в воде. Преимущественное накопление ртути в мышцах рыб свидетельствует о незначительном содержании металла в среде обитания, однако в условиях повышенного ртутного загрязнения водных объектов максимальное накопление ртути отмечается в печени рыб. Содержание ртути в мышцах рыб из незагрязненных участков Рыбинского водохранилища не превышает предельно допустимого уровня в пресноводной пищевой рыбе – 0,3–0,6 мг/кг, в других водоемах России может достигать 3,1 мг/кг [6]. Уровни такого порядка негативно влияют на ряд жизненно важных функций у рыб и потребляющих их животных, а после гибели рыб ртуть, накопленная в их органах и тканях, представляет угрозу и для организмов, питающихся продуктами разложения этой рыбы.

Результаты изучения биохимического статуса рыб с повышенным содержанием ртути в организме свидетельствуют об изменениях белкового, липидного и углеводного обмена, при этом отмечены деструктивные процессы в тканях, а также нарушение функции клеточных мембран [7]. Механизм токсического действия ртути связан с её взаимодействием с сульфгидрильными группами белков. Блокируя их, ртуть изменяет свойства или инактивирует ряд жизненно важных ферментов. Ртуть вызывает некротические изменения в клетках слизистой оболочки пищеварительного тракта рыб, а также ингибирует активность ряда пищеварительных ферментов, значительно снижая скорость гидролиза пищевых субстратов и транспорта нутриентов во внутреннюю среду организма [8]. Однако действие этого металла на пищеварительные ферменты рыб и других животных в настоящее время изучено крайне слабо, причем имеющиеся сведения касаются главным образом неорганической формы ртути.

Поскольку углеводы играют важную роль в энергетическом и пластическом обмене организма в настоящей работе на примере животных различных систематических групп (рыбы, птицы, млекопитающие) рассмотрено влияние накопленной в организме ртути на активность пищеварительных ферментов, гидролизующих углеводные компоненты пищи. Выбранные для исследования животные – представители водных и наземных экосистем, занимают разный трофический уровень и доступны для массового сбора. Окунь (48 экз.) отловлен из водоемов Вологодской области, чайки (7 экз.) и вороны (6 экз.) – в прибрежной зоне Рыбинского водохранилища (Ярославская обл.), бурозубки (53 экз.) – на различных биотопах (луг, лес) Воронежской обл. Определение ртути в тканях животных проводили атомно-абсорбционным методом с использованием анализатора ртути РА-915 в лаборатории физиологии и токсикологии водных животных ИБВВ РАН. В слизистой оболочке медиального отдела кишечника исследовали активность карбогидраз: α -амилазы КФ 3.2.1.1, осуществляющей начальные этапы гидролиза крахмала (модифицированный метод Смита и Роя), сахаразы КФ 3.2.1.48, гидролизующей сахарозу, и амилолитическая активность, отражающая суммарную активность ферментов, гидролизующих полисахарид крахмал:

α -амилазы, глюкоамилазы КФ 3.2.1.3 и мальтазы КФ 3.2.1.20 (модифицированный метод Нельсона) [9]. Результаты, представленные в виде средних значений и их ошибок ($M \pm m$), обработаны статистически методом дисперсионного анализа ANOVA и последующей оценкой различий при помощи LSD-теста, $p \leq 0,05$

Влияние ртути на гидролиз углеводов в кишечнике рыб. Окунь – один из наиболее распространенных видов, обитающих в пресных водоемах России, часто является единственным обитателем водоемов с рН воды $< 4,5$. По типу питания – бентофаг – факультативный ихтиофаг. У одноразмерных особей окуня *Perca fluviatilis* L. (204 ± 2 г) из природных водоемов Вологодской обл. с нейтральным значением рН воды содержание ртути в мышцах в среднем составляло 0,11 (оз. Белое), 0,24 (Шекснинское водохранилище) и 0,61 мг/кг сырой массы ткани (оз. Кубенское). Большее содержание ртути в организме сопровождалось снижением амилалитической активности и активности сахаразы на 10–20%, при этом четкая связь между уровнем ферментативной активности и накоплением ртути в мышечной ткани отсутствует (табл. 1).

Таблица 1. Физиолого-биохимические показатели окуня с различным содержанием ртути в мышечной ткани из водоемов с нейтральным значением рН воды ($n = 6-10$ экз.)

Показатели	Водоем		
	Оз. Белое	Шекснинское водохранилище	Оз. Кубенское
Содержание ртути в мышцах, мг/кг	$0,11 \pm 0,01^a$	$0,24 \pm 0,02^b$	$0,61 \pm 0,06^b$
Амилалитическая активность, мкмоль/г·мин	$2,85 \pm 0,07^a$	$2,24 \pm 0,06^b$	$2,59 \pm 0,12^a$
Активность сахаразы, мкмоль/г·мин	$0,52 \pm 0,01^a$	$0,45 \pm 0,01^b$	$0,56 \pm 0,03^a$
K_M гидролиза крахмала, г/л	$1,56 \pm 0,12^a$	$2,90 \pm 0,18^b$	$5,68 \pm 0,49^b$
V_{max} гидролиза крахмала, мкмоль/г·мин	$2,86 \pm 0,04^a$	$2,64 \pm 0,06^b$	$4,24 \pm 0,11^b$
K_M гидролиза сахарозы, ммоль	$5,10 \pm 0,35^a$	$4,88 \pm 0,35^a$	$10,10 \pm 1,18^b$
V_{max} гидролиза сахарозы, мкмоль/г·мин	$0,63 \pm 0,01^a$	$0,51 \pm 0,01^b$	$0,71 \pm 0,03^b$

Примечание. Здесь и в табл. 2–4 разные надстрочные индексы указывают на статистически значимые отличия между показателями ($M \pm m$) в строке, $p < 0,05$.

Изучение кинетических характеристик гидролиза крахмала и сахарозы позволило выявить прямую корреляцию между величиной константы Михаэлиса (K_M) и уровнем накопления ртути в мышечной ткани. Повышение содержания ртути сопровождалось увеличением значений K_M гидролиза крахмала и сахарозы в 2–3,6 раза, что свидетельствует о снижении фермент-субстратного сродства и скорости начальных этапов ассимиляции углеводов. В то же время, у рыб, длительное время живущих в условиях acidификации, отмечено значительное снижение значений K_M , отражающее увеличение сродства ферментов к субстрату с увеличением уровня ртутной нагрузки (Табл. 2). Действительно, у окуня из acidных озер Дарвиновского заповедника (оз. Дубровское и Мотыкино, рН 4.5) K_M гидролиза ди- и полисахаридов в 2–10 раз ниже по сравнению с рыбами из оз. Хотавец (рН воды 7.4). Этот факт может быть обусловлен более высоким накоплением ртути в кишечнике окуня из acidных озер (до 80% от содержания в мышцах) по сравнению с рыбами из водоемов с нейтральным значением рН воды (лишь 25% от содержания в мышцах) и иметь адаптивный характер.

Влияние ртути на гидролиз углеводов в кишечнике птиц. Основу рациона сизой чайки *Larus canus* L. составляет рыба и беспозвоночные животные, в то же время, как и у всеядной серой вороны *Corvus cornix*, большое место занимают различные отходы и остатки сельскохозяйственной продукции. При изучении активности карбогидраз у чайки установлено достоверное снижение амилотической активности на 21% и активности α -амилазы на 36% при большем накоплении ртути в кишечнике (табл. 3). У вороны уровень активности карбогидраз значительно выше, что может быть обусловлено большей ролью углеводов в их питании по сравнению с чайками в значительной мере потребляющих рыбу. Большее содержание ртути в кишечнике ворон вызывает увеличение уровня амилотической активности на 44%. При этом значения K_m гидролиза сахарозы возрастают в 5 раз, свидетельствуя о снижении сродства ферментов к субстрату с ростом содержания ртути.

Таблица 2. Физиолого-биохимические показатели окуня с различным содержанием ртути в мышечной ткани из водоемов с кислым значением рН воды (n = 10).

Показатели	Озеро		
	Хотавец (рН воды 7,4)	Дубровское (рН воды 4,5)	Мотыкино (рН воды 4,5)
Содержание ртути в мышцах, мг/кг	0,05 ± 0,04 ^a	0,57 ± 0,04 ^b	0,46 ± 0,06 ^b
Амилотическая активность, мкмоль/г·мин	2,26 ± 0,05 ^a	1,86 ± 0,03 ^b	1,93 ± 0,07 ^b
Активность сахаразы, мкмоль/г·мин	0,11 ± 0,04 ^a	0,54 ± 0,02 ^b	0,26 ± 0,01 ^b
K_m гидролиза крахмала, г/л	4,26 ± 0,24 ^a	2,28 ± 0,13 ^b	0,96 ± 0,05 ^b
V_{max} гидролиза крахмала, мкмоль/г·мин	2,96 ± 0,06 ^a	2,74 ± 0,05 ^b	2,03 ± 0,05 ^b
K_m гидролиза сахарозы, ммоль	33,6 ± 5,93 ^a	9,26 ± 0,85 ^b	3,43 ± 1,09 ^b
V_{max} гидролиза сахарозы, мкмоль/г·мин	0,17 ± 0,01 ^a	0,80 ± 0,02 ^b	0,28 ± 0,01 ^b

Таблица 3. Физиолого-биохимические показатели птиц с различным содержанием ртути в организме (n = 3–4 экз.)

Показатели	Птицы			
	Сизая чайка		Ворона	
Содержание ртути в кишечнике, мг/кг	0,05 ± 0,02 ^a	0,13 ± 0,02 ^b	0,02 ± 0,01 ^a	0,08 ± 0,02 ^b
Амилотическая активность, мкмоль/г·мин	8,99 ± 0,64 ^a	7,14 ± 0,31 ^b	47,9 ± 2,7 ^a	68,8 ± 3,36 ^b
Активность сахаразы, мкмоль/г·мин	0,61 ± 0,05 ^a	0,49 ± 0,04 ^a	0,87 ± 0,02 ^a	0,93 ± 0,01 ^a
Активность α -амилазы, мг/(г·мин)	42,5 ± 1,10 ^a	27,3 ± 1,10 ^b	199,0 ± 9,0 ^a	211,0 ± 5,3 ^a
K_m гидролиза сахарозы, ммоль	19,2 ± 2,62 ^a	12,9 ± 0,86 ^a	1,35 ± 0,29 ^a	6,49 ± 0,23 ^b
V_{max} гидролиза сахарозы, мкмоль/г·мин	0,79 ± 0,03 ^a	0,63 ± 0,05 ^a	0,89 ± 0,01 ^a	1,06 ± 0,02 ^b

Влияние ртути на гидролиз углеводов в кишечнике бурозубок. Мелкие насекомоядные млекопитающие – землеройки-бурозубки, отличающиеся очень высокой интенсивностью питания и общего обмена, являются важным звеном многих трофических цепей и служат удобной моделью для изучения адаптаций к действию антропогенных факторов. У двух видов бурозубок (бурозубка малая *Sorex araneus* и бурозубка обыкновенная *Sorex araneus*), отловленных на разных биотопах (луг и ольшаник) выявлены различия в содержание ртути в слизистой оболочке кишечника

(табл. 4). При этом у бурозубки обыкновенной, обитающей на различных биотопах, активность карбогидраз достоверно не различается. В то же время у бурозубки малой при большем содержании ртути в кишечнике отмечено достоверное снижение амилолитической активности и активности сахаразы на 19 и 34% соответственно. Эти эффекты могут быть обусловлены и внутривидовыми особенностями, но скорее всего различиями в содержании ртути у особей с разных биотопов. Действительно, у бурозубки малой, обитающей во влажном ольшанике, содержание ртути в 2,7 раза выше, по сравнению с особями, обитающими на лугу, в то время как у бурозубки обыкновенной эти различия составили лишь 1,5 раза. Справедливость этого предположения подтверждается и данными по влиянию накопленной ртути на активность карбогидраз в кишечном содержимом (химусе). Так, с ростом содержания ртути у бурозубки малой амилолитическая активность химуса снижается на 37%, в то время как у бурозубки обыкновенной – лишь на 27%; активность сахаразы – на 53 и 39% у тех и других соответственно.

Таблица 4. Физиолого-биохимические показатели бурозубок с различным содержанием ртути в организме (n = 8–20 экз.)

Показатели	Бурозубка обыкновенная		Бурозубка малая	
	Луг	Ольшаник	Луг	Ольшаник
Слизистая оболочка кишечника				
Содержание ртути в кишечнике, мг/кг	0,08 ± 0,01 ^a	0,12 ± 0,03 ^a	0,06 ± 0,00 ^a	0,16 ± 0,00 ^b
Амилолитическая активность, мкмоль/г·мин	16,6 ± 1,14 ^a	15,1 ± 0,45 ^a	17,6 ± 0,88 ^a	14,4 ± 0,74 ^b
Активность сахаразы, мкмоль/г·мин	0,30 ± 0,04 ^a	0,41 ± 0,07 ^a	0,69 ± 0,07 ^a	0,46 ± 0,05 ^b
Активность α-амилазы, мг/(г·мин)	64,7 ± 1,10 ^a	76,9 ± 6,58 ^a	53,5 ± 1,0 ^a	57,3 ± 1,6 ^a
Содержимое кишечника (химус)				
Содержание ртути в химусе, мг/кг	0,08 ± 0,01 ^a	0,16 ± 0,01 ^b	0,06 ± 0,00 ^a	0,16 ± 0,00 ^b
Амилолитическая активность, мкмоль/г·мин	38,3 ± 1,50 ^a	27,9 ± 0,72 ^b	34,5 ± 1,18 ^a	21,9 ± 0,76 ^b
Активность сахаразы, мкмоль/г·мин	1,02 ± 0,10 ^a	0,63 ± 0,06 ^b	1,32 ± 0,12 ^a	0,62 ± 0,05 ^b
Активность α-амилазы, мг/(г·мин)	89,7 ± 2,04 ^a	78,6 ± 2,53 ^b	54,8 ± 3,80 ^a	57,2 ± 0,82 ^a

Таким образом, результаты натурных наблюдений свидетельствуют о негативном влиянии повышенного содержания ртути в организме на гидролиз углеводов в кишечнике водных и наземных животных. Накопление ртути в организме млекопитающих, птиц и рыб из водоемов с нейтральным значением pH воды вызывает неспецифическое снижение активности пищеварительных карбогидраз и сродства ферментов к субстрату, уменьшая скорость начальных этапов ассимиляции углеводов. В то же время, у окуня, длительное время живущего в условиях acidификации, с ростом накопления ртути отмечено адаптивное повышение сродства ферментов к субстрату, что, по всей вероятности, позволяет частично компенсировать неблагоприятное влияние интегрального действия факторов среды на скорость переваривания углеводных компонентов пищи.

Литература

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. Langford N. J., Ferner R.E. Toxicity of mercury // J. Human Hypertension. 1999. V. 13. P. 651–656.
3. Norseth T., Clarkson T.W. Intestinal transport of ^{203}Hg -labeled methyl mercury chloride. Role of biotransformation in rats // Arch. Environ. Health. 1971. V. 22. P. 568–577.
4. Berntssen H.K., Hylland K., Julshamn K. et al. Maximum organic and inorganic mercury in fish feed // Nutrition. 2004. V. 10. № 2. P. 83–97.
5. Bloom N.S. On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue // Can. J. Fish. Aquat. Sci. 1992. V. 49. № 5. P. 1010–1017.
6. 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.
7. Немова Н.Н. Биохимические эффекты накопления ртути у рыб. М.: Наука, 2005. 164 с.
8. Голованова И.Л. Влияние тяжелых металлов на физиолого-биохимический статус рыб и водных беспозвоночных // Биология внутр. вод. 2008. № 1. С. 99–108.
9. Уголев А. М., Иезутова Н. Н., Масевич Ц. Г. и др. Исследование пищеварительного аппарата у человека. Обзор современных методов. Л.: Наука. 1969. 216 с.

РТУТЬ В ТКАНЯХ, ОРГАНАХ И ЯЙЦАХ ПТИЦ, ГНЕЗДЯЩИХСЯ И ОБИТАЮЩИХ В ОКРЕСТНОСТЯХ РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

В.А. Гремячих, В.Т. Комов

*Институт биологии внутренних вод им. И.Д.Пананина РАН,
Борок; grva@ibiw.yaroslavl.ru, vkomov@ibiw.yaroslavl.ru*

Глобальный загрязнитель ртуть, в силу своих уникальных физико-химических свойств, представляет угрозу для обитателей преимущественно водных и околоводных экосистем, особенно рыбоядных птиц, пресмыкающихся и млекопитающих. При содержании Hg в корме больше 0.2 мг/кг сырой массы воспроизводство гагары снижается в 2 раза и становится невозможным при концентрации 0,4 мг/кг. У ряда птиц при концентрации металла в яйцах больше 1.0 мг/кг нарушается выклев птенцов и повышается смертность в процессе эмбрионального развития [1]. В экспериментальных исследованиях было установлено, что при 0.08 мг Hg/кг сырой массы в корме гагары негативных изменений в организме птиц не обнаруживается, а при 0.4 мг/кг – появляются иммунологические и гистологические отклонения [1]. Согласно многолетним исследованиям (начиная с 1989 г.) уровней накопления ртути в рыбе Рыбинского водохранилища и озер Дарвинского заповедника, расположенного на его берегах, концентрация металла в мышечной ткани варьирует в широких пределах: от 0.03–0.09 – у леща, плотвы и налима, 0.17–0.52 – у щуки и 0.03–0.46 мг/кг сырой массы – у окуня [2,3]. В отдельных озерах Дарвинского заповедника концентрация Hg в мышцах окуня достигает в среднем 0.47 ± 0.03 и 0.68 ± 0.03 мг/кг сырой массы (максимальное значение – 3,1 мг/кг [4]) и находится в этих пределах с 1989 по 2009 гг. Работ по определению содержания ртути в организме и яйцах рыбоядных птиц в указанном регионе до настоящего времени не проводилось.

Цель работы – оценить уровни накопления ртути в различных органах, тканях и яйцах птиц, гнездящихся и обитающих в окрестностях Рыбинского водохранилища.

Содержание общей ртути анализировали в мышечной ткани, печени, почках, сердце, желудке, кишечнике, мозге, а также в белке и желтке или в целом яйце следующих видов птиц. Чайка озёрная (*Larus ridibundus*), чайка серебристая (*Larus argentatus*), чайка сизая (*Larus canus*), чайка малая (*Larus minutus*) – отр. Ржанкообразные / сем. Чайковые (*Charadriiformes / Laridae*). Крачка белокрылая (*Chlidonias leucoptera*), крачка речная (*Sterna hirundo*), крачка черная (*Chlidonias nigra*) – отр. Ржанкообразные / сем. Крачковые (*Charadriiformes / Sternidae*). Крохаль малый (*Mergellus albellus*) – отр. Гусеобразные / сем. Утиные (*Anseriformes / Anatidae*). Цапля серая (*Ardea cinerea*) – отр. Аистообразные / сем. Цаплевые (*Ciconiiformes / Ardeidae*). Ворона серая (*Corvus cornix*) – отр. Воробьинообразные / сем. Врановые (*Passeriformes / Corvidae*). Измерение массовой доли общей ртути в пробах органов, тканей, а также белке и желтке или в цельных яйцах птиц проводили атомно-абсорбционным методом на анализаторе ртути РА- 915+ и приставке ПИРО-915+ с использованием программного обеспечения RA915P. Результаты обрабатывали статистически и представляли в виде средних значений и их ошибок ($\bar{x} \pm m\bar{x}$). Достоверность различий оценивали, используя метод дисперсионного анализа (ANOVA, LSD-тест) при уровне значимости $p \leq 0.05$. Математическая обработка результатов проводилась с помощью пакета программ STATGRAPHICS Plus 2.1.

Исследованные виды птиц в той или иной степени питаются рыбой и другими представителями пресноводной фауны. Однако все они, за исключением серой вороны, относятся к перелетным и нельзя утверждать однозначно, что потребление ими ртутьсодержащей рыбы происходит, в основном, во время их гнездований в окрестностях Рыбинского водохранилища (табл. 1). Установлено, что птицы накапливают ртуть преимущественно в печени и почках. Наибольшая концентрация Hg отмечена в печени и почках крохоты, наименьшая – у вороны (табл. 2). Представители семейств чайковых, крачковых и цаплевых занимают по этому показателю промежуточное положение. Содержание Hg в мозге всех исследованных видов минимально и при этом у представителей семейств чайковых, крачковых, цаплевых и врановых высоко и значимо коррелирует с содержанием металла в печени и почках птиц (r в интервале 0.73-0.98 при $p < 0,01$).

Содержание ртути в яйцах птиц так же, как и в мозге, невелико, за исключением белка сизой чайки (табл. 2). При этом концентрация Hg в белке, который является не только средой, но и дополнительным питательным материалом для яйца, выше, чем в желточном шаре. Ранее было предложен следующий подход к оценке риска, связанного с накоплением метилртути (MeHg) в яйцах гагары полярной, обитающей в канадской провинции Квебек. Содержание MeHg в яйцах птиц в интервале концентраций 0-0.6мкг/г сырой массы (низкая степень риска) следует считать фоновым содержанием металла в данной местности. В интервале 0.6-1.3 мкг/г (средняя степень риска) – свидетельствует о повышенной биодоступности MeHg, не вызывающей у птиц видимых негативных последствий. Содержание MeHg в яйцах гагары 1.3-2.0 и выше 2мкг/г сырой массы соответствует высокой и очень высокой степени риска для популяции птиц [5].

Содержание ртути в органах и тканях рыбоядных птиц, гнездящихся и обитающих в окрестностях Рыбинского водохранилища, варьирует в широких пределах: в мышечной ткани от 0.10 – у серой вороны до 0.58 мг/кг сырой массы – у цапли, в печени и почках крохоты оно достигает 2.22 и 1.92 мг/кг сырой массы. Приближается к критическим (1 мг Hg/кг сырой массы) значениям содержание ртути в белке яиц чайки сизой, отобранных в Дарвинском заповеднике.

Таблица 1. Распределение и особенности питания птиц, гнездящихся и обитающих в окрестностях Рыбинского водохранилища.

Вид	Ареал распространения	Места обитания в период размножения	Миграции и места обитания в период миграций	Объекты питания
отр. Ржанкообразные / сем. Чайковые (<i>Charadriiformes / Laridae</i>)				
Чайка озёрная (<i>L. ridibundus</i>)	Евразия, атлантическое побережье Канады.	Внутренние водоёмы. Реже – морское побережье. В последние годы - городские свалки и водоёмы, рыбоперерабатывающие заводы.	Перелетный, а в Западной и Южной Европе, в основном, осёдлый вид. Зимует на морском берегу и в дельтах рек.	Беспозвоночные животные, мелкая рыба и мышевидные грызуны, а также пищевые отходы на свалках, в местах переработки рыбы и других продуктов, и в городах.
Чайка серебристая (<i>L. argentatus</i>)	Северное полушарие вплоть до 30°- 40° с.ш.	Берега морей и крупных континентальных водоёмов. С конца XX века - крупные города.	Перелетный, кочующий или осёдлый вид. В Западной Европе большинство птиц зимует на морском побережье в пределах гнездового ареала.	Рыба, ракообразные, моллюски, иглокожие, водные черви. На суше - грызуны, ящерицы, птенцы и яйца других птиц, насекомые и их личинками, ягоды, зерно, а также падаль и пищевые отбросы.
Чайка сизая (<i>L. Canus</i>)	Евразия, Сев. Америка.	Побережья морей, реже - внутриконтинентальных водоёмов	Перелетный и кочующий вид. Зимует на побережье Каспийского, Средиземного морей, больших реках и озерах, даже болотах.	Рыба, помимо этого - черви, насекомые, части растений и пищевые отходы.
Чайка малая (<i>L. Minutus</i>)	Европа, Азия	Пресноводные неглубокие водоёмы - равнинные озёра, заболоченные поймы рек, старицы.	Перелетный вид. Зимует на морских побережьях Западной Европы, в Средиземноморье, Адриатике, на Чёрном и Каспийском морях.	Мелкие водные и наземные беспозвоночные животные и насекомые, мелкая рыбой и некоторые ракообразные.
отр. Ржанкообразные / сем. Крачковые (<i>Charadriiformes / Sternidae</i>)				
Крачка белокрылая (<i>C. Leucoptera</i>)	Европа, Азия, Зап. Сибирь, Монголия	Заболоченные берега озёр, сплавины и острова.	Перелетный вид. Зимует на заболоченных берегах озёр, сплавинах и островах, морских побережьях в Южной Африке и Юго-Восточной Азии.	Водные насекомые, реже мелкая рыба.
Крачка речная (<i>S. hirundo</i>)	Европа, Азия, Монголия, Се-ве. Африка и Сев. Америка.	Побережья морей и внутренних водоёмов.	Перелетный вид. Зимует на реках, озерах и морских побережьях в Африке, Индостане и Южной Америке.	Мелкая, непромысловая рыба, насекомые, ракообразные и черви.
Крачка черная (<i>C. Nigra</i>)	Европа, Азия, Зап. Сибирь, Сев. Америка	Берега водоёмов, болот, озёр.	Перелетный вид. Зимует на болотистых пространствах, заросших озерах и речных заводях, старицах, лиманах в тропической Африке и Южной Америке.	Водные и околотовные беспозвоночные, лягушата и головастики, мелкая рыба.
отр. Гусеобразные / сем. Утиные (<i>Anseriformes / Anatidae</i>)				
Крохаль малый (Луток) (<i>M. Albellus</i>)	Европа, в Сибирь и Дальний Восток.	Пресноводные водоёмы таёжной зоны - озёра, пруды, старицы, небольшие открытые участки сфагновых болот и поймы медленно текущих рек с чистой водой.	Перелётный вид. Зимует к западу и югу от гнездовой на морских акваториях в закрытых лагунах и эстуариях рек, а также на крупных озёрах, водохранилищах и реках.	Придонные водные беспозвоночные, земноводные и растительные кормов. Рыба в рационе занимает скромное место - птицы питаются ею зимой и весной, в том числе и в литоральной полосе моря.
отр. Аистообразные / сем. Цаплевые (<i>Ciconiiformes / Ardeidae</i>)				
Цапля серая (<i>Ar. Cinerea</i>)	Европа и Азия, некоторые регионы Африки.	Болота, реки и ручьи, озёра, как с пресной, так и с солоноватой или солёной водой. Обязательно наличие мелководья.	Перелётный вид. Зимует на водоёмах Средиземноморья.	Рыба, угри и бесхвостые амфибии, небольшие грызуны, насекомые, ракообразные и рептилии.
отр. Воробьинообразные / сем. Врановые (<i>Passeriformes / Corvidae</i>)				
Ворона серая (<i>C. cornix</i>)	Европа, Азия, территория России с запада до Енисея.		Оседло-кочующий вид, полностью исчезает в зимний период только с северной периферии ареала.	Всеядны, питаются насекомыми, птенцами и яйцами, грызунами и ящерицами, лягушками, рыбой; растительной пищей - семенами растений, самими растениями, а также пищевыми отбросами.

Таблица 2. Содержание Hg в органах, тканях и в яйцах исследованных видов птиц. Под чертой - значение n для каждой выборки. ^{a, b} - значения с разными буквенными надстрочными индексами достоверно различаются внутри каждого семейства птиц при уровне значимости $p < 0.05$ (ANOVA, LSD – тест)

Вид	Масса, г	Содержание Hg, мкг/кг сырой массы									
		мышцы	печень	почки	сердце	желудок	кишечник	мозг	белок яйца	желток яйца	целое яйцо
сем. Чайковые											
Чайка озёрная	253.5±19.0 11	0.15±0.02 ^a 14	0.55±0.11 ^a 14	0.43±0.1 ^a 8	0.17±0.05 ^a 7	0.13±0.06 4	0.22±0.04 2	0.11±0.02 ^a 13	0.1±0.01 ^a 5	0.03±0.01 4	–
Чайка серебристая	894.0±86.0 2	0.38±0.08 ^b 2	1.18±0.42 ^b 2	0.9±0.16 ^b 2	–	–	–	0.20±0 ^b 2	0.05±0.0 ^a 2	–	–
Чайка сизая	289.8±23.2 18	0.16±0.02 ^a 30	0.54±0.1 ^a 29	0.6±0.1 ^b 23	0.19±0.03 ^a 17	0.19±0.10 3	0.10±0.03 10	0.12±0.01 ^a 27	0.95±0.27 ^b 2	0.08±0.04 2	–
Чайка малая	82.6±9.4 10	0.31±0.04 ^a 9	0.7±0.12 ^b 10	0.95±0.2 ^b 8	0.37±0.1 ^b 8	0.24±0.08 5	0.33±0.06 4	0.25±0.1 ^b 6	–	–	0.20±0.04 6
сем. Крачковые											
Крачка белокрылая	33.7±2.2 4	0.19±0.03 4	0.68±0.11 4	0.60±0.11 4	0.36±0.09 4	0.2±0.03 ^a 3	–	0.1±0.01 ^b 2	0.26±0.04 3	0.07±0.01 3	0.10±0.03 2
Крачка речная	113.5±8.9 6	0.43±0.07 6	0.97±0.15 6	1.09±0.16 6	0.54±0.08 6	0.3±0.03 ^b 5	–	0.3±0.03 ^b 6	–	–	–
Крачка черная	62.1±8.0 6	0.35±0.09 6	0.88±0.22 6	0.74±0.26 6	0.45±0.11 6	–	0.38±0.09 5	0.08±0.1 ^a 2	0.18±0.03 4	0.05±0.03 4	–
сем. Цаплевые											
Цапля серая	1654.4±149.7 6	0.45±0.07 8	1.3±0.17 10	0.65±0.13 8	0.48±0.09 7	0.33±0.05 5	0.33±0.08 4	0.20±0.04 7	–	–	–
сем. Утиные											
Крохаль малый	463.5±301 2	0.58±0.28 3	2.22±1.23 3	1.92±1.03 3	0.55±0.42 2	–	–	0.34±0.22 2	–	–	–
сем. Брановые											
Ворона серая	423.0±43.7 6	0.10±0.05 7	0.26±0.11 7	0.23±0.11 7	0.12±0.05 6	0.08±0.01 6	0.04±0.02 6	0.06±0.02 7	–	–	–

Литература

1. Scheuhammer A.M., Meyer M.W., Sandheinrich M.B. Effects of environmental methylmercury of the health of wild birds, mammals and fish // *AMBIO*. 2007. V. 36. № 1. P. 12-18.
2. Комов В.Т. Ртутное загрязнение // *Экологические проблемы Верхней Волги*. Ярославль. 2001. С. 239-243.
3. 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: ИБВВ РАН, 2004. С. 99-123.
4. Haines T.A., Komov V.T., Jagoe C.H. Lake acidity and mercury content of fish in Darwin National Reserve, Russia// *Environ. Pollut.* 1992. V. 78, P. 107-112.
5. Champoux L., Masse D.C., Evers D. et al. Assessment of mercury exposure and potential effects of common loons (*Gavia immer*) in Quebec // *Hydrobiologia*. 2006. V.5 67. P. 263-274.

РТУТЬ В ПЛОДОВЫХ ТЕЛАХ МАКРОМИЦЕТОВ

В.Н. Данилова, С.Д. Хушвахтова, В.В. Ермаков

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва, ertakov@geokhi.ru*

Грибы - особое царство организмов, цементирующих континентальные биогеоценозы. Грибы - в основном гетеротрофные организмы, способные синтезировать витамины и другие биологически активные вещества (органические кислоты, металлоорганические соединения микотоксины и т.д.). Грибы служат субстратом для развития микроорганизмов и источником питания для личинок насекомых и некоторых почвенных организмов [1, 11].

Обладая регуляцией осмотического давления, в гифах и ответвлениях микоризы питательные вещества из среды обитания интенсивно накапливаются в результате действия механизмов, аналогично насосам [14].

По пищевой ценности некоторые трубчатые грибы приближаются к мясу и содержат 3-7% белка, 0,3-0,7% липидов, 1-3% углеводов и около 1% минеральных веществ. Мясо телятины содержит: белки - 19%, липидов - 7,5%, углеводов - 0,1% и около 1% зольных элементов [1, 17].

О том, что грибы специфически аккумулируют определенные химические элементы (цинк, кадмий, ртуть, мышьяк и др.) известно [5, 13]. Ряд макромицетов склонен накапливать радионуклиды, а также некоторые органические соединения антропогенного происхождения [16]. Что касается селена, то установлены Se-концентраторы (некоторые виды *Lycoperdaceae*, красный мухомор, белый гриб) [4, 6, 10, 12, 17]. Однако, характер накопления микроэлементов плодовыми телами макромицетов освещен недостаточно. Поэтому были проведены специальные сборы грибов в лесах Нечерноземья с целью определения в них общей ртути и алкильных соединений металлов.

Грибы были собраны в Московском районе (Восточная Мещера) в смешанном лесу с преобладанием сосны обыкновенной (суборь) в летне-осенний период. Hg-концентрации в свежих и сухих грибах и экстрактах были определены атомно-абсорбционным методом [3, 9]. Содержание селена измеряли спектрофлуориметрически [7] и методом ВЭЖХ [15]. Концентрации алкилртути определяли методом газо-жидкостной хроматографии после извлечения форм ртути посредством жидкость-жидкостного распределения и дистилляции в присутствии хлорида меди [8]. Грибы высушивали при различных условиях: при комнатной температуре на воздухе и в термостате (105°C). Растворимые формы микроэлементов были извлечены из свежей сырой биомассы после гомогенизации 5 г грибов (в основном шляпки) с 20 мл растворителя (дистиллированная вода; 1 М HCl; 0,15 М раствор хлористого калия, этиловый спирт, ацетон, хлороформ, гексан). Содержание других металлов и мышьяка определяли методом атомной абсорбции в пламенном и электротермическом вариантах на приборах КВАНТ-2А и КВАНТ.З.ЭТА после разложения материала азотной кислотой и пероксидом водорода.

Алкилртуть обнаружена в грибах (см. табл.). Ряд видов грибов содержал как ММХ, так и ЭМХ. Особый интерес представляют рядовка фиолетовая, аккумулирующая метилртуть в количестве 29,0-36,8 мкг/кг сырого вещества, а также красный мухомор с концентрацией ММХ 11,4-16,8 мкг/кг. Причем, одни и те же виды грибов, отобранные из разных мест, неизменно содержат повышенное количество ртути и метилртути. Другие грибы накапливают этилртуть. Это говорушка красноватая, рамария гроздевидная, трутовик серно-желтый и лимаселла блестящая. Коэффициент биологического концентрирования алкилртути указанными организмами достигает 20-40. Небезынтересно, что грибы не содержали фенил- и метоксиэтилртути.

Весьма интересен факт специфической кумуляции общей ртути некоторыми видами грибов. В существующих публикациях [12, 16] акцентировалось внимание на техногенных причинах накопления ртути в грибах. Однако проведенные нами исследования показали, что для некоторых грибов характерно селективное поглощение ртути, несмотря на низкие концентрации элемента в среде. Прежде всего, это касается гриба зонтика большого (*Lepiota procera* (Fr.ex.Scop.) Quel), отдельные экземпляры которого накапливают ртуть до 5400 мкг/кг сырого вещества (см. табл.).

Таблица. Содержание общей ртути и алкилртути в грибах (мкг/кг сырого вещества)

Наименование гриба	ММХ	ЭМХ	Общая ртуть
Гриб белый – <i>Boletus edulis</i> Fr. Ex Bull (3)	≤ 1,0	≤ 1,0	156-380
Подосиновик- <i>Krombholzia aurantica</i> (Bull) Glib. (3)	≤ 1,0	≤ 1,0	60-85
Подберезовик- <i>Krombholzia scarab</i> (Bull) Karst. (3)	≤ 1,0	≤ 1,0	26-34
Гриб зонтик большой- <i>Lepiota procera</i> (Fr.ex.Seop.) Quel (5)	≤ 1,0	≤ 1,0	302-5400
Говорушка красноватая- <i>Clitocibe rivulosa</i> (Fr.ex.Pers) Quel. (2)	4,0-4,8	20,0-22,5	78-101
Мухомор красный- <i>Amanita muscaria</i> (L.ex.Bolt) (5)	11,4-16,8	2,4-8,6	75-94
Опята луговые- <i>Marasmius oreades</i> Fr.ex.Bolt (5)	≤ 1,0	≤ 1,0-1,6	202-450
Чесночник мелкий- <i>Marasmius scorodonius</i> Fr. (3)	1,2-1,8	1,4-1,6	540-720
Рядовка фиолетовая- <i>Phodopaxillus nudus</i> (Fr.ex.Bull) (5)	9,0-36,8	5,2-5,8	126-495
Сыроежка белая- <i>Russula delicata</i> Fr. (3)	1,4-1,8	2,3-9,6	20-36
Груздь черный- <i>Lactarius lignyotus</i> Fr.ex.Scop. (2)	≤ 1,0	2,1-4,8	160-181
Энтолома ядовитая- <i>Entoloma rhodopolium</i> (Fr.) Quel.	≤ 1,0	≤ 1,0	78
Дождвик шиपाстый- <i>Lycoperdom perlatum</i> Pers. (5)	≤ 1,0	≤ 1,0	317-1500
Трутовик серно-желтый- <i>Lactiporus sulphures</i> (Bull.ex.Fr.) Bond et Sing (2)	≤ 1,0-1,3	10,1-21,4	86-92
Шампиньон- <i>Agaricus</i> sp (10)	≤ 1,0	≤ 1,0	88-3500

Примечание. В скобках указано количество исследованных образцов, ММХ – метилртутихлорид, ЭМХ – этилртутихлорид.

К грибам-концентраторам ртути следует отнести и шампиньоны. Например, в Подмоскowie на супесчаной почве с содержанием ртути 20 мкг/кг найден шампиньон, уровень ртути в котором составлял 258 мкг/кг. На карбонатном черноземе Молдавии с концентрацией общей ртути в горизонте А 37 мкг/кг содержание элемента в шампиньонах достигало 1860 мкг/кг сырого вещества. В районе Воробьевых гор (Москва) при содержании ртути в почве 38 мкг/кг концентрации металла в свежих грибах изменялись от 88 до 3500 мкг/кг. При этом молодые плодовые тела содержали ртути намного меньше (88-135 мкг/кг), чем старые (1700-3500 мкг/кг).

Для сравнения заметим, что в пластинчатых грибах, собранных на территории рудника Чаувай концентрация ртути составляла 1850 мкг/кг, в то время как травянистые растения содержали металла 1780-22460 мкг/кг.

В связи с тем, что в умеренных дозах соединения селена обладают детоксицирующим действием в отношении ртути, нами было проанализировано соотношение микроэлементов в свежих грибах, отобранных в Москве и Московской области. Массив данных был равен 50 с включением в список наи-

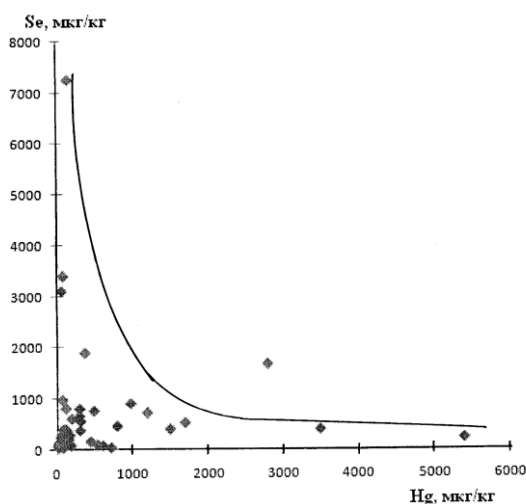


Рис. Зависимость между концентрациями ртути и селена в макромицетах (n = 50, данные на сырую биомассу).

более распространенных грибов, указанных в табл. Оказалось, что между содержанием ртути и селена в макромицетах намечается гиперболическая зависимость – чем больше селена в грибах, тем меньше ртути (рис.). Данная тенденция требует проверки на большем количестве материала. Тем не менее, отмеченный факт представляет определенный интерес с токсикологической точки зрения.

При экстрагировании ртути из грибов различными растворителями оказалось, что в водные экстракты, как и в органические растворители переходит не более 1% металла. Слабые кислоты (0,1 М HCl) и 1 М NaOH экстрагировали ртути 12-20% от ее общего содержания. В процессе высушивания грибов при 105°C до 50-60% ртути улетучивалось. В грибах-концентраторах ртути (гриб зонтик большой *Lepiota procera* (Fr. ex. Seop.) Quel.) содержание серы было повышено до 0,25%, как и в белых грибах (*Boletus edulis* Fr. Ex Bull). Возможно, это связано с повышенным синтезом метионина. В отношении селена такая зависимость для макромицетов установлена Н.А. Голубкиной [2]. Последний (*Lepiota procera*) содержал ртуть, которая на 38% извлекалась 0,15 М раствором KCl. Максимальное количество ртути было аккумулировано во фракции белков с молекулярной массой 20-30 тысяч дальтон. Эти белки содержали ртути 30 нг/мг белка, а серы - 3%.

В целом, концентрации тяжелых металлов в грибах убывают в следующем порядке: Fe, Zn > Cu, Mn > Mo, Pb > Cd > Co > Ni. Однако ртуть не вписывается в этот ряд. Некоторые грибы накапливают две или более микроэлемента вместе. Например, мухомор красный (*Amanita muscaria* Fr. Ex L.) - аккумулятор как Se, так и Zn, и Cd. Однако в пределах одной и той же эколого-трофической группы грибов наблюдаются существенные различия по содержанию металлов. Наиболее тесная связь прослеживается между составом элементов и типом субстрата, на котором развивается мицелий грибов, и режимом влажности и температуры среды обитания. Для ртути существенную роль играет возраст плодовых тел и состав почвенных растворов в области функционирования микоризы. Что же касается природы ртутьорганических соединений в грибах, то этот вопрос остается открытым.

Литература

1. Васильков Б.П. Съедобные и ядовитые грибы средней полосы европейской части России. СПб.: Наука, 1995. 189 с.
2. Голубкина Н.А., Папазян Т.Т. Селен в питании: растения, животные, человек. М.: Печатный город, 2006. С. 163-171.
3. ГОСТ 28612-90. Метионин кормовой. Атомно-абсорбционный метод определения ртути. М: Стандартинформ, 2008. 7 с.
4. Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Ермаков В.В. Возможные пути распределения ртути в биосфере // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии, 2008, №3(7). С. 135-139.
5. Дикарева А.В., Алексеева С.А., Ермаков В.В. Некоторые аспекты биогеохимии ртути // 2-я Российская школа «Геохимическая экология и биогеохимическое районирование биосферы». Мат-лы (тезисы, доклады, воспоминания). М., 1999. С. 49-50.
6. Ермаков В.В. Биогенная миграция ртути в условиях техногенеза биосферы // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Л.: Гидрометеоиздат, 1980. С. 20-28.
7. Ермаков В.В. Флуориметрическое определение селена в продуктах животноводства, органах (тканях) животных и объектах окружающей среды // Методические указания по определению пестицидов в биологических объектах. М.: ВАСХ-НИЛ, 1985. С. 28-35.

8. *Ермаков В.В.* Методические указания по определению ртуторганических пестицидов в овощах, продуктах животноводства, кормах и патматериале хроматографическими методами // Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Справочник. Т.1. М.: Агропромиздат, 1992. С. 238-241.
9. *Ермаков В.В.* Атомно-абсорбционный метод определения ртути в тканях животных, мясе и других продуктах животного происхождения // Методы ветеринарной клинической лабораторной диагностики. М.: Колос, 2004. С. 429-431.
10. *Ермаков В.В., Ковальский В.В.* Биологическое значение селена. М.: Наука, 1974. 300 с.
11. *Зерова М.Я.* Атлас грибов Украины. Киев: Наукова Думка, 1974. 460 с.
12. *Поддубный А.В.* Микроэлементный состав макромицетов и факторы его определяющие / 2-я Российская школа «Геохимическая экология и биогеохимическое районирование биосферы». Мат-лы (тезисы, доклады, воспоминания). М., 1999. С. 121-122.
13. *Тютиков С.Ф.* Ртуть в окружающей среде и организме животных в Центральном Черноземье // Гигиена и санитария. 1999. № 3. С. 13-15.
14. *Федоров Ф.В.* Грибы. М: Россельхозиздат, 1985. 255 с.
15. *Хушвахтова С.Д., Данилова В.Н., Ермаков В.В.* Применение ВЭЖХ для определения селена в породах и почвах // Электронный научный информационный журнал «Вестник ОНЗ РАН», 2008. № 1(26). URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/1-2008/informbul-1_2008/elaborate-11e.pdf
16. *Щеглов А.И.* Биогеохимия техногенных радионуклидов в лесных экосистемах. М: Наука, 1999. 268 с.
17. *Ermakov V.V.* Mushrooms as a source of trace elements consumption // *Ecologica*, 2006. Vol. 13. No. 48. P. 3-6.

СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ В ОРГАНАХ И ТКАНЯХ КАСПИЙСКОГО ТЮЛЕНЯ

В.Ф. Зайцев, Э.И. Мелякина, Л.Ю. Ноздрин

Астраханский Государственный Технический Университет
Viacheslav-zaitsev@yandex.ru

Каспийский тюлень - это единственное морское млекопитающее на Каспии, уникальный эндемичный вид, который занесен в Красную книгу Международного Союза охраны природы как вид, находящийся под угрозой. Тюлень является вершиной трофической пирамиды на Каспии, и состояние этой популяции может служить индикатором благополучия всей экосистемы большого региона.

Исследования каспийского тюленя (*Phoca caspica*) - эндемика бассейна Каспия - вызвали серьезную обеспокоенность природоохранным статусом этого вида. Внимание специалистов привлекают экологические проблемы и состояние здоровья тюленей, в том числе низкие репродуктивные показатели. Это обусловлено чрезмерной эксплуатацией популяции тюленя промыслом, воздействием видов-вселенцев, болезнями, загрязнением и другими факторами [1].

Целью исследований является определение содержания ртути в органах и тканях каспийского тюленя.

Ртуть существует в биосфере в основном в рассеянном виде и лишь частично концентрируется в сульфидных рудах. Наиболее опасными загрязняющими веществами антропогенного происхождения считаются соли ртути. Опасность нахождения неорганической ртути в морских экосистемах усугубляется и способностью под действием микроорганизмов вступать в реакцию трансметилиро-

вания и алкилирования с образованием метилртути - наиболее токсичного и легкоаккумулируемого соединения ртути. Причем трансметилирование ртути протекает не только во внешней среде, но и в организме животных [2].

Большинство гидробионтов являются макроконцентраторами этого элемента. Начальная фаза включения метилртути в органы и ткани гидробионтов может быть связана с липидной растворимостью данного соединения и дальнейшим связыванием с HS-группами белков.

Объясняется это высоким сродством ртути к функциональным группам белков - $\text{SH}_1=\text{NH}_2$ -, $-\text{COOH}_1$ -, OH , а также повышенным содержанием белка по сравнению с другими тканями [3].

Исследования многих авторов (Никаноров, Жулидов, 1984; Никаноров, Жулидов, Покаржевский 1985; Никаноров, Жулидов, Дубова 1988; Valogh K., Salanki, 1984) показали, что именно содержание металла в пище и окружающих средах определяет уровень ртути в гидробионтах. Так, характер питания беспозвоночных практически не влияет на содержание ртути в их теле [4], и лишь хищные гидробионты, находящиеся в конце пищевой цепи, накапливают более высокие концентрации ртути [5].

Образцы тканей тюленя были проанализированы на атомно-абсорбционном спектрометре РА – 915+ (ООО НПФ «Льюмэкс с Зеemanовской компенсацией неселективных поглощений).

За основу были взяты ПДК Сан ПиН 2.3.2.560-96 Санитарные правила и нормы; Временные гигиенические нормативы содержания некоторых химических элементов в основных пищевых продуктах №2450-81 МЗ СССР, М., 1982 г.

В результате ртуть была обнаружена в жире, почках, селезенке, кишечнике, сердце, желудке, легких и печени. Превышение ПДК ртути было зафиксировано в почках (1,69 мг/кг), селезенке (1,94 мг/кг) и печени (4,19 мг/кг) (рис. 1).

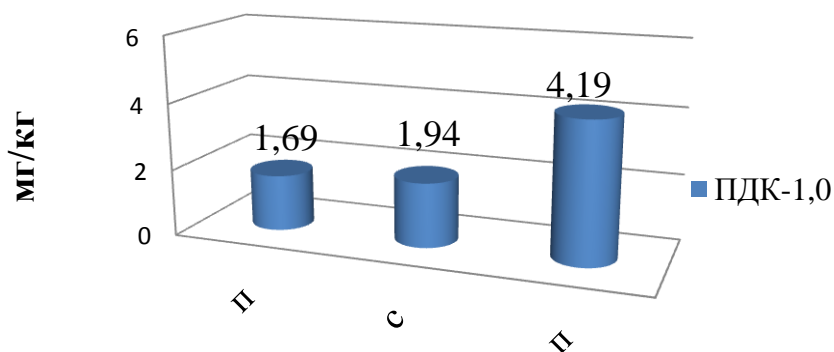


Рис. 1. Превышение ПДК ртути в некоторых органах каспийского тюленя.

Ртуть в подкожно-жировой клетчатке животных определена в концентрации 0,14 мг/кг, но значительное количество накапливается в желудке (0,72 мг/кг), кишечнике (0,43 мг/кг), легких (0,31 мг/кг) и сердце (0,89 мг/кг). Необходимо отметить, что в этих органах и тканях превышение ПДК ртути не зафиксировано (рис. 2). Концентрирующая способность органов и тканей по отношению к ртути выстраивает их в следующий ряд: печень - селезенка - почки – сердце – желудок – кишечник – легкие – сердце.

и тканей по отношению к ртути выстраивает их в следующий ряд: печень - селезенка - почки – сердце – желудок – кишечник – легкие – сердце.

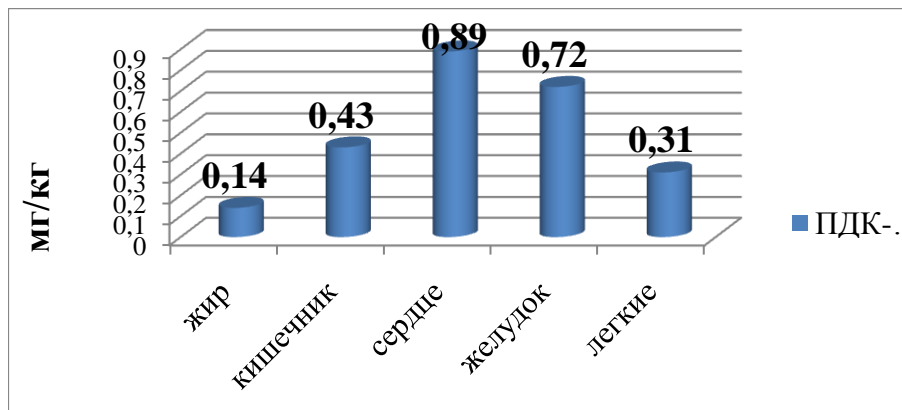


Рис. 2. Органы каспийского тюленя, содержание ртути в которых не превышает ПДК.

Следует отметить, что опасность нахождения неорганической ртути в морских экосистемах усугубляется ее способностью под действием микроорганизмов превращаться в метилртуть, которая обладает более высокой токсичностью. Ртуть вытесняет из биомолекул практически все другие металлы, образуя очень стойкие ртутьорганические комплексы. С этим свойством и связано необратимое увеличение ее концентрации при переходе по пищевой цепи от организмов низших трофических уровней к высшим.

Литература

1. *Eybatov T. M.* Caspian seal mortality in Azerbaijan // Caspian environmental program (Proceedings from the First Bio-Network Workshop). World Bank, Bordeaux, 1997. 95-100 p.
2. *Klein S.* Transformationsreaktionen von Quecksilber in Organismen und im Boden. Berlin, Humboldt – Universitat, Piss. A, 1985. – 150 S.
3. *Прокофьев А.К.* Химические формы ртути, кадмия и цинка в природных средах // Успехи химии. 1981. Т. 50, вып. 1. 54-84 с.
4. *Никаноров А.М., Жулидов А.В.* Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. Л., Гидрометеиздат, 1991. 132 с.
5. *Bache C.A., Gutenmann W.H., Lisk D.V.* Residues of total mercury and methylmercury salts in lake trout as a function of age // Science. 1971. № 172. 951-952 p.

СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ И СКОРОСТЬ РОСТА ОКУНЯ *PERCA FLUVIATILIS L.* ИЗ ОЗЕР ВОЛОГОДСКОЙ ОБЛАСТИ.

Т.Б. Камшилова, В.Т. Комов, В.А. Гремячих

*Институт биологии внутренних вод им. И.Д.Папанина РАН,
Борок; ktb@ibiw.yaroslavl.ru*

Ртуть занимает одно из первых мест среди тяжелых металлов, оказывающих токсическое воздействие на гидробионтов [1]. В организм рыб она поступает преимущественно с пищей [2] и может накапливаться в различных тканях и

органах в концентрациях, значительно превышающих ее содержание в воде [3]. Одним из основных биологических факторов, способствующих накоплению ртути в больших количествах принято считать низкий темп роста рыб [4].

Цель работы состояла в оценке зависимости темпа роста окуня (*Perca fluviatilis L.*) от уровня накопления ртути в мышцах этого вида рыб.

На 15 озерах Вологодской области проводились многолетние исследования (1989-2009 гг.) по определению уровней накопления ртути в окуне [5, 6]. Отлов рыбы, отбор проб и их хранение, измерение концентраций металла в образцах мышечной ткани, а также обработка и сканирование жаберных крышек окуня производили по описанной ранее методике [7]. При анализе использовали данные промеров более чем 900 экземпляров рыб. Средние значения длины, массы и площади прироста жаберной крышки за один год у рыб разного возраста представлены для всей выборки, а уровни накопления ртути в мышцах - по индивидуальным показателям.

Весь массив данных был разбит на две группы. Первую – составили рыбы из озер, среднее содержание ртути в мышцах у которых не превышало 0.2 мг/кг сырого веса, т. е. в пределах фоновых значений (Хотавец, Святое, Островское, Белое, Отно, Пяозеро, Кодозеро). Вторую – выше 0.45 мг/кг (Змеиное, Мотыкино, Утешково, Дорожив, Дубровское, Темное, Кубенское, Черное).

Индекс соотношения массы и длины тела окуня (ИС) рассчитывали по формуле: $k=w/100/l^3$, где w – общий вес рыбы, в граммах; l – длина по Смитту в сантиметрах. Данные представлены в виде средних значений и их ошибок ($\bar{x} \pm m_x$).

Достоверность различий оценивали методом однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA, LSD-тест, $p < 0.05$). Статистическую обработку данных проводили с использованием программ Excel и Statistica 7.0.

Размерно-весовые характеристики окуня и содержание ртути в мышечной ткани. Большая часть рыбы во всей выборке имела длину 10-26 см, массу тела 20-300 г и возраст от 1+ до 6+. Средние значения массы и длины тела рыб из двух групп озер статистически значимо не различались (табл. 1).

Большую длину тела имели окуни из второй группы озер в возрасте 1+, 2+, 3+, 4+ и из первой – в возрасте 5+ и старше. В возрасте 2+, 3+, 4+ рыбы практически не различались по массе тела, а в возрасте 5+ и старше наблюдалось снижение массы тела у окуней из второй группы по сравнению с первой. Содержание ртути в мышцах окуня второй группы в среднем составило 0.3-0.7 мг/кг и не зависело от возраста рыб. У окуня из первой – установлена корреляционная зависимость между содержанием ртути в мышцах и возрастом ($r=0.8$, $p < 0.0004$, $n=16$). Статистически значимая зависимость содержания ртути от длины и массы тела рыб установлена только для окуня из первой группы ($r=0.7$, $p < 0.005$, $n=16$; $r=0.5$, $p < 0.04$, $n=16$, соответственно). Для второй группы рыб зависимость между этими показателями не установлена ($n=76$).

Соотношение массы и длины тела окуня. Индексы соотношения массы и длины тела окуня (ИС) были минимальными у рыб из второй группы озер (табл. 2). Отличия между самками и самцами статистически недостоверны у окуней из обеих групп озер, однако величина ИС у самок больше, чем у самцов. У рыб из второй группы отмечено статистически значимое увеличение ИС в марте месяце. Слабая, но значимая зависимость содержания ртути от ИС установлена только для окуня из первой группы ($r = 0.4$, $p < 0.001$, $n=16$). При анализе второй группы (76 экз.) наблюдается отрицательная зависимость между показателями ($r = -0.3$, $p < 0.02$).

Таблица 1. Размерно-весовые характеристики и уровни накопления ртути в мышцах рыб разного возраста

Характеристика	1 группа	2 группа
Возраст, годы	2.8±0.2 (196) a	3.1±0.1 (848) a
Длина, см,	13.7±0.8 (158) a	14.9±0.2 (780) b
Длина, см, возраст, 1 +	9.4±0.3 (58) a	10.9±0.3 (48) b
Длина, см, возраст, 2 +	12.3±0.8 (22) a	13.1±0.2 (257) a
Длина, см, возраст, 3 +	14.4±0.8 (31) a	14.8±0.2 (253) a
Длина, см, возраст, 4 +	15.9±1.3 (26) a	16.6±0.3 (128) a
Длина, см, возраст, 5 +	19.2±3.1 (8) a	18.3±0.6 (53) a
Длина, см, возраст, 6 +	25.3±3.3 (5) a	20.6±1.5 (23) b
Масса, г	75.1±19.7 (152) a	58.5±0.3 (780) a
Масса, г, возраст, 1 +	15±1.8 (58) a	21.5±1.9 (48) b
Масса, г, возраст, 2 +	33.7±7.5 (22) a	35.9±1.5 (257) a
Масса, г, возраст, 3 +	54.6±10.1 (31) a	51.6±2 (253) a
Масса, г, возраст, 4 +	79.1±21.5 (26) a	73.5±4.5 (128) a
Масса, г, возраст, 5 +	148.3±61.8 (8) a	104.1±13.1 (53) a
Масса, г, возраст, 6 +	319.2±112.3 (5) a	162.5±42.1 (23) b
Hg, мг/кг	0.1±0.02 (16) a	0.51±0.036 (154) b
Hg, мг/кг, возраст, 1 +	0.04±0.02 (8) a	0.3±0.13 (4) b
Hg, мг/кг, возраст, 2 +	0.07±0.02 (3) a	0.51±0.086 (34) b
Hg, мг/кг, возраст, 3 +	0.06±0.01(3) a	0.506±0.046 (69) b
Hg, мг/кг, возраст, 4 +	0.11±0.01 (6) a	0.55±0.09 (27) b
Hg, мг/кг, возраст, 5 +	-	0.42±0.09 (13)
Hg, мг/кг, возраст, 6 +	0.09 (1) a	0.7±0.24 (7) b
Hg, мг/кг, возраст больше 6 +	0.15±0.03 (3) a	0.62±0.25 (3)b

Таблица 2. Индексы соотношения массы и длины тела окуня (г/см³)

	1 группа	2 группа
Вся выборка	1.70±0.05 (152) a	1.57±0.01 (780) b
Самки	1.74±0.08 (55) a	1.59±0.02 (534) b
Самцы	1.67±0.07 (49) a	1.54±0.03 (205) b
март	1.89±0.17 (11) a	1.76±0.04 (56) a
июль	1.69±0.04 (80) a	1.56±0.02 (407) b

Оценка темпов роста окуня по приросту жаберной крышки. Площадь зоны жаберной крышки, соответствующая первому и второму годам жизни, у рыб из второй группы озер на 3 и 37 % (соответственно) больше, чем у рыб из первой группы (табл. 3). В отличие от рыб первой группы, у рыб из второй – прирост площади жаберной крышки в последующие годы жизни не превышал величины первого и второго года. У рыб из первой группы прирост на шестой год превышал площадь прироста первого года на 34%.

Таблица 3. Площадь прироста жаберной крышки за один год (условные единицы)

Год жизни	1 группа	2 группа
1 – й	3228±198 (58) a	3339±160 (48) a
2 – й	2219±367 (22) a	3532±91 (257) b
3 – й	2466±405 (31) a	2112±93 (253) a
4 – й	2459±494 (26) a	2221±128 (128) a
5 – й	2638± 694 (8) a	2399±307 (53) a
6 - й	4890±3067 (5) a	3189±643 (23) a

Установлена отрицательная корреляционная зависимость между величиной площади крышки, соответствующей первому году жизни, и возрастом, статистически значимая для рыб из второй группы ($r = -0.14, p < 0.0001, n = 847$).

У рыб из обеих групп озер установлена устойчивая зависимость величины прироста жаберной крышки в последующий год от прироста в предыдущий (табл. 4), за исключением величины прироста жаберной крышки первого и второго года у окуней из второй группы.

Таблица 4. Коэффициент корреляции между величиной прироста площади жаберной крышки в предыдущий год и последующий

	1 группа	2 группа
1-й и 2-й	0,41 (135)	-0,04 (800)
2-й и 3-й	0,7 (107)	0,67 (525)
3-й и 4-й	0,8 (62)	0,66 (244)
4-й и 5-й	0,64 (26)	0,65 (104)
5-й и 6-й	0,83 (14)	0,78 (45)

Соотношение полов. В первой группе рыб соотношение полов до возраста 3+ составляло 59 % (табл. 5). С увеличением возраста процент самцов в выборках снижался. Во второй группе отмечено снижение количества самцов по отношению к количеству самок в выборке в разы у рыб старше 3+ по сравнению с двухлетними.

Таблица 5. Соотношение полов (% самцов) у окуня

	1 группа	2 группа
Вся выборка	50.5 ± 9 (111) a	27,7 ± 3 (739) b
До 3 лет	59 ± 13 (54) a	39 ± 5 (298) b
3 +	48 ± 20 (25) a	25,2 ± 5 (242) a
Старше 3 лет	34,4 ± 17 (32) a	18,5 ± 5 (199) a

Низкий темп роста рыб принято считать одним из основных биологических факторов, способствующих накоплению ртути в больших количествах [4]. Однако результаты наших исследований не подтверждают данное положение. Более того, сравнение длины и веса одновозрастного окуня с разным содержанием ртути в мышцах выявило более высокие показатели в группе рыб из озер, где концентрация металла в рыбе была высокой. Различия исчезают только на 5-6 годах жизни. Аналогичную тенденцию выявил анализ прироста площади жаберной крышки. Ранее было показано, что окунь в озерах Северной Америки с уровнем рН воды 4.5 растет первые 3-4 года быстрее, чем в озерах с более высокими значениями рН [8]. В дальнейшем лидеры и аутсайдеры меняются местами. Поскольку накопление ртути происходит интенсивнее при низких значениях рН воды, можно предположить, что основной причиной наблюдавшегося канадскими учеными эффекта были различия в содержании металла в рыбе.

При более интенсивных темпах роста окунь с высоким содержанием ртути в мышцах имел низкие показатели индекса соотношения массы и длины тела окуня, что соответствует наблюдениям Санса [9]. У самок величина показателя ИС, как правило, была выше, чем у самцов. Элиминация самцов в популяциях окуня в озерах, для которых характерны высокие уровни накопления ртути, также свидетельствует об этом. Известно, что при накоплении метилртути в организме рыб снижается концентрация стероидных гормонов в плазме крови. Для

щук эффективная концентрация равна 0.56 мг/кг, для судака – 0.71 мг/кг, белого осетра – 0,2-0,3 мг/кг [10].

Таким образом, окунь из озер, для которых характерно повышенное содержание ртути в мышцах, в первые годы жизни растет быстрее, по сравнению с окунем из озер, где содержание металла в мышцах низкое. В старших возрастных группах ситуация меняется на противоположную. Высокие уровни накопления ртути в рыбе соответствуют низким показателям ИС. В озерах, условия которых способствуют накоплению ртути в окуне, количественно преобладают самки, в выборках рыб старше трех лет численность самцов резко снижается.

Литература

1. Wiener J. G., Spry D. J. Toxicological significance of mercury in freshwater fish// Environmental Contaminants in Wildlife: Interpreting Tissue Concentrations. Eds.: W.N Beyer, G.H. Heinz, A.W. Redman-Norwood. Spec. Publ. Soc. Environ. Toxicol. and Chemistry. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA. P. 297-339.
2. Vigh P., Mastala Z., van Balogh K. Comparison of heavy metal concentration of grass carp (*Stenophagoryngodon idella* Cuv. et Val.) in a shallow eutrophic lake and a fish pond (possible effect of food contamination) // Chemosphere. 1996. V. 32. № 4. P. 691-701.
3. Becker D.S., Bidham G.N. Distribution of mercury in the aquatic food web of Onondaga Lake, New York// Water, Air and Soil Pollut. 1995. V. 80. № 4. P. 563-571.
4. Verta M. Changes in fish mercury concentrations in an intensively fished lake// Can. J. Fish. Aquat. Sci. 1990. № 47. P.1888–1897.
5. Степанова И.К., Комов В.Т. Накопление ртути в рыбе из водоемов Вологодской области // Экология. 1997.Т. 28. № 4. С. 196-202.
6. Haines T.A., Komov V.T., Jagoe C.H. Mercury Concentration in Perch (*Perca fluviatilis* L.) as Influenced by Lacustrine Physical and Chemical Factors in Two Regions of Russia //Mercury Pollution Integration and Synthesis. Eds.: J. Watras and W. Huckabee. Lewis Publishers. № 5. 1994. P.397-407.
7. Комов В.Т., Гремячих В.А. и др. Содержание ртути в мышцах окуня из озер Полистово-Ловатского верхового болотного массива // Тр. Гос. природного заповедника «Рдейский». 2009. Вып.1. С.102-115.
8. Harvey H. Population responses of fish in acidified waters//Acid rain/Fisheries. Proc. Int. Symp. Ed. R.E. Johnson. 1982. P. 227-244.
9. Suns K., Hitchin G. Interrelationships between mercury levels in yearling yellow perch, fish condition and water quality// Water Air Soil Pollut. 1990. №650. P. 255–265.
10. Scheuhammer A., Meyer M., Sandheinrich M., Murray M. Effects of Environmental Methylmercury on the Health of Wild Birds, Mammals, and Fish // Ambio. 2007. XXXVI. №1. P.12-18.

СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ В ПОЧВАХ И В МЕЛКИХ МЛЕКОПИТАЮЩИХ РАЗЛИЧНЫХ БИОТОПОВ ВОРОНЕЖСКОГО ЗАПОВЕДНИКА

В.Т. Комов¹, В.А. Гремячих¹, С.Ф. Сапельников², Ю.Г. Удоенко³

¹ Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН, Борок, grva@ibiw.yaroslavl.ru; ² Воронежский государственный природный биосферный заповедник; ³ Воронежский государственный университет

Способность ртути мигрировать в атмосфере на значительные расстояния от природных и антропогенных источников эмиссии, масштабы которой оцени-

ваются в 5000 т в год, делает возможным поступление металла в наземные и водные экосистемы в количествах, представляющих угрозу для существования некоторых видов животных [1]. Для пресноводных экосистем установлены факторы и параметры среды, при которых происходит увеличение концентрации ртути в организмах высших трофических уровней. Неоднократно регистрировались высокие концентрации ртути в организме рыб из водоемов с низкими значениями рН воды с заболоченным водосборным бассейном [2, 3]. У птиц, в частности гагар, питающихся такой рыбой, отмечены нарушения воспроизводства [4]. Исследования биологических последствий накопления ртути в организме млекопитающих сконцентрированы на выдре и норке, в рационе питания которых рыба представляет неотъемлемый элемент [5].

Исследования закономерностей миграции и накопления ртути в биотических и абиотических компонентах наземных экосистем немногочисленны и носят фрагментарный характер. Несмотря на то, что содержание ртути в почвах варьирует в широких пределах [6], а теоретическая возможность ее бактериального метилирования в таких условиях (ускоряет миграцию и накопление в животных) даже не ставилась под сомнение. Мелкие млекопитающие способны накапливать тяжелые металлы в организме [7] и удобны для анализа – они не мигрируют на большие расстояния и могут отражать биогеохимические процессы в отдельных конкретных биотопах. Особенно на охраняемых территориях, где влияние деятельности человека сведено к минимуму. В связи с этим целью работы было определить зависимость содержания ртути в почвах от их физико-химических свойств и оценить связь между содержанием металла в почвах и в тканях-органах мелких млекопитающих из разных биотопов Воронежского заповедника. Воронежский Биосферный заповедник расположен на границе Воронежской и Липецкой областей в северной части островного Усманского бора и занимает площадь 31053 га. Для сбора материала были выбраны 5 биотопов, на которых в течение длительного времени проводится учет мелких млекопитающих.

Луг, на левом берегу реки Усмани, в ландшафтном плане представляющий плоскую ровную переувлажненную поверхность с площадью 12 га. Здесь распространены аллювиальные дерновые и аллювиальные луговые почвы. Грунтовые воды подступают достаточно близко к поверхности, начиная с глубины 35 см.

Ольшаник таволгово-крапивный на правом берегу р. Усмань затопляемый в половодье. Преобладающей древесной породой является ольха черная. Отмечаются отдельные деревья ивы древовидной. В напочвенном покрове произрастают крапива пушистая, таволга вязолистная, несколько видов осок. Общая площадь ольшаника 4,4 га. Почвенный покров представлен пойменными лесными почвами на глубоких торфах.

Дубрава занимает обширный участок склона к руслу реки площадью 27,8 га. Угол наклона не превышает 3-4 градусов. Доминирующей древесной породой является дуб черешчатый в возрасте 180-200 лет. В подлеске преобладают крушина ломкая и бересклет бородавчатый. В напочвенном покрове - осок и сныть обыкновенная. Почвенный покров представлен дерново-лесными псевдофибровыми супесчаными почвами.

Осинник снытево-подмаренниковый расположен на незначительном удалении от дубравы выше по склону. Рельеф имеет незначительный уклон в 0,5 градуса к югу. Занятая осинником площадь составляет 6,6 га. Преобладающей древесной породой является осина в возрасте 60-80 лет, подверженная ветровальному процессу. Напочвенный покров достаточно богат, но в отдельные годы

сильно страдает от пороев кабанов. Почвенный покров однороден и представлен дерновыми лесными глубоко оглеенными песчаными почвами.

Суборь (сосняк осоково-разнотравный) занимает площадь в 11 га. Является самым возвышенным и самым сухим участком относительно других. Доминирующей древесной породой является сосна. Отмечаются отдельные деревья березы и осины. В подлеске широко представлена малина. Почти вся поверхность почвы покрыта мощным слоем медленно разлагающегося опада листвы и хвои. Здесь распространены дерновые лесные песчаные почвы.

Пробы почв с каждого горизонта почвенного разреза были отобраны в октябре 2008г. Отлов обыкновенной и малой бурозубок *Sorex araneus* и *Sorex minutus* произведен в октябре 2008г., а рыжей полевки *Clethrionomys glareolus* в октябре 2009г. Мелкие млекопитающие отлавливались с помощью давилок Геро на стандартную приманку - хлеб, обжаренный в подсолнечном масле. В каждом биотопе на стационарных пронумерованных линиях выставляли по 50 давилок на 10 дней, на расстоянии 5 м друг от друга (всего отработано по 500 ловушко-суток). Зверьков взвешивали, снимали общепринятые промеры

Анализ содержания в почвах органического вещества, калия, кальция, магния, азота, фосфора и определение уровня рН водной вытяжки и вытяжки раствором хлорида калия проведен общепринятыми методами [8] в трехкратной повторности. Содержание ртути в почвах, органах и тканях млекопитающих в 2008 определяли на анализаторе ртути Юлиа 5, чувствительность которой была недостаточной для анализа по каждому организму животных в отдельности, поэтому пробы тканей и органов бурозубок приходилось группировать из нескольких, одинаковых по полу и сходных по массе экземпляров. Пробы высушивались до постоянного веса при температуре 39-40° С, а с 2009.анализы ртути делали методом беспламенной атомной абсорбции на анализаторе ртути РА-915⁺ (с использованием приставки ПИРО-915⁺. Точность аналитических методов измерения контролировали с использованием сертифицированного биологического материала DORM-2 и DOLT-2 (Институт химии окружающей среды, Оттава, Канада) и образцов почв СДПС ГСО 2498-83 – 2500-83 (НПО «Тайфун», г. Обнинск, Россия). Результаты обрабатывали статистически с помощью пакета программ STATGRAPHICS Plus 6.0. и представляли в виде средних значений и их ошибок ($\bar{x} \pm m\bar{x}$). Достоверность различий оценивали, используя метод дисперсионного анализа (ANOVA, LSD–тест) при уровне значимости $p \leq 0.05$.

Почвы исследованных биотопов отличались друг от друга по всем показателям. Содержание кальция, магния, калия, органического вещества в почвах ольшаника и луга многократно выше, чем в почвах субори (табл. 1). Уровень рН солевой вытяжки также был максимальным в почвах луга и ольшаника и минимальным в субори. Почвы осинника и дубравы по этим показателям имели промежуточные значения. Отличия по содержанию азота и фосфора не столь выражены. Уровни содержания азота в почвах повторяют соотношение концентраций органического вещества или суммы обменных оснований, в то время как максимальные концентрации фосфора зарегистрированы в почвах осинника и дубравы. Содержание анализированных элементов, как правило, снижалось от верхнего горизонта к нижнему. Исключение составили почвы ольшаника, где второй торфяной горизонт оказался самым насыщенным двухвалентными катионами. Содержание ртути в почвах всех биотопов максимально в верхнем горизонте и снижалось в ряду луг > ольшаник > дубрава > осинник > суборь. Корреляционный анализ зависимости содержания ртути в почвах всех горизонтов всех биотопов от химических показателей почв выявил только положительные связи (табл. 2).

Методом пошаговой множественной регрессии получено уравнение зависимости содержания ртути в почвах от их химического состава, в которое вошли только два показателя – концентрация азота и уровень рН солевой вытяжки:

$$\text{Hg, мг/кг} = -0,076 + 0,001 \cdot \text{N, мг/100 г} + 0,017 \cdot \text{pH}_{\text{сол}} \quad R_{\text{sq}}=48,4 \quad p < 0,003.$$

Содержание ртути в органах и тканях минимальным было у рыжей полевки, а максимальным у обыкновенной бурозубки (табл. 3). Разница в уровнях содержания ртути в мышцах разных животных выражена меньше, чем в печени и, особенно, в почках. В целом, у полевки содержание ртути в печени не отличалось статистически значимо между животными из разных биотопов, в то время как концентрация в мышцах и почках у особей из субори в разы превосходили значения у полевок из других биотопов. При этом у полевок из субори масса тела была минимальной. Содержание ртути в ткани кишечника и в химусе у рыжей полевки из дубравы существенно превышало аналогичные показатели у грызунов из осинника и ольшаника.

Таблица 1. Химический состав почв

Биотоп	Точка	Горизонт (глубина, см)	Hg, мг/кг	Гумус %	рН вытяжки		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Сумма	N	P	K ⁺			
					КСл	водная							Мг-экв/100 г		
													мг/100 г		
Суборь	1	A (0-12)	0,007	1,6	4,1	5,1	2,9	2,7	5,6	11,5	7,8	5			
		B (12-44)	0,005	0	4,7	6,3	1,1	0,5	1,6	-	-	-			
	2	A (0-11)	0,005	1,6	4,2	4,9	2,2	1,3	3,5	11,2	7,2	4,8			
		B (11-44)	0,005	0,1	4,9	6	1,7	1,2	2,9	-	-	-			
Осинник	1	A (0-18)	0,015	4,6	5,1	5,9	25,1	2,2	27,4	31,6	28	17			
		B (18-40)	0,002	0,2	4,2	5,7	3,6	2,3	5,9	3,7	2,6	3,5			
	2	A (0-24)	0,011	4,6	5,1	5,8	26	1,9	27,9	30,2	28	17,5			
		B (24-44)	0,005	0,3	4,3	5,8	3,6	1,8	5,4	3,7	2,5	2,9			
Дубрава	1	A (0-9)	0,045	4,6	5,1	5,9	25,1	2,2	27,3	31,6	28	17			
		AB (9-20)	0,007	0,5	5,1	6,6	3,3	0,6	3,9	4,6	8	0,8			
		BE (20-50)	0,002	-	5,6	6,5	2,2	1,3	3,5	-	-	-			
	2	A (0-10)	0,079	4,3	5	5,9	28,2	3,2	31,4	28,3	32	14			
		AB (10-21)	0,005	0,5	5,1	6	3,5	0,9	4,4	4,6	7,8	0,8			
		B 21-45)	0,004	-	5,6	6,9	2,5	1,2	3,7	-	-	-			
Ольшаник	1	T1 (0-15)	0,068	55,8	5,2	5,5	59,4	9,1	68,5	23,8	17,5	27,6			
		T2 (15-45)	0,024	23,4	5,4	5,9	116,4	20	136,4	14,3	4	16			
		TG (45-60)	0,018	16,3	5,2	5,8	84,2	8,4	92,6	16,7	6	21,4			
	2	T1 (0-20)	0,045	60,7	5,1	5,9	64,1	1,9	66	29,8	15,5	25,2			
		T2 (20-50)	0,044	18,3	5,9	6,6	91,5	11,1	102,6	28,8	9,2	29,8			
		TG (50-60)	0,053	16,1	5,7	6,6	4,2	2,4	6,6	15,3	3	8,9			
Луг	1	Ad (0-6)	0,067	14,6	6	7	54,5	10,6	65,1	12,1	9,5	12			
		AT(6-18)	0,068	9,4	6,3	7,2	42,5	16,8	59,3	18,3	7,1	7,8			
		G (18-40)	0,015	1,8	6,5	7,8	30,3	13,4	43,7	8,8	5,4	6,3			
	2	T1 (0-15)	0,059	33,2	5,3	6,3	82,4	12,5	94,9	31,8	18,3	22,3			
		T2 (14-31)	0,060	28,6	5,7	6,4	77,4	4,8	82,2	28,8	15,4	10,7			
		TG (31-46)	0,034	25,7	5,3	6,1	72,9	6,2	89,1	-	13,3	16,3			

Количество бурозубок, отловленных в субори, осиннике и дубраве было значительно меньше, чем в ольшанике и на лугу. Измеренные концентрации ртути в органах и тканях бурозубок из этих биотопов были близки, что позволило объединить показатели этих животных в одну группу. Содержание ртути у бурозубок из субори, осинника и дубравы было значительно ниже, чем у животных из ольшаника и луга. Статистически значимые различия у обыкновенной бурозубки установлены для всех измеренных органов и тканей, а у малой бурозубки только для почек, из-за относительно низких концентраций и высокой вариабельности этого показателя в мышцах и печени.

Таблица 2. Корреляционные связи содержания ртути и химических показателей почв

Показатель (количество проб)	Коэффициент корреляции, r	Уровень значимости, p
Органическое в-во, % (23)	0,56	0,004
N, мг/100 г (20)	0,56	0,008
Ca+Mg, мг-экв/100 г (25)	0,53	0,005
Ca, мг-экв/100 г (25)	0,53	0,005
K, мг/100 г (21)	0,48	0,02
Mg, мг-экв/100 г (25)	0,46	0,02
pH сол (25)	0,47	0,02
P, мг/100 г (21)	0,36	0,10
pH водн (25)	0,21	0,30

Таблица 3. Масса тела и содержание ртути в органах и тканях животных (кол-во проб)

	Суборь	Осинник	Дубрава	Ольшанник	Луг
Рыжая полевка					
Масса, г	15,8+0,7 (8)а	17,4+0,7 (16) ab	17,2+0,5 (19) ab	18,9+0,3 (63)b	18,2+0,4 (20) ab
Мышцы	0,020+0,004 (8) b	0,009+0,002 (16) a	0,010+0,002 (17) a	0,012+0,001 (63) ab	0,013+ 0,003 (19) ab
Печень	0,026+0,007 (7) a	0,016+0,007 (16) a	0,012+0,002 (17) a	0,015+0,001 (62) a	0,016+0,003 (18) a
Почки	0,090+0,014 (9) b	0,012+0,001 (17) a	0,032+0,007 (17) a	0,027+0,003 (60) a	0,036+0,007 (19) a
Мозг	0,031+0,011 (7) ab	0,006+0,001 (14) a	0,005+0,001 (17) a	0,015+0,003 (59) a	0,034+0,001 (21) b
Кишечник	-	0,010+0,005 (9) a	0,022+0,006 (9) b	0,013+0,004 (19) ab	0,01 (1) ab
Химус	-	0,010+0,002 (9) a	0,033+0,012 (10) b	0,018+0,004 (19) a	-
Бурозубка малая					
Масса, г	2,62+0,05 (6) a	2,65+0,05 (2) a	2,62+0,05 (5) a	2,76+0,04 (21) a	2,65+0,04 (31) a
Мышцы	0,041+0,003 (6) a			0,084+0,025 (8) a	0,123+0,037 (12) a
Печень	0,087+0,036 (5) a			0,161+0,041 (8) a	0,111+0,022 (10) a
Почки	0,067+0,001 (5) a			0,153+0,013 (8) b	0,209+0,014 (11) c
Бурозубка обыкновенная					
Масса, г	6,3+0,5 (2) a	6,5+0,1 (5) a	6,5+0,1 (6) a	6,8+0,1 (28) ab	7,0+0,1 (31) b
Мышцы	0,041+0,009 (8) a			0,369+0,032 (11) b	0,248+0,061 (12) b
Печень	0,092+0,026 (8) a			0,273+0,032 (11) b	0,262+0,040 (11) b
Почки	0,128+0,018 (8) a			0,500+0,062 (11) b	0,458+0,073 (12) b

Примечание: a,b,c – различные буквенные символы в строке означают статистически значимые различия.

Таким образом, на ограниченной территории заповедника содержание ртути в почвах варьирует в широких пределах и положительно коррелирует с концентрацией органического вещества, катионов и общего азота. Содержание ртути в органах и тканях рыжей полевки не зависит от концентрации металла в почве, в то время как у бурозубок связь показателей статистически значима.

Литература

1. Swain E.B., P.M. Jakus, G. Rice et al. Socioeconomic Consequences of Mercury Use and Pollution//Ambio. 2007. v. XXXVI. N 1. P.45-61.

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. Haines T.A., Komov V.T., Jagoe C.H. Mercury Concentration in Perch (*Perca fluviatilis*) as Influenced by Lacustrine Physical and Chemical Factors in Two Regions of Russia // Mercury Pollution Integration and Synthesis. Lewis Publ. NY, 1994. P. 397-407.

4. M. Burgess N.M., M. W. Meyer Methylmercury exposure associated with reduced productivity in common loons // Ecotoxicology. 2008. v.17. P. 83–91.

5. Scheuhammer A., M. Meyer, M. Sandheinrich, M. Murray. 2007. Effects of Environmental Methylmercury on the Health of Wild Birds, Mammals, and Fish. *Ambio*. v.XXXVI. N 1. P. 12-18.

6. Мешкинова С.С., А.В.Пузанов, Н.А. Мешков Ртуть в черноземных и каштановых почвах долины средней Катуни // Мир науки культуры, образования. 2007. N 3. С. 19-22.

7. Vucetich L.M., J.A. Vucetich, L.B. Cleckner et al. Mercury Concentration in Deer Mouse (*Peromyscus maniculatus*) Tissues from Isle Royale National Park // Environmental Pollution. 2001. V. 114. P. 113-118.

8. Ариунукина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1961. 486 с.

СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ В ОРГАНАХ И ТКАНЯХ РУССКОЙ ВЫХУХОЛИ В ЛИПЕЦКОЙ ОБЛАСТИ

В.Т. Комов¹, А.И. Землянухин², В.А. Гремячих¹

¹ Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН; ² Липецкий государственный педагогический университет; vkotov@ibiw.yaroslavl.ru

Выхухоль – *Desmana moschata* Linnaeus реликтовый вид, эндемичный территории России. Её естественный ареал ограничен бассейнами Днепра, Волги, Дона и Урала. Современный ареал имеет разорванный характер. Животное водится также в Казахстане; на Украине, в Литве и Белоруссии – исключительно редка. В доисторические времена она встречалась в Европе вплоть до Британских островов [1]. Мелкое (крупнее крысы) животное с длинным хвостом и короткими конечностями. Длина тела 180–215 мм, хвоста 170–205 мм, масса 380–520 г.

Выхухоль обитает в стоячих или медленно текущих водах речных заводей, стариц и пойменных болот и озер [2]. На севере области распространения она охотно заселяет зарастающие лесные озера. На юге – встречается по широким речным поймам, среди полузатопленного ольхового леса. Оптимальные условия для жизни выхухоли имеются в водоемах глубиной от 1 до 2 м, более мелкие водоемы непригодны в связи с зимним промерзанием. Животное питается мелкими водными животными: моллюсками, насекомыми, пиявками, мелкой рыбой, личинками насекомых, лягушками. Из растительной пищи – охотно поедает корневища водных растений. Состав пищи выхухоли меняется в зависимости от типа водоема и времени года. Она активна в течение круглого года. Продолжительность жизни составляет 4–5 лет.

В 2003–2009 гг. удалось собрать 9 погибших особей выхухоли. Преимущественно из рыболовных сетей местных рыбаков и найденных в прибрежной зоне рек Добринского р-на Липецкой области. Плохая сохранность тушки не всегда позволяла сделать анализ содержания ртути (Hg) во всех внутренних органах. У отдельных экземпляров отсутствовали сердце, селезенка, кишечник или эти органы были сильно разложившимися.

После взвешивания и измерения длины, тушки животных помещались в полиэтиленовые пакеты и замораживались до последующего определения ртути. Анализы ртути делали методом беспламенной атомной абсорбции на анализаторе ртути РА-915⁺ (с использованием приставки ПИРО-915⁺. Точность аналитических методов измерения контролировали с использованием сертифицированного биологического материала DORM-2 и DOLT-2 (Институт химии окружающей среды, Оттава, Канада).

Содержание ртути во всех органах и тканях варьировало в широких пределах (рис.).

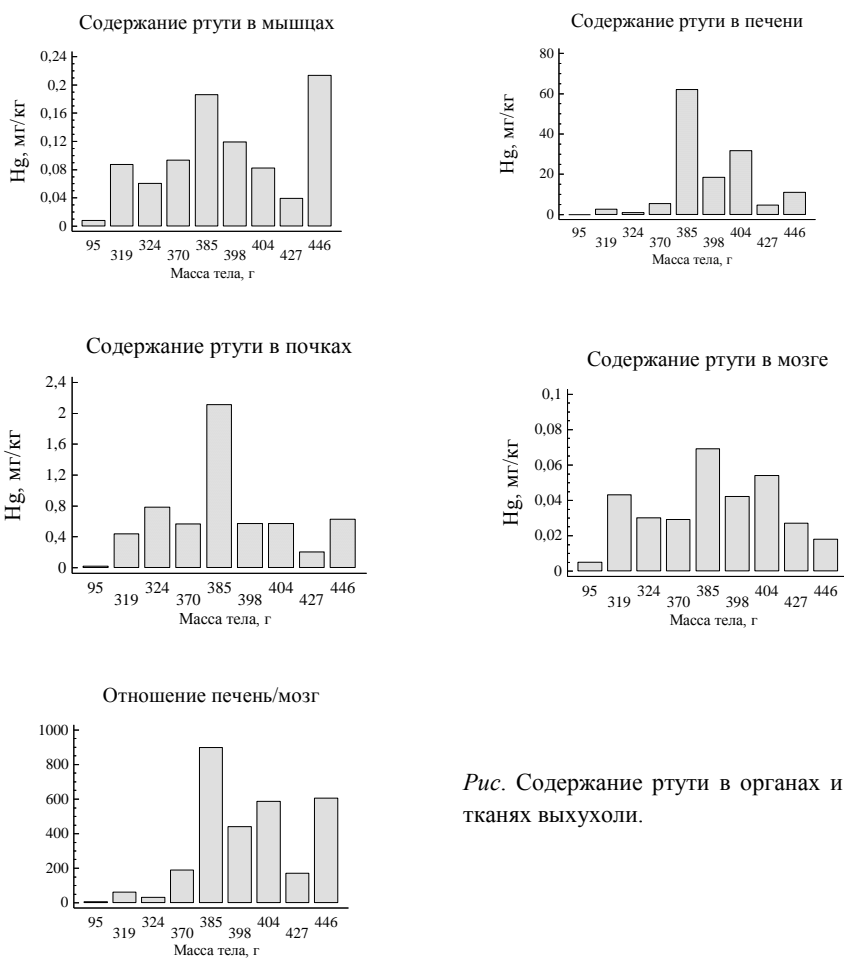


Рис. Содержание ртути в органах и тканях выхухоли.

Минимальные значения показателя зарегистрированы у экземпляра с самой маленькой массой тела от 0.005 – в мозге до 0.03 мг Hg/kg сырой массы – в печени. Зависимость концентрации металла от размера животных выражена слабо, за исключением содержания Hg в мышцах ($r=0.61$, $p=0.08$). Содержание ртути увеличивается в ряду: мозг<мышцы<почки<печень. Наименьшие отличия между животными наблюдались по уровням накопления металла в мозге, в то время как содержание его в печени было выше на порядки и достигало десятков миллиграмм ртути на 1 кг сырого веса (максимально 62 мг Hg /кг сырой массы). Со-

хранившиеся ткани сердечной мышцы, кишечника и селезенки у некоторых животных содержали ртути больше, чем мозг и мышцы, но меньше, чем почки и печень.

Проведенный анализ позволяет выделить несколько моментов, отличающих накопление и распределение ртути по органам и тканям выхухоли, от других млекопитающих. Во-первых, значительная вариабельность уровней накопления металла в печени и мышцах, по сравнению таковыми в почках, способных накапливать значительные количества соединений ртути. Во-вторых, большой разброс значений показателя между разными органами и тканями. Как правило, в организме млекопитающих концентрации Hg в печени и почках выше, чем в мышцах и мозге в 2–5 раз, у выхухоли – в десятки и сотни [3,4]. И, наконец, исключительно высокие уровни накопления ртути в печени у отдельных экземпляров.

Литература

1. Красная книга РСФСР: Животные. М. Россельхозиздат.1983. 455 с.
2. *Землянухин А.И.* Русская выхухоль в Липецкой области. Липецк, ЛГПУ, 2009, 104 с.
3. *Степина Е.С.* Содержание ртути в органах и тканях млекопитающих Вологодской области // Настоящий сборник.
4. *Комов В.Т., В.А. Гремячих, С.Ф. Сапельников и Ю.Г. Удоденко.* Содержание ртути в почвах и в мелких млекопитающих различных биотопов Воронежского заповедника // Настоящий сборник.

БИОМОНИТОРИНГОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РТУТИ В КОМПОНЕНТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Е.Е. Ляпина, Е.А. Головацкая, И.И. Ипполитов

*Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН,
Томск; EELDV@mail.ru*

Ртуть – один из химических элементов, который содержится практически во всех сферах окружающей среды: атмо-, гидро-, лито-, а так же биосфере. Распространение Hg происходит в основном с атмосферным и водным переносом, а также по трофическим цепочкам. При этом этот токсичный элемент накапливается в количествах тем больших, чем дальше Hg продвинулась по пищевой цепи. И, следовательно, степень негативного влияния пропорциональна ее количеству в том или ином объекте окружающей среды, и, в конечном счете, оказывает существенное влияние и на человека [1]. Кроме того, многие дары природы активно используются человеком в пищу, а значит, непосредственно влияют не только на потребляющих зараженные природные продукты людей, но и на последующие поколения из-за эмбриотоксического, гонадотоксического, генотоксического и тератогенного воздействия ртути [2].

В связи с вездесущностью ртути и широким спектром ее негативного влияния особую важность приобретают природные компоненты, которые могут использоваться как индикаторы ее атмосферной эмиссии: грибы, лишайники, мхи.

В качестве биоиндикаторов, отражающих степень ртутной нагрузки на территорию Томской области были выбраны растительные объекты, выросшие

как в подверженных антропогенному воздействию, так и в относительно незагрязненных торфоболотных экосистемах: сфагновые мхи (*Sphagnum* sp.), лишайники (*Cladonia stellaris* (Opiz) Pauzor and Vezda, *Cladonia arbuscula* (Wallv) Flot. ssp. *Mitis* (Sandst.) Ruoss, *Cladonia deformis* (L.) Uoffm, *Cladonia cornuta* (L.) Uoffm, *Cladonia stygia* (Fv.) Ruoss, *Evernia mesomorpha* Nyl., *Usnea subfloridana* Stirt.), грибы (подберезовик обыкновенный (*Leccinum scabrum*), моховик желто-бурый (*Suillus variegatus*), груздь черный (*Lactarius nekator*), груздь настоящий (*Lactarius resimus*)). Характеристики ключевых участков отбора проб, а также концентрация ртути в торфе приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика исследуемых торфяных месторождений [3]

Ключевой участок	Мощность торфяной залежи, м	Концентрация ртути в торфе, нг/г	Место расположения	
<i>т.м. Бакcharское, олиготрофное болото (естественный участок)</i>				
Заболоченный лес (БЗЛ)	0,2	209(277-129)*	Бакcharский район, Томская область	
Высокий рям (БВР)	1,0	128(192-67)		
Низкий рям (БНР)	3,0	54(104-19)		
Осоково-сфагновая топь (БОТ)	2,7	60(120-19)		
<i>т.м. «Васюганское», олиготрофное болото (участок лесомелиорации)</i>				
Низкий рям (ВНРмел)	2,8	47(90-10)		
<i>т.м. «Сухое-Вавиловское», эвтрофное болото (выработанный участок)</i>				
«Сухое-Вавиловское» (СВ)	2,6	24(76-11)		
<i>т.м. «Самара», эвтрофное болото (естественный участок)</i>				
Ерниково-осоковый фитоценоз (СЭБ)	3,7	76(184-12)		
<i>т.м. «Таган», эвтрофное болото (выработанный участок)</i>				
Таган (Т)	1,4	85(305-24)	Томский р-н, Томская область	

* Среднее (максимум-минимум).

Определение содержания ртути проводилось ртутным газоанализатором РГА-11 методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Предел обнаружения ртути составляет 0,1 нг/г, погрешность определения 30% [4]. Методика определения содержания ртути в почве была разработана в Институте мониторинга климатических и экологических систем СО РАН совместно с лабораторией контроля окружающей среды химического факультета ТПУ [5]. Концентрации ртути рассчитаны на 1 г сухого вещества пробы.

Грибы. Грибы играют важную роль в минерализации органического вещества и образования гумуса в экосистемах [6] и способны накапливать ртуть и другие тяжелые металлы до высоких концентраций. К сожалению, особенности распределения ртути в разных грибах и разных ландшафтных зонах изучены не достаточно. Содержание ртути в исследуемых грибах изменяется от 16 нг/г в грузде настоящем выросшем на окраине эвтрофного болота до 162 нг/г в подберезовике заболоченного леса (рис. 1). В работе [7] несколько большие содержания ртути отмечаются в губчатых грибах. В наших данных эта закономерности также наблюдается. На т. м. «Самара» и «Васюганское» значения Hg в грузде меньше, чем в моховике. Концентрации ртути в грибах, собранных в черте г. Томска в целом не превышают значения в других точках апробирования, хотя и заметно некоторое увеличение содержания Hg в грузде обыкновенном (табл. 2).

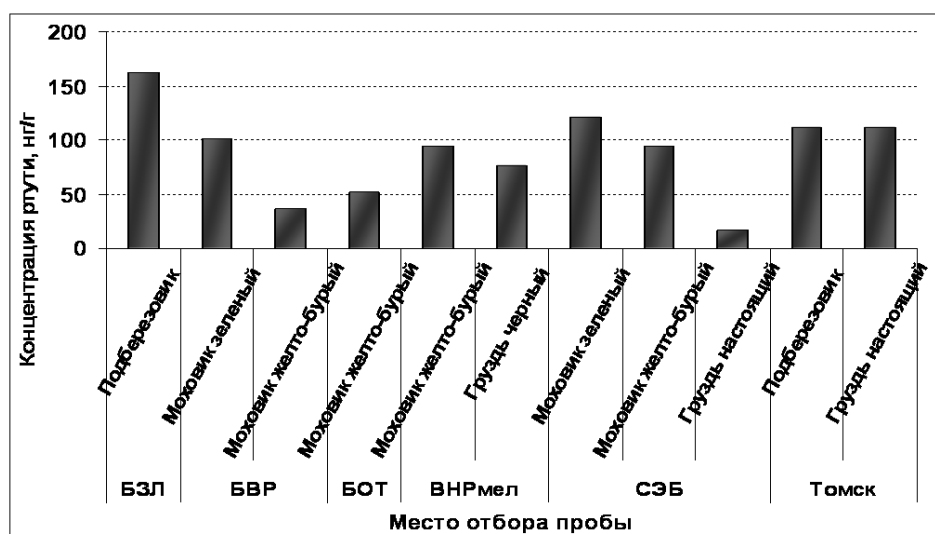


Рис. 1. Содержание ртути в грибах Томской области, нг/г.

Таблица 2. Содержание ртути в биообъектах Западной Сибири

Место отбора пробы	Природный объект	Hg, нг/г	$K_b = \text{CHg}_{\text{раст}} / \text{CHg}_{\text{почв}}$	Литературный источник
<i>Грибы</i>				
Алтайский край	Груздь	35	0,76	7
	Дождевик	790-5130/1780 ⁴	128	
	Подберезовик	290-570/393		
	Моховик	47		
Республика Алтай	Дождевик	790-5600/2393	7,3-48,5	
Новосибирская область	Дождевик	630-5400/3015		
Томская область	Груздь	14-118/71 ²	0,2-1,24	8
	Дождевик	1271-3250/2241	26,3	
	Подберезовик	110-171/137	0,3-0,77	
	Моховик	37-107/84	0,31-1,5	
<i>Лишайники</i>				
Алтайский край	эпигейные	1-380/63*		7
Республика Алтай	эпигейные	1-160/52		
	эпифитные	140-320/230		
Новосибирская область	эпигейные	30-160/64		9
	эпифитные	160-420/380		
Томская область	эпигейные	35-95/59	0,37-1,01	8
	эпифитные	233-366/291		
<i>Мхи</i>				
Алтайский край	зеленый	27-460/104*		7
Республика Алтай	зеленый	35-880/163		
Томская область	сфагнум	27-90/58	0,39-1,03	8

1 - min-max/среднее, 2 – жирным шрифтов выделены литературные данные

Использование грибов в биомониторинге затруднительно из-за короткого периода их жизни и нерегулярной продукции. Кроме того, исследования осложняются редкостью сбора грибов одного и того же вида на одной и той же терри-

тории. Это делает невозможным планомерный сбор образцов, а значит, искажает достоверность и закономерность получаемых результатов. Но, несомненно, стоит следить за содержанием опасных веществ, в том числе и ртути в съедобных грибах, с точки зрения определения риска при употреблении их в пищу.

Лишайники – одни из наиболее чувствительных к загрязнению организмов, и поэтому, они могут быть использованы в качестве индикаторов компонентов загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, и составление картограмм концентраций токсикантов в растениях может отражать границы воздушно-го загрязнения [10]. Способность к биоаккумуляции у лишайников гораздо выше, чем у многих сосудистых растений, в виду особенностей их морфологии и физиологии. Кроме того, они способны накапливать загрязнения в течение всего года и даже при пониженных температурах воздуха. Так же стоит отметить, что в отличие от сосудистых растений, лишайники не сбрасывают пораженные токсичными веществами части [9].

Количество ртути, накопленное лишайниками – результат глобального и регионального атмосферного переноса. Значение средних концентраций в эпигейных лишайниках Томской области не изменяется в зависимости от места отбора пробы, существенное отличие (в 3,5 раза) отмечается в накоплении ртути

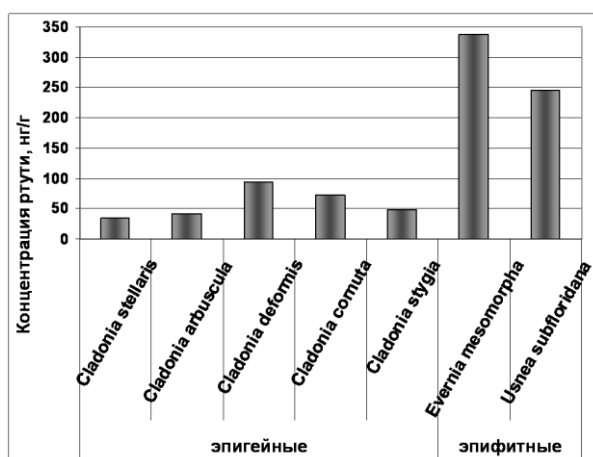


Рис. 2. Содержание ртути в лишайниках Томской области, нг/г.

эпифитными видами лишайников (рис. 2). Это объясняется высокой чувствительностью эпифитных видов лишайников (*Evernia mesomorpha* Nyl., *Usnea subfloridana* Stirt.) к составу атмосферных выпадений. Накопление ртути лишайниками зависит от атмосферно-геохимических условий. Поглощение ртути – процесс пассивный, основанный на физико-химических свойствах мембран и не затрагивающий метаболические процессы [11].

Мхи имеют ряд общих черт с лишайниками – сравнительно небольшие размеры, многолетний цикл развития, близкие физиологические и экологические свойства. Этим объясняется частое параллельное использование мхов и лишайников в биоиндикационных исследованиях.

Величина содержания загрязняющих веществ во мхах зависит от ряда факторов: степени и состава загрязнения окружающей среды, сорбционной емкости различных видов, времени экспонирования в условиях загрязнения и, в том числе, от скорости роста растений. Измерение концентраций загрязняющих веществ в мхах рода *Sphagnum* может служить двойной цели: выявлению как пространственной, так и временной специфики в отложении избыточных концентраций токсикантов исключительно атмосферного происхождения [12].

Исследованные мхи собирались как на участках фоновых болотных массивов, так и на участках осушенных болот. Средние содержания ртути во мхах Томской области варьируют от 28 до 78 нг/г (рис. 3), что соответствует средним значениям для мхов Алтайского края (от 50 до 90 нг/г). Эффект аккумуляции ртути мхами достигается за счет большой сорбционной поверхности на единицу массы [10]. Неоднородность в содержании Hg в общем не зависит от места отбора пробы, хотя некоторая связь между количеством ртути во мхах и содержанием

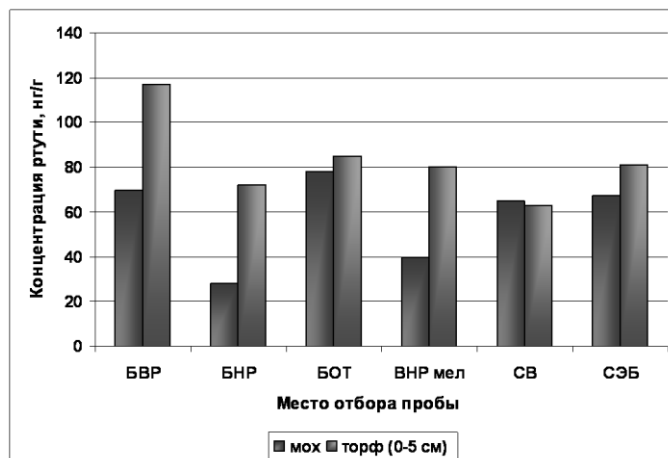


Рис. 3. Содержание ртути в мхах Томской области, нг/г.

ее в торфе наблюдается в пунктах т.м. «Бакчарское».

Концентрации ртути в грибах, лишайниках и мхах, собранных в Томской области сопоставимы с данными, полученными для других регионов Зап. Сибири: Алтайского края, республики Алтай и Новосибирской области (табл. 2), а также других стран мира (табл. 3).

Таблица 3. Характерные уровни содержания ртути в растительности различных регионов мира

Регион	Среднее, нг/г	Литературный источник
Мхи		
Исландия	24-540	2
Гавайи	5-250	
Канада	9-213	
Россия	74	
Лишайники		
Исландия	220-240	2
Гавайи	20-200	
Канада	9-213	
Россия	30-420	
Словения (Идрия)	230-23000	
Россия	30-5600	
Грибы		
Гавайи	20-1160	2
Канада	18-222	13
Россия	30-5600	6

Коэффициент биоаккумуляции (далее K_6) является хорошим показателем интенсивности вовлечения ртути из почв в состав живого вещества. Однако этот показатель не зависит от величины элемента в почве, а лишь характеризует интенсивность вовлечения Hg в биологический круговорот. Другими словами, показывает величину биодоступных соединений ртути в субстрате [14]. Коэффициенты биоаккумуляции (табл. 2), рассчитанные для всех грибов сравнимы с данными, представленными в литературе. K_6 ртути для растительности суши составляет 7,58, что говорит о ее биологическом накоплении. При значении $K_6 < 1$ про-

исходит захват элемента растениями, при $K_6 > 1$ – накопление [14]. K_6 эпигейных видов лишайников и мхов, а также всех исследованных грибов, за исключением дождевиков, свидетельствует о биологическом захвате ртути. Коэффициент биоаккумуляции у дождевиков говорит о накоплении Hg (табл. 2).

По полученным в ходе исследования биообъектов Томской области данным можно сказать, что концентрации ртути соответствуют приведенным в литературе, близки к фоновым, и не превышают ПДК. А значит, могут быть использованы в качестве фоновых значений для оценки степени антропогенной нагрузки в городах, вблизи промышленных объектов, а также как показатель регионального и глобального переноса ртути.

Литература

1. *Фомин Б.Н., Николишин И.Я., Воронская Г.Н. и др.* Экспериментальная проверка гипотезы о транспирации металлов растениями // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. Л.: Гидрометеиздат, Т. XII. 1989. С. 251-258.
2. *Янин Е.П., Артамонова В.Г., Полканова Е.К.* Ртуть. Комплексная система безопасности // Сборник материалов III-й научно-технической конференции. СПб. 1999, с. 26, 125.
3. *Ляпина Е.Е., Головацкая Е.А., Ипполитов И.И., Прейс Ю.И.* Ртуть в природных объектах Западной Сибири / Химия в интересах устойчивого развития, № 17, 2009, с. 167-173.
4. Газоанализатор ртутный РГА-11. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. АМЯ 2.770.001.Томск, КТИ “Оптика”, 1990.
5. Свидетельство № 08-48/034 о метрологической аттестации методики количественного химического анализа почв на содержание микроколичеств ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии, ИОМ, Томск, 1992.
6. *Большаков А.П., Дьякова Н.И., Птушко Л.И. и др.* К фитогеохимии ртути / Биогеохимия растений. Тр. Бурятского ин-та естественных наук, вып. 2, 1969, с. 183-189.
7. *Аношин Г.Н., Маликова И.Н., Ковалев С.И. и др.* Ртуть в окружающей среде юга Западной Сибири // Химия в интересах устойчивого развития, т. 3, № 1-2, 1995, с. 69-111.
8. *Ляпина Е.Е., Головацкая Е.А., Ипполитов И.И.* Исследование содержания ртути в природных объектах Западной Сибири / Сибирский экологический журнал, № 1, 2009, с. 3-8.
9. *Свирко Е.В., Страховенко В.Д.* Тяжелые металлы и радионуклиды в слоевищах лишайников в Новосибирской области, Алтайском крае и республике Алтай / Сибирский экологический журнал, № 3, 2006, с. 385-390.
10. *Исидоров В.А.* Введение в экокхимическую токсикологию. СПб: Химииздат, 1999, с. 144.
11. *Лархер В.* Экология растений. М., 1978, с. 185.
12. *Черненко Т.В.* Реакция лесной растительности на промышленное загрязнение. М: Наука, 2002, с. 191.
13. *Лапердина Т.Г.* Определение ртути в природных водах. Новосибирск “Наука”, 2000. с. 10-20, 77-124, 147-152.
14. *Летувнинкас А.И.* Антропогенные геохимические аномалии и природная среда. Томск: Изд-во НТЛ, 2002. С. 290.

РТУТЬ, СВИНЕЦ И КАДМИЙ В КРОВИ ЖИТЕЛЕЙ СЕВЕРНЫХ РЕГИОНОВ РОССИИ

Т.Н. Моршина, Е.Л. Баранова, Е.П. Вирченко, Л.П. Копылова, Т.Б. Мамченко

ГУ «НПО «Тайфун», Обнинск; morshina@typhoon.obninsk.ru

В рамках международного проекта GEF/АМАР «Устойчивые токсичные соединения, безопасность питания и коренные народы Крайнего Севера России» нами проводились исследования содержания ртути, свинца и кадмия в пробах материнской крови и пуповинной крови новорожденных детей, а также в крови коренного населения Крайнего Севера. Для анализа были предоставлены образцы цельной крови, отобранные у жителей Чукотского полуострова (Чукотский, Анадырский и Иультинский районы, г. Анадырь и п. Канчалан), Кольского полуострова (села Ловозерово и Краснощелье), Ненецкого автономного округа, полуострова Таймыр (города Дудинка, Хатанга, Норильск). Объектами исследований явились пробы цельной крови родильниц, новорожденных детей и коренного взрослого населения. В качестве контрольной группы обследовали взрослое население Измерского и Ижемского районов республики Коми, расположенных на южной границе изучаемой территории.

Содержание ртути в крови определялось методом холодного пара на спектрофотометре Перкин Элмер 3030 В с ртуть-гидридной приставкой MSH 15. Разложение крови проводили концентрированной серной кислотой в присутствии избытка перманганата калия. Содержание ртути в приготовленных для анализа образцах измеряли методом добавок. В качестве восстановителя был использован хлорид олова. Точность выполнения анализа контролировалась по сертифицированному образцу SRM 966, аттестованному на содержание ртути. Погрешность измерения составляла не более 20%. Предел обнаружения ртути в крови - 1,0 мкг/л. Содержание свинца и кадмия в крови определялось методом беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре Перкин Элмер Z 3030 с зеемановской коррекцией фона. Для разрушения матрицы и перевода металлов в раствор пробы крови обрабатывались смесью 2N азотной кислоты с 2 % раствором Triton X 100 и центрифугировались в течение 15 мин при 3000 об/мин. Измерения проводились методом добавок. В качестве модификатора матрицы использовался пирофосфат натрия. Правильность выполнения анализа контролировалась по сертифицированному образцу бычьей крови BCR-195, аттестованному на содержание свинца и кадмия. Для оценки погрешности определения свинца и кадмия в разных диапазонах концентраций проводились измерения неразбавленного образца крови и образца разбавленного в 10 раз. Погрешность анализа сертифицированного образца находилась в пределах 15% для свинца и 20% для кадмия. Предел обнаружения для кадмия составил 0,1 мкг/л, для свинца 5,0 мкг/л.

Распределение обследованного населения по уровням содержания металлов в крови приведено на рис. 1-3. Как видно из рис.1, у 39% детей и 32% родильниц, содержание ртути в крови составляет менее 1 мкг/л. Превышение порогового уровня 5,8 мкг/л, установленного агентством окружающей среды США, отмечено примерно у 7% родильниц и у 3% детей. Менее 0,5% родильниц имеют концентрации ртути в крови выше допустимого уровня 20 мкг/л, установленного министерством здравоохранения Канады для женщин.

Среди обследованного коренного населения выявлено 23% жителей с концентрациями ртути в крови выше 5,8 мкг/л, 2 % - с уровнями выше 20 мкг/л и примерно 7,5 % - ниже 1 мкг/л. Средние концентрации ртути в крови родильниц

Ненецкого АО и Кольского полуострова составляют 0,8-0,9 мкг/л, а на Чукотке и Таймыре - 1,3-1,4 мкг/л. Максимальное накопление ртути в крови коренного населения отмечено на Чукотке (табл. 1).



Рис. 1. Распределение обследованного населения по содержанию ртути в крови.



Рис. 2. Распределение обследованного населения по содержанию свинца в крови.



Рис.3. Распределение обследованного населения по содержанию кадмия в крови.

В крови коренного населения районов республики Коми превышение безопасного уровня ртути (20 мкг/л) не обнаружено, концентрации выше 5,8 мкг/л отмечены только у 6% жителей. Основная часть населения (около 40%) имеет концентрации ртути в крови от 1 до 2 мкг/л, 10 % - ниже 1 мкг/л. Примерно такие же значения среднего содержания ртути в крови - 1,38 мкг/л были получены в результате исследований сельского населения Иркутской области [1].

Таблица 1. Средние геометрические значения и диапазоны концентраций ртути, кадмия и свинца в крови, мкг/л

Группа населения	n	Hg	Cd	Pb
<i>Чукотка</i>				
Родильницы	99	1,28 (н.о. – 7,7)	0,81 (н.о. – 4,73)	40,4 (13,2 – 227)
Дети	70	1,11 (н.о. – 4,1)	0,21 (н.о. – 3,97)	36,1 (14,3 – 210)
Коренное население	30	6,05 (н.о. – 28,6)	1,03 (н.о. – 4,56)	62,3 (15,9 – 196)
<i>Кольский п-ов</i>				
Родильницы	7	0,89 (н.о. – 2,4)	0,27 (н.о. – 1,28)	28,2 (16,5 – 52,2)
Дети	6	0,85 (н.о. – 1,7)	0,09 (н.о. – 0,57)	21,1 (12,2 – 29,0)
Коренное население	39	5,14 (1,0 – 11,8)	0,52 (н.о. – 1,24)	38,8 (12,0 – 165)
<i>Ненецкий АО</i>				
Родильницы	21	0,80 (н.о. – 5,6)	0,47 (н.о. – 2,75)	32,1 (5,0 – 92,2)
Дети	21	0,70 (н.о. – 2,7)	0,19 (н.о. – 0,70)	23,1 (5,0 – 63,2)
<i>Таймыр</i>				
Родильницы	77	1,39 (н.о. – 20,1)	0,67 (н.о. – 2,90)	36,6 (10,1 – 176)
Дети	78	1,14 (н.о. – 17,5)	0,13 (н.о. – 0,87)	26,4 (5,7 – 144)
Коренное население	5	3,10 (1,0 – 7,5)	0,95 (н.о. – 1,81)	90,3 (49,9 – 140)
<i>Республика Коми</i>				
Коренное население	100	2,11 (н.о. – 10,4)	0,31 (н.о. – 1,48)	28,5 (11,0 – 87,5)

По результатам национальных обследований, проведенных в Германии, США и Канаде, уровень общей ртути в крови жителей в возрасте от 18 до 79 лет составил 0,58-0,91 мкг/л [2]. По данным [3] среднее содержание общей ртути в крови родильниц материковой части Канады составляет 0,9-1,4 мкг/л, в крови родильниц побережья уровни ртути значительно выше (2,1-10,4 мкг/л). Максимальное содержание ртути в крови родильниц наблюдается в Гренландии - 12,8 мкг/л, в других странах концентрации ртути в крови ниже: в Норвегии - 2,5-3,4, в Швеции - 1,6, в Исландии - 2,9 мкг/л.

Средние концентрации свинца в крови детей Крайнего Севера России изменяются от 21 до 36 мкг/л, в крови родильниц от 28 до 40 мкг/л. Примерно у 80 % детей и родильниц содержание свинца в крови лежит в диапазоне от 10 до 60 мкг/л (рис. 2). В крови коренного населения средние концентрации свинца составляют 39-90 мкг/л. Превышение порогового уровня содержания свинца в крови (100 мкг/л) обнаружено у 2 % детей, 5 % родильниц и 16 % коренного населения. В крови жителей республики Коми превышение порогового уровня содержания свинца не отмечено, среднее содержание - 28,5 мкг/л.

В крови жителей материковой части Канады и США средние уровни содержания свинца составляют около 15 мкг/л, в Германии - 31 мкг/л [2]. В крови канадских родильниц прибрежных районов содержание свинца выше, средние уровни изменяются от 21 до 50 мкг/л, наблюдаемый диапазон – 2 - 259 мкг/л [3].

В исследованных нами пробах превышение допустимых уровней содержания кадмия в крови не обнаружено. У 25 % детей концентрации кадмия в крови ниже 0,1 мкг/л, у 60 % детей содержание кадмия находится в диапазоне от 0,1 до 0,5 мкг/л (рис. 3). Средние концентрации кадмия в крови родильниц разных регионов Крайнего Севера изменяются от 0,27 до 0,81 мкг/л. Поскольку плацента

является хорошей защитой от проникновения кадмия в кровь плода, средние концентрации кадмия в пуповинной крови новорожденных детей (0,09-0,21 мкг/л) в 2-7 раз ниже по сравнению с его содержанием в крови матерей. Средние концентрации кадмия в крови коренного населения разных районов Севера России составляют 0,5-1 мкг/л. Максимальные уровни кадмия отмечены на Чукотке как в крови пар мать-дитя, так и в крови коренного населения. Минимальные концентрации характерны для Кольского полуострова. В крови коренного населения республики Коми средние концентрации кадмия ниже 0,31 мкг/л.

По данным статистического управления Канады средние концентрации кадмия в крови жителей материковой части Канады составляют 0,42 мкг/л, США – менее 0,3 мкг/л и Германии – 0,58 мкг/л [2]. По данным [3] в крови канадских родильниц средние концентрации кадмия изменяются на материке в диапазоне 0,36-0,65 мкг/л, а на побережье от 1,0 до 1,9 мкг/л.

Таким образом, результаты измерения содержания ртути, свинца и кадмия в крови коренного населения четырех регионов Крайнего Севера России показали, что максимальное накопление металлов отмечено в крови населения Чукотки и Таймыра. Средние концентрации ртути и кадмия в крови родильниц ниже, чем у матерей северного побережья Канады и Гренландии, и сопоставимы с уровнями содержания ртути и кадмия в крови родильниц материковой части Канады, а концентрации свинца примерно одинаковы. В крови коренного населения Крайнего Севера содержание ртути, свинца и кадмия выше по сравнению с уровнями металлов в крови жителей республики Коми. Концентрации свинца и кадмия в крови населения республики Коми соответствуют уровням содержания в крови взрослого населения США, Германии и Канады, а содержание ртути – выше.

Литература

1. Бичева Г.Г. Гигиеническая оценка влияния ртути на здоровье сельского населения, проживающего в зоне техногенного загрязнения. Автореферат диссерт., Иркутск, 2009.
2. Lead, mercury and cadmium levels in Canadians. Health Reports, 2008, 82-003-X, Vol.19, no. 4.
3. Van Oostdam J. et. al. Human health implications of environmental contaminants in Arctic Canada: A review // Science of the Total Environment 351-352 (2005) 165-246.

ПОКАЗАТЕЛИ БИОХИМИЧЕСКОГО МЕТАБОЛИЗМА У ПРЭСНОВОДНЫХ РЫБ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ РТУТИ

Н.Н. Немова¹, В.Т. Комов²

¹ Институт биологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, nemova@krc/karelia/ru

² Институт биологии внутренних вод им. А.Д. Папанина РАН, Борок

Ртуть, поступающая в окружающую среду из природных и антропогенных источников, может мигрировать на большие расстояния и, попадая в водоемы, представлять угрозу экосистемам и здоровью населения. Одной из важнейших закономерностей миграции большинства металлов в биоте является уменьшение их содержания при переходе от одного трофического уровня к более высокому. Однако ртуть составляет исключение и накапливается, проходя по пищевой цепи, становясь токсичной для некоторых организмов при концентрации выше 0.2

мкг/л [1]. Повышенное содержание ртути в рыбе, населяющей слабоминерализированные водоемы и кислотные озера, удаленные от промышленных источников, отмечено в Скандинавии, Канаде, России [2]. Для западных и центральных районов России характерно выпадение кислотных осадков со среднемесячными значениями pH 4,0-5,3 [3]. При этом следует отметить, что в первую очередь подвержены закислению малые и средние по размерам водоемы. Известно, что ртуть накапливается и в условиях закисления, органической и микробной загрязненности, повышенной цветности воды высвобождается из донных отложений, связывается с фульвокислотами, образуя опасные растворимые ртутьорганические комплексы [4]. Основной путь биоаккумуляции метилртути рыбами – алиментарный, примерно 15% - через жабры [5]. Метилртуть обладает высокой персистентностью за счет высокой растворимости в воде и жирах и через желудок, жабры попадает в кровь и внутренние органы, в том числе и в мозг. К сожалению, в России крайне мало проведенных исследований по накоплению ртути в рыбе и экосистеме водоемов, в целом, не говоря уже об исследованиях механизмов клеточного ответа организма водных обитателей на эти факторы. При этом следует отметить, что даже если содержание ртути в рыбе находится на уровне ПДК, это не представляется безобидным, так как негативный эффект малых доз этого металла на здоровье человека неоднократно подтвержден в научной литературе [6,7]. Эффекты ртути на здоровье человека выражаются в развитии аритмии, тремора, гингивита, т. е. речь идет о нейротоксических эффектах. Кроме того, наблюдали изменения в функции почек, иммунной системы (аутоиммунные и аллергические эффекты), чувствительности к инфекциям. Наиболее чувствительными является эмбриональный и ранний постнатальный периоды жизни. Рыба является основным, а в большинстве случаев единственным источником поступления метилртути в организм человека. Степень ее опасности зависит от эффективности защитных и восстановительных механизмов. О них можно судить по изменениям клеточного метаболизма - по реактивности определенных биохимических параметров с участием ферментных систем. Биохимические методы позволяют регистрировать изменения в обмене веществ, наступающие, как правило, до появления видимых отклонений от нормы и дают возможность определять пределы адаптивных возможностей, фазу воздействия (адаптация, предпатология, патология) и на основании этого судить о степени устойчивости и чувствительности организмов [8].

Начиная с 1998 года, в лаборатории экологической биохимии проводятся исследования влияния накопления ртути в организме рыб и сопутствующих этому процессу факторов (pH, цветность водоема) на биохимический статус пресноводных рыб. Материал для исследований был получен в результате проведения полевых и экспедиционных работ, выполненных на озерах Карелии и Вологодской области, пресноводных водоемов Мексики, а также в условиях аквариальных экспериментов, проведенных на базе ИБВВ РАН. Рыбу отлавливали в летние месяцы из озер Карелии: Чучьярви Кондопожского района (светловодное, pH 4.8-5.0), Вуонтеленъярви Суоярвского района (темноводное, pH 4,5-4,6), Вендюрское...оз. Кривое (район ББС «Каретеш») Лоухского района, озер Вологодской обл. В качестве основного объекта использовали окуня *Perca fluviatilis* L., так как при закислении водоемов окунь исчезает последним, продолжая существовать в озерах, pH воды которых падает в весенний период до уровня ниже 4,0 мг/кг. Исследования в Мексике проводились на карпах *Syrpinus carpio* из так называемых «озер Мичоакана» (Сирауэн и Пацкуаро), расположенных в Восточной Мексике, в пределах Трансмексиканского вулканического пояса [9]. Аквари-

альные эксперименты по влиянию солей ртути и сопутствующих тяжелых металлов были проведены на молоди окуня и карпа на базе ИБВВ РАН (п.Борок). Следует отметить, что при отлове рыб из различных по кислотности озер было обнаружено, что в закисленных и загрязненных тяжелыми металлами озерах преобладают самки.

В органах рыб определяли следующие биохимические показатели: активность цистеинзависимых внутриклеточных протеолитических ферментов (катепсина В и кальпаинов), катепсина Д, содержание белка, тиоловых групп, коллагена, состав низкомолекулярных пептидов, тканевых липидов, жирных и желчных кислот [8,10]. Многие из этих биохимических показателей клеточного метаболизма в своем составе содержат сравнительно большое количество тиоловых групп, участвующих в реакциях химических превращений, необходимых для функционирования целого ряда метаболических путей в организме и являющихся «мишенями» для связывания ртути.

Результаты исследований биохимического статуса рыб из различных водоемов свидетельствуют о том, что повышенное содержание ртути в органах рыб, обитающих в водоемах с различной кислотностью, цветностью, содержанием органического углерода, фосфора, азота оказывает существенное влияние на состояние биохимического метаболизма рыб, выражающееся в снижении уровня общих липидов, триацилглицеринов и фосфолипидов, повышении уровня холестерина и ЛФЛ при росте доли ПНЖК, снижении содержания белка, сульфгидрильных групп и активности цистеинзависимых протеиназ (катепсина В и кальпаинов), что связано, скорее всего, с развитием биохимических адаптивных реакций компенсаторного типа. Отмеченные модификации могут быть вызваны аддитивным эффектом загрязняющих веществ органической природы. Показано, что наиболее заметные различия по показателям липидного и белкового статуса печени и мышц карпов из разных по трофности озер характерны для самцов. Реактивность биохимического метаболизма в ответ на накопление ртути в рыбах имеет видо-, ткане-специфичный характер и зависит от пола и возраста рыб и, вероятно, влияет на их скорость роста и процессы созревания гонад. Поэтому накопление ртути в организме рыб можно рассматривать как важный фактор, влияющий на формирование ихтиофауны при кислотном воздействии на водоем. Накопление ртути рыбами в концентрациях, во много раз превышающих содержание ее в воде, позволяет использовать их (рыб) в качестве чувствительных индикаторов при исследовании загрязнения водоемов ртутью.

Литература

1. Scheuhammer A.M., Meyer M.W., Sandheinrich M.B., Murray M.W. Effects of environmental methylmercury on the health of wild birds, mammals, and fish // *Ambio*. 2007. N. 1. P.12-18.
2. Haines T.A., Komov V.T., Matey V.E., Jagoe C.H. Perch Mercury Content Is Related to Acidity and Color of 26 Russian Lakes // *Water, Air and Soil Pollution*. 1995. Vol. 85. P. 823-828.
3. Комов В.Т., Лазарева В.И. Причины и последствия антропогенного закисления поверхностных вод северного региона на примере сравнительно-лимнологического исследования экосистем озер Дарвинского заповедника // Структура и функционирование экосистем кислотных озер. СПб, Наука, 1994, стр. 3-30.
4. Porcella D.B. Mercury in the Environment: Biogeochemistry // *Mercury Pollution. Integration and Synthesis*. Lewis Publishers. London. Tokyo. 1994. P. 3-19.

5. Hall B.D., Bolaly R.A., Furge R.J.P. et al. Food as the dominant pathway of methylmercury uptake by fish // Water, Air and Soil. Pollut. 1997. Vol. 100. № 1-2. P. 13-24.
6. Mercury Study Report to Congress: Overview. U.S.EPA. 1997. Office of air quality planning and standards and Office of research and development. EPA/452/R-97-006.
7. Environmental Science (understanding, protecting, and managing the environment in the Baltic Sea region). Eds. Ryden L., Migula P., Andersson M. Uppsala: A Baltic University Press, 2003.
8. Немова Н.Н., Высоцкая Р.У. Биохимическая индикация состояния рыб. М.: Наука, 2004, 214 с.
9. Bernal-Brooks F.W. The lakes of Michoacán (Mexico): a brief history and an alternative point of view. Freshwater Forum. 1998. Vol. 10. P. 20-34.
8. Немова Н.Н. Биохимические эффекты накопления ртути у рыб. М.: Наука, 2005, 164 с.

ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ РТУТИ ГИДРОБИОНТАМИ УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ р. СЕВЕРНАЯ ДВИНА

А.Э. Овсепян

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону; ovsepleat@yandex.ru

В настоящее время Арктические области Земли по сравнению с другими районами планеты и густонаселенными районами Российской Федерации остаются относительно чистыми. Однако в местах интенсивной хозяйственной и иной деятельности в Арктической зоне Российской Федерации (АЗРФ) возникли экологические «горячие точки», в которых масштабы деградации окружающей среды достигли опасных значений, а уровни загрязнения существенно превышают допустимые нормы. Эти вопросы рассматриваются на правительственном уровне РФ, в частности это выразилось в разработке и реализации программ и инвестиционных проектов по ликвидации последствий прошлого экологического ущерба по приоритетным видам загрязнения территорий и акваторий АЗРФ, в том числе по снижению ртутного загрязнения.

Для бассейна Белого моря обозначен следующий ранжированный список приоритетных горячих точек: Кольский залив – Архангельск - Двинская губа - Кандалакшский залив - Онежская губа – Кандалакша – Соломбала – Корьяжма – Северодвинск [1]. Устьевая область реки Северная Двина длительное время подвергалась воздействию сбросов сточных вод и выбросов крупных целлюлозно-бумажных комбинатов, в технологический цикл которых входила ртуть [2, 3, 4].

Несмотря на актуальность рассматриваемой темы, исследования в этой области весьма малочисленны, и не представляют возможности на данный момент сложить ясное представление о сложившейся в регионе ситуации, в особенности для гидробионтов.

Сотрудниками кафедры физической географии, экологии и охраны природы Южного федерального университета с 2004 ведутся экспедиционные исследования в устьевой области реки Северной Двины, одной из целей которых является изучение поведения ртути в водных объектах Севера [4].

В ноябре 2009 г. были проведены экспедиционные исследования в устьевой области р. Северная Двина, целью которых явилось изучение содержания ртути в различных компонентах окружающей среды в осенне-зимний период для выяснения особенностей биогеохимического цикла данного элемента, особое внимание уделялось изучению гидробионтов. Всего было отобрано порядка 17

проб тканей гидробионтов. Были исследованы рыбы видов: сиг (*Coregonus lavaretus*), лещ (*Abramis brama*), камбала (*Platichthys flesus bogdanovi*), сибирская плотва (сорога *Rutilus rutilus lacustris* (Pallas)), корюшка (*Osmerus eperlanus*), выловленные на устьевом взморье (о. Кумбыш) и в дельте реки Северная Двина (Никольский, Корабельный рукава). Опробовались следующие органы гидробионтов: мышцы, печень, жабры, жир. Отобранные ткани помещались в пробирку и консервировались 4%-тным раствором бихромата калия в концентрированной азотной кислоте. Анализ на содержание ртути производился в лаборатории Южного федерального университета с применением атомно-абсорбционной спектроскопии в холодном паре.

Содержание ртути в рыбе, выловленной в устьевой области р. Северной Двины, изменялось в пределах 0,105 – 0,765, в среднем составив 0,29 мкг/г. При анализе образцов отдельных органов и тканей на содержание ртути были получены следующие результаты (рис. 1).

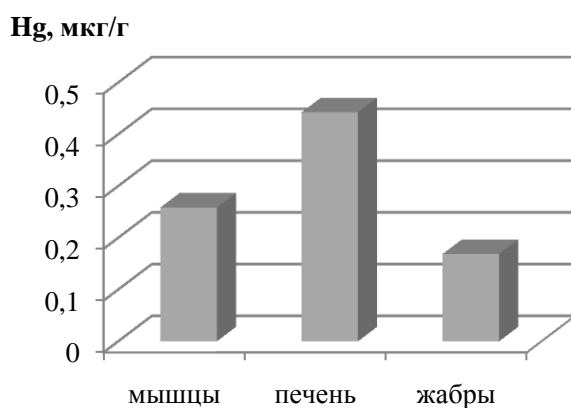


Рис. 1. Среднее содержание ртути в тканях рыб устья р. Северная Двина

Наибольшие количества ртути обнаружены в печени рыб. В частности, концентрации ртути в печени леща и корюшки составляют 0,33 мкг/г, сига – 0,76 мкг/г. Относительно низкие концентрации выявлены в жабрах исследованных рыб. Так, в жабрах леща концентрации ртути составили 0,2 мкг/г, корюшки – 0,15 мкг/г, сига – 0,18 мкг/г.

Имеющиеся данные позволяют выстроить следующие ряды ранжирования содержания ртути

в отдельных органах и тканях рассматриваемых видов рыб устьевой области реки Северная Двина: лещ: печень>жабры>мышцы; сиг: печень>мышцы>жабры; корюшка: мышцы>печень>жабры; плотва: жир>мышцы; камбала: печень>мышцы; мышцы: корюшка>сиг>лещ; печень: сиг>лещ>корюшка; жабры: сиг>лещ>корюшка

Из всего массива данных максимальные концентрации обнаружены в печени сига (0,76 мкг/г), выловленного в районе о. Кумбыш, минимальные – в мышцах леща (0,1 мкг/г), выловленного в Никольском рукаве.

При анализе распределения средних концентраций ртути по видам рыб, получена следующая картина (рис. 2).

Отобранные виды гидробионтов в пищевой цепочке занимают место консументов первого порядка, и, скорее всего, определяющим фактором имеющейся картины распределения ртути явился возраст и размер исследованных образцов. В целом характерно следующее распределение ртути: наибольшее количество обнаружено в тканях сига, корюшки, далее, по убывающей, следуют плотва и лещ.

Рассматривая частоту встречаемости различных концентраций ртути, получим график (рис. 3). В 62,5 % проб содержание ртути не превысило ПДК, равных 0,3 мкг/г, разработанных для мирных видов рыб, однако в 6 процентах проб было обнаружено превышение ПДК для хищных видов рыб.

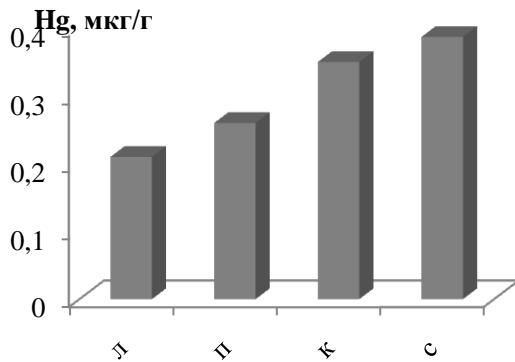


Рис. 2 Содержание ртути в различных видах рыб устья Северной Двины.

Эти данные в целом не противоречат более ранним результатам других авторов, в частности исследователями [5] выявлено превышение допустимых норм содержания ртути в мышцах леща, выловленного из р. Северная Двина в зоне влияния стоков Архангельского ЦБК. Кроме того, на загрязненных участках реки наблюдалось снижение биомассы фитопланктона в 3 раза, зоопланктона - более чем в 2,5 и зообентоса - в 10 раз по сравнению с данными середины XX в.

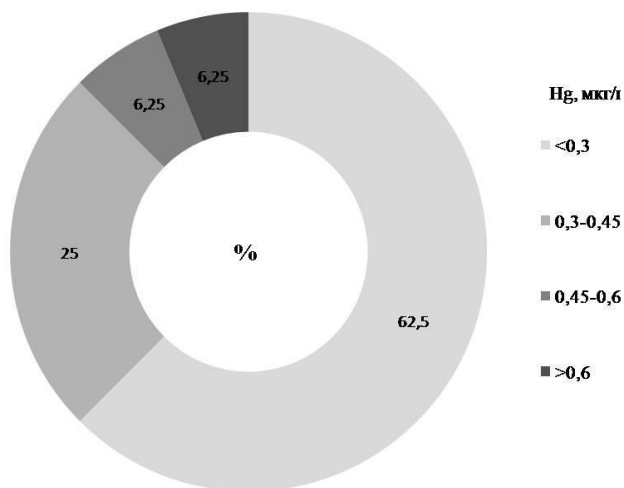


Рис. 3 Частота встречаемости различных концентраций ртути в рыбе устьевой области р. Северная Двина.

Также следует упомянуть, что ранее в исследуемом районе наблюдались случаи экстремально высоких концентраций ртути в воде и донных отложениях [2, 3]. Отмечалось содержание растворенной формы в воде 6,4 - 7,4 мкг/л; валовой в донных отложениях 1,54 мкг/г [2]. Проведенная Архангельским комитетом по охране природы проверка предполагаемого источника загрязнения - ОАО

«Архангельский ЦБК» установила факт сброса хлорным заводом ЦБК ртутьсодержащих сточных вод [2].

Практический интерес также вызывает сравнение полученных автором результатов с имеющимися в литературе данными по содержанию ртути в рыбах водных экосистем циркумполярного Арктического региона (рис. 4). Видно, что содержание ртути в гидробионтах устьевой области р. Северная Двина находится на уровне, сравнимом с содержанием ртути в гидробионтах рек Аляски и Канады, значительно ниже аналогичных характеристик для рек Финляндии (в 2 раза). В тоже время, эти значения практически в 4 раза превышают концентрации ртути в рыбах относительно чистых, удаленных от крупных промышленных объектов районов Чукотки и Таймыра.

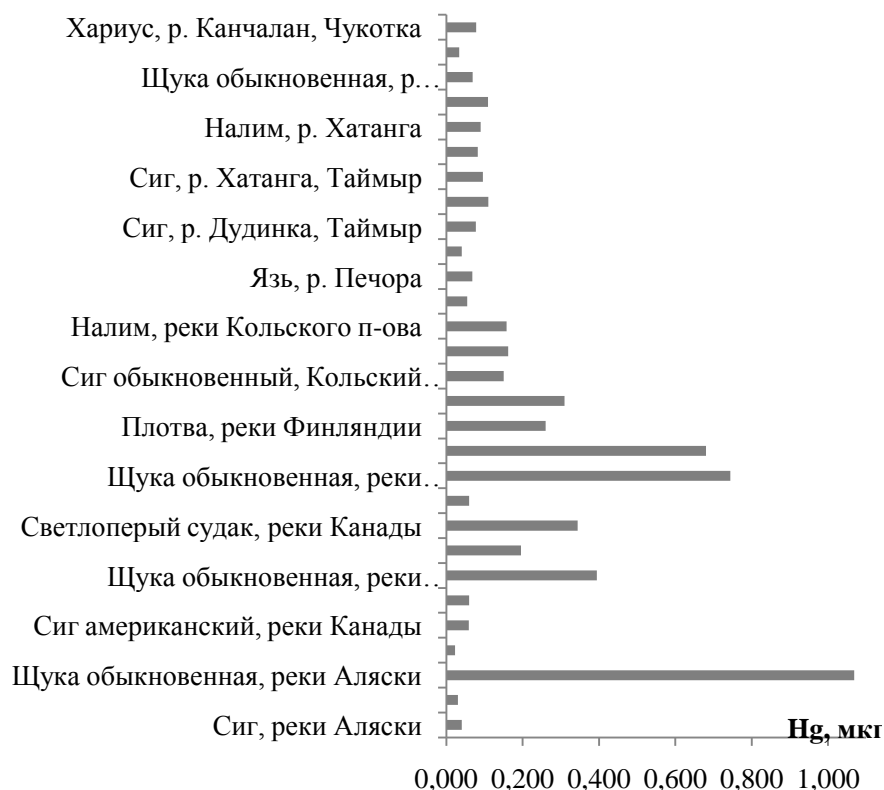


Рис. 4. Содержание ртути в мышцах пресноводных рыб рек бассейна Северного Ледовитого океана (составлен автором по обобщенным данным [6]).

Таким образом, имеющаяся картина распределения ртути в гидробионтах устьевой области Северной Двины в значительной степени отличается от нетронутых прямым антропогенным воздействием Арктических районов, обусловлена, в первую очередь, наличием в регионе непосредственных поставщиков ртути в водные объекты, длительным периодом их воздействия. В тоже время, подобные концентрации характерны для гидробионтов рек Аляски и Канады. Наибольшие концентрации ртути выявлены в печени рыб, что также свидетельствует о недостаточности благоприятной экологической ситуации.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ МК-2100.2009.5., НШ-8030.2010.5, Г/к № 02.740.11.0334, РФФИ (проект № 09-05-00337).

Литература

1. Стратегическая программа действий по охране окружающей среды Арктической зоны Российской Федерации / Одобрена Морской коллегией при Правительстве Российской Федерации (протокол совещания от 19 июня 2009 г. № 2 (11), раздел I, пункт 2).

2. Оленичева А.В. Об опыте работы Северного УГМС по обследованию районов экстремально высокого загрязнения (ЭВЗ) природной среды // Информационное письмо СУГМС №1 (164). Архангельск, 1997, с. 17-22.

3. Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Колесниченко Н.Н. Проблемы качества поверхностных вод в бассейне Северной Двины. М.: Наука, 2003. 233 с.
4. Федоров Ю.А., Овсянян 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.
5. Экологическое состояние рыбохозяйственных водоемов России / Госдоклад. - <http://www.ecocom.ru/Gosdoklad/Section5.htm>, 2004
6. AMAP Assessment 2002: Heavy Metals in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programm (AMAP) report, Oslo, 2005, 265 p.

БИОАККУМУЛЯЦИЯ РТУТИ В БАЙКАЛЬСКОЙ НЕРПЕ (*PHOCA SIBIRICA*) И ЕЕ ТРОФИЧЕСКОЙ ЦЕПИ

М.В. Пастухов¹, Т. Ciesielski², В.Н. Эпов³, В.И. Гребенщикова¹, В.И. Алиева¹

¹ Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, mpast@igc.irk.ru; ² Норвежский Университет Науки и Техники, Норвегия (NTNU); ³ Междисциплинарный Институт Исследований Окружающей Среды и Материалов, Франция (IPREM)

Промышленная активность вблизи озера Байкал повлекла за собой рост числа исследований, оценивающих влияния техногенных отходов на уровень поступления ртути в озеро Байкал и прилегающие территории [1]. Однако, несмотря на различные источники загрязнения, концентрация ртути в водах Байкала крайне низка (0,14-0,77 нг/л), в сравнении с открытыми водами океана и даже уровнем других отдаленных и незагрязненных водных систем [2]. Относительно простые трофические связи в озере Байкал и постоянство химического состава его вод, позволяют рассматривать этот водоем как наглядную систему для изучения природных биогеохимических циклов ртути в незагрязненной водной среде.

Цель исследования – проведение анализа перехода ртути по последовательным трофическим уровням пищевой цепи озера Байкал (биоаккумуляция (СФ) и биоманнификация (ВМФ)), определение возможных зависимостей аккумуляции ртути в байкальской нерпе от таких важных биологических переменных как пол и возраст, а также пространственного (географического) распределения и физиологических факторов. Материалом для исследования послужили пробы гидробионтов различных трофических уровней пелагической трофической цепи оз. Байкал (фитопланктона, мезозoopланктона, макрозоопланктона, пелагических коттоидных рыб (малой голомянки) и разновозрастных байкальских тюленей), отобранные в разных бассейнах озера. Анализ общей ртути проводили атомно-абсорбционным методом холодного пара на ртутном анализаторе РА-915+.

Для определения уровня накопления ртути различными органами и тканями байкальских тюленей рассмотрены две возрастные группы: щенки (возраст – 1-1,5 месяца) и неполовозрелые (возраст – 1-2 года). Чтобы оценить главные пути поступления и выведения ртути из организмов животных были проанализированы пищевые объекты исследуемых тюленей (молоко нерпы, малая голомянка) и содержимое прямой кишки. Следует отметить, что средние концентрации ртути в молоке нерпы и малой голомянке близки по своим значениям (0,022 и 0,028 мкг/г вл. веса), в содержимом кишечника у обеих возрастных групп также обнаружены соизмеримые концентрации этого элемента (0,121 и 0,176 мкг/г вл. веса).

Полученные результаты показали сходство распределения ртути в организмах щенков и неполовозрелых нерп, в независимости от их питания. Наи-

меньшее накопление ртути происходит в подкожном жире животных, который занимает значительную долю (обычно более 45%) от общего веса тюленей младших возрастов. Максимальные концентрации отмечены в органах выделения – печени и почках, а также в волосяном покрове. В других органах и тканях обнаруженные концентрации ртути были невысокими и изменялись в пределах от 0,22 до 0,128 мкг/г вл. веса у щенков и от 0,045 до 0,3 мкг/г вл. веса у неполовозрелых животных (рис. 1).

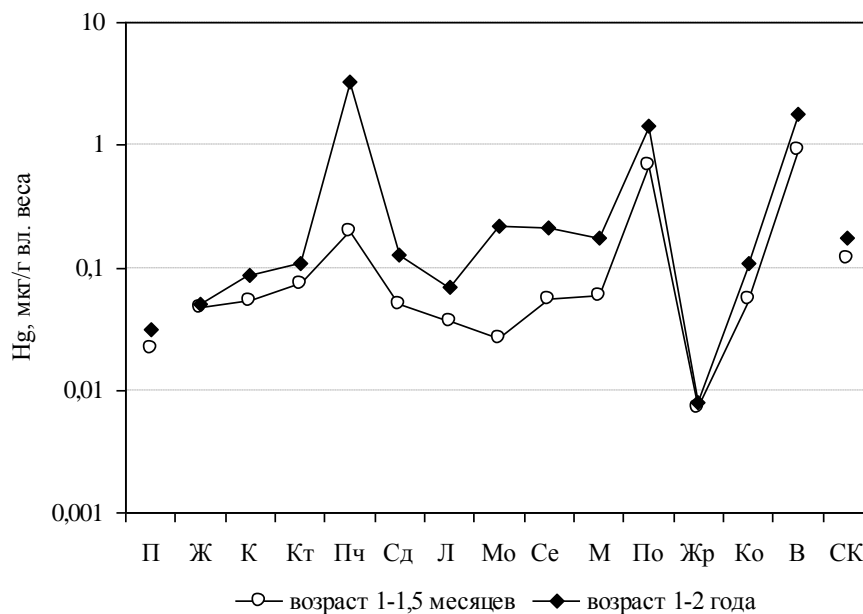


Рис. 1. Средняя концентрация общей ртути в различных органах и тканях щенков и 1-2 летних байкальских нерп. П – пища (щенки – молоко, 1-2-годовалые – рыба), Ж – желудок, К – тонкий отдел кишечника, Кт – толстый отдел кишечника, Пч – печень, Сд – сердце, Л – легкие, Мо – мозг, Се – селезенка, М – мышцы, По – почки, Жр – подкожный жир, Ко – кожа, В – остевые волосы, СК – содержимое прямой кишки (фекалии).

Волосяной покров байкальской нерпы, как и других морских и наземных млекопитающих, играет значительную роль в накоплении и последующем ежегодном удалении ртути вместе со старым волосом во время процесса линьки. По мнению Watanabe и др. [3], роды и лактация, как и линька, также являются важными путями выведения ртути из организмов половозрелых самок тюленей. Печень и почки, выполняя функцию детекторов, фильтров и трансформаторов токсических веществ, несут основную ответственность за контроль уровня накопления ртути в организме нерпы. Эти органы способны накапливать концентрации ртути на порядки, превышающие ее содержание в других частях тела нерпы. Здесь происходит частичная фиксация ртути, посредством ее связи с нуклеинами. Уровень концентраций ртути в почках двух возрастных групп нерп отличается в 2 раза, а средняя концентрация ртути в печени 1-2-летних животных в 16,5 раз выше, чем у щенков. Печень принимает на себя основную ртутную нагрузку, в ней концентрация ртути у байкальских тюленей может достигать 30,3 мкг/г сух. веса [3]. Важную роль в регуляции уровня ртути в организме выполняют купферовы клетки печени, выстилающие синусоиды печеночной дольки [4]. Вы-

полняя барьерную функцию, фагоцитарные купферовы клетки способны захватывать, частично восстанавливать и откладывать ртуть, поступающую в печень с кровью из кишечника [5].

Благодаря выделительной функции печени, значительная часть ртути поступает в кишечник вместе с желчью. В дальнейшем, часть ртути, прошедшей через печеночный фильтр, может вторично участвовать в гипатоэнтеральной циркуляции, вновь всасываясь кишечником [6]. Однако, сравнение концентраций ртути в пищевых объектах и содержимом прямой кишки исследованных байкальских нерп указывает на то, что существенная часть ртути, выводимой желчью, удаляется из организма путем дефекации (рис. 1). Следует заметить, что у байкальских тюленей активно происходит процесс выделения желчи и связано это с тем, что объектами питания (более 90%) служат пелагические беспузирные рыбы – малая и большая голомянки, имеющие очень высокое процентное содержание липидов (до 45 % от массы тела) [7]. Молоко нерпы также имеет высокую жирность – более 40%. Такие обогащенные липидами объекты питания, стимулируют желчегонный процесс, а, следовательно, и процесс выведения ртути из печени. Невысокое содержание ртути в мышечной ткани двух младших возрастных групп байкальских нерп, с одной стороны, свидетельствует об эффективной барьерной роли печени, с другой – об активном синтезе в мышцах, печени и почках металлотионинов, низкомолекулярных белков, участвующих в детоксикации и регуляции уровня ртутной нагрузки.

Сравнительный анализ концентраций ртути в пресноводных тюленях семейства Phocidae показал сильные отличия в накоплении этого элемента у разных видов. Для кольчатых тюленей (*Phoca hispida saimensis*) из озера Сайма в Финляндии концентрация ртути в печени варьировала от 240 до 1698 (в среднем 766) мкг/г сух. веса [8], а для кольчатого тюленя из озера Ладога (*Phoca hispida ladogensis*) – от 1.37 до 568 (в среднем 118) мкг/г сух. веса [9]. Концентрация ртути в печени байкальской нерпы (*Phoca sibirica*) изменялась от 0.13 до 7.16 (в среднем 3.32) мкг/г сух. веса, что на 2 порядка ниже по сравнению с аналогичными результатами в озерах Сайма и Ладога. Вычисленный коэффициент биоконцентрации ($CF = 40 \times 10^5$) для ртути в печени 27 разновозрастных байкальских нерп (0,125-15 лет)

демонстрирует высокую степень усвоения ртути организмом из всех источников поступления (вода, пища, воздух), в значительной степени превышая ее выделение в результате биологических процессов. По сравнению с ртутью, фактор концентрации других элементов варьировал в промежутке от $< 3,5 \times 10^2$ для Si, Sr, Ba до $3,5 \times 10^4$ для Cd. (рис. 2).

Таким образом, ртуть имеет наибольший фактор концентрации в сравнении с другими хи-

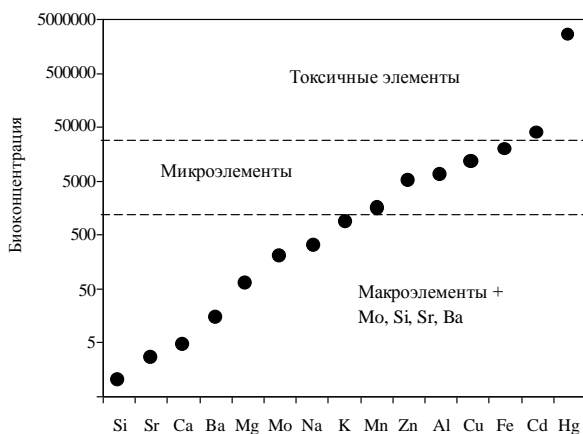


Рис. 2. Биоконцентрация химических элементов в печени байкальской нерпы относительно их концентрации в воде оз. Байкал.

мическими элементами, содержащимися в печени байкальской нерпы. Концентрация ртути находилась в позитивной корреляции ($p < 0,001$) с биометрическими параметрами, такими как длина и вес тела, толщина и вес жирового слоя, объем тела. Ртуть находилась в положительной корреляционной зависимости с Cd ($p < 0,00001$) и в отрицательной с Mn ($p < 0,01$), Mo ($p < 0,01$) и Zn ($p < 0,05$). Аккумуляция ртути в организме нерпы происходит с возрастом, в то время как концентрация Mn, Zn и Mo была выше у щенков, чем у взрослых нерп [10]. Результаты исследований показали сильную статистическую зависимость концентрации ртути от пола исследуемых тюленей ($p < 0,01$, $F = 8,5$) и возраста ($p < 0,0000001$, $F = 44,9$), а также значительную степень взаимодействия между этими переменными ($p = 0,014$, $F = 5,3$). В нашем исследовании обнаружена большая концентрация ртути в самках, по сравнению с самцами (табл. 1). Для нерп, обитающих в северном, южном и центральном бассейнах озера Байкал, также как и для пойманных нерп и найденных погибшими не было обнаружено различий в концентрациях ртути.

Таблица 1. Концентрация ртути (мкг/г сух. веса) в печени байкальских тюленей

<i>Phoca sibirica</i>	n	Среднее	Медиана	SD	Min	Max
Все	27	3,32	3,07	2,53	0,27	7,16
Щенки	9	0,42	0,35	0,14	0,27	0,61
Самки	8	5,83	6,50	1,85	1,82	7,16
Самцы	10	3,92	4,31	1,17	1,81	5,41

Диатомовые водоросли (*Aulacoseira baicalensis*) - самые массовые представители фитопланктона Байкала, способны аккумулировать ртуть только из воды. Они являются продуцентами и относятся к 1 трофическому уровню. Эти водоросли служат пищей мезозоопланктону и частично макрозоопланктону. *E. baicalensis* и *M. branickii* – доминирующие виды зоопланктона открытых вод оз. Байкал, служат важной составляющей диеты организмов, находящихся на высших уровнях трофической цепочки. Изотопные показатели $\delta^{15}\text{N}$ для мезозоопланктона *E. baicalensis* и макрозоопланктона *M. branickii* близки между собой, что позволяет говорить об их 2 трофическом уровне [11]. Связано это с тем, что *M. branickii* имеет смешанный тип питания – фито–зоопланктонный. Таким образом, *E. baicalensis* и *M. branickii* являются главными нехищными «потребителями». В пелагической пищевой цепи оз. Байкал, планктонофаг (*C. dybowskii*) рассматривается как вторичный потребитель (трофический уровень близок к 3), питающийся в основном *E. baicalensis* и амфиподой *M. branickii*. В свою очередь, *C. dybowskii* является основным объектом питания байкальских тюленей (табл. 2). Учитывая описанные выше трофические отношения, можно утверждать, что полученные результаты говорят о слабой биомагнификации ртути на низших трофических уровнях (фитопланктон–мезозоопланктон, мезозоопланктон–макрозоопланктон), в сравнении с высшими трофическими связями «рыба–нерпа», где BMF достигает 20 (табл. 2). BMF ртути на отрезке пищевой цепи «макрозоопланктон–рыба» существенно выше, чем на нижних трофических уровнях, но несоизмеримо меньше коэффициента биомагнификации в нерпе. Степень биомагнификации ртути гидробионтами различных трофических статусов сильно отличается. Это может быть связано с разным процентным содержанием наиболее мобильных и трудновыводимых метилированных форм ртути в их объектах питания.

Похожие результаты были получены для биомагнификации стабильных хор- и броморганических соединений в водных пищевых цепях Арктики. Фактор биомагнификации, основанный на отношении хищник–жертва, был на порядки

выше в высших звеньях морской пищевой цепочки Арктики (морские птицы и тюлени) в сравнении с нижними звеньями, зоопланктоном и рыбой [12]. Причинами такого явления были названы – потребность в большем количестве энергии, более высокое положение в трофической цепи и более продолжительный жизненный цикл теплокровных морских млекопитающих и птиц по отношению к поликотермным беспозвоночным и рыбе. Еще одно важное различие между двумя тепловыми группами животных, влияющее на значение фактора биомагнификации – это прямое взаимодействие ртути с водой через дыхательные и другие поверхности, незначительное у нерп [12].

Таблица 2. Биоконцентрация (CF) и биомагнификация (BMF) ртути в пелагической трофической цепи озера Байкал

Трофический уровень	Виды	n	Hg, мкг/г влаж. веса	CF×10 ⁵	BMF
Фитопланктон (продуцент)	<i>Aulacoseira baicalensis</i> (диатомовые водоросли)	2	0,0031	0,04	1,6
Мезозоопланктон (консумент 1 порядка)	<i>Epischura baicalensis</i> (веслоногие ракообразные)	7	0,005	0,06	1,1
Макрозоопланктон (как фильтратор – консумент 1 порядка, как хищник – консумент 2 порядка)	<i>Macrohectopus branickii</i> (пелагические амфиподы)	5	0,0055	0,07	5,1
Рыбы (консумент 2 порядка)	<i>Coregonus dybowskii</i> (малая голомянка)	31	0,028	0,3	20,0
Нерпа (консумент 3 порядка)	<i>Phoca sibirica</i> (байкальская нерпа)	10*	0,56	7,0	

*Для расчетов использовалась средняя концентрация ртути в мышечной ткани взрослых нерп; средняя концентрация ртути в исследованных пробах воды Байкала – 0,0008 мкг/л

Таким образом, в результате проведенного исследования была обнаружена низкая концентрация ртути в упрощенной модели пелагической пищевой цепочки озера Байкал. Уровень ртути в печени байкальской нерпы был на 2 порядка ниже, чем у близкородственных пресноводных тюленей озер Ладога и Сайма. Так как нерпа представляет собой высшее звено трофической цепи Байкала, полученные данные отражают ртутное загрязнение всей экосистемы озера. На основе этих результатов можно утверждать, что Байкал не подвержен значительному загрязнению ртутью, благодаря саморегуляции химического состава вод и выраженной буферизирующей способности озера.

Авторы признательны аналитикам Института геохимии СО РАН – Л.Д. Андрулайтис и О.С. Рязанцевой. Исследование выполнено при поддержке СО РАН (Интеграционный проект № 122), Национального Института Наук о Вселенной (INSU), Франция (проект MerLaVa программы Cytrix EC2CO), Национального Комитета по Научным Исследованиям, Польша (проект № 6 P04F 108 2).

Литература

1. Koval P.V., Kalmychkov G.V., Gelety V.F. et al. Correlation of natural and technogenic mercury sources in the Baikal polygon // Russia. J. Geochem. Expl. 1999. V. 66 (1-2). P. 277-290.

2. Meuleman C., Leermakers M., Baeyens W. Mercury speciation in Lake Baikal. // Water Air Soil Pollut. 1995. V. 80. P. 539–551.
3. Watanabe I., Ichihashi H., Tanabe S. et al. Trace element accumulation in Baikal seal (*Phoca sibirica*) from the Lake Baikal // Environ. Pollut. 1996. V. 94. P. 169–179.
4. Kuntz E., Kuntz H.-D. Hepatology. Principles and Practice: History, Morphology, Biochemistry, Diagnostics, Clinic, Therapy. Springer: 2th ed. 2005. 906 p.
5. Немова Н.Н. Биохимические эффекты накопления ртути у рыб. М.: Наука. 2005. 140 с.
6. Моисеенко Т.И. Водная экотоксикология: Теоретические и прикладные аспекты. М.: Наука. 2009. 400 с.
7. Пастухов В.Д. Нерпа Байкала. Новосибирск: Наука. 1993. 272 с.
8. Kari T., Kauranen P. Mercury and selenium contents of seals from fresh and brackish waters in Finland // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1978. V. 19, P. 273–280.
9. Medvedev, N., Panichev N., Hyvärinen H. Levels of heavy metals in seals of Lake Ladoga and the White Sea // Sci. Total Environ. 1997. V. 206, P. 95–105.
10. Ciesielski T., Pastukhov M.V., Fodor P. et al. Relationships and bioaccumulation of chemical elements in Baikal seal (*Phoca sibirica*) // Environmental Pollution. 2006. V. 139. P. 372–384.
11. Yoshii K., Melnik N.G., Timoshkin O.A. et al. Stable isotope analyses of the pelagic food web in Lake Baikal // Limnol. Oceanogr. 1999. V. 44. P. 502–511.
12. Hop H., Borge K., Gabrielsen G.W. et al. Food web magnification of persistent organic pollutants in poikilotherms and homeotherms // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36, P. 2589–2597.

ВЛИЯНИЕ НАКОПЛЕННОЙ РТУТИ НА ГИДРОЛИЗ УГЛЕВОДОВ В КИШЕЧНИКЕ БУРОЗУБОК РАЗЛИЧНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ГРУПП

Г.А. Пенькова, Е.С. Степина, А.А. Филиппов, И.Л. Голованова, Н.Я. Поддубная

*Институт Биологии внутренних вод им. А.Д. Папанина РАН,
Борок; golovan@ibiw.yaroslavl.ru*

Ртуть рассматривается как один из самых опасных элементов, оказывающих токсическое действие на живые организмы. Основным природным источником ртути служит общая дегазация земной коры и океана. Антропогенное поступление ртути (выбросы и сточные воды металлургических, приборостроительных и целлюлозно-бумажных предприятий) на порядок выше, чем за счет естественных источников. В середине прошлого века органические соединения ртути широко использовались в качестве фунгицидов для протравливания посевного зерна, что привело к значительному загрязнению почвы и растений, и большим потерям среди зерноядных, а затем и хищных птиц. Аккумуляция ртути происходит в верхних горизонтах почвы, при этом наибольшее ее количество накапливается в илистой и мелкопылеватой фракциях, где она прочно связана с гумусовыми веществами и вторичными глинистыми минералами. Продолжительность жизни ртути в атмосфере невелика (несколько дней), однако в почве и воде время ее жизни составляет сотни тысяч лет [1].

Ртуть принадлежит к числу тиоловых ядов, блокирующих сульфгидрильные группы белков. Она вызывает значительные изменения белкового, липидного и углеводного обменов [2, 3]. Наиболее токсичны органические соединения ртути, в состав которых входит метиловая группа. Поступая в организм с водой и пищей, метилртуть мигрирует по пищевым цепям, как в водной, так и в наземно-

воздушной среде, вызывая специфические отравления и заболевания у человека и животных. В то же время показано, что в малых количествах ртуть может оказывать положительное влияние: регулирует активность лейкоцитов и повышает иммунологическую устойчивость организма [3]. Действие соединений ртути сказывается на активности всех мембранных ферментов, в том числе и митохондриальных, участвующих в процессах энергопродукции [2]. При действии ртути у млекопитающих выявлены изменения активности антиоксидантных ферментов в печени и почках [5], а также изменения активности аргиназы и митоген-активируемой протеинкиназы [6, 7]. Однако действие ртути на пищеварительные ферменты млекопитающих практически не изучено.

В качестве объекта исследования были выбраны землеройки-бурозубки: бурозубка обыкновенная *Sorex araneus* и бурозубка малая *Sorex minutus*. Это мелкие насекомоядные млекопитающие с очень высокой интенсивностью обмена (могут съесть за сутки вчетверо больше, чем весят сами) [8]. Особенно много они поедают жуков, дождевых червей, личинок насекомых. Могут поесть собственный и чужой помет, а также себе подобных. Кроме животного корма, они едят семена хвойных деревьев и грибы. Благодаря высокой численности, короткому жизненному циклу и высокой скорости метаболизма бурозубки являются удобным объектом для изучения накопления ртути по трофическим цепям и могут быть использованы в качестве биоиндикаторов для обнаружения локальных загрязнений. Поскольку углеводы играют важную роль в энергетическом и пластическом обмене, для оценки физиолого-биохимического состояния в условиях антропогенного загрязнения особую актуальность представляет изучение влияния ртути на гидролиз углеводов в кишечнике животных.

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

Бурозубки отловлены осенью 2008–2009 г. на разных биотопах Череповецкого р-на Вологодской обл. и Рдейского государственного заповедника Новгородской обл. В слизистой оболочке медиального отдела кишечника *in vitro* исследовали активность карбогидраз: панкреатической α -амилазы КФ 3.2.1.1 (метод Смита и Роя), собственно кишечных мальтазы КФ 3.2.1.20 (глюкозооксидазный метод) и сахаразы КФ 3.2.1.48 (метод Нельсона), а также амилолитическую активность, отражающую суммарную активность ферментов, гидролизующих крахмал: α -амилазы, глюкоамилазы КФ 3.2.1.3 и мальтазы КФ 3.2.1.20 (метод Нельсона) [9]. Кинетические характеристики гидролиза углеводов: значения кажущейся константы Михаэлиса (K_m) и максимальной скорости реакции (V_{max}) определяли графическим методом Лайнуивера-Берка, строя для каждой повторности графики зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата в координатах двойных обратных величин. Результаты, представленные в виде средних значений и их ошибок ($M \pm m$), обработаны статистически методом дисперсионного анализа ANOVA и последующей оценкой различий при помощи LSD-теста, $p \leq 0.05$

У бурозубки обыкновенной из трех биотопов Череповецкого района Вологодской обл. содержание ртути в слизистой оболочке кишечника достоверно различалось ($p < 0.05$) и составляло 0.01 ± 0.003 (сухой луг, 10 экз.), 0.015 ± 0.005 (берег реки, 7 экз.) и 0.02 ± 0.003 мг/кг сырой массы (мокрый луг, 13 экз.). Содержание ртути в мышцах (0.05, 0.06, 0.07 мг/кг сухой массы) и печени (0.06, 0.11, 0.10 мг/кг сухой массы) у бурозубок из тех же биотопов коррелировало с содержанием металла в кишечнике. У особей с большим содержанием ртути в слизистой

оболочке кишечника отмечено повышение амилалитической активности на 15–40% и снижение активности сахаразы на 74% ($p < 0.05$), активность α -амилазы не изменялась. Км гидролиза сахаразы достоверно снижалась на 47% у бурозубок из биотопа Берег реки, что свидетельствует об адаптивном увеличении сродства ферментов к субстрату с ростом содержания ртути. У бурозубки обыкновенной из аналогичных биотопов в окрестностях г. Череповец установлено более высокое содержание ртути в слизистой оболочке кишечника (табл. 1).

Таблица 1. Активность карбогидраз в кишечнике бурозубки обыкновенной (*Sorex araneus*) с различным накоплением ртути, Вологодская обл. округ г. Череповец.

Показатель	Биотоп		
	Сухой луг	Берег реки	Мокрый луг
Масса тела, г	6.85 ± 0.48 ^a	7.30 ± 0.63 ^a	7.23 ± 0.39 ^a
Содержание Hg, мг/кг сухой массы мышц	0.03 ± 0.00 ^a	0.10 ± 0.00 ^b	0.06 ± 0.00 ^a
Содержание Hg, мг/кг сухой массы печени	0.02 ± 0.00 ^a	0.22 ± 0.00 ^b	0.14 ± 0.04 ^b
Слизистая оболочка кишечника			
Содержание Hg, мг/кг сырой массы	0.07 ± 0.03 ^a	0.17 ± 0.02 ^b	0.23 ± 0.06 ^b
Амилалитическая активность, мкмоль/(г·мин)	13.2 ± 0.79 ^a	13.5 ± 0.79 ^a	12.2 ± 0.97 ^a
Активность сахаразы, мкмоль/(г·мин)	0.07 ± 0.02 ^a	0.12 ± 0.02 ^a	0.17 ± 0.04 ^a
Активность α -амилазы, мг/(г·мин)	45.0 ± 4.09 ^a	47.6 ± 5.13 ^a	28.7 ± 3.45 ^b
Химус			
Амилалитическая активность, мкмоль/(г·мин)	15.1 ± 1.57 ^a	16.5 ± 1.84 ^a	17.4 ± 2.13 ^a
Активность сахаразы, мкмоль/(г·мин)	0.39 ± 0.05 ^a	0.35 ± 0.03 ^a	0.38 ± 0.08 ^a
Активность α -амилазы, мг/(г·мин)	45.3 ± 3.92 ^a	61.3 ± 8.01 ^a	48.9 ± 4.91 ^a
Количество экз.	7	6	9

Примечание. Здесь и в табл. 2, 3 разные надстрочные индексы указывают на статистически достоверные различия между показателями в строке (ANOVA, LSD-test), $p < 0.05$.

При большем содержании ртути отмечено лишь достоверное снижение активности панкреатической α -амилазы на 36%. Активность карбогидраз в кишечном содержимом (химусе) у особей с различных биотопов достоверно не различалась. Таким образом, у бурозубок, обитающих на более влажных биотопах Вологодской обл., показано большее накопление ртути в мышцах, печени и кишечнике, которое сопровождается изменениями активности карбогидраз и сродства ферментов к субстрату. При изучении бурозубки обыкновенной с луговых биотопов Рдейского заповедника выделено три группы с различным содержанием ртути (0.02, 0.04 и 0.08 мг/кг сырой массы) в слизистой оболочке кишечника (табл. 2). Содержание ртути в химусе и слизистой оболочке кишечника положительно коррелировало с увеличением ее содержания в мышцах и печени. Активность исследованных карбогидраз (амилолитическая активность, активность сахаразы и мальтазы) у животных исследуемых выборок практически не различалась. В то же время Км гидролиза мальтозы снижалась на 27–37%, свидетельствуя об увеличении фермент-субстратного сродства с ростом содержания ртути. В кишечном химусе при большем содержании ртути показано повышение амилалитической активности и активности мальтазы на 10–21%, активность сахаразы повышалась значительно больше (на 93–225%). У бурозубки обыкновенной из лесных биотопов Рдейского заповедника выделено 4 группы с различным содержанием ртути (0.03, 0.05, 0.07 и 0.14 мг/кг сырой массы) в слизистой оболочке кишечника (табл. 3). Увеличение содержания ртути в кишечнике сопровождалось ростом её содержания в мышцах и печени.

Таблица 2. Активность карбогидраз в кишечнике бурозубки обыкновенной с различным накоплением ртути из Рдейского заповедника, биотоп луг.

Показатель	Группа по содержанию Hg в кишечнике		
	1	2	3
Масса тела, г	7.02 ± 0.09 ^a	6.75 ± 0.40 ^a	6.99 ± 0.18 ^a
Содержание Hg, мг/кг сухой массы мышц	0.07 ± 0.01 ^a	0.11 ± 0.01 ^a	0.12 ± 0.03 ^a
Содержание Hg, мг/кг сухой массы печени	0.06 ± 0.01 ^a	0.09 ± 0.02 ^a	0.11 ± 0.03 ^a
Слизистая оболочка кишечника			
Содержание Hg, мг/кг сырой массы	0.02 ± 0.001 ^a	0.04 ± 0.003 ^б	0.08 ± 0.005 ^б
Амилолитическая активность, мкмоль/(г·мин)	2.31 ± 0.05 ^a	2.27 ± 0.04 ^a	2.22 ± 0.00 ^a
Активность сахаразы, мкмоль/(г·мин)	0.11 ± 0.00 ^a	0.12 ± 0.00 ^a	0.13 ± 0.00 ^б
Активность мальтазы, мкмоль/(г·мин)	19.0 ± 0.58 ^a	18.5 ± 0.26 ^a	19.4 ± 0.26 ^a
Km гидролиза мальтозы, ммоль	6.45 ± 0.41 ^a	4.06 ± 0.20 ^б	4.69 ± 0.08 ^б
Vmax гидролиза мальтозы, мкмоль/(г·мин)	3.41 ± 0.14 ^a	3.36 ± 0.02 ^б	3.66 ± 0.08 ^б
Химус			
Содержание Hg, мг/кг сырой массы	0.02 ± 0.002 ^a	0.04 ± 0.006 ^б	0.06 ± 0.006 ^б
Амилолитическая активность, мкмоль/(г·мин)	4.58 ± 0.05 ^a	4.53 ± 0.05 ^a	5.56 ± 0.00 ^б
Активность сахаразы, мкмоль/(г·мин)	0.12 ± 0.005 ^a	0.24 ± 0.01 ^б	0.40 ± 0.01 ^б
Активность мальтазы, мкмоль/(г·мин)	20.2 ± 0.54 ^a	18.9 ± 0.00 ^б	22.2 ± 0.35 ^б
Количество экз.	6	12	8

Таблица 3. Активность карбогидраз в кишечнике бурозубки обыкновенной с различным накоплением ртути из Рдейского заповедника, биотоп Леса различного типа.

Показатель	Группа по содержанию Hg в кишечнике			
	1	2	3	4
Масса тела, г	7.35 ± 0.09 ^a	6.88 ± 0.20 ^a	7.20 ± 0.50 ^{a,б}	8.20 ± 0.61 ^б
Содержание Hg, мг/кг сухой массы мышц	0.09 ± 0.01 ^a	0.15 ± 0.03 ^{a,б}	0.16 ± 0.05 ^{a,б}	0.28 ± 0.02 ^б
Содержание Hg, мг/кг сухой массы печени	0.10 ± 0.02 ^a	0.16 ± 0.03 ^a	0.22 ± 0.13 ^a	0.23 ± 0.04 ^a
Слизистая оболочка кишечника				
Содержание Hg, мг/кг сырой массы	0.03 ± 0.002 ^a	0.05 ± 0.001 ^a	0.07 ± 0.001 ^б	0.14 ± 0.012 ^б
Амилолитическая активность, мкмоль/(г·мин)	2.35 ± 0.00 ^a	2.34 ± 0.00 ^a	2.36 ± 0.00 ^a	2.35 ± 0.00 ^a
Активность сахаразы, мкмоль/(г·мин)	0.13 ± 0.003 ^a	0.12 ± 0.002 ^a	0.12 ± 0.001 ^a	0.16 ± 0.007 ^б
Активность мальтазы, мкмоль/(г·мин)	21.9 ± 0.57 ^a	17.7 ± 0.23 ^б	21.4 ± 0.28 ^a	20.2 ± 0.28 ^a
Km гидролиза мальтозы, ммоль	6.08 ± 0.45 ^a	—	4.38 ± 0.26 ^б	—
Vmax гидролиза мальтозы, мкмоль/(г·мин)	3.62 ± 0.08 ^a	—	3.65 ± 0.09 ^a	—
Химус				
Содержание Hg, мг/кг сырой массы	0.02 ± 0.00 ^a	0.06 ± 0.00 ^a	0.05 ± 0.02 ^a	0.09 ± 0.02 ^б
Амилолитическая активность, мкмоль/(г·мин)	2.64 ± 0.03 ^a	3.07 ± 0.00 ^б	4.00 ± 0.00 ^б	6.19 ± 0.10 ^б
Активность сахаразы, мкмоль/(г·мин)	0.13 ± 0.00 ^a	0.18 ± 0.01 ^б	0.16 ± 0.00 ^б	0.17 ± 0.00 ^б
Активность мальтазы, мкмоль/(г·мин)	17.6 ± 0.54 ^a	16.0 ± 0.27 ^a	21.8 ± 0.27 ^б	16.0 ± 0.27 ^a
Количество экз.	2	6	3	4

Примечание. — данные отсутствуют.

Однако достоверных изменений амилолитической активности с ростом содержания ртути не выявлено. Активность сахаразы достоверно увеличивалась на 26% в группе с максимальным содержанием ртути, активность мальтазы снизилась на 19% во второй группе по сравнению с первой. В то же время значения K_m гидролиза мальтозы снижались на 28% с ростом содержания ртути в слизистой оболочке, отражая адаптивное повышение сродства ферментов к субстрату.

Активность ферментов химуса, отражающая не только активность панкреатических ферментов консумента, но и активность тканевых ферментов жертвы и энтеральной микробиоты, с ростом содержания ртути изменялась более значительно. Амилолитическая активность увеличивалась на 16–134%, активность сахаразы – на 16–36%, активность мальтазы – на 24% по сравнению с группой особей с наименьшим содержанием ртути.

В то же время, при исследовании бурозубки малой (средняя масса тела 3 г) с луговых биотопов Рдейского заповедника активность карбогидраз кишечника достоверно увеличивалась: амилолитическая активность на 60%, активность сахаразы на 72%, активность мальтазы на 29% с ростом содержания ртути в слизистой оболочке от 0.018 до 0.034 мг/кг сырой массы. В кишечном химусе отмечено снижение ферментативной активности на 58, 26 и 14% соответственно. У бурозубки малой из лесных биотопов Рдейского заповедника с большим накоплением металла (0.02, 0.05 и 0.16 мг/кг сырой массы) увеличение содержания ртути в слизистой оболочке кишечника, напротив, сопровождалось снижением амилолитической активности на 41–49%, активности мальтазы – на 19% (активность сахаразы достоверно не изменялась). В химусе отмечены более значительные изменения ферментативной активности: амилолитическая активность снижалась на 51–70%, активность сахаразы – на 24%, активность мальтазы – на 40–44% по мере увеличения содержания ртути. Сравнение величины и направленности эффектов при близком содержании ртути в кишечнике бурозубок двух видов с одного биотопа позволило выявить больший негативный эффект накопленной в организме ртути на карбогидразы бурозубки малой. Поскольку активность исследованных карбогидраз в кишечнике двух видов бурозубок исключительно близка, выявленные различия, по всей вероятности, обусловлены не разной интенсивностью и спектром питания, а видовыми особенностями влияния ртути на активность пищеварительных ферментов.

Таким образом, при изучении бурозубок из различных биотопов Вологодской и Новгородской области (сухой луг, мокрый луг, берег реки, лес) показано большее накопление ртути в мышцах, печени и кишечнике особей, обитающих в более влажных условиях, что может быть обусловлено большей интенсивностью процессов бактериального метилирования на сырых биотопах. Содержание ртути в тканях кишечника, как правило, положительно коррелировало с содержанием ртути в печени и мышцах. При этом накопление ртути в организме сопровождалось разнонаправленными изменениями активности панкреатических и собственно мембранных ферментов, гидролизующих углеводные компоненты пищи в кишечнике бурозубок. Активность карбогидраз в слизистой оболочке кишечника, как правило, снижалась лишь при самых высоких концентрациях ртути, негативно влияя на скорость гидролиза углеводных компонентов пищи. Незначительное повышение содержания ртути приводило к достоверному повышению активности карбогидраз. Активность ферментов химуса, отражающая не только активность панкреатических ферментов консумента, но и активность тканевых ферментов жертвы и энтеральной микробиоты, с ростом содержания ртути изменялась в большей степени по сравнению с ферментами слизистой оболочки. При

исследовании кинетических характеристик гидролиза дисахаридов мальтозы и сахарозы выявлено повышение сродства ферментов к субстрату, свидетельствующее об адаптивных изменениях этого показателя с ростом накопления ртути в кишечнике. Сравнительный анализ эффектов у бурозубки малой и бурозубки обыкновенной выявил видовые различия в чувствительности пищеварительных карбогидраз к действию накопленной в организме ртути.

Литература

1. Скрипниченко И.И., Золотарева Б.Н. Биоценологические исследования ртути в ландшафтах Русской равнины // Почвенно-биоценологические исследования центра Русской равнины. Пушкино: ОНТИ НЦБИ АН СССР, 1981. С. 82-103.
2. Немова Н.Н. Биохимические эффекты накопления ртути у рыб. М.: Наука, 2005. 164 с.
3. Голованова И.Л. Влияние тяжелых металлов на физиолого-биохимический статус рыб и водных беспозвоночных // Биология внутр. вод. 2008. № 1. С. 99-108.
4. Соколов О.А., Черников В.А., Лукин С.В. Атлас распределения тяжелых металлов в объектах окружающей среды. Белгород: Константа, 2008. 188 с.
5. Filipak Neto F., Zanata S.M., Silva de Assis H.C. et al. Toxic effects of DDT and methyl mercury on the hepatocytes from *Hoplias malabaricus* // Toxicol. in Vitro. 2008. Vol. 22. № 7. P. 1705-1713.
6. Kanada Hironori, Kikushima Makoto, Homma-Takeda Shino et al. Downregulation of arginase II and renal apoptosis by inorganic mercury: Overexpression of arginase II reduces its apoptosis // Arch. Toxicol. 2008. Vol. 82. № 2. С. 67-73.
7. Kim Sang Hyun, Bark Hyun, Choi Cheol He. Mercury induces multidrug resistance-associated protein gene through p38 mitogen-activated protein kinase // Toxicol. Lett. 2005. Vol. 155. № 1. P. 143-150.
8. Ивантер Э.В., Макаров А.М. Территориальная экология землероек бурозубок (*Insectivora*, *Sorex*): Монография // ПетрГУ. Петрозаводск, 2001. 272 с.
9. Уголев А.М., Иезуитова Н.Н., Масевич Ц.Г. и др. Исследование пищеварительного аппарата у человека. Обзор современных методов. Л.: Наука. 1969. 216 с.

СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ В ТКАНЯХ И ОРГАНАХ МЛЕКОПИТАЮЩИХ ВОЛОГОДСКОЙ ОБЛАСТИ

Е.С. Степина

*Институт биологии внутренних вод, им. И.Д. Папанина РАН,
Борок; StepinaElena@yandex.ru*

Среди загрязняющих окружающую среду веществ, ртуть обладает высокой токсичностью, подвижностью, способностью накапливаться в трофических сетях, в первую очередь водных биоценозов, и признана одним из наиболее опасных глобальных загрязнителей окружающей среды [1].

В настоящее время большинство исследований по оценке влияния соединений ртути на живые организмы проведено на рыбах и питающихся рыбой теплокровных, в то время, как млекопитающих, которые находятся на вершинах пищевых пирамид большинства наземных экосистем, и способны накапливать в своих органах и тканях концентрации ртути, превышающие их содержание в окружающей среде, внимания уделено не значительно [1].

При поступлении ртути в водные экосистемы, под воздействием микроорганизмов она превращается в высокотоксичную форму - метилртуть, которая накапливается в рыбе, а впоследствии и на более высоких уровнях пищевых цепей. В Вологодской области протекает несколько рек, на юго-западе расположено крупное Рыбинское водохранилище, на западе большие озёра: Белое, Кубенское и Воже и много малых озер, содержание ртути в рыбе из которых достаточно велико [2]. Уровни содержания ртути в окружающей среде определяются совокупностью факторов, в том числе путями поступления и близостью природных и антропогенных источников. На территории Вологодской области расположены крупные промышленные гиганты, в том числе использующие в технологических процессах сжигание большого количества природных углеводородов.

В связи с этим целью настоящей работы было оценить содержание ртути в органах и тканях разных видов млекопитающих Вологодской области.

Материал и методы. В 2007-2010 гг. были сделаны анализы содержания ртути в органах и тканях животных из разных по удаленности (от 30 до 600 км) от промышленного центра - г. Череповца районов Вологодской области: Череповецкого, Кадуйского, Вашкинского, Устюженского и Никольского.

Общий объем собранного материала составил 585 проб от представителей разных отрядов млекопитающих. Отряд Грызуны (*Rodentia*) – 42, Отряд Насекомоядные (*Insectivora*) - 279, Отряд Хищные (*Carnivora*) - 264. Всего исследовано 167 особей 9 видов млекопитающих: бурозубки обыкновенной (*Sorex araneus* L.) (n=81), рыжей полевки (*Clethrionomys glareolus*) (n=12), ласки (*Mustela nivalis* L.) (n=12), лесного хоря (*M. putorius* L.) (n=6), лесной куницы (*Martes martes* L.) (n=37), енотовидной собаки (*Nyctereutes procyonoides* Graj) (n=9), лисицы обыкновенной (*Vulpes vulpes* L.) (n=6).

Ртуть в пробах органов и тканей определялась атомно-абсорбционным методом холодного пара на ртутном анализаторе РА-915+. Данные представляли в виде средних значений и их ошибок ($\bar{x} \pm SE$). Результаты обрабатывались статистически, используя метод дисперсионного анализа (ANOVA). Статистический анализ данных проводили с помощью пакета программ STATGRAPHICS Plus 2.1.

Анализ накопления ртути в тканях и органах разных отрядов млекопитающих показал высокое содержание ртути в почках и печени, меньше в мышцах (табл. 1).

Таблица 1. Среднее содержание Hg в органах и тканях млекопитающих Вологодской области.

		Среднее содержание Hg (мг/кг) в органах млекопитающих		
		Отр. грызуны <i>Rodentia</i>	Отр. насекомоядные <i>Insectivora</i>	Отр. хищные <i>Carnivora</i>
орган	мозг	0,009	0,062	0,086
	мышцы	0,01	0,084	0,187
	печень	0,013	0,113	0,451
	почки	0,029	0,191	0,444

Минимальные уровни содержания металла характерны для мозга. Такая закономерность распределения ртути в организме характерна для всех исследуемых отрядов. Абсолютные значения концентраций ртути в органах и тканях животных, находящихся на разных трофических уровнях, отличны. Так у растительноядных грызунов отмечены минимальные концентрации, а у плотоядных насекомоядных концентрации выше в 6 раз в мозге и печени и до 9 раз выше в мышцах и почках. У хищных млекопитающих, стоящих на вершинах трофиче-

ских цепей отмечены максимальные концентрации ртути, превышающие соответствующие в органах грызунов более чем в 10 раз в мозге и печени и более чем в 20 раз в мышцах и почках. Содержание металла в органах хищников более чем в 2 раза превышает таковое у насекомоядных.

Известно, что водная среда считается основным источником поступления соединений ртути в трофические сети в силу того что именно в водоемах и на заболоченных территориях присутствуют условия для бактериального процесса образования ртутьорганических соединений [3]. У бурозубок, отловленных в различных по степени увлажненности биотопах уровень содержания ртути достоверно отличается (рис 1.). У особей отловленных на суходольном лугу среднее значение содержания ртути в мышцах - $0,071 \pm 0,03$ мг/кг, что в 2 раза меньше чем у зверьков отловленных в сыром лесу ($0,195 \pm 0,06$).

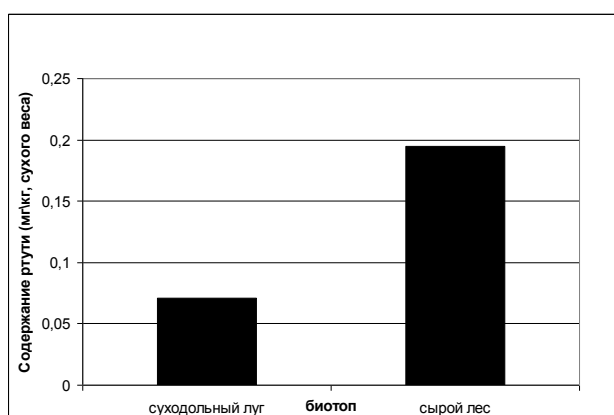


Рис.1. Среднее содержание ртути в мышцах обыкновенной бурозубки (мг/кг, сухого веса) из разных биотопов.

Норка и выдра – хищники, в рационе питания которых рыба представляет важный компонент, а значит и высока вероятность поступления ртути в организм. Исследования накопление ртути хищниками, как правило, ограничивается этими видами. Данных по накоплению ртути представителями других видов хищных млекопитающих в настоящее время крайне мало. У псовых, населяющих Вологодскую

область, содержание ртути в печени выше чем в почках. У куньих, а также грызунов и насекомоядных максимальные значения характерны для почек (табл. 2).

Таблица 2. Среднее содержание ртути (мг/кг, сырой массы) в органах и тканях хищных млекопитающих Вологодской области

вид	Среднее содержание Hg (мг/кг, сырой массы)			
	мышцы	печень	почки	мозг
горноста́й, <i>Mustela erminea</i> L.	0,051±0,011	0,093±0,270	0,179±0,690	0,034
ласка, <i>Mustela nivalis</i> L.	0,119±0,044	0,138±0,066	0,272±0,110	0,134±0,048
лесная куница, <i>Martes martes</i> L.	0,351±0,030	0,322±0,044	0,579±0,103	0,135±0,013
Американская норка, <i>Mustela vison</i> L.	0,261±0,013	0,571	0,58	0,15±0,009
лесной хорь <i>Mustela putorius</i> L.	0,286±0,090	0,244±0,060	0,409±0,145	0,095±0,035
обыкновенная лисица <i>Vulpes vulpes</i> L.	0,094±0,048	0,303±0,168	0,276±0,270	0,026±0,011
енотовидная собака <i>Nyctereutes procyonoides</i> Graj	0,136±0,059	0,724±0,075	0,283±0,050	0,044±0,018

Различия в содержаниях ртути между органами и тканями (особенно печень-мозг и почки-мозг) как правило, минимальны у представителей мелких видов хищников, например у ласки. У представителей псовых, более крупных животных, концентрации ртути в разных органах могут отличаться более чем на порядок. Наибольшие концентрации ртути в органах куньих зарегистрированы у

американской норки, лесной куницы и хоря. Меньше у мелких представителей - горностая и ласки. Возможно это связано с количеством водных объектов питания в районе данных видов. В питании американской норки преобладают рыба, земноводные, ракообразные. Лесная куница и лесной хорь типичные мышееды, но не брезгают и пресмыкающимися, лягушками, улитками, насекомыми и падалью, рыба занимает второстепенную роль в их питании. В рационе питания горностая и ласки водные объекты играют незначительную роль [4, 5].

Результаты анализов содержания ртути в органах и тканях одного из доминирующих видов лесных экосистем Вологодской области – лесной куницы, отловленной в разных районах свидетельствует о неравномерном распределении показателя. Максимальные концентрации отмечены у животных Череповецкого р-на - среднее значение для мышц 0,55 мг/кг. Несколько меньше у животных отловленных в Кадуйском районе, в среднем оно составляет 0,50. В Вашкинском и Устюженском районах, удаленных на более чем 100 км от Череповца, содержание ртути в мышцах в два раза меньше - 0,25. Наименьшее содержание ртути отмечено у зверей из Никольского района - 0,18 мг/кг, удаленного от металлургического центра более чем на 500км. Однако следует отметить, что природные условия этих районов значительно различаются. В западных районах много озер, рек и заболоченных территорий, что не характерно для Никольского района, расположенного на востоке области.



Рис. 2. Содержание ртути (мг/кг, сырого веса) в мышцах лесной куницы, из разных районов Вологодской области.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о широких пределах накопления ртути в органах и тканях млекопитающих Вологодской области – от менее 0.01 мг/кг в мозге грызунов до 0.6-0.7 мг/кг в печени и почках у хищников. Содержание ртути во всех органах и тканях возрастает в ряду животных: грызуны < насекомоядные < хищники. Уровни накопления ртути бурозубками зависят от свойств биотопа: содержание металла в организме животных из более влажного биотопа достоверно выше, чем в организме животных из более сухого биотопа. Абсолютные значения концентраций ртути, а также различия концентраций между органами и тканями у хищников значительно отличаются у разных видов и, вероятно, зависят как от рациона питания, так и от

особенностей метаболизма представителей конкретного вида. Содержание ртути в органах и тканях куницы из восточной части Вологодской области значительно меньше, чем из западной.

Литература

1. Scheuhammer A., M. Meyer, M. Sandheinrich, M. Murray. 2007. Effects of Environmental Methylmercury on the Health of Wild Birds, Mammals, and Fish. *Ambio*. v.XXXVI. N 1.p.12-18.
2. Степанова И.К., Комов В.Т. Ртуть в абиотических и биотических компонентах озер Северо-Запада России // *Экология*. 1996. Т. 27. N 3.
3. Health Canada: http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/mercur/q47-q56_e.html
4. Коновалов А.К. Млекопитающие Вологодской области. М.:Наука, 2000
5. Данилов П.И., Туманов И.А. Куньи северо-запада СССР. Л.: Наука, 1976.

СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ СНИЖЕНИЯ ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО РИСКА ДЛЯ ЗДОРОВЬЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РТУТИ НА ПРОИЗВОДСТВЕ

Т.А. Ткачева, Н.И. Измерова, Л.П. Кузьмина, Н.П. Головкова,
А.Г. Чеботарев, Г.Н. Лагутина, В.Г. Суворов, Е.А. Карпухина, С.В. Каютина
Научно-исследовательский институт медицины труда РАМН; tkacheva@niimt.ru

В современных условиях, когда экономика приобретает глобальный характер, химическая безопасность становится ведущим критерием, определяющим здоровье и работоспособность населения.

Ртуть – высокотоксичное вещество постоянно относится к числу приоритетных веществ, загрязняющих питьевую воду систем централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения, а также к числу приоритетных тяжелых металлов, загрязняющих почву населенных мест.

На протяжении многих лет (согласно данным ежегодных Госдокладов Роспотребнадзора «О санитарно-эпидемиологической обстановке в Российской Федерации») ртуть, как причина профессиональных отравлений, не покидает пятерку «лидеров». Удельный вес профессиональных отравлений ртутью и ее соединениями в России составляет 5,8% (2008), 11,8 % (2007), 5,7% (2006), 1,7% (2005), 11,3% (2004). Особого внимания заслуживает проблема использования ртути в производстве люминисцентных ламп, что приводит к контакту как работающих, так и населения (при бое ламп) с парами ртути, а также загрязнению почвы и грунтовых вод, поскольку вопросы утилизации и обезвреживания данной продукции до сих пор не решены, при этом идея широкого внедрения энергосберегающих ламп активно продвигается на разных уровнях.

Следует признать несоблюдение закрепленных законодательно нормативов безопасного содержания ртути в различных средах окружающей человека среды (воздух рабочей зоны, вода водоемов, почва, атмосферный воздух населенных мест), а также отсутствие официального списка референтных уровней и биологических предельно допустимых концентраций содержания вредных веществ (в том числе и ртути) в биосредах человека, разработанных в нашей стране.

На протяжении нескольких лет сотрудниками института проводились токсиколого-гигиенические и клинические исследования на одном из заводов, производящих люминесцентные лампы. Цель работы - оценка профессионального риска воздействия паров металлической ртути на здоровье работающих разных профессиональных групп и обоснование безопасного биологического предела (БиоПДК) для работников в контакте с этим ядом.

Специалистами НИИ МТ РАМН проведена комплексная оценка условий труда и состояния здоровья 336 работников производства люминесцентных ламп, которая включала исследование состояния нервной системы, внутренних органов, органа зрения, психологическое тестирование, лабораторные и клинито-токсикологические показатели по содержанию ртути в биологических средах.

В 1 группу вошли работающие откачного цеха, подвергающиеся в процессе трудовой деятельности постоянному воздействию высоких концентраций паров ртути (до 10 ПДК_{м.р.}) в сочетании с нагревающим микроклиматом.

Во 2 группу вошли работающие заварочного цеха, не имеющие на рабочем месте источника выделения паров ртути, но подвергающиеся воздействию паров ртути, «перетекающих» из соседнего откачного зала (на уровне 1-2 ПДК_{м.р.}), в сочетании с нагревающим микроклиматом.

Работа в обоих характеризуется повышенной тяжестью труда.

В 3 группу (контрольная) вошли работающие стекольного цеха, расположенного в отдельно стоящем здании, и не имеющие на рабочем месте источников выделения паров ртути, а также нарушений параметров микроклимата и тяжести трудового процесса.

Гигиенические исследования показали существенное снижение концентраций ртути в воздухе рабочей зоны откачного участка при изменении технологии – заполнении серийных образцов ламп вместо жидкой ртути (старая технология) – таблетированной. Установка новых полуавтоматических линий позволила изменить структуру профессиональной занятости и упразднить такие опасные профессии, как откачница и цоколевщица, подвергавшихся воздействию высоких концентраций паров ртути, значительно (более чем в 10 раз) превышающих как средние сменные, так и максимальные разовые предельно допустимые концентрации (ПДК) в воздухе рабочей зоны, установленные в РФ на уровне 0,005 и 0,01 мг/м³ соответственно. Охарактеризованы условия труда работников при использовании новых технологий и факторы, повышающие профессиональный риск.

Установлены признаки токсического воздействия ртути на организм работающих в сборочном производстве люминесцентных ламп по данным клинического обследования и психологического тестирования: достоверное увеличение встречаемости параметров нарушения неврологического статуса, увеличение числа рабочих с высокими показателями личностной тревожности (по Спилбергу), изменение сосудов сетчатки у рабочих 1 группы, рост частоты жалоб неврологического характера.

Полученные данные позволили сделать вывод о нецелесообразности пересмотра величин ПДК ртути в воздухе рабочей зоны в сторону повышения и подтвердить обоснованность этой величины. Выявлена прямая достоверная зависимость между средними величинами содержания ртути в воздухе рабочей зоны и в моче у работающих основных профессиональных групп откачного, заварочного и стекольного цехов.

Разработка биологических стандартов безопасности для работающих в контакте с тяжелыми металлами остается актуальной задачей, как в нашей стра-

не, так и в других индустриальных странах. В РФ обоснованы величины биологических ПДК для свинца, растворителей (бензол, толуол, стирол, хлорбензол), оксида углерода и сероуглерода, однако ни одна из биологических ПДК не утверждена в законодательном порядке.

По данным различных авторов, допустимые и критические уровни ртути в биологических средах человека весьма разнятся. Так, принятое ВОЗ содержание ртути, при котором появляются первые симптомы интоксикации у человека следующие: кровь – 30 мкг/л, моча – 150 мкг/л. Вопрос о соотношении между концентрацией ртути на производстве и уровнем ртути в биосредах у рабочих не решен окончательно. Это связано с высокой кумуляцией металла и сложными, недостаточно изученными процессами токсикокинетики ртути в организме (период полувыведения по данным разных авторов колеблется от 1,5 месяцев до нескольких лет).

Математическая обработка данных не выявила зависимости между концентрациями ртути в воздухе и индивидуальными уровнями ртути в биосредах у рабочих в пределах одной профессии, одного цеха, либо одного пола. Анализ данных, характеризующих воздействие ртути на работающих разных профессиональных групп показал отсутствие связи между содержанием ртути в крови и экскрецией ртути в моче как в целом по всей когорте работающих, так и при разделении работников по половому признаку, либо по длительности контакта с ядом. Выявлены фазовые изменения уровней ртути в крови и в моче в зависимости от стажа, что подтверждает сложную кинетику выведения и кумуляции яда при хроническом воздействии.

При сопоставлении средних групповых уровней ртути по цехам закономерность «доза-эффект» соблюдалась, что соответствует опубликованным в мировой литературе работам.

Снижение уровня ртути в биологических средах при снижении ртути в воздухе прослеживается и на недействующих уровнях, которые утверждены в качестве гигиенических нормативов. Так, ПДК Hg в воздухе на уровне 0,1 мг/м³ (Германия), 0,05 мг/м³ (Финляндия), 0,025 мг/м³ (США, Япония, Италия) и 0,02 мкг/м³ (SCOEL) соответствуют уровню Hg в крови работающих 25 мкг/л (Германия), 18 мкг/л (Финляндия), 15 мкг/л (США, Япония) и 10 мкг ртути /л (SCOEL) и уровню Hg в моче работающих 100 мкг/л (Германия), 50 мкг/л (Финляндия) и 30 мкг/л (SCOEL).

Вопрос о безопасном для здоровья работающих и населения уровне ртути в биосредах остается предметом дискуссии. Согласно данным Public Health Service (USA) уровень ртути в моче у неэкспонированных лиц может колебаться в пределах до 20 мкг/л. По данным российских источников выделение ртути с мочой у неэкспонированных лиц колеблется в пределах 2,5-25 мкг/л мочи. По нашим данным при обследовании рабочих, не имеющих производственного контакта с ртутью (всего 103 человека), средний уровень ртути в моче составил 2,76±0,01 мкг/л.

Исследование влияния низких доз ртути на нейрогуморальную регуляцию, иммунную и репродуктивную систему, функцию почек, нервной системы организма человека продолжается в разных странах.

Анализ комплекса полученных данных и данных литературы позволил обосновать уровень биологической ПДК ртути в моче = 10 мкг/л для работающих в контакте с парами ртути.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ РТУТИ ПРЕСНОВОДНЫМИ ГИДРОБИОНТАМИ

И.И. Томилина, В.А. Гремячих

Институт биологии внутренних вод им. И.Д.Папанова РАН,
Борок; i_tomilina@mail.ru

Ртуть и ее соединения относятся к числу наиболее опасных для живых организмов токсических веществ. Ртуть обнаруживается повсеместно, что связано с ее летучестью, длительным пребыванием в атмосфере, возможностью атмосферного переноса и осаждения на значительных расстояниях от источников, а также способностью образовывать ртутьорганические соединения, растворимые в воде и липидах [1]. В отсутствие локальных источников загрязнения соединения Hg поступают в водоемы, главным образом, из атмосферы, донных отложений и с поверхностным стоком [2]. Под воздействием совокупности микробиологических, физических и химических факторов они трансформируются в токсичные метилированные соединения, которые интенсивнее, чем неорганические, аккумулируются гидробионтами и медленнее выводятся из организма [3].

Цель работы – выявить основные закономерности накопления органических и неорганических соединений ртути, поступающих в организм животных с пищей или из воды и грунта, и его биологические последствия для планктонных и бентосных организмов. В качестве тест-объекта использовали ветвистоусого рачка *Ceriodaphnia affinis* Lillijeborg (1862) и личинок комара *Chironomus riparius* Meigen (1803). Источником неорганических соединений металла служил водный раствор хлорида ртути, вносимого непосредственно в среду обитания животных или же ассоциированного (адсорбированного или аккумуляированного) с кормом (зеленые водоросли р. *Chlorella*), ртутьорганических – фарш, приготовленный из мышечной ткани окуня и плотвы Рыбинского водохранилища. Считается, что в мышцах рыб 90-99% ртути находится в метилированной форме [3, 4]. Содержание металла в мышцах окуня весом 400 г и выше составляло 0.4 (0.3-0.5), плотвы весом 200-400г – 0.025 (0.02-0.03) мг/кг сырого веса. Во всех экспериментах использовали отстоянную артезианскую воду с pH 7.8-8.2, содержанием Ca^{2+} около 40 мг/л, кислорода на уровне насыщения и температурой $22 \pm 2^\circ C$.

Интенсивность накопления Hg оценивали по коэффициенту биологического накопления (*K_n*), под которым понимали отношение содержания металла в теле животных к его содержанию в источнике (воде, грунте, корме) в расчете на единицу массы вещества.

Общее содержание ртути в корме и интегральных пробах животных, высушенных до постоянной массы, определяли методом атомной абсорбции холодного пара с использованием резонансной линии 253.7 нм [5] на анализаторе ртути Юлия-5К после растворения биологического материала в смеси HNO_3 и H_2O_2 [6].

Результаты обрабатывали статистически и представляли в виде средних значений и их ошибок ($\bar{x} \pm m\bar{x}$). Достоверность различий оценивали, используя метод дисперсионного анализа (ANOVA, LSD–тест) при уровне значимости $p < 0.05$ [7]. Математическая обработка результатов проводилась с помощью пакета программ STATGRAPHICS Plus 2.1.

Эксперименты на цериодафниях. Условия содержания цериодафний соответствовали требованиям нормативного документа [8]. В первые сутки от рождения рачков помещали в отдельные стаканчики с 15 см³ отстоянной воды и наблюдали при заданных экспериментальных условиях. Каждая эксперименталь-

ная группа и контроль состояли из 20-30 животных. Потомство от третьего помета служило исходным материалом для следующего по порядку поколения цериодафний. Животных контрольных групп ежедневно кормили 0.2 см³ водорослевой суспензии хлореллы (плотность клеток в концентрированной суспензии - $\sim 3.0 \times 10^7$ кл /см³, в культивационной среде сразу после кормления - $\sim 2.0 \times 10^5$ кл/см³) [8]. Содержание ртути в ней было ниже порога аналитического определения.

Регистрировали следующие показатели: выживаемость и индивидуальная плодовитость животных, размеры семидневных особей; продолжительность жизненного цикла, индивидуальная плодовитость за весь жизненный цикл, накопление ртути (к 20 поколению).

1-я серия экспериментов: животных в течение 18-ти поколений в первые сутки от рождения кормили гомогенатом из мышечной ткани плотвы и окуня, содержавших разные количества ртутьорганических соединений ($\sim 0.25 \times 10^{-3}$ и 3.5×10^{-3} мкг ртути соответственно на 15 см³ культивационной среды), а затем переводили на питание хлореллой.

2-я серия: животных выдерживали в сублетальных концентрациях раствора хлорида ртути: 0.2 и 1.0 мкг/л: в 1-м, 5-м, 10-м и 20-м поколениях – на протяжении всего жизненного цикла (около 6 недель), во всех остальных поколениях – 2 недели, начиная с 1-х суток от момента рождения. Растворы обновляли ежедневно. 48 час LC₅₀ раствора хлорида ртути для цериодафний — 10 мкг/л.

3-я серия: схема эксперимента аналогична предыдущей, но животных содержали в чистой воде, обновляемой еженедельно, а хлорид ртути был ассоциирован с кормом. Для приготовления ртутьсодержащей хлореллы за сутки до отделения водорослей в культивационную среду добавляли хлорид ртути в концентрации 0.05 мг/л. После центрифугирования в суспензии водорослей определяли содержание ассоциированной с ней ртути и разбавляли дистиллированной водой до необходимой плотности клеток. По подсчетам ежедневно в среду обитания цериодафний с кормом поступало 0.01 мкг Hg.

В 1-ом эксперименте отмечено достоверное снижение выживаемости цериодафний I-VI поколений в первую неделю жизни в группе животных, получавших корм с максимальным содержанием ртутьорганических соединений (в последующих поколениях показатель стабилизировался на уровне контрольного) и усиливающаяся в поколениях стимуляция плодовитости рачков. Во 2-ом эксперименте (HgCl₂ в растворе) под влиянием хлорида ртути снижалась выживаемость животных в первую неделю жизни, продолжительность жизненного цикла и, вероятно, за счет этого, суммарная плодовитость (при 1.0 мкг Hg/л). В 3-ем (HgCl₂, ассоциированный с кормом) – выявлена достоверная стимуляция плодовитости рачков, как в первую неделю жизни; так и суммарно, за весь жизненный цикл (табл. 1).

С увеличением концентрации раствора HgCl₂ возрастало накопление металла ракообразными экспериментальных групп, при этом *Kn* ртути животными снижался. Ассоциированная с кормом ртуть в условиях 3-его эксперимента аккумуляровалась цериодафниями интенсивнее, чем из растворов хлорида ртути (табл. 2).

Размеры семидневных цериодафний измеряли в 18-ом поколении первого эксперимента и в 20-ом – второго и третьего. Достоверно более мелкие особи по сравнению с контрольными были отмечены в группах животных, получавших корм с относительно низким содержанием ртутьорганических соединений (1 экс-

перимент), с хлоридом ртути (3 эксперимент) и в растворе хлорида ртути с концентрацией 1.0 мкг/л (2 эксперимент).

Таблица 1. Основные исследованные показатели функционального состояния цериодафний

Условия эксперимента (вид соединений и источник Hg)	Выживаемость в 1-ю неделю жизни, %	Плодовитость в 1-ю неделю жизни, экз. на 1 самку	Суммарная плодовитость (за весь жизненный цикл), экз. на 1 самку	Продолжительность жизненного цикла, дн.
Контроль	95.7±1.6 ^b	9.6±0.3 ^a	104.5±4.5 ^b	35.9±1.3 ^b
Hg-органические соединения, содержащиеся в корме (0.3-0.5 мг Hg/кг сырой массы)	86.2±11.3 ^{ab}	15.8±3.3 ^b	—	—
Hg-органические соединения, содержащиеся в корме (0.02-0.04 мг Hg/кг сырой массы)	94.8±4.5 ^{ab}	14.3±2.7 ^b	—	—
Раствор HgCl ₂ (0.2 мкг/л)	91.1±3.2 ^{ab}	6.1±0.3 ^a	91.0±7.4 ^{ab}	29.5±1.8 ^a
Раствор HgCl ₂ (1.0мкг/л)	86.3±3.9 ^a	6.6±3.9 ^a	84.7±8.5 ^a	28.0±1.8 ^a
HgCl ₂ , ассоциированный с <i>Chlorella vulgaris</i>	90.8±2.7 ^{ab}	11.2±2.7 ^b	122.8±7.3 ^c	37.6±1.7 ^b

^{a, b} – значения с разными буквенными надстрочными индексами достоверно различаются при уровне значимости $p < 0.05$ в каждом столбце; — данные отсутствуют

Таблица 2. Эффективность накопления хлорида ртути цериодафниями в XX поколении

Условия эксперимента (вид соединений и источник Hg)	Концентрация Hg в источнике	Содержание Hg в цериодафниях, мкг/г сухой массы	K_n
Раствор HgCl ₂	0.2 мкг/л	2.8±0.02	1×10 ³
	1.0 мкг/л	3.7±0.01	0.4×10 ³
HgCl ₂ , ассоциированный с кормом *	0.4 мкг/л *	7.2±0.04	2.0×10 ³

* Концентрация хлорида Hg, ассоциированного с кормом приводится из того расчета, что ежедневно в среду поступал 0.01мкг ртути, а продолжительность жизни цериодафний из данной экспериментальной группы в 20-м поколении составила в среднем 36 дней.

В экспериментах на цериодафниях выявлено как угнетающее (HgCl₂ в растворе), так и стимулирующее (ртутьорганические соединения и HgCl₂, поступавшие с пищей) влияние сублетальных концентраций ртути на плодовитость животных. При этом в первых шести поколениях рачков хлорид ртути, содержащийся в среде, оказывал более выраженное токсическое действие (снижал выживаемость и плодовитость), чем хлорид ртути, ассоциированный с кормом. Негативные последствия поступления HgCl₂ в организм животных с кормом проявились в 20-м поколении достоверным уменьшением размеров цериодафний, снижением выживаемости животных в первую неделю жизни и продолжительности их жизненного цикла на фоне все еще высокой плодовитости. Вероятно, токсичность одной и той же формы ртути (в данном случае неорганической), как и эффективность накопления металла животными зависит от пути ее поступления в организм.

В экспериментах на цериодафниях выявлено как угнетающее (HgCl₂ в растворе), так и стимулирующее (ртутьорганические соединения и HgCl₂, поступавшие с пищей) влияние сублетальных концентраций ртути на плодовитость жи-

вотных. При этом в первых шести поколениях рачков хлорид ртути, содержащийся в среде, оказывал более выраженное токсическое действие (снижал выживаемость и плодовитость), чем хлорид ртути, ассоциированный с кормом. Негативные последствия поступления HgCl_2 в организм животных с кормом проявились в 20-м поколении достоверным уменьшением размеров цериодафний, снижением выживаемости животных в первую неделю жизни и продолжительности их жизненного цикла на фоне все еще высокой плодовитости. Вероятно, токсичность одной и той же формы ртути (в данном случае неорганической), как и эффективность накопления металла животными зависит от пути ее поступления в организм.

Эксперименты на хирономидах. Молодь хирономид в 1-е сутки после выведения из кладок помещали на ртутьсодержащий грунт или переводили на ртутьсодержащий корм на 4-6 недель до достижения ими стадии личинок IV возраста. Исследованные показатели: выживаемость, размеры, содержание ртути в личинках, морфологические отклонения структур ротового аппарата оценивали по общепринятым методикам [9; 10].

В 1-ом эксперименте раствор хлорида ртути вносили в грунт в концентрациях 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 5,0, 10,0 и 20 мг /кг сухой массы (0,03 мг/кг сухой массы – содержание ртути в природном грунте). Кормили животных суспензией кормовых дрожжей три раза в неделю.

Во 2-ом эксперименте животных содержали на фарше из мышечной ткани рыб с концентрацией ртути 0,2 мг/кг и 2,1 мг на 1 кг сухой массы, который служил питательной средой для развития бактерий и простейших, непосредственно поедаемых личинками.

В 1-ом и во 2-ом экспериментах накопление металла личинками положительно коррелировало с увеличением содержания его в источнике, а K_n – снижался. Однако накопление личинками ртутьорганических соединений из корма происходило интенсивнее, чем накопление хлорида ртути из грунта (рис. 1).

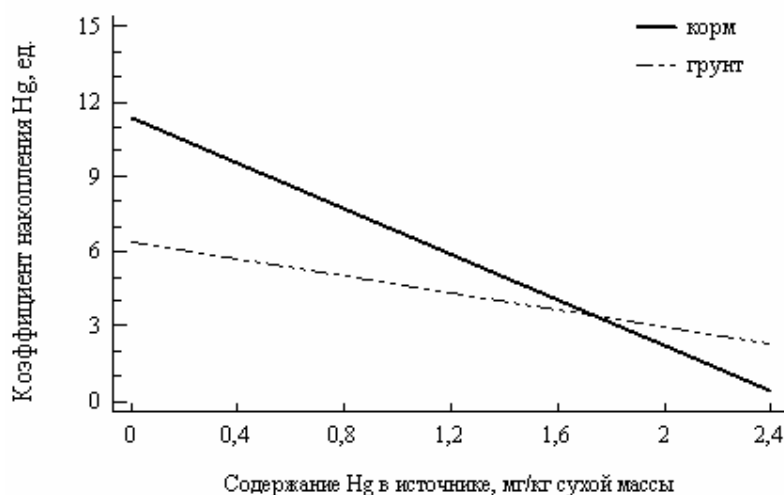


Рис. 1. Зависимость коэффициента накопления соединений ртути личинками хирономид от содержания соединений ртути в источнике: корме ($r = -0,92, p < 0,0004$) и грунте ($r = -0,74, p < 0,006$).

Выживаемость личинок снижалась с увеличением концентрации ртути в грунте. Линейные размеры животных достоверно от контрольных не отличались и составляли от 6 до 8 мм.

Относительная численность личинок с деформациями в обоих экспериментах достоверно возрастала с увеличением содержания ртути в источнике. Наибольший процент деформаций от общего числа исследованных структур и в первом, и во втором эксперименте приходился на долю антенн (50-100% от общего числа деформированных органов). В меньшей степени тератогенному действию металла были подвержены слабо- и сильно хитинизированные структуры верхнегубного комплекса – 10-20%.

Частота встречаемости деформаций отражает сублетальные эффекты воздействия загрязняющих веществ на животных и положительно коррелирует с их содержанием в донных отложениях водных экосистем [11], что подтвердили результаты наших исследований. Тератогенное действие на личинок хирономид $HgCl_2$, содержавшегося в грунте, отличалось от действия ртутьорганических соединений металла, поступающих с кормом. Хлорид ртути, в большей степени влиял на «чувствительные» и быстро реагирующие на загрязнение антенны, в то время как ртутьорганические соединения – на устойчивые сильно хитинизированные структуры ротового аппарата личинок, ментум и мандибуды.

Таким образом, накопление цериодафниями металла из растворов хлорида ртути сублетальных концентраций, происходило менее интенсивно, чем при кормлении ртутьсодержащей хлореллой. Соединения металла влияли в первую очередь на показатели воспроизводства рачков и продолжительность жизненного цикла отдельных особей, но степень выраженности и направленность реакций животных на воздействие токсического вещества различались в зависимости от пути его поступления в организм. В поколениях *C. affinis* под воздействием растворов неорганических соединений ртути в сублетальных концентрациях снижалась продолжительность жизненного цикла животных и суммарная плодовитость за жизненный цикл. Ртутьорганические и неорганические соединения металла, ассоциированные с кормом, стимулировали плодовитость рачков, однако размеры животных в поколениях снижались. Накопление соединений ртути *Ch. riparius* при сублетальных концентрациях металла в среде сопровождалось увеличением числа личинок с отклонениями в строении структур ротового аппарата. Воздействие на животных неорганических и ртутьорганических соединений, содержащихся в среде и поступающих с кормом, проявлялось по-разному: в первом случае тератогенному действию соединений ртути в большей степени подвержены чувствительные к химическому загрязнению антенны, во втором – устойчивые сильно хитинизированные структуры.

Негативные последствия накопления ртути гидробионтами в экспериментах – снижение выживаемости и плодовитости, уменьшение размеров *C. affinis*, увеличение частоты встречаемости морфологических деформаций структур ротового аппарата *Ch. riparius*, в естественных условиях могут быть причиной снижения жизнеспособности популяций животных и сообщества в целом.

Литература

1. Arctic Pollution (AMAP). Oslo. 2002. 212 p.
2. Watras C.J., Morrison K.A., Back R.C. Mass balance studies of mercury and methyl mercury in small temperate/boreal lakes of the northern hemisphere // Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 1996. P. 329-358.

3. *Huckabee J.W., Elwood J.W., Hildebrand S.G.* Accumulation of mercury in freshwater biota // The biogeochemistry of mercury in the environment. Amsterdam: Elsevier/North-Holland Biomedical Press. 1979. P. 277-302.
4. *Bloom N.* Determination of pictogram levels of methyl mercury by aqueous phase methylation, followed by cryogenic gas chromatography with cold vapor atomic fluorescence detection // *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 1989. V. 49. P. 1010.
5. *Кузубова Л.И.* Отбор и подготовка проб при определении ртути и ряда тяжелых металлов в природных объектах // Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах. Новосибирск. Изд-во Гос. публич. науч.-тех. биб-ка СО АН СССР 1989. Ч. 1. С. 6-42.
6. *Manual of methods in aquatic environmental research. Part 9: Analyses of metals and organochlorines in fish.* Rome. FAO Fish. Tech. Paper, 1983. N 212. 33 p.
7. *Sokal R. R., Rohlf F. J.* Biometry. The principals and practice of statistics in biological research. NY. W.H. Freeman and Co, 1995. 887 p.
8. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости цериодафний. Федеральный реестр (ФР). ФР.1.39.2007.03221. М., «АКВАРОС». 2007. 56 с.
9. *Шилова А.И.* Хирономиды Рыбинского водохранилища. Л.: Наука, 1976. 251 с.
10. *Гребенюк Л.П., Томлина И.И.* Изменение физиологических и морфологических показателей личинок *Chironomus riparius* Meigen (Diptera: Chironomidae) при действии токсических веществ различной природы // Биология внутр. вод. 2006. № 3. С. 81-90.
11. *Ильяшук Е.А., Ильяшук Б.П.* Анализ остатков хирономид из донных отложений водоемов при палеоэкологической реконструкции // Водные ресурсы. 2004. Т. 31. № 2. С. 223 - 235.

РТУТЬ И СЕЛЕН В ОРГАНИЗМЕ ДИКИХ И ДОМАШНИХ ЖИВОТНЫХ

С.Ф. Тютиков¹, В.В. Ермаков¹, М. П. Габрашанска²,
В. Н. Нанев², М. В. Анисимова²

¹ *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва;*

² *Институт экспериментальной патологии и паразитологии Болгарской АН, София*

Введение. В связи с оценкой локальных и глобальных циклов микроэлементов в биосфере определенный интерес представляет роль наземных животных в биогенной миграции ртути и селена как биологически активных химических элементов. Несмотря на многочисленные публикации по аккумулярованию ртути и селена организмами, локальные исследования по оценке содержания указанных микроэлементов в организме диких и сельскохозяйственных животных продолжают оставаться необходимыми.

Методика. Работа является фрагментом региональных исследований и выполнена в Чернянском районе Белгородской области как типичном субрегионе Центрального Черноземья. Объектом исследований служили дикие копытные животные: лось (*Alces alces*), кабан (*Sus scrofa*), косуля (*Capriolus capriolus*), обитающие в густонаселенном аграрно-промышленном районе, где не выявлено биогеохимических провинций с избытком или дефицитом микроэлементов. У здоровых нормально упитанных животных, добытых в период осенне-зимней охоты на копытных, отбирали пробы печени, почек, мышечной ткани (флексоры позвоночного столба) и эмбрионов. Параллельно аналогичные пробы отбирали у сельскохозяйственных животных. Аналогичный пробоотбор проведен в других регионах России и на территории Болгарии. Содержание Se определяли ВЭЖХ-

спектрофлуориметрическим методом [6]. Стандартное отклонение для добавок Se по 10 определениям составляло $97,03 \pm 6,3$ %, средний коэффициент вариации (\pm стандартная ошибка) повторных анализов навески аттестованного биоматериала - $6,56 \pm 0,62$ %. При этом особое внимание уделяли восстановлению Se (VI) до Se (IV) при добавлении в конечный минерализат 3 мл 1 М раствора HCl, а также удалению окислителей. Общее содержание Hg измеряли по ГОСТ 28612-90 [2, 3] методом атомной абсорбции (объем раствора в реакционном сосуде 4 мл).

Результаты исследований. Особый интерес представляют результаты исследований содержания ртути и селена в органах диких копытных животных (лось, кабан, косуля), проведенных в нашей стране впервые (табл. 1).

Таблица 1. Сравнительное содержание Hg и Se в тканях и органах диких копытных и сельскохозяйственных животных

Вид животного, ткань, орган	Число проб	Содержание элемента, мкг/кг сырой массы			
		Ртуть		Селен	
		среднее	от - до	среднее	от - до
Дикие копытные животные					
Лось:					
мышца	10	4,0	2,3-4,8	213	164-276
почка	10	17,2	16,1-18,0	552	333-713
печень	10	12,7	11,0-13,5	365	264-463
эмбрион	3	4,1	3,2-4,7	67	61-73
Кабан:					
мышца	10	12,0	10,0-14,1	417	199-702
почка	10	23,4	20,8-26,2	536	176-871
печень	10	16,7	14,9-19,4	634	222-1124
эмбрион	3	4,9	4,8-5,0	27	16-34
Косуля:					
мышца	10	6,5	5,2-12,1	195	92-338
почка	10	13,2	12,3-14,9	855	395-1336
печень	10	10,7	9,4-12,1	585	381-830
эмбрион	3	2,8	2,5-3,1	68	61-78
Сельскохозяйственные животные					
Кролик:					
мышца	3	3,0	2,3-4,3	93	80-120
почки	3	9,3	6,7-11,7	2120	1420-2940
печень	3	5,1	2,8-7,5	563	440-960
Крупный рогатый скот:					
мышца	3	2,0	0,7-3,3	140	100-170
почка	3	8,4	5,9-11,0	1830	570-2600
печень	3	5,8	4,2-8,0	547	170-1070
диафрагма	3	2,5	1,6-3,7	243	130-470
Свинья:					
мышца	3	3,1	2,3-4,5	123	100-170
почка	3	11,4	10,5-13,0	2787	2330-3400
печень	3	6,8	6,5-7,3	550	390-680
диафрагма	3	3,2	2,6-4,8	133	70-180
Овца:					
мышца	3	2,9	2,3-3,4	130	100-160
почка	3	10,3	8,0-12,6	1117	490-1980
печень	3	7,6	6,3-8,2	423	210-540
диафрагма	3	3,5	3,0-3,9	127	90-160

Во всех случаях концентрация Hg и Se в органах и тканях не превышала МДУ [5]. Наиболее высокое содержание этих элементов отмечено в ткани почек. Затем по убывающей концентрации следовали печень, мышцы и эмбриональная

ткань. Эта закономерность сохранялась и у сельскохозяйственных животных. Варьирование концентраций Hg в органах и тканях диких животных (коэффициент варьирования $K_v = 1,3-2,3$) отражало соотношение предельных концентраций металла в воде (19-38 нг/л; $K_v = 2,0$), почве (22-44 мкг/кг; $K_v = 2,0$) и растениях (10-15 мкг/кг; $K_v = 1,5$). У сельскохозяйственных животных соотношение предельных концентраций Hg достигало максимума в мышцах ($K_v = 4,7$) и печени ($K_v = 2,7$) крупного рогатого скота, в большинстве случаев изменяясь от 1,1 до 2,0. Внутри групп животных имели место видовые различия. Так, из трех видов диких копытных наибольшие количества Hg в почках накапливал кабан (до 26,2 мкг/кг живой массы). Лось занимал промежуточное положение (до 18,0 мкг/кг живой массы). Максимальные количества отмечены у косули (до 14,9 мкг/кг живой массы). У обследованных, совместно с Н.И. Ряженовым диких животных Воронежской области (олень, кабан, заяц-русак, обыкновенная лисица) прослеживалась четкая максимальная кумуляция Hg в организме лис (*Vulpes vulpes*): 90-174 (печень), 117-174 (почки), 22-37 мкг/кг живой массы (мышечная ткань). По сравнению с 1984 годом концентрации Hg в органах кабана и лося, отстрелянных в 1995 году в Чернянском районе Белгородской области, практически оставались на том же уровне [4].

Ранжирование концентраций Se в органах относительно вида животного оказалось затруднительным. У кабана (за редким исключением) максимальные количества этого микроэлемента накапливались не в почках (536 мкг/кг живой массы), а в печени (634 мкг/кг живой массы). На наш взгляд, это связано как с постоянным поеданием особями этого вида богатых Se растительных и животных кормов (корневища рогоза, дождевые черви, личинки насекомых), так и со спецификой метаболизма Se в организме кабана и его физиологическими особенностями.

Косуля - наиболее активный концентратор Se среди диких копытных района исследования: в среднем в почках и печени присутствовало Se соответственно 855 и 585 мкг/кг живой массы. В почках, печени и мышцах лося концентрации этого микроэлемента были невысокими – соответственно 552, 365 и 213 мкг/кг живой массы. Обнаружена видовая особенность лося, состоящая в том, что интервал аккумуляции Se в различных органах особей этого вида в 2-5 раз уже, чем у косули и кабана, что можно объяснить кормовым поведением различных видов диких копытных. Известно, что кабан и косуля гораздо более жестко фиксированы по кормовым станциям, чем лось. Если на каком-то участке биотопа стадо этих животных встречает необходимые для питания корма, то оно может находиться здесь продолжительное время, до тех пор, пока его не потревожат хищники или человек. Иначе обстоит с лосем. Представители этого вида в течение всего года сохраняют тенденцию к постоянным перемещениям: лось ест на ходу, не задерживаясь надолго даже на самых благоприятных кормовых угодьях. Такой характер питания способен сгладить любые различия в концентрации микроэлемента в различных участках района.

Сравнивая результаты исследований по диким копытным и сельскохозяйственным животным, необходимо отметить, что Hg содержалась в органах представителей обеих групп в незначительных количествах, а ее распределение строго подчинялось следующей закономерности: максимум - в почках, минимум - в мышцах. Несколько неожиданными оказались высокие концентрации Se в органах сельскохозяйственных животных по сравнению с дикими копытными, причем у домашней свиньи максимум содержания микроэлемента наблюдался в почках в отличие от дикого кабана.

Варьирование концентраций Se в исследуемом материале, как и в случае Hg, отражает соотношение предельных концентраций микроэлемента в воде (0,21-0,33 мкг/кг; $K_v = 1,6$), почве (0,13-0,36 мг/кг; $K_v = 2,7$) и растениях (0,17-0,37 мг/кг; $K_v = 2,2$). Для диких животных K_v имел следующие значения; 1,7-3,7 (мышечная ткань), 2,1-4,9 (почки), 1,8-5,1 (печень), 1,2-2,2 (эмбриональная ткань). При этом концентрация Se в организме кабана изменялась наиболее существенно: соотношение предельных концентраций составляло 2,2 (эмбрион), 5,1 (печень), 4,9 (почки), 3,5 (мышцы). У сельскохозяйственных животных наибольшие показатели K_v выявлены среди представителей крупного рогатого скота: 1,7 (мышцы), 4,6 (почки), 6,3 (печень). В печени овец этот параметр достигал 4,0. В тканях кроликов и свиней, мышцах и печени овец соотношение варьировало от 1,5 до 2,6.

Анализ массива данных по содержанию Se и Hg в органах и тканях животных показал, что достоверной корреляционной связи между концентрациями этих химических элементов не существует, однако проявляется тенденция к отрицательной взаимосвязи. Особенно характерно это для тех особей, у которых один из элементов находится в значительных количествах. Нами предпринята попытка определения коэффициентов биологического поглощения (K_b) Hg и Se в системе растение-животное, а также массы элементов (Ma), аккумулированных в популяциях диких копытных животных с учетом их биомассы и численности в популяции по А.Г. Банникову [1]. У лося, кабана и косули K_b оказался равным соответственно для Hg - 0,31; 0,93; 0,50 и для Se - 0,96; 1,89; 0,88; величина Ma составила соответственно для Hg - 9,0; 38,3; 10,0 мг и для Se - 478, 417 и 300 мг. Следовательно, наиболее интенсивно Hg и Se аккумулируют популяции кабана и косули и в значительно меньшей степени - популяция лося.

На территории охотничьих хозяйств Болгарии (ЛС «Правец» и «Искър», ДЛС «Широка поляна», «Кричим», «Чепино», «Борово», ЛС «Elen Hynting»), были отобраны пробы печени, почек, тканей желудка и сердца муфлона *Ovis musimon*, благородного оленя *Cervus elaphus*, серны *Capreolus capreolus* и глухаря *Tetrao urogallus*, а также пробы почв, укосов растений, хвои и листьев деревьев. Установлено, что по статусу селена хозяйства различаются, но в большинстве случаев приближаются к нормальному состоянию. Концентрации ртути в укосах трав варьировали от 5 до 56 мкг/кг, в хвое сосны *Pinus silvestris* – 49 мкг/кг, в почвах – 18-210 мкг/кг, а в органах и тканях животных и птиц – от «следов» до 880 мкг/кг сухого вещества. При этом, как правило, почки и печень содержали максимальные концентрации селена и ртути.

Сравнение полученных нами данных с имеющимися в литературе [4, 7, 8] свидетельствует о том, что уровень содержания микроэлементов в органах и тканях большинства диких копытных и сельскохозяйственных животных в основном зависит от их местообитания и особенностей потребляемых кормов (экологические факторы). Кроме того, существенную роль в аккумуляции и метаболизме рассматриваемых химических элементов играют видовые и индивидуальные особенности животных, обусловленные, по-видимому, генетическими и физиологическими факторами.

Следует обратить внимание на индикаторное значение диких копытных при оценке экологического статуса микроэлементов. Оно более четко выражено, так как их кормление не является таким опосредованным, как у сельскохозяйственных животных. Дикие копытные непосредственно связаны с пастбищным типом питания и более четко отражают содержание и ассимиляцию микроэлементов, особенно Se. Данные наших исследований по содержанию Se в органах ди-

ких животных согласуются с параметрами регионального биогеохимического районирования [4].

В соответствии с концепцией биогеохимического районирования биосферы и эколого-биогеохимическими критериями [4] исследуемая территория (Чернянский район Белгородской области) характеризуется оптимальным статусом по Se ввиду его высокой подвижности и усвоения растениями и занимает промежуточное положение между аридными и гумидными таксонами биосферы. Этот район также можно отнести к фоновым экосистемам с относительно благоприятной ситуацией по загрязнению Hg, согласно ранжированию концентрации металлов в растениях [4] и МДУ Hg в мясных продуктах питания [5].

Литература

1. Банников А.Г. Биомасса диких копытных различных природно-географических зон и методы ее определения // Оптимальная плотность и оптимальная структура популяции животных. Свердловск, 1968. С. 46-51.
2. ГОСТ 28612-90. Атомно-абсорбционный метод определения ртути. М.: Госстандарт, 2008. 7 с.
3. Ермаков В.В. Атомно-абсорбционный метод определения ртути в тканях животных, мясе и других продуктах животного происхождения // Методы ветеринарной клинической лабораторной диагностики. М.: Колос, 2004. С. 429-431.
4. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф. Геохимическая экология животных. М.: Наука, 2008. 350 с.
5. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов. М., 1990.
6. Хушвахтова С.Д., Данилова В.Н., Ермаков В.В. Применение ВЭЖХ для определения селена в породах и почвах // Электронный научный информационный журнал «Вестник ОНЗ РАН», 2008. № 1(26). URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/elaborate-11e.pdf
7. Falandysz J., Kotecka W., Kannan K. Mercury, lead, cadmium, manganese, copper, iron and zinc concentrations in poultry, rabbit and sheep from the northern part of Poland // Sci. Total Environ., 1994. Vol. 141. P. 51-57.
8. Lieta L., Enne G., Denobili M. Heavy metal bioaccumulation in lambs and sheeps bread in smelting and mining areas of S.-W. Sardinia (Italy) // Bull. Environ, Contam. Toxicol., 1991. Vol. 46. No. 6. P. 887-893.

РТУТЬ В ВОЛОСАХ ДЕТЕЙ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

Д.В. Швецова¹, Н.В. Барановская¹, Н.П. Корогод²

¹ Томский политехнический университет, Томск; shvezova_d@mail.ru

² Павлодарский государственный педагогический институт, Казахстан

Ртуть – один из лидеров группы металлов, представляющих наибольшую опасность для людей и поэтому отнесен к 1 классу опасности [1]. С точки зрения токсичности, ртуть в биосфере играет исключительную роль благодаря своей уникальной способности образовывать высокотоксичные органические соединения. Металлическая ртуть токсически индифферентна, однако пары ртути, попадая в организм, легко сорбируются белковыми молекулами, которые после этого перестают играть защитную роль. Соединения ртути высоко токсичны, они поражают нервную систему человека, вызывают изменения со стороны слизистой

оболочки, нарушение двигательной функции и секреции желудочно-кишечного тракта, изменения в крови и др. [1].

Ртуть используется в производстве хлора и NaOH, в уличных фонарях, люминесцентных лампах, фунгицидах, электроаппаратуре и т. д. [2]. В связи с существующей угрозой загрязнения окружающей среды ртутью необходимым является контроль ее накопления в организме человека. Подходящим материалом-индикатором для этой цели являются волосы человека, состав которых отражает как внешнее, так и внутреннее воздействие факторов среды [3]. Анализ ртути в волосах человека имеет ряд преимуществ, заключающихся в нетрудоемкости отбора проб и возможности их длительного хранения [4]. Поэтому во многих исследованиях по изучению воздействия ртути на человека в качестве биомаркера используются волосы человека [5-7].

Целью настоящей работы являлась оценка уровня содержания и особенностей накопления ртути в волосах детей, проживающих в Томской области. Для исследования были выбраны именно дети, поскольку они считаются более восприимчивыми к внешнему воздействию, но не подвержены влиянию производственных факторов, а также они меньше мигрируют.

Пробы волос (538 образцов) были взяты у мальчиков и девочек в возрасте от 3 до 15 лет. Для сравнительного анализа были использованы образцы волос детского населения Иркутской области (36 проб), Челябинской области (44 пробы), г. Павлодар, Казахстан (120 проб).

Для количественного определения химических элементов использовался инструментальный метод нейтронно-активационного анализа с облучением тепловыми нейтронами на Томском исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т в лаборатории ядерно-геохимических методов исследования кафедры геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета (аналитик – с.н.с. Судыко А.Ф.). При отборе проб волос использовалась стандартная методика, рекомендованная МАГАТЭ, 1989 [8]. Пробоподготовка проводилась на кафедре геоэкологии и геохимии ТПУ.

Содержание ртути в волосах детей, проживающих в Томской области, в среднем составляет 3,2 мг/кг при разбросе данных от 0,05 до 39 мг/кг. Для территории Томской области был выявлен наиболее высокий уровень накопления ртути в волосах детей по сравнению с другими изученными регионами (табл. 1). Согласно данным АНО «Центр биотической медицины» [2] за фоновый уровень ртути в волосах в Российской Федерации принято содержание 0,5-1 мг/кг. Если ориентироваться на приведенные цифры, можно констатировать, что содержание ртути в волосах детей в Томской области превышает установленный фоновый уровень в среднем в 6,5 раз.

Таблица 1. Ртуть в волосах детей (мг/кг, сухой вес) различных регионов (ср. арифм. ± ст. ошибка)

Россия			г. Павлодар, Казахстан (n=120)
Томская область (n=538)	Челябинская область (n=44)	Иркутская область (n=36)	
3,25 ± 0,4	0,37 ± 0,07	2,5 ± 0,7	0,4 ± 0,04

Анализ литературных данных, приведенных в табл. 2, позволяет сделать вывод о значительных колебаниях содержания ртути в волосах человека. Это может быть обусловлено как факторами природного и техногенного характера, так и возможностями аналитических исследований. Так, имеет смысл сравнивать

результаты, полученные с помощью единого метода, что и было сделано авторами для ряда регионов и разных районов Томской области.

Таблица 2. Сравнительный анализ оценочных уровней накопления ртути в волосах человека (мг/кг, сухой вес)

Человек. Медико-биологические данные., 1977 [9]	Rodushkin I., Axelsson M.D., 2000 [10]	Kist A.A., Zhuk L. I., 1991 [11]	Sarmani S., 1987 [12]	Ward N.I. et al., 1987 [13]	Обобщенная сводка по миру (по Зайчик В.Е. и др., 2004) [14]
6	0,261	2,6	0,82	3,313	0,03-195

Территория Томской области далеко не однородна по содержанию ртути в волосах детей. Существует большой разброс данных, значения сильно отличаются в разных районах области. Так, минимальными концентрациями ртути (менее 1 мг/кг) в составе волос детей характеризуются Бакчарский, Асиновский и Верхнекетский районы. К районам с высоким содержанием ртути в волосах относятся Кожевниковский, Шегарский, Кривошеинский, Чаинский и Молчановский (рис.). Самые высокие концентрации ртути отмечаются для территории Кривошеинского района (среднее значение 21 мг/кг). Общим фактором для этих районов является развитая сельскохозяйственная деятельность.

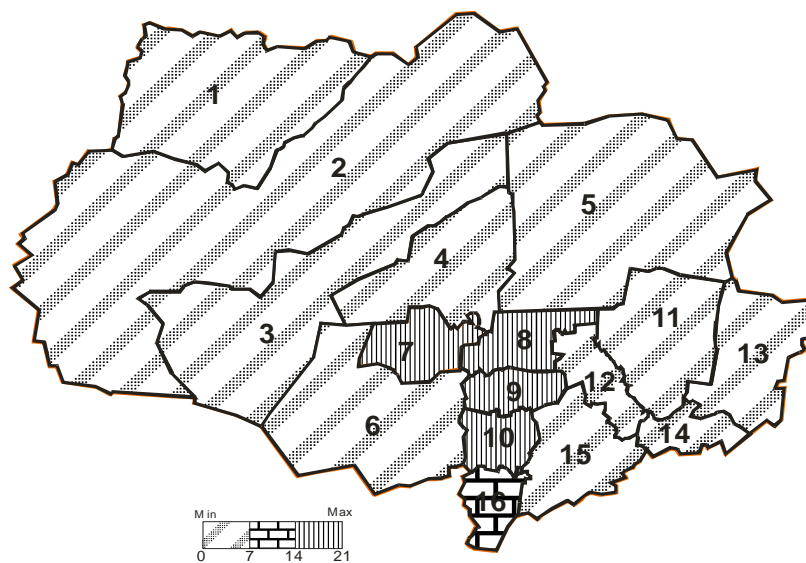


Рис. Схема районирования территории Томской области по содержанию ртути в волосах детей (мг/кг): 1 – Александровский; 2 – Каргасокский; 3 – Парабельский; 4 – Колпашевский; 5 – Верхнекетский; 6 – Бакчарский; 7 – Чаинский; 8 – Молчановский; 9 – Кривошеинский; 10 – Шегарский; 11 – Первомайский; 12 – Асиновский; 13 – Тегульдетский; 14 – Зырянский; 15 – Томский; 16 – Кожевниковский.

Известно, что в сельскохозяйственных регионах загрязнение почв ртутью является весьма распространенным процессом, происходящим при применении фунгицидов [15]. Поступление этого высокотоксичного элемента в организм и его накопление в волосах населения может происходить аэрогенным путем при пылении почв, либо по пищевой цепи через выращенные на этих почвах пище-

вые продукты. Нельзя исключать и наличие природных аномалий ртути. Однако этот вопрос требует проведения дополнительных исследований.

Таким образом, результаты проведенной работы показали, что территория Томской области отличается высокими содержаниями ртути в волосах детей относительно других изученных регионов и характеризуется неоднородностью распределения внутри административных единиц. Выявленный факт требует проведения дополнительных исследований.

Литература

1. *Зарецкая Н.Е.* Много ли ртути в заливе Петра Великого? // Примпогода.ру: ежедн. интернет-изд. 2003. 29 апр. // URL:<http://www.primpogoda.ru> (дата обращения 17.12.2008)
2. Сайт АНО «Центр биотической медицины» // URL: <http://www.microelements.ru/index> (дата обращения: 28.04.2010)
3. *Дубинская Н.А., Пелекис Л.Л., Костенко И.В.* Применение инструментального нейтронно-активационного анализа для определения ртути в волосах человека в условиях возможного профессионального загрязнения // Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды. Л. 1980. С. 180-184.
4. *Zhuk L.I., Kist A.A.* Human hair neutron activation analysis: analysis on population level and mapping// Czechoslovak Journal of Physics. 1999. Vol. 49. № 1. P. 339-346.
5. *Counter S.A. et al.* Mercury levels in urine and hair of children in an Andean gold-mining settlement// Int. J. Occup. Environ. Health. 2005. № 11. P. 132-137.
6. *Legrand M. et al.* Biomonitoring of mercury exposure with single human hair strand// Environ. Sci. Technol. 2005. № 39. P. 4594-4598.
7. *Williams T.M. et al.* Assessment by hair analysis of mercury exposure among mining impacted communities of Mindanao and Palawan, The Philippines // Environ. Geochem. Health. 2000. № 22. P. 19-31.
8. *Raybukhin Y.S.* Activation analysis of hair as an indicator of contamination of man by environmental trace element pollutants. - IAEA, Vienna, 1978, PL/50
9. Человек. Медико-биологические данные. Доклад рабочей группы комитета И МКРЗ по условному человеку. М.: Медицина. 1977. 445 с.
10. *Rodushkin I., Axelsson Mikael D.* Application of double focusing sector field ICP-MS for multielemental characterization of human hair and nails. Part II. A study of the inhabitants of northern Sweden // The Science of the Total Environment. 2000. № 262. P. 21-36.
11. *Kist A.A., Zhuk L.I.* Human hair composition and the problems of global ecology. Tashkent, USSR: Institute of Nuclear Physics of the Uzbek Academy of Sciences. 1991. 60 p.
12. *Sarmani S.* A study of trace element concentrations in human hair of some local population in Malaysia// Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1987. Vol. 110. № 2. P. 627-632.
13. *Ward N.I., Spyrou N.M., Daymanova A.A.* Study of hair element content from an urban Bulgarian population using NAA assessment of environmental status// Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1987. Vol. 114. № 1. P. 125-135.
14. *Зайчик В.Е., Агаджанян Н.А.* Некоторые методологические вопросы медицинской элементологии // Вестник восстановительной медицины. 2004. № 3 (9). С. 19-23.
15. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир. 1989. 439 с.

ОЦЕНКА ИНТЕНСИВНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РТУТИ В ВОЛОСАХ ДЕТЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МЕСТА РАБОТЫ РОДИТЕЛЕЙ

Е.П. Янин

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва; yanin@geokhi.ru*

В условиях города человек подвергается воздействию разных факторов, среди которых важную роль играет санитарно-гигиеническое состояние жилых помещений. С экологической точки зрения, качество жилой среды во многом определяется степенью ее загрязненности химическими веществами, поступающими из окружающей природной среды и образующимися в процессе жизнедеятельности человека и работы бытовых приборов, а также выделяющимися из строительных и отделочных материалов, различных предметов, мебели, ковров и т. д. [1, 2]. Кроме того, во многих городах существует такой специфический способ поступления в жилые помещения загрязняющих веществ, когда непреднамеренными переносчиками их (на одежде, обуви и т. д.) являются работники промышленных предприятий [3, 4]. Для России острота данной проблемы усугубляется тем, что существенная доля работающих в народном хозяйстве страны занята на производстве с вредными условиями труда, часто обусловленных именно контактом с различными токсичными веществами. Известно также, что многие промышленные предприятия, не обладающие по своему статусу вредным производством, нередко отличаются повышенными содержаниями вредных веществ в производственной среде. Особенно это характерно для предприятий, где широко применяются технологические процессы, в ходе которых интенсивно образуется промышленная пыль, обогащенная, как правило, широким спектром химических элементов [5, 6], что при определенных условиях может приводить к постоянному и существенному переносу ее на одежде и обуви рабочих в места их проживания. Это приводит к загрязнению жилой среды и обуславливает вероятность его негативного влияния на здоровье детей и других членов семей профессиональных работников. Одним из потенциальных признаков такого воздействия являются повышенные уровни тяжелых металлов в волосах – информативном диагностическом биосубстрате, широко используемого для оценки потенциального влияния вредных веществ на человека [7]. Целью настоящего исследования являлась оценка интенсивности концентрирования ртути в волосах детей в зависимости от места работы их родителей.

Исследования проводились в г. Саранске (Республика Мордовия) – крупном промышленном центре европейской части Российской Федерации, отличающегося интенсивным загрязнением производственной и окружающей среды широким спектром химических элементов [8, 9]. Было изучено распределение ртути в волосах двух групп детей (возрастом 5-6 лет), посещающих детские дошкольные учреждения, расположенные в различных районах города Саранска. Первую группу составили дети, родители (или один из родителей) которых работали на промышленных предприятиях (заводах), где существует чрезвычайно высокая вероятность систематического контакта с различными вредными веществами (включая тяжелые металлы). Вторая группа (местный условный фон) была сформирована из детей, родители (или один из родителей) которых являлись сотрудниками непромышленных организаций (школы, различные агентства, конторы и т. п.), где вероятность постоянного контакта с вредными веществами априори отсутствует.

Волосы у детей состригались с затылочной части на всю длину (масса пробы составляла около 1,5 мг). Последовательная подготовка проб волос к химическому анализу заключалась в их обработке (для снятия поверхностного загрязнения) детергентом (лаурилсульфатом натрия), промывке (дважды) бидистиллированной водой и затем в обезжиривании спиртоэфирной смесью [10]. Определение ртути в пробах волос (после их высушивания) осуществлялось атомно-абсорбционной спектрофотометрией («методом холодного пара»).

Анализ полученных данных показал, что независимо от района проживания наиболее высокие содержания ртути наблюдались в волосах тех детей, родители (или хотя бы один из родителей) которых работали на Саранском электроламповом заводе (СЭЛЗ), где производились люминесцентные и другие ртутные лампы (см. таблицу). Так, концентрации этого металла в волосах детей рабочих завода СЭЛЗ были в среднем в 2–11 раз выше, нежели у детей работников непромышленных организаций города (условный фон), причем максимальные уровни ртути в волосах детей профессиональных рабочих превышали условный фон в 20–22 раза. Это свидетельствует о повышенном поступлении ртути в жилые помещения, что, безусловно, в первую очередь связано с ее переносом родителями (на одежде, обуви и т. д.). В частности, по данным [11], в воздухе заводских раздевалок и шкафов, где хранятся одежда и обувь рабочих указанного предприятия, уровни паров ртути существенно превышали предельно допустимую среднесуточную концентрацию (ПДК), установленную в России для воздуха рабочей зоны. В такой ситуации ртуть, несомненно, достаточно активно сорбируется одеждой; дополнительными источниками загрязнения одежды и обуви этим металлом являются пыль, присутствующая в помещениях предприятия, и почвы промзоны, отличающиеся его высокими концентрациями [12].

Ртуть в волосах детей, технологической пыли и почвах промзон г. Саранска

Место работы родителей	Волосы			Пыль, мг/кг [12]	Почвы, мг/кг [12] ¹
	Кол-во проб	мкг/г			
		интервал	среднее		
СЭЛЗ (электроламповый завод)	25	0,2–1,6	0,8	12	28,3
Приборостроительный и телевизионный заводы	25	0,1–0,5	0,32	0,3–0,6	0,15–0,9
Механический и инструментальный заводы	23	0,1–0,4	0,29	0,3–0,6	0,15–0,9
Кабельный завод	15	0,1–0,2	0,14	0,3–0,6	0,15–0,9
Непромышленные организации	31	0,05–0,1	0,07	0,07 ²	0,07–0,1

¹ Фон в почвах Мордовии – 0,06 мг/кг [12].

² Пылесметы из служебных помещений.

Показательно, что уровни содержания ртути в волосах детей работников других промышленных предприятий, где данный металл или его соединения целенаправленно не используются в технологических процессах, также были выше, нежели у детей сотрудников непромышленных организаций города. Это, судя по всему, может быть связано с наличием на данных предприятиях вторичных источников загрязнения производственной среды ртутью (например, ртутных ламп, гальванических элементов, ртутьсодержащих приборов и устройств и т. п.).

Следует особо отметить, что в г. Саранске, который расположен в пределах природно-техногенной гиперфторовой биогеохимической провинции, повышенное поступление изученных тяжелых металлов в организм детей осуществляется при одновременном поглощении значительных доз фтора и ряда других химических веществ (натрия, хлоридов, сульфатов и др.), присутствующих в высо-

ких концентрациях в питьевой воде [13]. В частности, в среднем по г. Саранску содержания фтора в волосах у 42% детей 5–6-летнего возраста превышали его условно-фоновый уровень, у 23% – условно-допустимый уровень. Флюороз зубов фиксировался у 11,7% обследованных детей, причем у 7,9% наблюдалось развитие флюороза I степени. Предварительное сопоставление характера накопления в биосубстратах детей фтора и ряда тяжелых металлов с интенсивностью проявления у них флюороза показало, что при более высоких уровнях кадмия в волосах и ртути в моче развитие гиперфтороза было явно более сильным [14, 15]. Безусловно, возможные негативные последствия совместного воздействия на детский организм повышенных доз тяжелых металлов (привносимых в жилые помещения родителями), фтора и других химических элементов и соединений (потребляемых с питьевой водой) требуют специального изучения.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о переносе (на одежде, обуви и т. д.) ртути рабочими промышленных предприятий в жилые помещения, что обуславливает загрязнение жилой среды указанными токсичными металлами, приводит к их достаточно интенсивному концентрированию в организме детей и не исключает негативного влияния на здоровье последних. Судя по всему, данный источник загрязнения жилых помещений, являясь дополнительным и (нередко) существенным фактором эколого-гигиенического риска для детей и других членов семей профессиональных рабочих, достаточно типичен для многих российских промышленных городов и требует дальнейшего изучения. В любом случае на российских промышленных предприятиях необходима организация специального санитарного контроля и выполнение соответствующих организационно-практических мероприятий, направленных на ликвидацию данного источника загрязнения. Особое значение может иметь осуществление специальных исследовательских программ обследования членов семей профессиональных рабочих, контактирующих в производственных условиях с вредными веществами.

Литература

1. Будников Г.К. Эколого-химические и аналитические проблемы закрытого помещения // Соровский образовательный журнал, 2001. Т. 7. № 3. С. 39-44.
2. Ильницкий А.П. Канцерогенные факторы жилища (эколого-гигиенические аспекты). М.: РАНКО–пресс, 1995. 63 с.
3. Янин Е.П. Специфический источник поступления загрязняющих веществ в жилые помещения // Медицина труда и пром. экология, 1995. № 10. С. 39-40.
4. Янин Е.П. Место работы родителей как возможный фактор гигиенического риска для детей // Медицина труда и пром. экология, 2009, № 6, с. 37-39.
5. Янин Е.П. Промышленная пыль (разновидности, источники, химический состав) // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2004. № 6. С. 2-107.
6. Янин Е.П. Промышленная пыль в городской среде (геохимические особенности и экологическая оценка). – М.: ИМГРЭ, 2003. – 82 с.
7. Ревич Б.А. Химические элементы в волосах человека как индикатор загрязнения производственной и окружающей среды // Гигиена и санитария, 1990. № 3. С. 55-59.
8. Янин Е.П. Эколого-геохимическая оценка состояния окружающей среды города Саранска // Экол. вестник Мордовии, 2002. № 1. С. 25-33.
9. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 1992. – 169 с.
10. Скрининговые методы для выявления групп повышенного риска среди рабочих, контактирующих с токсичными химическими элементами. М., 1989. 23 с.

11. Степанов Н.А. Гигиеническое исследование опасности для здоровья человека в связи с загрязнением заводской и окружающей среды ртутью от производства люминесцентных ламп: Автореф. дис... канд. мед. наук. СПб., 1997. 24 с.

12. Янин Е.П. Распределение ртути в пылевых выбросах и почвах промплощадок предприятий Саранска // Медицина труда и пром. экология, 2002. № 9. С. 44-47.

13. Янин Е.П. Изменения химического состава подземных вод в условиях интенсивного водоотбора (на примере Саранского месторождения) // Отечественная геология, 2009, № 2. С. 47-53.

14. Кашина Л.И., Янин Е.П. Природно-техногенная гиперфторовая биогеохимическая провинция в центральных районах Мордовии (формирование, геохимические особенности, экологические последствия) // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы. М.: Наука, 2003. С. 157-173.

15. Янин Е.П. Фтор в питьевых водах города Саранска и его гигиеническое значение. М.: ИМГРЭ, 1006. 58 с.

MERCURY IN THE HOST-PARASITE SYSTEMS OF HARES IN BULGARIA

M.P. Gabrashanska¹, V.N. Nanev¹, M.V. Anisimova¹,
V.V. Ermakov², S.Tjutikov²

¹ Institute of Experimental Pathology and Parasitology, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria *m.gabrashanska@gmail.com*; ² V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Introduction. Wild animals are naturally exposed to basal levels of heavy metals in their natural habitats. They are the direct bioindicators for heavy metal pollution in the ecosystems. Field studies have shown that high levels of heavy metals in the environment may be monitored appropriately by the assessment of their concentrations in internal organs of free-living mammals [1, 10]. Several helminthes are able to accumulate considerable concentrations of heavy metals [2]. The information on the parasites of terrestrial vertebrates as sentinels for the metal pollution and the benefit to their host is scarce [2, 3]. It became clear that acanthocephalans and cestodes parasitizing mammals (rodents) can bioconcentrate several metals to conspicuously higher concentrations than the tissues of their definitive hosts [3, 4]. Helminthes show a high capacity of bioaccumulation of heavy metals located in the intestine of their respective final host [5]. Among possible biomonitoring species, hares (*Lepus europeus* Pallas, 1778) have been widely used to assess environmental contamination [6, 7].

Our study was to assess the accumulation of mercury in hares (*Lepus europeus* Pallas, 1778) and in their endohelminths. The effects of the most abundant intestinal helminth species (*Mosgovayia pectinata*, Cestoda and *Trichostrongylus retortaeformis*, Nematoda) on mercury concentrations in tissues of hares in comparison to unparasitized host under industrial polluted field conditions were established.

Material and methods. Field researches were conducted in the industrial emissions affected area of the town Pernik. A total of 52 shot male hares, aged about one year, were sampled in 2008 year. The animals were conditioned to 0°C before they were opened for removal of liver, kidneys, muscle (*m. semimembranosus* of the hind leg) and digestive tract. The digestive tracts were analyzed for the most abundant intestinal cestodes and nematodes. Hares were divided into three groups: the 1st group – control, without any parasites, the 2nd group - hares infected with *Trichostrongylus retortaeformis*, and the 3rd group - hares infected with *Mosgovayia pectinata*. Hares

with mixed infections (cestodes and nematodes together) were excluded from this study. Liver, muscle, kidneys and helminth specimens were deep-frozen until posterior processing for analysis. Hg concentration was determined in the samples taken from liver, kidney, muscle and intestinal endohelminths.

The method was cold vapor flameless atomic absorption spectrometry (CV-AAS) (Sanso, HG-3000) for Hg determination.

Results. Mercury concentrations presented in different tissues of hares – liver, kidney and muscle. Hg level in control, parasitized with cestodes and nematodes hares are shown in Fig. 1. In the hare/ *T. retortaeformis* system Hg concentration was the highest in the kidney of the host and lowest – in the nematode. In the hare/ *M. pectinata* system Hg concentration was the highest in the *M. pectinata* in comparison to the contents in their host. Only Hg traces were established in the livers from these systems. Hg was not found in the muscle. The Hg levels were significantly higher in the control hares in comparison to the parasitized hares. Differences between parasitized and unparasitized host tissues for Hg concentration were established. There was no difference in Hg level in the parasitized hares due to the helminth species (nematode or cestode).

Mercury concentration in the tissues of parasitized hares and their parasites are presented in Fig. 1 and 2. Considering the parasites, the mean Hg concentration in the tapeworm was 0.41 microgram/g d. m, whilst in the nematode it was 0.09 microgram/g d.m. The concentrations of Hg was significantly higher in the *M. pectinata* (Cestoda) than those found in *T. retortaeformis* (Nematoda). The cestode has shown higher Hg bioaccumulation capacity than the nematode.

Discussion. Mercury is widely distributed in the environment. The amount of Hg entering the food supply from agricultural use is small compared with that entering from industrial sources. More recently, Hg has become an environment pollutant. This has occurred through its industrial use in the manufacture of plastics, batteries, zinc and lead production.

Our study has mainly focused on the use of endoparasites as accumulation indicators of Hg. The mercury levels in the studied models have reflected the environmental contamination with it. The hares used in this study were captured in industrial emission affects area of the town Pernik. One of the most important sources of environmental contamination with heavy metals is a steel works in this region. The dust emitted contains Zn, Hg, Pb and Cd. This contamination has increased the content of heavy metals in the tissues of mammals inhabiting polluted areas. Hg was detected in higher level in the kidney in our study when compared to other previous reports. The Hg level is generally low due to low input of atmospheric contaminants. It is poorly absorbed in plants and therefore not available herbivorous [7]. Ninov et al [8] have found values for Hg in kidney of 0.020 ppm which is lower than the values found in the present study. Our data confirmed the finding that the kidney is an organ in which metals are present in the highest concentration for terrestrial mammals [8, 9].

The impact of the helminth burden on bioaccumulation of heavy metals in the hares was well expressed in our study. Comparison of Hg content in the organs of hares parasitized with cestodes or nematodes, respectively, showed lower concentration of Hg in general, in hares parasitized. A statistically significant difference was found for the metal concentrations mainly in the kidneys as the target organs of metal pollution. Higher accumulation of Hg was observed in the cestode *M. pectinata* compared to the host. The accumulation of the mercury in the studied systems hares (parasitized and unparasitized) was in different extent. Still is remained unclear

whether high metal accumulation of the worms (cestoda) affects the metal levels in the tissues of the definitive host.

Fig.1. Hg concentration in tissues of hares (control, parasitized with *T.retortaeformis* , and parasitized *M.pectinata*)

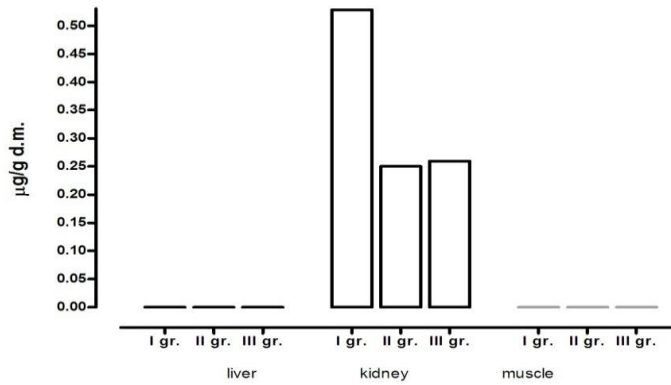


Fig.2. Hg concentration in tissues of hares parasitized with *T.retortaeformis* and its parasite *T.retortaeformis*

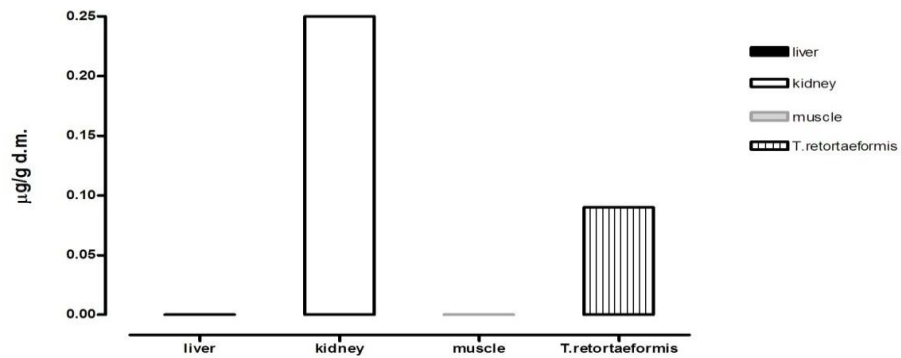
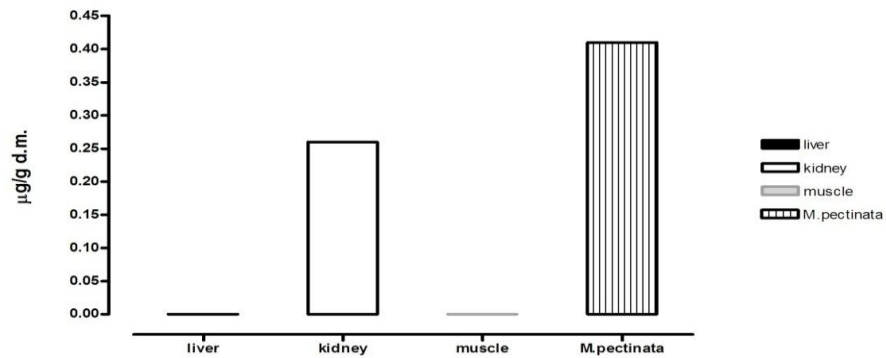


Fig.3. Hg concentration in tissues of hares parasitized *M.pectinata* and its parasite *M.pectinata*



It may suggest that the parasites with lacking digestive tract (Cestoda, Acanthocephala) concentrate metals to a higher degree than the host tissues [10]. The data showed that some helminthes can selectively accumulate certain metals, and others – cannot, unlike their host. It is possible that the host organism performs a barrier function to the access of some elements to the parasites when there is increased concentration of them in the environment. The other possibility is that the helminthes are adapted to significant deviations of metal levels in the hosts-animals. The influence of several factors and even their interaction (helminth microhabitat, location in the intestine, developmental stages, size, characteristics of the tegument) should be taken into consideration. For environmental assessment procedures, parasites from geographically widely distributed and abundant hosts should be considered. Advantages of using helminthes as bioindicators are among other things: their wide geographical range, their abundance and easily sampling, and the obvious tolerance against metal toxicity [3]. It is clear that we are still lacking considerable amounts of information on the effect of parasites on common bioindication procedures such as the analysis of biomarkers and the use of parasites as indicators.

It is important to use organisms that are known to be parasitized, especially in studies examining the question of whether exposure to certain chemicals affects the physiological homeostasis of a test organism. Most free-living animals used for biomarker studies are believed to be parasitized with a variety of parasite. Therefore, results from pollution test can be falsified if parasitized test organisms are involved. Similarly, this is probably the most interesting area for ecotoxicological research with parasites because it questions the previous use of biomarkers as indicators of pollution if parasites were not considered as “stressors” having a specific and often severe effect on the physiology of the host [3]. Our data give grounds to re-evaluate heavy metal pollution in the environment using the system host-endohelminthes.

Taking into account all the currently available data (bioaccumulation factors, host abundance and distribution, and cestode prevalence) the model hares – *M. pectinata* might present the promising bioindication system to evaluate environmental mercury exposure in terrestrial habitats in field conditions.

References

1. Ieradi L., Zima J., Allegra F., Kotlanova E., Campanela L., Grossi R., Cristalidi M. *Folia Zoologica*, 2003. Volume 52, No 1.P. 57-66.
2. Sures B. *Trends in Parasitology*, 2004. No 20. P. 170-177.
3. Sures B. The use of fish parasites as bioindicators of heavy metals in aquatic ecosystems: a review. *Aquatic Ecology*, 35 (2001) 245-255.
4. Torres J., de Lapuente J., Eira, C., Nadal // *J. Parasitology Research*. 2004. Volume 94. No 6. P. 468-470.
5. Gabrashanska M., Daskalova A., M. Anisimova., V. Ermakov., S. Tyutikov // *Ekologica* 2008. No 15. P 19-24.
6. Montou F., Joseph-Enriquez B. *Research // Sci. Tech*. 1991. Volume 10. No 3. P 681-92.
7. Pedersen S, Lierhagen S. // *Science of the Total Environment*. 2008. Volume 368. No 2-3.P. 951-955.
8. Ninov N., Mihailov C., Botev N., Ondersheka K., Tataruh F. *Forestry ideas*. 1999. Volume 1. No18. P 58-72 (in Bulgarian).
9. Venalainen E., Niemi A., Hirvi T. // *Bull. Environ. Contam. Toxicol*. 1996. Volume 56. No3. P 251-258.
10. Sures B., Jorges G., Taraschewski H. // *International Journal for Parasitology*. 1998. No 28. P. 1173-1178.

Секция «Современные методы определения ртути»

ПЕРЕНОСНОЙ ГАЗОАНАЛИЗАТОР ПАРОВ РТУТИ В ВОЗДУХЕ

А.А. Азбукин, М.А. Булдаков, В.В. Занин, Б.В. Королев, В.А. Корольков,
И.И. Матросов, В.В. Татур, А.А. Тихомиров

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

Металлическая ртуть и ртутьсодержащие соединения относятся к числу наиболее опасных веществ, загрязняющих окружающую среду. Повышенное содержание ртути в воздушной среде, питьевой воде и особенно в пище человека может создавать серьезную угрозу не только здоровью человека, но и самой его жизни. О чрезвычайно высокой токсичности ртути и ртутьсодержащих соединений говорит и низкий уровень предельно допустимых концентраций (ПДК) ртути: 0,3 мкг/м³ – в воздухе жилой зоны, 0,5 мкг/л – в водах хозяйственно-питьевого назначения и 2,1 мг/кг – для почвы [1].

Одним из основных каналов поступления ртути в окружающую среду является производственная деятельность человечества. Можно выделить две основные группы отраслей промышленности, выделяющих в окружающую среду значительные количества ртути. К первой группе относятся производства, добывающие и перерабатывающие руды различных металлов и углеводородное сырье (газ, нефть, уголь), а также производящие цемент и флюс для металлургической промышленности, то есть предприятия цветной и черной металлургии, предприятия нефтехимической и газоперерабатывающей промышленности, коксохимические заводы и теплоэлектростанции, работающие на органическом топливе. Вторая группа включает в себя предприятия, на которых ртуть непосредственно участвует в технологическом процессе (предприятия химической, электронной и электротехнической промышленности). В ходе функционирования перечисленных предприятий ртуть вместе с отходами их производств (в виде газовых выбросов, сточных вод и твердых отходов) попадает в окружающую среду, способствуя ее локальному загрязнению.

Для Западно-Сибирского региона общая картина антропогенного загрязнения ртутью на начало 90-х годов приведена в [2]. Согласно этой работе, для наиболее индустриально развитой области региона – Кемеровской области основными источниками ртути являлись предприятия черной и цветной металлургии (Западно-Сибирский металлургический комбинат, Кузнецкий металлургический комбинат, Кемеровский коксохимический завод и Беловский цинковый завод), выделявшие в окружающую среду суммарно около 1,3 тонны ртути в год. Несколько меньшее количество ртути (~ 1 тонна ртути в год) выброшено в окружающую среду в результате сжигания каменного угля на теплоэлектростанциях и в частном секторе. Из предприятий, на которых ртуть непосредственно участвует в технологическом процессе, следует отметить завод “Кузбассэлемент” (Новокузнецк), потери ртути на котором составили ~ 0,7 тонны в год. Кроме того, примерно 0,3 тонны ртути в год теряется при добыче золота. Всего же на начало 90-х годов выбросы ртути в окружающую среду для Кемеровской области составили около 3,4 тонны в год, из которых ~ 2,5 тонны ртути в год выделялось в атмосферу [2]. Приведенные выше величины антропогенной эмиссии ртути следует рассматривать как количественные оценки.

В настоящее время производственная деятельность уже привела к значительному ртутному загрязнению окружающей среды, однако пока средние значения концентрации ртути в окружающей среде ниже уровней ПДК в 10 – 1000 раз. Тем не менее, узлокальный характер антропогенных источников эмиссии ртути и способность окружающей среды накапливать в себе ртуть уже сейчас создают серьезные экологические проблемы на региональном уровне. В связи с этим каждый регион требует индивидуального исследования местных источников поступления ртути в окружающую среду и оценки их мощности. Решение этой задачи возможно только при наличии портативных, надежных и высокочувствительных приборов, способных идентифицировать ртуть в большом диапазоне концентраций – от фоновых уровней, присущих данной местности, до уровней выбросов промышленных производств.

Для определения содержания ртути в окружающей среде в Институте мониторинга климатических и экологических систем СО РАН (г. Томск) был разработан газоанализатор РГА-11 [3]. Принцип действия газоанализатора – атомно-абсорбционная спектроскопия на линии излучения изотопа ртути ^{204}Hg с длиной волны $\lambda = 253,7$ нм с использованием продольного эффекта Зеемана. Анализ воздуха производится в условиях естественного нахождения ртути в атмосфере без предварительного концентрирования на сорбентах. Для определения содержания ртути в жидких и твердых средах газоанализатор комплектуется специальными приставками. Газоанализатор РГА-11 зарегистрирован в Госреестре средств измерений. Опыт эксплуатации газоанализатора РГА-11 показал, что основным недостатком прибора является недостаточно высокая долговременная стабильность его 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.

В настоящее время в лаборатории экологического приборостроения Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН разработан новый портативный газоанализатор ртути ДОГ-05 [4], внешний вид которого показан на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид портативного газоанализатора ртути ДОГ-05 с выносным блоком управления, антенной GPS-приемника и калибровочной кюветой с регулируемой температурой.

Работа газоанализатора основана на применении метода дифференциального поглощения резонансной спектральной линии ртути с длиной волны $\lambda = 253,7$ нм с использованием поперечного эффекта Зеемана. Газоанализатор работает по двухлучевой оптической схеме с дифференциальным поглощением в каждом канале. Принципиальная оптическая схема прибора приведена на рис. 2. Конструктивно газоанализатор выполнен в ранцевом варианте с выносным блоком управления и индикации. Питание прибора производится от аккумулятора. Управление прибором и расчет концентраций паров ртути осуществляется контроллером AVR фирмы ATMEL, который позволяет проводить измерения концентрации паров ртути в воздухе автоматически в непрерывном режиме. Для полевых работ прибор снабжен GPS-приемником и FLASH-памятью, куда заносятся измеренные значения концентрации ртути, координаты места измерения и время измерения. Емкость памяти рассчитана на 10 часов непрерывной работы прибора.

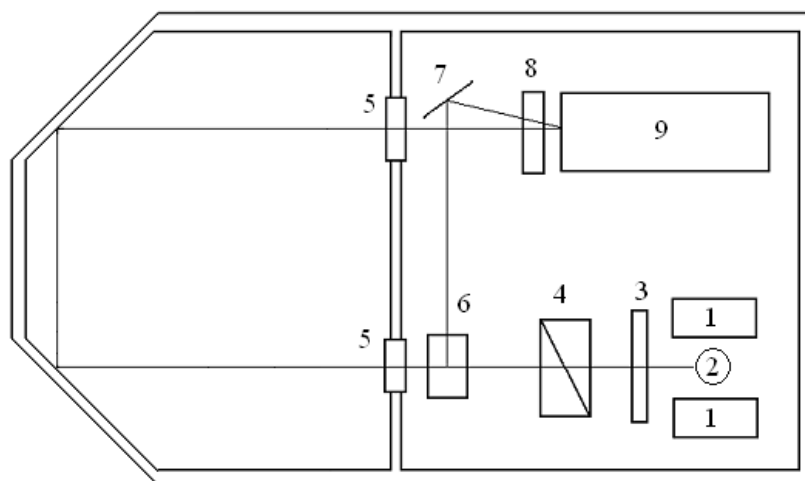


Рис. 2. Оптическая схема газоанализатора.

1 – постоянный магнит; 2 – термостатированная лампа ВСБ-1; 3 – модулятор фазы (полуволновая пластинка); 4 – призма Глана; 5 – оптические окна; 6 – модулятор оптического пути; 7 – поворотное зеркало; 8 – светофильтр; 9 – фотоприемник (ФЭУ-142).

Циклический алгоритм измерения концентрации ртути в воздухе включает в себя последовательное измерение четырех оптических сигналов I_1, I_2, I_3, I_4 и расчет из них концентрации ртути. Здесь I_1 – интенсивность излучения несмещенной зеемановской компоненты, прошедшей через внешнюю кювету газоанализатора, I_2 – суммарная интенсивность излучения смещенных зеемановских компонент, прошедшей через кювету газоанализатора, I_3 – интенсивность излучения несмещенной зеемановской компоненты, прошедшей вне кюветы газоанализатора, I_4 – суммарная интенсивность излучения смещенных зеемановских компонент, прошедшей вне кюветы газоанализатора. Вычисление концентрации ртути N_{Hg} производится с помощью соотношения

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

где K – коэффициент, значение которого находится при калибровке газоанализатора. Вычисленное значение концентрации ртути N_{Hg} отображается на цифровом табло блока управления и индикации, а также заносится в FLASH-память. Блок управления и индикации служит также для изменения ряда параметров в алгоритме работы прибора (коррекция температуры газоразрядной лампы, изменение постоянной времени прибора и т. д.).

Калибровка газоанализатора осуществляется с помощью эталонной кварцевой кюветы толщиной $\sim 0,1$ мм, внутрь которой помещена капля ртути, создающая в кювете давление насыщенных паров ртути. Эталонная кювета может быть термостатирована в диапазоне температур 20–70 °С с точностью не хуже 0,1 °С. Введение такой термостатированной кюветы в оптический тракт газоанализатора с длиной хода лучей 2,7 м позволяет имитировать концентрации ртути в

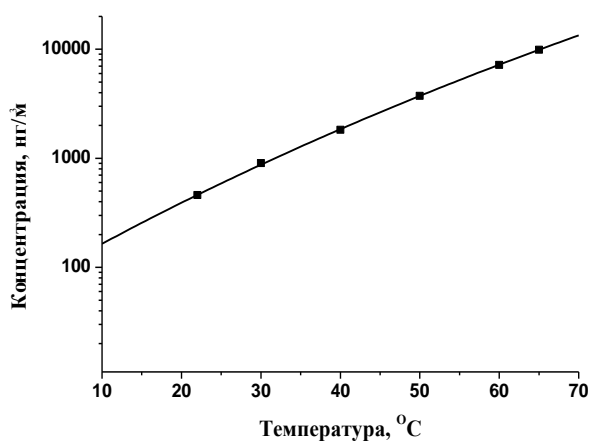


Рис. 3. Калибровочный график газоанализатора ДОГ-05.

воздухе в диапазоне 500–10000 нг/м³. Методика калибровки заключается в измерении величин I_1, I_2, I_3, I_4 при различных температурах эталонной кюветы и последующем вычислении методом наименьших квадратов коэффициента K . Значения концентраций N_{Hg} для данных температур берутся из [5] и пересчитываются на длину оптического тракта газоанализатора. Калибровочный график газоанализатора ДОГ-05 приведен на рис. 3.

Основные технические характеристики разработанного газоанализатора ртути приведены в таблице.

Технические характеристики газоанализатора

Диапазон измеряемых концентраций, нг/м³	30 – 20000
Предел обнаружения, нг/м³	30
Предел основной приведенной погрешности в диапазоне измерений 30 – 300 нг/м³, %	10
Предел основной относительной погрешности в диапазоне измерений 300 – 20000 нг/м³, %	10
Время одного измерения, не более, с	5
Время выхода на рабочий режим, не более, мин	30
Время непрерывной работы, час	10
Напряжение питания, В	12
Потребляемая мощность, не более, Вт	15
Габаритные размеры, мм	
измерительного блока	674 x 260 x 84
блока индикации	130 x 90 x 26
Масса, не более, кг	7,0

Анализ приведенных технических характеристик показывает, что по своим характеристикам разработанный переносной газоанализатор не уступает другим сертифицированным отечественным и зарубежным приборам аналогичного класса [1]. К достоинствам же разработанного прибора следует отнести более высокую стабильность его показаний (по сравнению с РГА-11), простоту обслуживания, современную элементную базу, отсутствие дорогостоящего фотоупругого модулятора поляризации и приспособленность для работы в полевых условиях. В качестве примера на рис. 4 приведены показания газоанализатора (без использования математических методов сглаживания численных данных) при измерении содержания паров ртути в воздухе лаборатории.

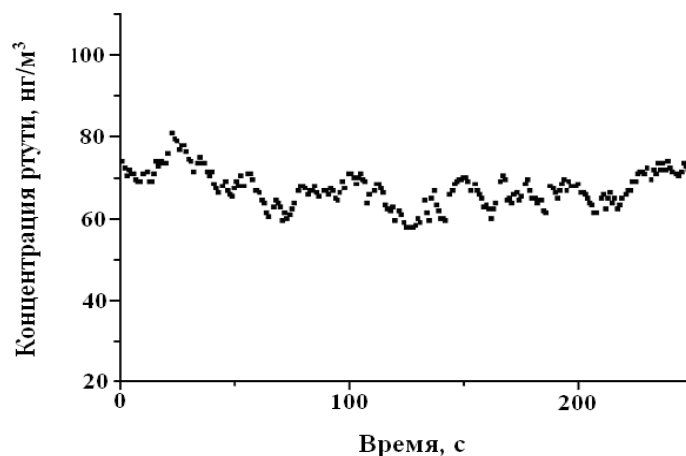


Рис. 4. Показания газоанализатора при измерении концентрации ртути в воздухе лаборатории.

Хорошо видно, что величина флуктуаций показаний газоанализатора не превышает 30 нг/м^3 . Отметим, что использование включенных в программу математических методов численного сглаживания результатов измерений позволяет в 5-10 раз снизить величину флуктуаций показаний прибора, а также выбрать оптимальное соотношение между временем реакции прибора и величиной флуктуации показаний газоанализатора.

Литература

1. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. СПб.: Изд-во "Крисмас+". 1998. 896 с.
2. Ягольницер М.А., Соколов В.М., Рябцев А.Д. и др. Оценка промышленной эмиссии ртути в Сибири // Химия в интересах устойчивого развития. 1995. Том 3, № 1-2. С. 23-35.
3. 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.
4. Азбукин А.А., Булдаков М.А., Королев Б.В. и др. Портативный оптический анализатор концентрации паров ртути ДОГ-05 // Приборы и техника эксперимента. 2006. № 5. С. 142-143.
5. Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. М.: Наука. 1974. 213 с.

ОПЫТ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ РТУТЬЮ БРАТСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Л.Д. Андрулайтис, О.С.Рязанцева

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск; amila@igc.irk.ru

По масштабам поступления техногенной Hg в окружающую среду и ее потенциальной опасности Иркутская область сопоставима с наиболее известными в мире примерами ртутного загрязнения. В бассейне Братского водохранилища размещены основные техногенные источники Hg – химические комбинаты по производству хлора и каустической соды (“Усольехимпром” и “Саянхимпласт”). За счет механических потерь в грунтах и почвах промышленных площадок данных комбинатов накоплено >1050 т Hg, ~2050 т находится в шламонакопителях, >80 т Hg поступило в Братское водохранилище, основная масса которой сконцентрирована в донных отложениях [1, 2].

В 1992 году сотрудниками Института геохимии был впервые проведен аналитический контроль ртути в воде, донных отложениях, планктоне и рыбах Братского водохранилища. Результаты исследовательских работ по этой проблеме были использованы для обоснования прекращения деятельности электролизного цеха на комбинате “Усольехимпром” в 1998 г. Закрытие электролизного цеха существенно снизило поступление ртути в окружающую среду, но сохранились крупные запасы техногенной ртути на промплощадках предприятий, которые посредством поверхностного стока так же могут служить источниками загрязнения [3].

Ртуть, накопленная в донных отложениях, подвергается ряду химических и биохимических процессов, которые при различных сочетаниях влияющих факторов (наличие органических и неорганических лигандов, pH, содержание кислорода (аэробность / анаэробность среды, окислительно-восстановительный потенциал среды), приводят к изменению форм ее присутствия [4], поэтому экологическая опасность ртутного загрязнения водохранилищ связана не столько с возможной угрозой повышения фонового содержания ртути в среде обитания, а с трансформацией неорганической ртути в метилртуть, которая является наиболее токсичной формой и легко передается по пищевым цепям.

Донные осадки заливов Братского водохранилища отличаются повышенным содержанием органического вещества. При затоплении водохранилища в 1971 году под водой оказались 18-20 миллионов кубометров древесины, пахотные земли с деревьями и фермами, вековыми отложениями гумуса. Затопленные почвы играют роль сорбента, на котором накапливается ртуть, а гниющая органика вызывает образование метана, который способствует образованию органических форм ртути.

Чтобы проследить экологическую ситуацию в водохранилище институтом в течение более 10 лет проводятся ежегодные комплексные исследования, среди которых аналитический контроль ртути в донных отложениях играет одну из ведущих ролей.

Пробы отбирались в летний период (август) дражным способом, а также донной трубкой ГОИН-1. Пробы помещали в герметизированные контейнеры для предотвращения потерь физически и химически сорбированной ртути. После доставки в лабораторию их высушивали на воздухе и просеивали через пластиковое сито с размером ячеек 1 мм. Для изучения распределения ртути в различных по размеру фракциях образцы просеивали через пластиковые сита разных разме-

ров: 0.25, 0.1 и 0.05 мм. С 2000 года проанализировано свыше 4000 проб донных отложений.

Для анализа использовался метод непламенной атомно–абсорбционной спектроскопии с атомизацией по способу “холодного пара”, который входит в международный стандарт для определения ртути. Анализ ртути проводился на современном ртутном аналитическом комплексе РА-915+ фирмы “Люмэкс” (Санкт-Петербург) с высокочастотной модуляцией сигнала и зеемановской коррекцией неселективного поглощения. Ртутный аналитический комплекс включает в себя анализатор и 2 приставки: РП-91, РП-91С и представляет собой самую современную разработку. По совокупности аналитических характеристик прибор не имеет мировых аналогов. Передовые технологии, используемые в производстве комплекса, гарантируют его надежность и придают ему множество функциональных возможностей. Оригинальная опико-электрическая схема обладает ультранизким пределом обнаружения ртути в режиме прямых измерений без предварительного концентрирования. Анализатор снабжен компьютерной программой и блоком индикации. Компьютерная программа анализа позволяет видеть процесс выхода ртути из образца и регистрировать уровень неселективного поглощения, свойственного для проб с высоким содержанием органического вещества [5].

Приставка РП-91 предназначена для перевода связанной ртути, находящейся в жидкой пробе в ионной форме, в атомарное состояние методом «холодного пара». Для пробоподготовки может использоваться любой способ минерализации. В зависимости от уровня концентраций (фоновые измерения или контроль сильнозагрязненных образцов) можно использовать одноходовую или многоходовую аналитические кюветы.

Измерения проводятся следующим образом: в реакционный сосуд вводится 4 мл 10% раствор двуххлористого олова и включается барботер. После стабилизации аналитического сигнала включается интегрирование, и в реакционный сосуд вводится 5мл минерализованной пробы. Во избежание попадания жидкости в кювету анализатора, что может привести к поломке прибора, последовательно соединяются реакционный сосуд с таким же сосудом, в который помещается раствор едкой щелочи для поглощения паров кислоты.

Содержания в пробе определяется по величине интегрального аналитического сигнала с учетом предварительно установленного градуировочного коэффициента. Для приготовления градуировочных растворов используется государственный стандартный образец раствора ионов ртути с концентрацией 1,0 г/дм³. Стабилизация стандартных растворов достигается добавлением серной кислоты и перманганата калия. При расчете концентрации учитываются сигнал от холостой пробы. Контроль стабильности градуировочного коэффициента достаточно проводить 1 раз в день.

Приставка РП-91С предназначена для прямого определения методом термической деструкции и перевода ртути из связанного состояния в атомарное, с последующим определением выделившейся ртути с помощью анализатора РА-915+. Анализ ртути на РП-91С отличается экспрессностью, высокой селективностью, широким диапазоном измеряемых концентраций (более 3-х порядков), не требует предварительной подготовки. Стабильность градуировочного коэффициента обеспечивается встроенной системой контроля скорости прокачки и мощности нагревателя.

Процедура выполнения измерений очень проста. Ложечка-дозатор с анализируемой пробой (100мг) вводится в нагретую до 700°С термокамеру, которая

состоит из атомизатора с выносной аналитической кюветой и оптического блока. Включается интегрирование аналитического сигнала. После возвращения аналитического сигнала на нулевую линию интегрирование завершается. Содержание в пробе определяется по величине интегрального аналитического сигнала согласно предварительно полученному калибровочному графику. Для калибровки используются стандартные образцы массовой доли ртути (комплект СОРТ) ГСО.

Необходимо отметить, что наряду с достоинствами прямой метод имеет существенный недостаток. Этим методом нельзя анализировать пробы донных отложений с высоким содержанием органики из-за неселективного поглощения, при сгорании таких проб происходит сильное загрязнение кюветы и для дальнейшей работы уходит много времени на остывание атомизатора и чистку выносной кюветы.

Нами проведено сравнительное определение ртути в пробах донных отложений с низким содержанием органического вещества разными методами: минерализация пробы азотной кислотой с последующим определением на приставке РП-91 и прямое определение без подготовки пробы на приставке РП-91С.

В табл. 1 приводятся результаты параллельных определений (с учетом ошибки) проб с различными концентрациями ртути разными методами.

Таблица 1. Результаты определения ртути (мг/кг) в донных отложениях разными методами

№ п/п	Термический метод определения, навеска 0,1 г	Кислотное разложение, навеска 1г	№ п/п	Термический метод определения, навеска 0,1г	Кислотное разложение, навеска 1г
1	0,239±0,048	0,246±0,049	22	3,110±0,622	3,790±0,758
2	0,282±0,056	0,260±0,052	23	6,470±1,294	5,950±1,190
3	0,299±0,060	0,338±0,068	24	2,820±0,564	3,140±0,628
4	0,248±0,050	0,193±0,039	25	2,100±0,420	1,820±0,364
5	0,243±0,049	0,204±0,041	26	1,900±0,380	2,410±0,482
6	0,291±0,058	0,281±0,056	27	0,971±0,194	0,828±0,166
7	0,528±0,106	0,532±0,106	28	1,130±0,226	1,010±0,202
8	0,394±0,079	0,321±0,064	29	1,140±0,228	1,215±0,243
9	0,862±0,172	0,784±0,157	30	1,490±0,358	1,215±0,243
10	0,629±0,126	0,555±0,111	31	2,500±0,500	2,720±0,544
11	1,640±0,328	1,365±0,273	32	4,710±0,942	4,180±0,836
12	1,180±0,236	0,979±0,196	33	4,230±0,846	3,810±0,762
13	2,950±0,590	2,240±0,448	34	2,770±0,554	2,550±0,510
14	2,200±0,440	2,040±0,408	35	1,300±0,260	1,020±0,204
15	2,030±0,406	1,040±0,208	36	0,611±0,122	0,635±0,127
16	1,640±0,328	2,030±0,406	37	0,299±0,060	0,252±0,050
17	1,540±0,308	1,370±0,274	38	0,157±0,031	0,148±0,0296
18	1,140±0,228	0,954±0,191	39	0,135±0,027	0,135±0,027
19	2,440±0,488	2,320±0,464	40	0,076±0,015	0,0576±0,015
20	1,570±0,314	1,420±0,284	41	0,125±0,025	0,126±0,025
21	3,490±0,670	3,700±0,740			

Как видно из таблицы, наряду с методом пиролиза определение ртути можно проводить из раствора после кислотной минерализации с помощью приставки РП-91. Анализ ртути в донных отложениях с органической составляющей возможен только после кислотной минерализации. В этом случае пробоподготовка является наиболее длительной стадией анализа. Авторами исследованы и выбраны оптимальные условия подготовки пробы к атомно-абсорбционному анализу. В зависимости от количества органической компоненты выбирается подходящая для таких проб схема анализа. Если необходимо выполнить большой объем аналитических работ в короткий срок, то мы используем оба метода: пи-

ролиз для донных отложений с невысоким содержанием органического вещества и кислотное разложение для затопленных почв.

Ртуть относится к числу трудно определяемых элементов [6] и часто не аттестуется в стандартных образцах, поэтому оценка правильности выбранных методов проводилась сопоставлением результатов, полученных в разных лабораториях на образцах почв GSS-10-16 (Китай) [7]. Как видно из табл. 2 расхождение результатов этих методик между собой значимо только для последнего образца GSS-16. Для остальных стандартных образцов расхождение составляет от 0 до 0,25.

Таблица 2. Относительное расхождение результатов с сертифицированными содержаниями 2-х методов определения ртути ($\Delta\Gamma_1$ и $\Delta\Gamma_2$) и между собой ($\Delta\Gamma_3$)

№ п/п	№ пробы	1	2	3	$\Delta\Gamma_1$	$\Delta\Gamma_2$	$\Delta\Gamma_3$
1	GSS- 10	0,033	0,023	0,016	0,33	0,51	0,21
2	GSS- 11	0,060	0,043	0,044	0,28	0,27	0,02
3	GSS- 12	0,021	0,011	0,011	0,48	0,50	0
4	GSS- 13	0,052	0,053	0,040	0,02	0,23	0,25
5	GSS- 14	0,089	0,055	0,065	0,38	0,28	0,11
6	GSS- 15	0,094	0,085	0,072	0,10	0,23	0,14
7	GSS- 16	0,460	0,650	0,352	0,41	0,23	0,65

Примечание. 1-сертифицированное содержания; 2-метод «холодного пара» спектрометр Perkin-Elmer 290; 3-метод пиролиза, анализатор РА 915+ с приставкой РП-91С.

Использование взаимодополняющих друг друга методик определения ртути в донных отложениях Братского водохранилища на комплексе РА-915+ с приставками РП-91 и РП-91С позволяет ежегодно получать быстро и эффективно большой объем аналитического материала, на основании которого оценивается степень экологической опасности ртутного загрязнения Братского водохранилища.

Литература

1. Коваль П.В., Бутаков Е.В., Зеленая О.Г. Ртутное загрязнение Ангаро-Байкальской экосистемы (информационная записка и комплект карт). – Иркутск: Изд-во Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 2004. – 9 с., 4 листа карт.
2. Кузубова И.Л., Шуваева О.В., Аношин Г.Н. Элементы-экоотоксиканты в пищевых продуктах. Гигиенические характеристики, нормативы содержания в пищевых продуктах, методы определения (аналит. обзор). Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 2000. – 67 с.
- 3 Коваль П.В., Калмычков Г.В, Лавров С.М. и др. Антропогенная компонента и баланс ртути в экосистеме Братского водохранилища // ДАН - 2003. - Т. 388, № 2. - С. 1-3.
4. Сухенко С.А. Ртуть в водохранилищах: новый аспект антропогенного загрязнения биосферы (аналит. обзор). - Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1995. – 59 с.
5. Мамьянов Н.Р., Погарев С.Е., Рыжов В.В. Возможности атомно – абсорбционного спектрометра РА 915+ с зеемановской коррекцией неселективного поглощения для определения ртути в различных средах // Аналитика и контроль. – 2001. – Т.5, № 4. – с. 375–378.
6. Potts P.J. / Geostandarts Newsletter: The Journal of Geostandarts and Geoanalysis. 1998. V. 22. P. 57 – 68.
7. А.И. Кузнецова, О.В. Зарубина, Т.С. Айсуева Определения микроэлементов в серии стандартных образцов почв GSS-10-16 (Китай) различными аналитическими методами // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2007, № 4, – С. 66-73.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАНОГРАММОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РТУТИ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ (НА ПРИМЕРЕ АНАЛИЗА ПРОБ ВОДЫ ОЗ. БАЙКАЛ)

А.М. Аниканов, Ю.А. Федоров

*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону;
dar254aa@rambler.ru; fed29@mail.ru*

Со времени пуска в строй Байкальского целлюлозно-бумажного комбината не утихают споры по поводу достоверности результатов многочисленных определений ртути в воде оз. Байкал. Сравнительный анализ современных и ретроспективных данных [1-9] показывает, что расхождения в оценках содержания ртути в воде озера достигают нескольких порядков. Одни авторы [1-3], склонны видеть причины завышения полученных до начала 90^х годов результатов в несовершенстве применявшихся методов анализа, другие – в несовершенстве правил отбора проб и их хранения. Первые результаты определений ртути в воде озера наиболее близкие к современным оценкам были получены в 1975г. в Байкальской экспедиции ГХИ при выполнении работ по сравнению методов, применяемых в ЕРА при мониторинге Великих озер и методов, применяемых в ГХИ Роскомгидромета для изучения оз. Байкал [7]. Пробы байкальской воды отобрали с гор. 0,5м на разрезе г. Байкальск – р. Половинная. Не фильтрованные консервированные пробы анализировали через 3 часа после отбора атомно-абсорбционным методом [10] с использованием двулучевого анализатора лабораторного изготовления. Полученные результаты показали, что валовое содержание ртути в воде Южной котловины оз. Байкал на расстоянии первых километров от БЦБК меньше 50 нг/дм³ - предела обнаружения применявшегося анализатора. По нашему мнению, эти результаты были в достаточной мере правильными, т. к. за время доставки проб в лабораторию потери ртути в законсервированных пробах не могли быть существенными, а измерение концентраций ртути в аттестованных контрольных образцах ЕРА выявили, что анализатор ртути завышал результаты всего лишь на 10 – 17 %.

Позднее в 1989 г. под руководством Т.Г. Лапердиной [1] изучалось распределение концентрации ртути на акватории озера. Зарегистрировано, что повышенные концентрации ртути (20–40 нг/дм³) обнаруживаются только в прибрежных водах в районе выпуска сточных вод БЦБК. На более отдаленных от сброса сточных вод участках содержание ртути было ниже предела обнаружения применяемой методики - 10 нг/дм³. Как следует из анализа графика, приведенного в работе [4] наибольшие концентрации ртути, как и разброс их значений, характерен для периода 1981–1987 гг. Затем к 1991–1992 уровни содержания ртути и диапазон вариаций значений существенно уменьшился. Таким образом, для анализируемого периода времени наблюдалась тенденция к снижению величины оценок содержания ртути и её вариабельности во времени. В то же время они оставались ещё достаточно высокими. В 1992-1993гг. бельгийские исследователи [9] определили, что концентрация растворенной ртути в воде озера варьирует в пределах 0,1–0,8 нг/дм³. По мнению [4] причина столь существенных расхождений результатов полученных российскими и бельгийскими исследователями связана с возможным загрязнением проб и тем, что российские исследователи в большинстве случаев пробы не фильтровали. Вероятность загрязнения проб действительно велика. Очень часто при обработке результатов анализа проб отобранных в относительно незагрязненных районах, где концентрации ртути в водных объектах не превышают десятков и менее нг/дм³, приходится отбраковывать до 10 – 50 % результатов. Как правило, такой вид потерь гидрохимической ин-

формации не связан с метрологическими характеристиками применяющихся анализаторов ртути. Причина его в загрязнении проб воды на разных этапах их отбора, консервации, хранения и последующей обработки в ходе аналитического процесса, так как подготовка используемых при определении ртути в природных водах аксессуаров многократного применения (средств для отбора проб, контейнеров для их хранения и т. п.) не гарантирует их ртутную стерильность. Поэтому, необходим постоянный контроль чистоты всех контактирующих с пробой воды поверхностей [1]. Но такой контроль очень трудоемок и дорог, а выборочный контроль - не всегда эффективен. По нашему мнению, одним из возможных направлений решения проблемы является использование при проведении мониторинга ртути многофункциональных технических устройств одноразового применения в едином технологическом процессе и разработка соответствующих средств метрологического обеспечения. В газовой хроматографии подобная проблема в некоторой степени решена путем использования медицинских шприцов для газовой экстракции летучих компонентов из проб воды [11]. Изучение применимости шприцов в качестве многофункциональных одноразовых аксессуаров, используемых при проведении мониторинга ртути, и была целью проведенных исследований. Предполагалось, что их использование гарантированно устранит ошибки в результатах определения ртути, обусловленные загрязнением проб на разных этапах аналитического процесса. Предположение о возможности получения желаемых результатов было в, достаточной мере, технически обосновано, если принять во внимание положительный опыт использования шприцеобразного сосуда переменного объема в качестве реакционной камеры анализатора ртути, работающего на принципе метода холодного пара [12]. Метод холодного пара (МХП) основан на использовании свойства двуххлористого олова восстанавливать ионы ртути до нейтральных атомов, способных быстро переходить из жидкой в газовую фазу и поглощать излучение на резонансной спектральной линии ртути с длиной волны 254 нм [13-15]. МХП широко используется в анализаторах с разными способами детектирования ртути [1].

Пробы Байкальской воды отбирались сотрудниками Сибирского филиала ФГУНПП «Росгеолфонда» с 17. 09 по 20. 09. 2007 на 69 станциях вблизи каждого из 23 обследованных мыса с горизонта 0,5 м в два одноразовых двухкомпонентных медицинских шприца объемом 25 см³ (производитель FRAGA HUESCA ESPANA-SPAIN). После отбора не фильтрованные пробы сразу консервировались добавлением азотной кислоты и бихромата калия из расчета 5 мл концентрированной кислоты и 5 мл 4% раствора бихромата калия на 1л воды пробы. Для транспортировки и хранения шприцы с пробами плотно закупоривались. Для этого штуцер шприца накрывали пленкой из пищевого полиэтилена, надевали на него иглу, и закрывали ее защитным чехлом из комплекта шприца. Анализ проб проводили через 19-21 день использованием экспериментальной модели двулучевого атомно-абсорбционного анализатора ртути ДАР 254 лабораторного изготовления с пределом обнаружения 1 нг/дм³ [16]. Ранее этот анализатор успешно использовали при проведении экологических исследований на р. Северная Двина [17]. При измерениях использовались генераторы ртути двух типов: стандартный генератор ртутного пара борботерного типа (из комплекта анализатора «Юлия 2») и генератор ртути статического типа [12], адаптированный для использования в качестве реакционной камеры одноразовых медицинских шприцов. В последнем случае при выполнении определений в шприц-контейнер с 5 см³ пробы через патрубков в верхней части вводили 0,5см³ 10% раствора двуххлористого олова в 10% растворе серной кислоты. Далее для уменьшения выноса

ртутного пара на упомянутый патрубок шприца надевали иглу (закрытую защитным чехлом из комплекта шприца) и проводили экстракцию ртути из жидкой фазы легким покачиванием (наклоненного на 60°) шприца в горизонтальной плоскости в течении 20 сек. После этого с патрубка шприца снимали иглу, соединяли его с газовым трактом анализатора ртути, подающим воздух в кювету оптического блока, проводили обнуление индикатора ртути и, вытолкнув из шприца обогащенный ртутью воздух, через 2 сек регистрировали аналитический сигнал. При использовании шприцов с 5 см^3 пробы новый способ, по сравнению с традиционным, обеспечивал большую чувствительность (характеристическая концентрация $0,02\text{ мкг/дм}^3$). Однако по пределу обнаружения он не давал существенных преимуществ, т. к. после выталкивания воздуха из шприца в газовый тракт анализатора наблюдался мешающий измерениям аналитического сигнала кратковременный (до 2 сек) импульс неселективного ослабления света с амплитудой до $0,001$ единиц оптической плотности. Тем не менее, результаты, полученные с его использованием, совпадали с результатами, полученными традиционным способом.

В ходе измерений концентраций ртути в пробах байкальской воды значимые результаты были получены при анализе 22 проб. В 47 пробах концентрации ртути оказались ниже предела обнаружения - 1 нг/дм^3 . Поэтому определение среднего значения концентрации ртути в этих пробах определялось после приготовления из них сливной пробы методом стандартных добавок. Величина вводимой добавки была равна 2 нг/дм^3 . После введения добавки провели 11 измерений содержания ртути и рассчитали среднее значение $C_{\text{Hg}} \text{ сред. Равное } 2,4 \pm 0,09\text{ нг/дм}^3$. Вычитая из нее концентрацию добавленной ртути получили оценку содержания ртути в сливной пробе - $0,4 \pm 0,09\text{ нг/дм}^3$ (без поправки на потери при хранении).

Для учета потерь ртути от ее сорбции на стенках контейнера при хранении проб, оставшуюся часть сливной пробы разделили на 5 аликвотных частей. В каждую из их были введены добавки ртути из расчета $2,0, 4,0, 10,0, 20,0$ и $50,0\text{ нг Hg}$ на 1 дм^3 .

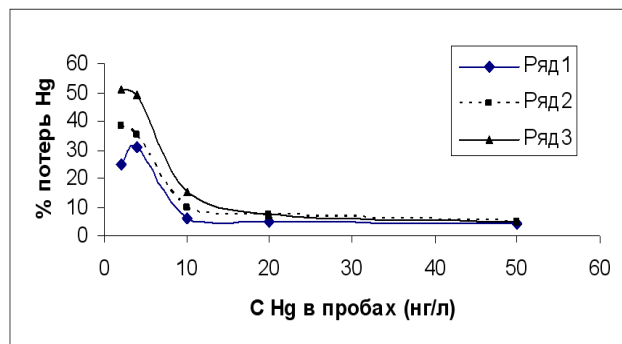


Рис. 1. Величина потерь ртути в пробах на 7 (1 ряд), 14 (2 ряд) и 21 (3 ряд) день хранения.

В пробах байкальской воды уменьшались в 2 раза. Поэтому все результаты умножили на 2. Так была определена концентрация ртути в сливной пробе, равная $0,8 \pm 0,18\text{ нг/дм}^3$ и концентрация ртути в 22 пробах (при анализе которых были получены значимые результаты измерений аналитического сигнала). По этим данным построен график частоты повторяемости концентраций ртути (рис. 2).

Сразу после введения добавок было проведено по 11 измерений. Через 7, 14 и 21 день вновь проводились повторные измерения. По полученным данным построены графики зависимостей потерь ртути от ее концентрации в исходном растворе (рис. 1).

На графиках видно, что через 21 день хранения концентрации ртути в

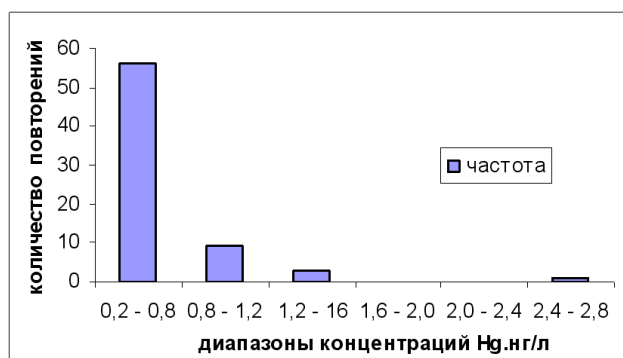


Рис. 2. Частота повторяемости концентраций ртути.

Представленные на графике результаты не содержат составляющей погрешности определений ртути, обусловленной контактом проб с грязными поверхностями при хранении, предварительной их обработке и анализе, т. к. пробы отбирались в одноразовые медицинские шприцы и после отбора соприка-

сались только с их поверхностью. В целом, полученные нами результаты достаточно хорошо согласуются с результатами, полученными в работе [9], если учесть, что сотрудники Сибирского филиала ФГУНПП «Росгеолфонда» пробы при отборе не фильтровали.

Большое расхождение современных и ретроспективных результатов определения концентраций ртути в воде озера Байкал могут быть обусловлены как несовершенством ранее применяемых методов отбора, подготовки проб и их анализа, так и снижением воздействия антропогенных и природных местных, региональных и глобальных источников ртути во времени.

Для организации эффективного мониторинга ртути в оз. Байкал и подобных ему водных объектов необходимо разработать и сертифицировать методы определения концентраций ртути с использованием необходимых многофункциональных аксессуаров однократного применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 09-05-00337 и НШ-8030.2010.5. Авторы благодарят администрацию и сотрудников Сибирского филиала ФГУНПП «Росгеолфонда» за отбор проб байкальской воды и надеются, что результаты, полученные с их помощью, будут использованы при разработке новых средств метрологического обеспечения мониторинга ртути в оз. Байкал.

Литература

1. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. - Наука, Новосибирск, 2000. с. 222.
2. Сапрыкин А.В., Вижин В.В. Ртуть в оз. Байкал: история вопроса и современные представления // Химия в интересах устойчивого развития, 1995, т.3, №1-2, с. 119-125.
3. Сапрыкин А.В., Вижин В.В., Сагдеев Р.З. Ртуть в природных водах. Переоценка уровня содержания в связи с совершенствованием метода определения // Химия в интересах устойчивого развития, 1995, т. 3, № 1-2, с. 113-117.
4. Грачев М.А. О современном состоянии экологической системы озера Байкал. – СО РАН. Новосибирск, 2002. с. 153.
5. Белова Н.И. Распределение микроэлементов в воде озера Байкал // Мониторинг фоновое загрязнение природных сред. – Л: Гидрометеоздат, 1984, вып.2, с. 144-156.
6. Ветров В.А., Кузнецова А.И. Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал. Новосибирск: СО РАН, 1997. 234с.

7. *Mullin M.D., Matveyev A.A., Anikanov A.M.* Intercomparisons of Analytical Methodology and Laboratory Capabilities Between Soviet and American Laboratories-1973 to 1977 // *Journal of Great Lakes Research*. V. 10, (3), p 254-260
8. Геохимия окружающей среды Прибайкалья. Байкальский геоэкологический полигон // В.И.Гребенщикова, Э.Е. Лустенберг, Н.И. Китаев, И.С. Ломоносов. Новосибирск: «ГЕО». 2008.-234с.
9. *Menleman C., Leermakers M., Baeyens W.* Mercury speciation in Lake Baikal // *Water, Air and Soil Pollut.*, 1995, V.80, p. 539-551.
10. *Игошин А.М., Богусевич Л.Н.* Беспламенный атомно-абсорбционный метод определения ртути в водах // *Гидрохимические материалы*, Т. XLVII, Ленинград, Гидрометеоздат, 1968 . с. 150 - 155.
11. *Виттенберг А.Г., Иоффе Б.В.* Газовая экстракция в хроматографическом анализе. «Химия». Ленинградское отделение, 1982, с. 273
12. *Hwai Nan Chou, Conrad A. Naleway* Determination of mercury by cold vapor atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.*, 1984, 56 (9), pp 1737–1738
13. *Полуэктов Н.С., Виткун Р.А.* Атомно-абсорбционное определение ртути при помощи пламени // *ЖАХ*, 1963, Т.18, №1. с.37.
14. *Полуэктов Н.С., Виткун Р.А., Зелюкова Ю.В.* Определение миллиграммовых количеств ртути по атомному поглощению в газовой фазе // *ЖАХ*, 1964. Т. 19, № 8.
15. *Полуэктов Н.С., Виткун Р.А., Зелюкова Ю.В.* // *Зав. Лаб.* 1969. Т. 35, №2. с. 186.
16. *Аниканов А.М., Аниканова М.Н.* Инструментальное обеспечение фонового мониторинга ртути: история вопроса, современное состояние и перспективы // *Сборник трудов V Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы. Взгляд в будущее»*. 1-10 сентября 2008г. СОЛ «Лиманчик». с. 31–35.
17. *Федоров Ю.А., Овсянян А.Э., Коробов В.В.* Особенности распределения, миграции и трансформации ртути в водах устьевой области р.Северная Двина // *Метеорология и гидрология*, 2010, № 4, с. 85-92.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТОДА US EPA 1631
ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПРЕДЕЛА ОБНАРУЖЕНИЯ РТУТИ
НА АНАЛИЗАТОРЕ «АГП-01»**

Г.С. Березуцкая, С.С. Эйрих

Институт водных и экологических проблем СО РАН, Барнаул; galina651@list.ru

Ртуть и её соединения относятся к наиболее опасным токсичным веществам, являясь веществами 1-го класса опасности, и их содержание строго лимитируется во всех компонентах окружающей среды, питьевой воде, воздухе и продуктах питания. Ртуть можно назвать постоянным загрязнителем в том смысле, что, однажды попав в окружающую среду, она в процессе своего круговорота переходит из воздуха в воду, в водные организмы, в пищу людей и эти циклы являются бесконечными [1]. Установлено, что ртуть способна биоаккумулироваться по пищевым цепям водных и наземных экосистем.

В России имеющаяся информация по оценке фонового содержания ртути и ртутного загрязнения отдельных территорий (особенно это касается водных объектов) недостаточна и не всегда корректна. Содержание ртути в незагрязненных природных водах обычно не превышает 5-15 нг/л, поэтому для определения ртути в них требуются высокочувствительные аналитические методы. В российских

условиях необходима адаптация современных методов определения ртути к имеющемуся инструментальному оснащению, поиск подходов, помогающих минимизировать погрешности на всех стадиях определения ртути от пробоотбора до анализа и получать корректные результаты на уровне фоновых содержаний ртути в окружающей среде [2].

Существует большое количество методов определения ртути и ее соединений, характеризующихся различными пределами обнаружения (ПО), селективностью, экспрессностью, стоимостью аппаратного оформления и выполняемых анализов. Универсальным и широко используемым в мировой практике является метод холодного пара (МХП) [3], который в комбинации с детектированием паров ртути методами ААС, АФС, ИСП-МС является наиболее распространенным при определении содержания общей ртути в природных водах. Чувствительность большинства российских анализаторов ртути, как и ПО методик, применяемых в России, гораздо ниже чувствительности стандартных методик US EPA и не позволяет измерять реальные концентрации ртути в незагрязненных природных водах. В соответствии с нормами погрешностей измерений показателей состава и свойств воды [4] норматив погрешности при определении ртути в диапазоне от 0,02 до 0,1 мкг/л равен 50 %, для более низких концентраций он не определен и может составлять более 100 %.

Основным стандартным методом определения ртути в различных типах вод, принятым в США, является метод US EPA 1631 «Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor AFS» – Определение ртути в воде посредством окисления, барботирования, улавливания на золотом сорбенте и детекции атомно-флуоресцентной спектрометрией методом «холодного пара» [5]. Метод был разработан Агентством США по охране окружающей среды и впервые утвержден в 1995 г. С этого времени он широко используется в мировой практике экологического контроля. Метод позволяет измерять при использовании AFS ультрамалые концентрации ртути – 0,05 нг/л, а при соблюдении определенных условий – даже ниже (до 0,025 нг/л) [6].

В нашей работе метод был модифицирован к имеющемуся оборудованию и возможностям Химико-аналитического центра ИВЭП СО РАН. В работе использовался анализатор ртути «АГП-01», детекция проводилась атомно-абсорбционным методом. К анализатору была сконструирована специальная приставка для определения ртути в растворах (склянка с барботером) и установлен дополнительный компрессор, что позволило увеличить объем анализируемой пробы до 50 мл. Предварительно вся лабораторная посуда и оборудование, контактирующие с образцами, были специально подготовлены. Реактивы проверены на содержание ртути. Посуда очищена с использованием BrCl и до анализа хранилась заполненной подкисленной дистиллированной водой. Реагенты (такие как SnCl₂), используемые при анализе, продувались аргоном, для удаления следов ртути. Использовалась посуда марки PET (полиэтилентерифталат), ввиду удобства работы в полевых условиях, низкой проницаемости газов, прозрачности и доступности. Всё вышеперечисленное помогло снизить предел обнаружения до 1 нг/л.

В соответствии с требованиями метода US EPA 1631 (Revision E: 2002) «Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor AFS» [5] каждая лаборатория должна продемонстрировать соответствие своих возможностей установленным критериям и характеристикам метода. Каждый раз, когда метод модифицируется, лаборатория должна повторять процедуру контроля качества, и полученные результаты тестов должны соответствовать принятым критериям

метода (табл. 1). Тесты контроля качества, демонстрирующие соответствие модифицированного метода:

- 1) соответствие «холостых» проб;
- 2) минимальная 5-ти точечная калибровка стандартов;
- 3) анализ IPR - начальной прецизионности и степени извлечения;
- 4) анализ MS и MSD - метод добавок «введено-найдено»;
- 5) определение методического предела обнаружения.

Таблица 1. Критерии контроля качества метода 1631 US EPA (Revision E: 2002)

Acceptance Criteria	Section	Limit (%)
Initial Precision and Recovery (IPR)	9.2.2	
Precision (RSD)	922.3	21
Recovery (X)	922.3	79-121
Ongoing Precision and Recovery (OPR)	9.5.2	77-123
Matrix Spike/Matrix Spike Duplicate (MS/MSD)	93	
Recovery	9.3.4	71-125
Relative Percent Difference (RPD)	9.3.5	24

В соответствии с критериями качества метода US EPA 1631 была проведена оценка модифицированного нами метода по всем вышеперечисленным пунктам.

1. Чтобы приступить к анализу, нужно убедиться в том, что система действительно достаточно очищена от загрязнения. Для этого анализируется не менее 3 «холостых» проб. «Холостой опыт» (Blank) – это критическая величина для определения ультрамалых концентраций ртути. Blank содержит дистиллированную воду и все те реагенты, которые используются для приготовления калибровочных стандартов и анализа проб. Содержание ртути в «холостых пробах» должно быть минимальным и постоянным, только тогда можно приступить к калибровке. Но в условиях стандартной лаборатории и доступных реактивов «холостой опыт» можно снизить только до определённого уровня, который, как правило, больше содержания ртути в пробах природных вод. При этом если уровень ртути в «холостом опыте» достаточно высок, но постоянен, то работать с ним можно - при тщательной подготовке посуды, регулярной проверке реагентов и контроле стабильности холостого опыта в каждой серии.

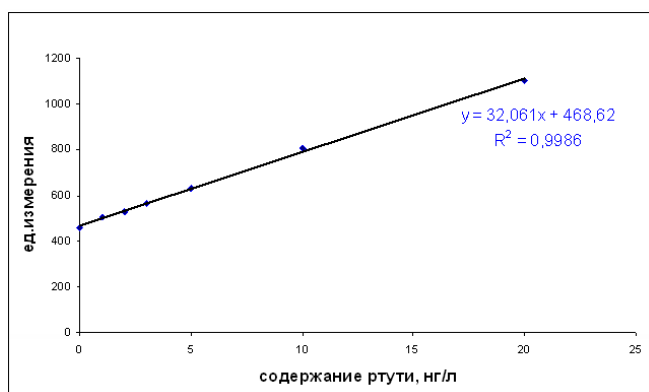


Рис. 1. Калибровочный график «АГП – 01».

2. Для калибровки готовилась серия калибровочных стандартов (минимум 5) в диапазоне концентраций от 2 до 20 нг/л. По результатам строили калибровочный график. На рис. 1 приведен калибровочный график для анализатора «АГП-01».

3. IPR (Initial Precision and Recovery) – устанавливает соответствие приемлемой прецизионности и степени извлечения. Для оценки IPR используется проба, приготовленная на реагентной воде, с добавлением точно из-

вестной концентрации ртути. Величина добавки составляла 5 нг/л. Проба анализировалась трижды и вычислялась средняя степень извлечения. Полученные данные приведены в табл. 2. Если сравнить полученные данные с принятыми критериями качества метода US EPA 1631, то очевидно, что IPR соответствует принятым критериям.

Таблица 2. Оценка модифицированной методики по критериям IPR

Измерения	Концентрация ртути, нг/л	Стандартное отклонение (SD)	Относительное стандартное отклонение (RSD), %	Степень извлечения (Recovery), %
1	5,4	0,1	2,2	106
2	5,4			
3	5,2			
4	5,3			
среднее	5,3			
Критерии метода US EPA 1631			21	77 - 123

4. Для исключения влияния матрицы пробы на результаты анализа использовали метод добавок (метод «введено-найдено»). MS и MSD (Matrix Spike и Matrix Spike Duplicate) – это две параллельные пробы с добавлением одинаковых количеств ртути. Вода, используемая для контрольных тестов, была отобрана в устье реки Барнаулка. Определяли количество ртути в пробе и вычисляли степень извлечения по формуле: $R=100 \cdot (A - B)/T$, где A – измеренная концентрация после добавки, B – измеренная концентрация до добавки, T – истинная концентрация добавки. Между MS и MSD вычисляется относительный процент различия по следующей формуле: $RPD=200 \cdot (D_1 - D_2) / (D_1 + D_2)$, где D₁ – концентрация ртути в MS, D₂ – концентрация ртути в MSD. Полученные данные приведены в табл. 3 и соответствуют принятым критериям качества.

Таблица 3. Оценка модифицированной методики по критериям MS и MSD

Проба	Параллельные пробы, ед.изм.		Среднее значение, ед.изм.	Содержание Hg в природной воде, нг/л	Ср.содержание Hg в природной воде, нг/л	R, %	RPD, %
	1	2					
1	474	495	484 ± 14	1,6	1,45		
2	481	469	475 ± 8	1,3			
MS	780	773	776 ± 4	10,7		90,8	4,9
MSD	755	765	760 ± 7	10,1		88,6	
Критерии метода US EPA 1631						71-125	24

5. Определение методического предела обнаружения при анализе проб природных вод на «АГП-01». Для определения методического предела обнаружения были приготовлены в идентичных условиях 10 «холостых» проб на дистиллированной воде. Посуда была подготовлена специальным образом, как описывалось выше. Калибровочные стандарты готовились в аналогичных условиях в PET-бутылках объемом 0,5 литра. Загрязнения, вносимые реактивами, учитывались «реактивным холостым» опытом. «Реактивный холостой» опыт – это процедура двукратного удаления ртути из пробы с последующим добавлением всех используемых в анализе реактивов и повторным анализом пробы. Таким обра-

зом, сначала удаляется ртуть, содержащаяся в дистиллированной воде, а последующий анализ показывает уровень загрязнения, вносимого как реактивами, так и всей процедурой анализа. Для того чтобы определить содержание ртути в воде, из общего содержания ртути в пробе вычитается «реактивный холостой» опыт. Содержание ртути в воде составляло 0,7 нг/л. Полученные данные приведены в табл. 4. Методический предел обнаружения, рассчитанный по 3σ -критерию для 10 холостых проб, равен 1 нг/л.

Таблица 4. Определение методического предела обнаружения

№	Параллельные пробы, ед. изм.		Среднее значение, ед. изм.	Содержание ртути в «холостой» пробе, нг/л
	Пр.1	Пр.2		
1	472	470	471	14,6
2	448	452	450	14,0
3	457	455	456	14,2
4	453	460	456	14,2
5	477	475	476	14,8
6	451	451	451	14,1
7	452	450	451	14,1
8	463	461	462	14,4
9	459	460	459	14,3
10	460	460	460	14,3
Среднее значение (blk)			459	14,3
SD			8	0,3
RSD, %			1,9	
3σ SD				1

На основе вышесказанного можно сделать вывод: результаты, полученные с помощью модифицированного метода на анализаторе АПП-01, полностью соответствуют принятым критериям качества метода US EPA 1631 «Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor AFS» и метод можно применять для определения ртути в природных водах.

Литература

1. Эйрих С.С. Особенности распределения и миграции ртути в водных экосистемах бассейнов рек Катунь и Томи: дис. канд. хим. наук: 05.21.03. Барнаул, 1999. 143 с.
2. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. Н.: Наука, 2000. 222 с.
3. Лапердина Т.Г. Определение форм ртути в объектах окружающей среды // М. Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. М.: ИМГРЭ, 2005. - С. 62-97.
4. ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешностей измерений показателей состава и свойств. Введен 2002-01-01. М.: Издательство стандартов, 2002. 35 с.
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. 150 p.
6. Эйрих С.С., Швиговски М. Опыт использования атомно-флуоресцентного анализатора "Mercur" для определения низких концентраций ртути в пробах льда и снега // Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. М.: ИМГРЭ, 2005. - С. 111-115.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ И СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

С.Б. Заякина¹, Л.М. Левченко², В.Н. Митькин², Г.Н. Аношин¹

¹ *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, zayak@uiggm.nsc.ru;*

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

В последнее время были разработаны новые технологии извлечения ртути из производственных сред на основе недорогих синтетических углеродных сорбентов нового поколения [1-2], получивших название НУМС. Эффективность извлечения ртути и тяжелых металлов этими сорбентами превышает существующий мировой уровень как минимум в 3 раза. Проблемам определения ртути в технологических материалах посвящено достаточно большое количество работ и обзоров [3-5]. Целью настоящего исследования явилась разработка экспрессной методики определения ртути в твердых ртутьсодержащих сорбентах и других твердых отходах.

Применение атомно-эмиссионного спектрального метода для определения ртути ранее было затруднено тем, что вследствие быстрого испарения из канала анода угольной дуги постоянного тока происходило кратковременное образование значительного объема паров ртути в плазме дугового разряда и самообращение ее линий. Излучение линий ртути прекращалось в первые секунды после зажигания дуги, что затрудняло определение ртути при фотографической регистрации [4]. Применение электродов специальной формы, которая замедляла поступление ртути в плазму разряда, несколько повышало чувствительность определения ртути эмиссионным спектральным методом [5], однако такой вариант не получил большого распространения.

Известно [4], что на метрологические характеристики метода сильное влияние оказывают как условия возбуждения, так и условия регистрации спектров. Применение новых источников возбуждения спектров, более совершенных способов регистрации излучения и компьютеризация метода перевело атомно-эмиссионный спектральный анализ на новый уровень и дало ему новые возможности. Нами было показано в работах [6,7], что применение автоматизированной установки на основе дугового двухструйного плазмотрона и дифракционного спектрографа ДФС-458С с системой регистрации МАЭС (многоканального анализатора эмиссионных спектров) существенно расширяет возможности прямого атомно-эмиссионного спектрального метода и дает пределы обнаружения для большой группы элементов на уровне $n \cdot 10^{-5}$ масс. %.

Предлагаемая методика атомно-эмиссионного определения ртути [8] отличается от известных следующим:

1. Применение для анализа порошковых проб позволяет существенно сократить время пробоподготовки и избежать систематических погрешностей, связанных с внесением загрязнений или потерей ртути при разложении. Высокая температура плазмы устраняет влияние формы нахождения ртути на результаты анализа.

2. Анализ проводится одновременно по группе линий ртути, что повышает точность определения.

Объекты анализа. Углеродные сорбенты типа НУМС или КАД [1,2], используемые в технологии очистки сточных вод литейного производства. Содержание ртути в них в диапазоне 0.001 – 5.0 масс.%, с уровнем минерализации 1-10 масс.% (Li, Na, K, Si, Fe, Mg, Ca, Cl),

Стандартные образцы. Использовали комплект стандартных образцов массовой доли ртути СОРт ГСО 7183-95, (сертификат соответствия №1386 от 27.06.00). Выпускается Российской арбитражной лабораторией испытания материалов ядерной энергетики при Уральском государственном техническом университете.

Для построения градуировочных графиков для определения ртути и широкого круга элементов использовали комплект из пяти стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей (СОГ-24), выпускаемые Российской арбитражной лабораторией испытания материалов ядерной энергетики при Уральском государственном техническом университете. Стандартные образцы содержат Ag, Al, As, B, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Se, Sn, Te, Tl. Массовая доля каждого элемента составляла от $1 \cdot 10^{-1} \%$ в образце СОГ-24 –1 до $1 \cdot 10^{-5} \%$ в образце СОГ-24-5.

Аппаратура для атомно-эмиссионного анализа. Экспериментальная автоматизированная установка состоит из аргонового двухструйного плазмотрона и дифракционного спектрографа ДФС-458С, подробно описана нами в работах [7,9]. Для регистрации спектров в кассетной части спектрографа располагается многоканальный анализатор спектральной информации МАЭС, который преобразует полученные оптические сигналы в цифровую информацию и передает ее для обработки в ЭВМ. Проведена модернизация спектрографа ДФС-458С, который выпускается Казанским оптико-механическим заводом. Изготовлен специальной конструкции МАЭС, состоящий из сборки 10 элементов, каждый из которых представлял собой фотодиодную линейку, состоящую из 2500 диодов. Размер фотодиода равен $12,5 \times 1000$ мкм. Модернизация спектрографа ДФС-458С создает уникальные возможности для атомно-эмиссионного анализа, так как существенно расширяет регистрируемый диапазон длин волн и, соответственно, круг определяемых элементов. Как показали наши исследования [6-9], в результате модернизации качество спектра улучшилось, а рабочий спектральный диапазон для решетки 1800 шт/мм составил 190-368 нм. Особенно перспективной оказалась возможность работать в диапазоне длин волн короче 230 нм. Как известно, раньше при применении фотопластинок, эту область спектра практически не использовали, так как чувствительность фотопластинок в этом диапазоне была очень низка.

Температура аргоновой плазмы [10] и ее стабильность по времени гарантирует высокую эффективность возбуждения линий ртути. Известно, что максимальная интенсивность излучения спектральных линий ртути достигается при температуре дуги 6600 – 6800 К. Непрерывное введение пробы устраняет эффект фракционирования, а высокая светосила прибора ДФС-458С и чувствительность фотодиодов позволяет сократить время экспозиции до 6 секунд. Все это вместе взятое обеспечивает высокие метрологические характеристики метода.

Для одновременного определения большой группы элементов были выбраны следующие условия: сила тока дуги - 80 А, расход аргона для образования плазмы 4 л/мин, для подачи порошка 0,8 л/мин, масса порошка для регистрации одного спектра 50 мг.

Градуировочные графики и их характеристики. Для построения градуировочных графиков и оценки пределов обнаружения регистрировали по 15-20 параллельных съемок каждого образца сравнения. Параметры градуировочных графиков для ртути и примесных металлов приведены в табл. 1.

В табл. 2 приведены результаты определения ртути в пробах по группе аналитических линий. Применение нескольких аналитических линий повышает

точность определения ртути, что позволяет в ряде случаев существенно снизить, а иногда и исключить погрешность, вызванную наложением сопутствующих элементов. При определении ртути в отработанных углеродных сорбентах мы столкнулись с ситуацией, когда самая сильная линия ртути Hg I 253,651 нм закрыта линиями сопутствующих элементов и определение по ней невозможно (рис. 1). В этом случае мы использовали линию ртути Hg II 194,164 нм, контур которой показан на рис. 2, градуировочный график для определения ртути по этой линии приведен на рис. 3, а его характеристики указаны в табл. 1

Таблица 1. Параметры градуировочных графиков для аналитических линий Hg, Na, K, Ca, Li

Элемент	Аналитическая линия λ , нм	Параметры градуировочных графиков $\lg I = a_0 + a_1 \lg C$ α^0 – угол наклона			Дисперсии		СКО градуировки	$C_{мин}$, масс. %
		a_0	a_1	α^0	повторяемости S_{ex}^2	правильности $S_{ад}^2$		
Hg	II 194.164	2.198	0.61	37.3	0.001471	0.010059	0.011223	0.00003
Hg	I 253.650	2.139	0.61	43.4	0.002759	0,058170	0.010013	0.00001
Na	I 330.236	4.548	0.93	43.1	0.002380	0.008788	0.048788	0.00003
K	I 344.672	6.388	0.94	45.5	0.002861	0.001829	0.015540	0.00001
	I 321.702	3.440	0.81	39.0	0.002390	0.001662	0.020822	0.00003
Ca	II 317.933	3.909	0.64	38.7	0.002897	0.001135	0.016325	0.00003
	II 315.887	2.852	0.42	43.2	0.001569	0.000300	0.038359	0.00003
Li	I 256.254	2.728	0.54	38.6	0.001109	0.000771	0.031820	0.00003
	II 276.699	4.740	0.96	44.0	0.004656	0.008447	0.023119	0.00003

Метод АЭС позволил не только определить содержание ртути в пробе, но и оценить примесный состав отработанного сорбента: содержание лития, кальция, натрия, калия. После эксплуатации адсорбционной колонны, применяемой при очистке кислых стоков литиевого производства, сорбент НУМС-1 был выгружен из колонны и разделен по высоте на 20 слоев. Из каждого слоя была отобрана проба. По разработанной методике были проанализированы 20 проб отработанного ртутьсодержащего сорбента.

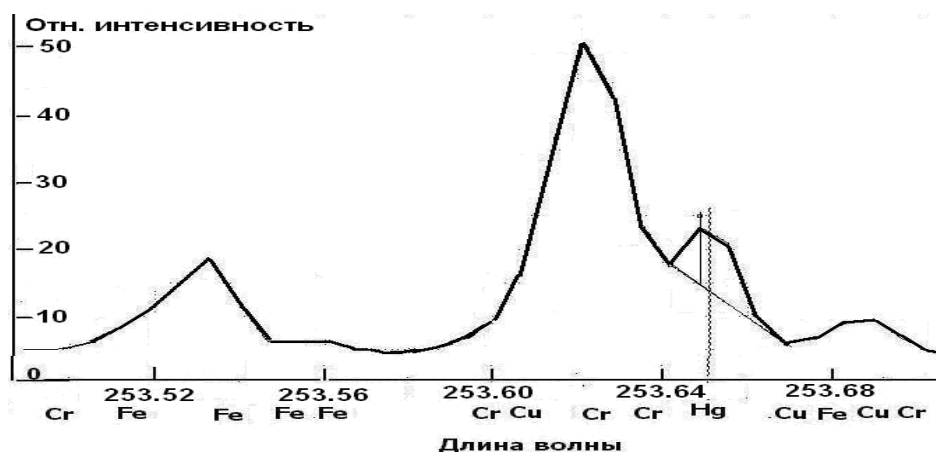


Рис. 1. Вид спектра отработанного сорбента в области 253.5-253.7 нм.

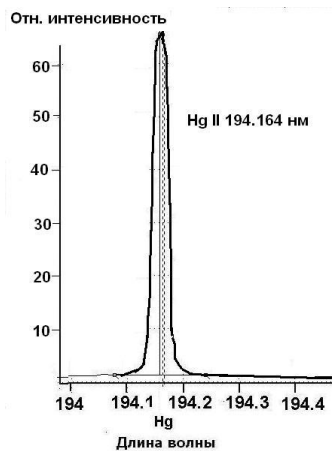


Рис.2. Контур линии ртути.

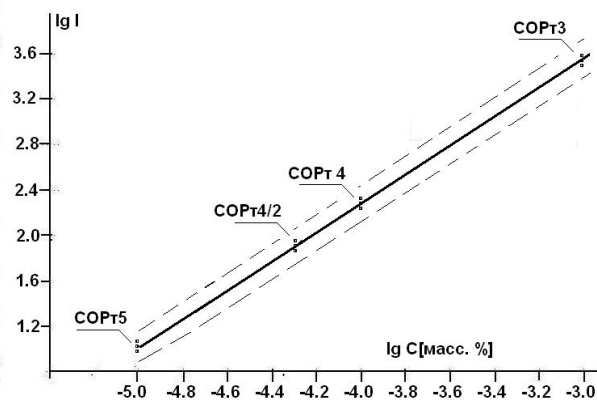


Рис. 3. Градуировочный график Hg II 194.164 нм.

В табл. 3 приведены результаты определения в n-слое сорбента примесных металлов: лития, кальция, калия, натрия. Каждый элемент определялся по аналитическим линиям, характеристики градуировочных графиков для которых даны в табл. 2. В каждом слое рассчитали накопленную массу ртути и примесных металлов (лития, натрия, калия и кальция). Концентрация ртути в образцах сорбента колеблется от 0.3 до 1.1 %, рассчитанное максимальное содержание (550-770г) приходится на верхние слои сорбционной колонны, уменьшаясь до 240г в нижних слоях. Содержание Li варьируется от 0.05 до 0.12 масс.%, Na - от 0.028 до 0.089 масс.%, Ca - от 0.013 до 0.12 масс.%.

Таблица 2. Результаты определения по группе линий ртути (содержание в масс.%)

Пробы	Число определений	253.652нм	312.566нм	313.184 нм	среднее	s_r
1	9	0.32±0,05	0.30±0,04	0.34±0,05	0,32±0,02	6
2	10	0.42±0,06	0.39±0,06	0.40±0,06	0,40±0,015	4
4	8	0.44±0,07	0.46±0,07	0.48±0,07	0,46±0,02	4
7	8	0.69±0,10	0.7±0,1	0.68±0,10	0,69±0,01	2
9	9	0.69±0,10	0.66±0,09	0.66±0,09	0,67±0,02	5
10	9	0.70±0,10	0.69±0,09	0.71±0,10	0,70±0,01	2
11	9	0.84±0,12	0.8±0,12	0.84±0,12	0,83±0,02	3
13	8	0.98±0,14	0.93±0,14	0.95±0,14	0,95±0,03	3
14	9	0.86±0,13	0.83±0,12	0.87±0,13	0,85±0,02	3
18	9	1.0±0,15	1.0±0,15	0.99±0,15	1.00±0,05	5

Таблица 3. Результаты анализа n-слоя колонки с сорбентом НУМС

Элемент	Аналитическая линия, λ , нм	Определено (масс.%)	Среднее (масс.%)	s_r , %
Li	I 256.254	0.160±0.010	0,110±0,013	8,5
	II 276.699	0.087±0,013		
Ca	II 315.887	0.031±0.006	0.027±0.008	29
	II 317.933	0.024±0.009		
K	I 321.702	0.030±0.001	0.0300±0,0015	5
	I 344.672	0.030±0,002		
Na	I 330.236	0.032±0,005		15

Выводы. Показана возможность прямого определения ртути и широкого круга элементов атомно-эмиссионным методом в порошкообразных пробах на компьютеризированной установке, включающей дуговой аргоновый плазмотрон и дифракционный спектрограф с системой регистрации МАЭС. Порошок пробы взмучивается высокочастотным разрядом и вдувается в плазму потоком аргона непрерывно в течение времени экспозиции. Показано, что применение нескольких аналитических линий атомной эмиссии повышает точность определения микропримесей и расширяет диапазон определяемых концентраций без предварительного концентрирования. Получены пределы обнаружения ртути: по линии Hg II 194,164нм $C_{\text{мин}} = 0.00003\%$, Hg I 253.652нм $C_{\text{мин}} = 0.00001\%$, а для линий Hg I 312.5665нм $C_{\text{мин}} = 0.0025\%$, и Hg I 313.184нм $C_{\text{мин}} = 0.001\%$. Интервал определяемых концентраций по группе линии Hg составляет от 10^{-5} - 2 %. Показана возможность одновременного определения широкого круга элементов примеси. Приведены характеристики градуировочных графиков для используемых аналитических линий. Предел определения на уровне $n \cdot 10^{-5}$ масс.% продемонстрированы результаты определений примесей в сорбенте НУМС.

Литература

1. *Levchenko L.M., Mitkin V.N, Moukhin V.V. et al.* Uglersodergachiy sorbent and sposob ego polucheniya // Patent № 97115755 -02.06.1999
2. *Митькин В.Н., Левченко Л.М., Мухин В.В. и др.* «Способ получения углеродсодержащего сорбента для извлечения ртути» Патент № 2172644 , заявка № 99101972/12 от 02.02.99 опублик. 27.08.2001 г.
3. *Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М.* Аналитическая химия ртути. М.: Наука, 1974. 228 с.
4. *Русанов А.К.* Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1971. 400 с.
5. *Шиллинг М.Л.* Спектральный анализ ртути в горных породах // Заводская лаборатория, 1956, № 4
6. *Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Герасимов П.А.* Автоматизированная установка для атомно-эмиссионного определения золота, серебра и платиновых металлов // Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54. № 8. С. 877
7. *Заякина С.Б., Г.Н. Аношин А.Н., Путьмаков, В.Н. Митькин* Расширение информативности прямого спектрального анализа при использовании МАЭС» // XVI Уральская конференция по спектроскопии. Тез. докл.. Новоуральск 2003. с. 42-43
8. *Заякина С.Б., Левченко Л.М., Митькин В.Н.* Атомно-эмиссионный способ определения ртути и широкого круга элементов в углеродных сорбентах, применяемых в технологии очистки сточных вод литиевого производства //Химия в интересах устойчивого развития. 2006. № 1. С. 127-135
9. *Zayakina S.B, Anoshin G.N.* Determination of Gold, Silver , and Platinum – Group Elements in Geochemical Reference Materials by Direct Atomic Emission Analyser Recording Device // Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 2001. Vol. 25. No. 1. P.57-66
10. *Zayakina S.B.* Account for the spatial parameter distribution in two-jet plasmatorch plasma while analytic procedures are developed./ S.B.Zayakina, G.N. Anoshin // XII International Conference on the Methods of Aerophysical Research .Proceedings. Part III. Novosibirsk : Publishing House “ Nonparel”. 2004. Pp.193-197.
11. *Л.М. Левченко, С.Б. Заякина, В.Н. Митькин и др.* Контроль содержания ртути в промышленных пробах. // V Междунар. научн.-практ. конф. «Экология и жизнь». Сб. мат-лов. Пенза. 2002г. С. 148- 150.

12. Левченко Л.М., Митькин В.Н., Заякина С.Б., Денисова Т.Н. Контроль содержания ртути в технологических растворах и отработанных ртутьсодержащих углеродных сорбентах литиевого производства // III Междунар. симп. «Контроль и реабилитация окружающей среды», Томск, 2002 г. С. 110.

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ОБЪЕКТАХ БИОСФЕРЫ

Г.М. Колесов

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва, drkolesov@mail.ru*

Введение. Ртуть относится к тяжелым металлам, понятие о которых неоднозначное [1], но общепринято считать, что она является серьезным загрязнителем среды обитания, оказывающим негативное влияние на физиологию животных и человека. Ртуть занимает первое место в ряду токсикантов по мере воздействия на живые организмы: Hg > Cu > Zn > Ni > Pb > Cd > Cr > Sn > Fe > Mn > Al [2] и поступает в них с водой, воздухом и пищевыми продуктами, т.е. основными объектами жизнеобеспечения. Высока в объектах (до 50 %) и доля техногенной ртути, распространенной обычно в виде Hg⁺², CH₃Hg⁺.

Поскольку токсичность ртути очень высокая (ПДК для паров составляет 10⁻² мг/м³) и следственные эффекты могут быть весьма значимыми (параличи, судороги, психические расстройства, слепота и т.п.), то поиск, разработка и совершенствование методов определения ртути были и остаются весьма актуальными задачами. К их решению может быть привлечен и нейтронно-активационный анализ (НАА) и особенно в инструментальном варианте (ИНАА) [3, 4], при котором исключаются сложные операции пробоподготовки, связанные как с возможными потерями следовых элементов, так и с загрязнением пробы.

Эксперимент. Выбран ИНАА. Использовали ядерный реактор ИРТ-МИФИ. Общий поток нейтронов в нем составлял 1.2x10¹³ н/см² с, при чем на долю тепловых приходилось порядка 90 %, а резонансных (надтепловых) нейтронов – менее 10%. Ядерно-физические характеристики радиоизотопов ртути [5] приведены в табл. 1. Общая схема анализа отражена на рис. 1, а пеналы для облучения – на рис. 2.

Таблица 1. Ядерно-физические характеристики изотопов ртути

Эл-т	Масс. число изотопа	Энергия γ -излучения, кэВ	Тип реакции	Период полураспада, T _{1/2}	Распространенность, %	Выход γ -квант /распад, %	Сечение (n, γ)-реакции, барн	Энергия γ -линий мешающих радиоизотопов, кэВ
Hg	197	77	n, γ	65 час.	0.15	19.2		74.4 (¹⁶¹ Tb)
Hg	203	279	n, γ	47 дн.	29.8	81.5	4.9	277.6 (²³⁹ Np)

Предварительно были оценены возможные оптимальные параметры проведения эксперимента и главные из них - спектр нейтронов, величина массы пробы, время ее облучения, охлаждения, измерения, и т.п.). Был применен для этого способ численного моделирования гамма-спектров образцов заданного состава [4, 5], базирующийся на экспериментальных данных о гамма – спектрах необходимого числа индивидуальных элементов, слагающих исследуемую про-

бу. В качестве образцов заданного состава использовали известные стандартные образцы, такие как W-1, SO-1, GSP-1, AGV-1, DTS-1, OTL-1.

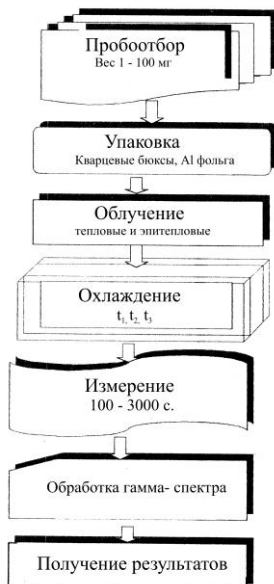


Рис. 1. Основные стадии проведения НАА.

импульсов (NUC- 4096, рис. 3). Схема обработки спектрометрической информации приведена на рис. 4.



Рис. 3. Общий вид измерительного комплекса.

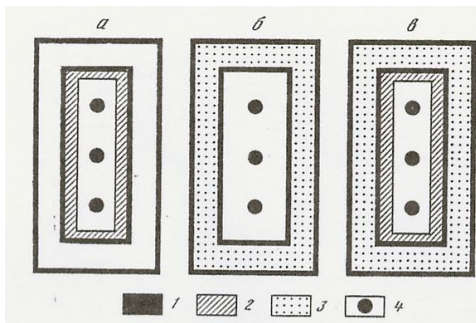


Рис. 2. Пеналы для облучения образцов с использованием фильтров: а – кадмиевых, б – борных (карбид бора), в – кадмиево-борных : 1 - Al; 2 - Cd (0.6 мм); 3 - В₄С₃ (5.0 мм); 4 – образец.

Для получения спектра надтепловых нейтронов применяли кадмиевые, борные или кадмиево-борные фильтры (см. рис. 2). Активность измеряли на полупроводниковом детекторе из чистого германия и многоканальном анализаторе импульсов (NUC- 4096, рис. 3). Схема обработки спектрометрической информации приведена на рис. 4.

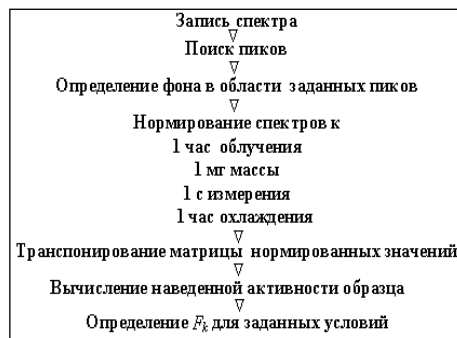
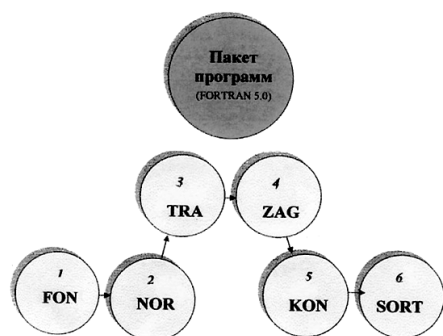


Рис. 4. Схема обработки спектрометрической информации.

Расчет содержания элементов проводили с использованием компьютерных программ (рис. 5). О преимущественном использовании Cd – или В - фильтров при определении отдельных групп элементов можно заключить из данных, приведенных на рис. 6, а также табл. 2. Показателем (критерием) возможности анализа в ИНАА выбран предел обнаружения. Целевой функцией оптимизации принята величина

$$F_k = N_s^2 / N_f,$$

где N_s - число импульсов в пике полного поглощения гамма – квантов; N_f - число импульсов фона в области пика, которые рассчитывали по соответствующим формулам радиоактивного распада.



ПРОГРАММЫ:
FON - ФИКСИРУЕТ ВСЕ ГАММА-ЛИНИИ СПЕКТРА, **NOR** - НОРМИРУЕТ МАССИВ ПЛОЩАДЕЙ ПИКОВ (С УЧЕТОМ МАССЫ, ВРЕМЕНИ ОБЛУЧЕНИЯ, ОХЛАЖДЕНИЯ И ИЗМЕРЕНИЯ ОБРАЗЦА, СПЕКТР НЕЙТРОНОВ), **TRA** - УЧИТЫВАЕТ ВКЛАД КОМПТОНОВСКОГО ФОНА ОТ ВСЕХ РАДИОНУКЛИДОВ В ОПРЕДЕЛЯЕМУЮ ГАММУ ЛИНИЮ, **ZAG** - ВЫЧИСЛЯЕТ ДОПУСТИМУЮ ЗАГРУЗКУ СПЕКТРОМЕТРА, **KON** - ОПРЕДЕЛЯЕТ ВЕЛИЧИНУ МАКСИМАЛЬНОГО ОТНОШЕНИЯ СИГНАЛА К ФОНУ В ЛЮБОЙ ИЗМЕРЯЕМЫЙ МОМЕНТ ВРЕМЕНИ, **SORT** - ФОРМИРУЕТ ИТОГОВЫЕ ДАННЫЕ АНАЛИЗА.

Рис. 5. Программы для моделирования гамма - спектров образцов заданного состава и расчета содержания элементов.

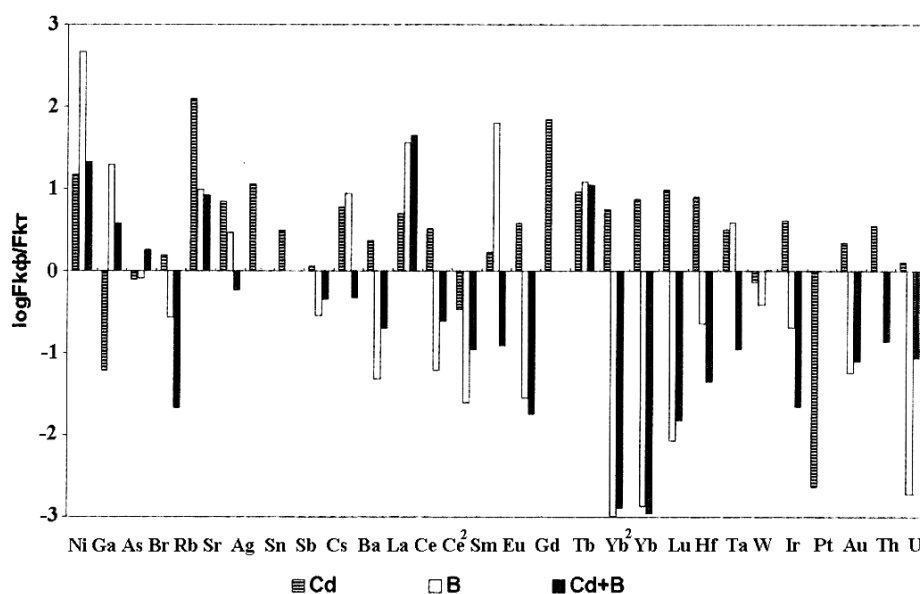


Рис. 6. Рассчитанное отношение логарифма функции оптимизации для Cd-, B-, и (Cd+B)-фильтров, как показатель преимущественного использования нейтронов разных спектров.

Величина отношения позволяет предположить, что: 1) если это отношение >0 , то ряд элементов лучше определять, используя эпитепловые нейтроны; в частности при определении U, Th, Au, Tb, Ba, As, Sb - желательно использовать кадмиевый фильтр, а Rb, Ni, Sr - борный фильтр; 2) если же это отношение <0 , то для определения, например GA, NA, SC, Co, Ce, Lu, Pt, Se, Hg и др., предпочтительнее использовать тепловые нейтроны реактора.

Полученные экспериментальные данные позволили заключить, что 1) оптимальное время облучения образцов тепловыми и надтепловыми нейтронами составляет порядка 15 и 60 час, масса образцов - 10-20 и 40-100 мг, время охлаждения 14 и 7 дн., а измерение 2000 и 5000 с соответственно. При этом в спектре

облученного образца, например, глины (рис. 7) возможно четкое проявление пика с энергией 279.0 кэВ, принадлежащего изотопу Hg²⁰³.

Таблица 2. Возможность определения ртути в стандартных образцах состава с использованием тепловых и надтепловых нейтронов.

Образец	Ртуть		
	Концентрация (мкг/г)	Тепловые нейтроны	Надтепл.нейтроны (Cd-фильтр)
Диабаз, W-1	0.21	Определяется	Не определяется
Почва, SO-1	0.022	Определяется	Не определяется
Гранит, GSP-1	0.016	Не определяется	Определяется
Андезит, AGV-1	0.015	Определяется	Не определяется
Дунит, DTS-1	0.01	Определяется	Не определяется
Табачный лист, OTL-1	<0.01	Определяется	Определяется

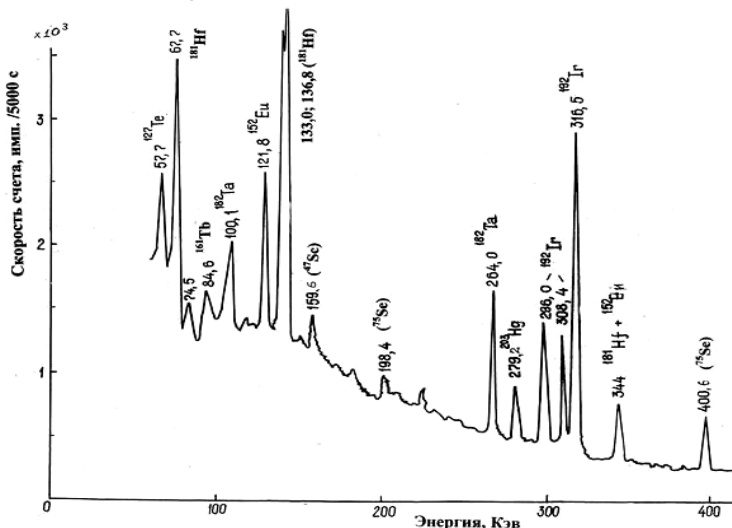


Рис. 7. Гамма-спектр образца глины, облученного эпитепловыми нейтронами.

Таким образом, краткая процедура анализа состоит в следующем. Исходный образец дробили и/или истирали, высушивали при температуре 110 °С; отбирали пробу массой порядка 20 мг (см. выше), упаковывали ее в пакетик из Al-фольги и вместе со стандартными образцами помещали в пенал. Затем облучали в ядерном реакторе ИРТ – МИФИ тепловыми или эпитепловыми нейтронами, в зависимости от содержания сильно активирующихся радионуклидов, например, натрия, скандия, железа. Облученные образцы измеряли на полупроводниковом Ge-детекторе и 4096-канальном анализаторе импульсов, регистрируемые сигналы радионуклидов, в частности, ртути расшифровывали с использованием специально разработанных компьютерных программ [3,6] и получали информацию о её содержании в исследуемом объекте. Одновременно получали данные о других токсичных элементах и среди них As, Se, Sb, Zn, а также радиоактивные K, U, Th и другие, общим числом до 40 элементов на уровне содержания 10⁻²–10⁻⁸%.

Результаты. Отдельные компоненты исследования составили основу методики анализа биологических и биогеохимических проб, примеры которых приведены в табл. 3.

Таблица 3. Содержание некоторых тяжелых металлов в природных образцах ($n=2$), $10^{-4}\%$

Элемент	Zn	Se	Hg	As
Листья чая	30±5	0.067±0.010	0.0050±0.0007	
Соя	18±2	0.4±0.1		
Рыба (окунь)	30±5	0.31±0.08	0.10±0.02	
Волосы человека	290±30	0.9±0.1	0.010±0.003	
Почва	<140	0.7±0.5		0.31±0.03
Трава	-	3.2±0.2		12 ±1
Планктон	8.7±0.9	1.9 - 4.1		1.2±0.2
Воздух (аэрозоли) 10^{-9} г/м ³	5-220	0.1 – 0.7	0.1 – 1.1	

Выводы. Разработана методика прямого нейтронно-активационного определения ртути и ряда других высоко токсичных элементов в био/геохимических образцах на уровне содержания n х $10^{-7}\%$.

Литература

1. Барбье М. Введение в химическую экологию. М.: Мир 1978. 457 с.
2. Аникеев В.В., Перепелица С.А., Шумилин Е.Н. Оценка влияния антропогенных и природных источников на пространственное распределение тяжелых металлов в донных отложениях залива Петра Великого (Японское море) // Геохимия.1993. №9. С.1328- 1340
3. Колесов Г.М. Реакторный нейтронно-активационный анализ в системе контроля объектов окружающей среды // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 12. С. 1252-1260.
4. Шубина Н.А., Колесов Г.М. Матричные эффекты при инструментальном нейтронно-активационном анализе природных образцов / Журн. аналит. химии 1997. Т. 52. № 10. С. 1050 –1063.
5. Меднис И.В. Гамма-излучение радионуклидов, применяемых в нейтронно-активационном анализе. Справочник. Рига: Зинатне. 1987. 210 с.
6. Шубина Н.А., Колесов Г.М. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, N 10. С. 1078-1086.

ЧИСТЫЕ МЕТОДЫ ПРИ ИЗУЧЕНИИ РТУТИ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ: РЕАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И АРТЕФАКТ

Ф.С. Кот

Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel, fskot@tx.technion.ac.il

Примерно с середины 70-х гг. в профессиональной печати появляются работы, ставящие под сомнение реальность данных по рассеянным элементам («тяжелым металлам») в природных водах – морских, пресных поверхностных, подземных, метеорных. Публикуются отчеты о результатах применения специальных, так называемых «чистых» методах – когда принимались строгие меры против очевидного загрязнения проб в ходе пробоотбора, пробододготовки и анализа проб. Так, в докладе Группы экспертов по научным аспектам изучения загрязнения моря – при ряде специализированных учреждений ООН – отмечалось: «удивительно мало имеется достоверных данных по содержанию тяжелых металлов в природных водах. Между тем, трудно переоценить действительную нужду в таких данных – для речных бассейнов с различной геологией, кли-

матом, другими физико-географическими условиями. Так же, как и для рек с разной степенью антропогенной нагрузки» [1].

В настоящее время существует большое количество литературы по измерениям концентрации рассеянных элементов водах. Но, к сожалению, растущая изощренность в измерительной технике не всегда сопровождается соответствующим усовершенствованием методов пробоотбора и применением аппаратуры с адекватной чувствительностью. «Вследствие этого, значительная часть опубликованных данных с большой долей уверенности может быть признана лишенной смыслового содержания из-за неумышленного или небрежного загрязнения пробы в ходе отбора, хранения и анализа воды» [2]. Более того, как было показано в ряде исследований, естественные концентрации рассеянных элементов в природных водах оказались значительно более низкими, а возможность загрязнения проб – очевидно – намного большей, чем это иногда полагают, и вероятность получения артефакта вырастает в драматической степени. Ошибки в ходе отбора и хранения проб суммируются до нескольких порядков, и, таким образом, аналитик становится не способным получить реальные результаты, которые бы отражали природный фоновый уровень [3]. В таблице 1 приведены данные по содержанию Hg в так называемой «растворенной» фракции вод, полученные в разные годы. Концентрации даны в нанogramмах на литр. Данные последних 25-30 лет, полученные при соблюдении современных чистых методов пробоотбора и подготовки проб, показали, что реальные содержания Hg (и других рассеянных элементов) оказались на 1-2 и более порядков ниже, чем это считалось ранее (табл. 1 и 2). Например, воды сибирских рек – Оби, Енисея, Лены, ранее объявленные в ряде «громких» публикаций загрязненными ртутью, оказались – напротив – одними из самых чистых в мире.

Реальное осознание проблемы было стимулировано изучением рассеянных элементов в океанических водах отдаленных от суши акваторий, и, прежде всего, пионерными работами группы Паттерсон по свинцу (см., например, [4]). Эти работы продемонстрировали необходимость соблюдения строгих мер при отборе, хранении и обработке проб, включая использование специально сконструированных воздушно-чистых лабораторных комнат, во избежание загрязнения на всех этапах работ. Тем не менее, до сих пор многими аналитиками молчаливо признается, что подобные строгие меры предосторожности не требуются для пресноводных объектов, как реки и озера. Эти бездоказательные предположения основываются на сведениях, истинность которых большей частью не подтверждена. И, таким образом, продолжается производство весьма спорных данных, часто сопровождаемых обычными объяснениями, как, например, «сложная картина», «высокая вариабельность» или «несистематические результаты», которые не соотносятся с другими традиционно измеряемыми параметрами воды [1, 5, 6]. Необходимые меры предосторожности для контроля загрязнения проб были взяты лишь в относительно небольшом числе работ.

Трудно переоценить значение этой проблемы при исследованиях на такие высокоподвижные элементы, как Hg. Так, Ahlers et al. [2] обнаружили загрязнение пробы на 10 нг/л, т. е. вдвое, при отборе с борта лодки при случайном попадании воды из волны отбоя. Это значительная величина для большинства ненарушенных водных объектов. Fitzgerald и Watras [8] при исследованиях на ртуть озер в сельской местности штата Висконсин нашли ее содержание в 20-100 раз ниже измеренного ранее. Matsunaga et al. [9] обнаружили, что концентрации ртути при хранении воды в полиэтиленовой посуде возрастают в 2-100 раз за счет выщелачивания стенок. С другой стороны, даже при значениях в 0,5 мг Hg/л (500

000 нг/л) концентрация элемента может быстро уменьшаться – даже в подкисленных растворах – из-за сорбции стенками сосуда [9] и взвешенным веществом [10]. Кроме того, при хранении пробы – в результате развития водной микрофиты, поглощения кислорода и понижения редокс-потенциала увеличивается летучесть ртути и выход ее из раствора [11]. Nürnberg [12] в своем обзоре отмечает, что потери ртути во время хранения проб воды неизбежны. Ряд авторов считает наиболее надежным средством предотвращения потерь ртути – немедленное ее концентрирование из свежих, отфильтрованных немедленно после отбора проб (см., например, [10, 13]. Кроме того, предварительное концентрирование позволяет повысить чувствительность метода.

Таблица 1. Содержание «растворенной» фракции в морских, озерных и речных водах по данным за разные годы, нг/л (компиляция – [7])

Объект	Содержание Hg	Источник
<i>Морские воды</i>		
Северное море	30	Stock, Cucuel (1934)
Северное море	30	Виноградов (1967)
Морские воды	400-3500	Айдиньян и др. (1969)
Морские воды	400-2800	Сауков и др. (1972)
Внутренние моря	5	Matsunaga et al. (1979)
Морские воды	150	Добровольский (1983)
Морские воды	0,2-2	Bruland (1983)
Морские воды	3-6	Martin, Gordeev (1984)
Охотское море	3-6	Кот (1996)
Балтийское море	0,2-1,87	Wurt et al. (2003)
Морские воды	0,15 (0,1-0,4)	Horvat et al. (2003)
<i>Озерные воды</i>		
Мериленд, США	0,40-0,96	Castro et al. (2002)
Онтарио, Канада	3,8 (0,1-21,4)	Babiarz et al. (2003)
Оз. Телецкое, Алтай	1,1-1,8	Baeyens et al. (2003)
<i>Речные воды</i>		
Речные и озерные воды бассейна р. Миссисипи	4-10	Andren, Harris (1975)
Среднее для речных вод	70	Добровольский (1983)
Среднее для речных вод	20	GESAMP (1987)
Бассейн р. Катунь	7-280	Катунская ГЭС (1990)
Р. Амур	5-72	Кот (1996)
Р. Рейн	4	Dorten et al. (1994)
Р. Сена	2,8	Cossa et al. (1994)
Р. Енисей	0,3	
Р. Лена	1,0	Coquery et al. (1995)
Р. Обь	0,6	

Таблица 2. Концентрации рассеянных металлов в оз. Гурон – оценка за разные годы, мкг/л (компиляция – [3])

Год	Fe	Cd	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn	Mn	Hg
1965	-	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	-
1970	6.3	1.0	3.5	1	1.7	1.4	6.8	1	0.17
1971	3.2	0.71	3.7	0.72	2.3	1.5	7.3	0.31	0.32
1974	2.7	-	2.1	0.30	1.3	2.5	5.1	0.43	0.052
1976	2.0	0.057	0.78	-	1.0	2.3	2.4	-	-
1977	-	-	-	-	0.23	-	1.5	-	-
1978	-	-	0.72	-	0.20	-	2.2	-	-
1980	1.7	0.0038	0.30	0.11	0.019	0.64	0.26	0.27	0.050

Harper et al. [14] отмечают, что загрязнение пробы может происходить в результате влияния судна, пробоотборника, механизмов, используемых при работе с пробоотборником, атмосферных выпадений и – не в последнюю очередь –

оператора пробоотбора. Тщательнейшим образом должна подбираться и подготавливаться химическая посуда и операционные материалы. Описаны случаи, когда загрязнение проб происходило из-за влияния зубных пломб, содержащих амальгаму [3].

Детальный обзор и описание современных чистых процедур отбора, обработки и подготовки к анализу проб воды на Hg даны в [7].

Альтернатива. Как видим, получение реальных данных по содержанию Hg в природных водах представляют собой технически непростую и недешевую в исполнении задачу. Как представляется, хорошей альтернативой при изучении водных объектов может послужить тестирование донных отложений и водной биоты. Преимущества донных отложений в этом смысле обсуждаются в ряде специальных работ [15]. Это, прежде всего, длительная «память» на геохимическое воздействие и загрязнение – в сравнении с весьма динамичной и изменчивой водной фазой. Кроме того, содержание Hg в донных отложениях обычно на 3-5 порядков выше, чем в водной толще. Это, во-первых, позволяет существенно расширить технические возможности и значительно их удешевить, во-вторых, процедуры отбора, хранения и обработки проб донных отложений и биоты не так строги и трудоемки, так как возможность загрязнения пробы значительно ниже. Кроме того, содержание того или иного элемента в живых организмах указывает на степень их вовлеченности в водные (и далее) пищевые сети, что не всегда, а скорее редко, прямо соотносится с измеряемыми концентрациями элемента в воде.

Литература

1. GESAMP. Land Sea Boundary Flux of Contaminants; Contributions from Rivers. GESAMP, 1987. Rep. 32, 172 pp.
2. Ahlers W.W., Reid M.R., Kim J.P., Hunter K.A. Contamination-free sample collection and handling protocols for trace elements in natural freshwaters. Australian Journal of Marine and Freshwater Research, 1990. V. 41. P. 713-720.
3. Sturgeon R., Berman S.S. Sampling and storage of natural water for trace metals // CRC Critical Review of Analytical Chemistry, 1987. V. 18. P. 209–244
4. Schaule B.K., Patterson C.C. Perturbation of natural lead profile in the Sargasso Sea by industrial lead. In: Trace Elements in Sea Water, 1983. P. 487-509.
5. Bloom N.S., Crecelius E.A. Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liter levels // Marine Chemistry, 1983. V. 14. P. 49-59.
6. Benoit G., Hunter K.S., Rozan T.F. Sources of trace metal contamination artifacts during collection, handling, and analysis of freshwaters // Analytical Chemistry, 1997. V. 69. P. 1006–1011.
7. Ком Ф.С. Современные «чистые» методы отбора, хранения и подготовки проб воды для анализа на содержание ртути // Мир измерений, 2004. № 2. С. 10-16.
8. Fitzgerald W.F., Watras C.J. Mercury in surficial waters of rural Wisconsin lakes // Science of the Total Environment, 1989. V. 87-88. P. 223-232.
9. Matsunaga K., Konishi S., Nishimura M. Possible errors caused prior to measurement of mercury in natural waters with special reference to seawater // Environment Science and Technology, 1979. V.13. P. 63–65.
10. Bricker J.L. Atomic emission spectrometric determination of mercury in natural waters at the part-per-trillion level // Analytical Chemistry, 1980. V. 52. P. 492-496.
11. Ртуть: экологические аспекты применения (гигиенические критерии состояния окружающей среды, 86). Женева: ВОЗ, 1993. 124 с.
12. Nürnberg H.W. The voltammetric approach in trace metal chemistry of natural waters and atmospheric precipitation // Analytica Chimica Acta. 1984. V. 164. P. 1-21.

13. Назаренко И.И., Кислова И.В., Бахарева Т.В. и др. Атомно-абсорбционное определение ртути после предварительного концентрирования на полимерном тиоэфире. В кн.: Определение нормируемых компонентов в природных и промышленных сточных водах. ИМГРЭ.1987. С. 12-16.

14. Harper D.J., Fileman C.F., May P.V., Portmann J.E. Methods of analysis for trace metals in marine and other samples MAFF. Lowestoft, Aquatic environmental protection: analytical methods, 1989. No.3. 38 p.

15. Förstner U., Wittmann G.T.W. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Berlin et al., Springer-Verlag, 1983. 486 p.

ПРЯМОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ И АТОМНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ РТУТИ В ТВЕРДЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ

В.Н. Орешкин¹, Ю.Г. Таций²

¹ Институт фундаментальных проблем биологии РАН,
Пуцино, ifpb@issp.serpukhov.su

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва, tatsy@geokhi.ru

Определению следов ртути в геохимических образцах и объектах окружающей среды уделяется значительное внимание, особенно в связи с проблемами техногенного загрязнения и выявлением индикаторной роли этого элемента в природных процессах. Однако определение фоновых содержаний ртути в геохимических образцах (почвы, речные и морские донные отложения и т.д.) нередко

представляют проблему. Это связано с высокой летучестью ртути, и соответственно, повышенными рисками потери элемента или загрязнения пробы на стадии пробоотбора, хранения и пробоподготовки (рис. 1).

Следовательно, правильный результат аналитического метода не всегда является гарантией истинного содержания ртути в исходном образце. Опыт аналитических работ показывает, что полностью исключить влияние всех факторов практически невозможно, но можно свести это влияние к минимуму. Существенного снижения рисков можно достичь применением прямых методов анализа твердых образцов.

В результате проведения исследовательских работ по определению ртути на уровне докларковых-кларковых содержаний



Рис. 1. Источники загрязнения и потерь ртути на всех этапах аналитического процесса.

были предложены варианты прямых методов атомно-абсорбционного (АА) и атомно-флуоресцентного (АФ) анализа. Эти методы в течение длительного времени применяли для анализа твердых геохимических образцов (почв, морских и речных взвесей, донных осадков, рудных образований - железо-марганцевых конкреций, корок, фосфоритов металлоносных илов, сульфидов и других объектов). Для атомизации Hg и ряда других тяжелых металлов (Cd, Pb, Bi и др.) в твердых пробах (разбавленных графитовым порошком или без разбавления) массой до 50-100 мг применяли графитовые электротермические атомизаторы, в основе которых лежит простая конструкция однокамерного графитового тигля для АА и АФ анализа [1]. Предложенную систему атомизации использовали на серийных АА спектрофотометрах и экспериментальных многоканальных АА, АФ установках.

В ходе отработки (АА) метода были разработаны специализированные модели двух/трехкамерных атомизаторов - тигель-ячейка, тигель с разделенными зонами, тигель с разделенными зонами с фильтрацией, тигель-цилиндр-ячейка и другие с несколькими независимо нагреваемыми зонами (рис. 2) [2].

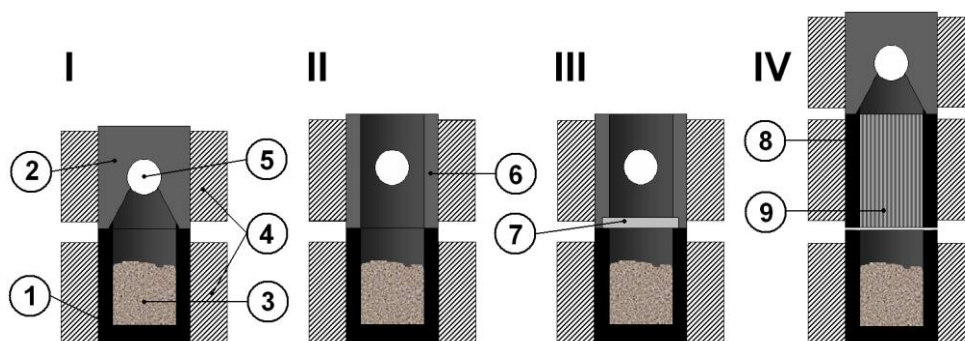


Рис. 2. Различные типы тигельных атомизаторов для прямого ЭТАА анализа твердых проб.

Двухкамерные I – тигель-ячейка; II – тигель с разделенными зонами с фильтрацией и IV – трехкамерный тигель-цилиндр-ячейка.

1 – графитовый тигель; 2 – графитовая ячейка; 3 – проба; 4 – независимые контакты-держатели; 5 – аналитическая зона; 6 – зона атомизации; 7 – графитовый диск – фильтр; 8 – зона конденсации; 9 – микроотверстия

Возможности и функции таких атомизаторов существенно расширены за счет отдельного независимого нагрева зон испарения и атомизации. Это позволяет оптимизировать процессы в атомизаторе, достичь испарения пробы в изотермически нагретую просвечиваемую аналитическую зону. При этом для более эффективного уменьшения влияния состава пробы в аналитической зоне атомизаторов и снижения предела обнаружения ртути можно применять фильтрацию паров пробы через пористые графитовые диафрагмы-фильтры между зонами испарения и атомизации; селективное фракционное испарение (концентрирование) - конденсацию паров пробы на вспомогательной поверхности-приемнике (стержень, цилиндр) в зоне конденсации атомизаторов с последующим независимым анализом микропробы-конденсата; фракционное испарение - конденсацию в сочетании с фильтрацией и анализом конденсата фильтрованных паров пробы (рис. 3). Такой подход позволяет, в частности, уменьшить потери летучей ртути, проводить ее определение одновременно с другими менее летучими элементами (Ag, Cd, Pb, Tl).

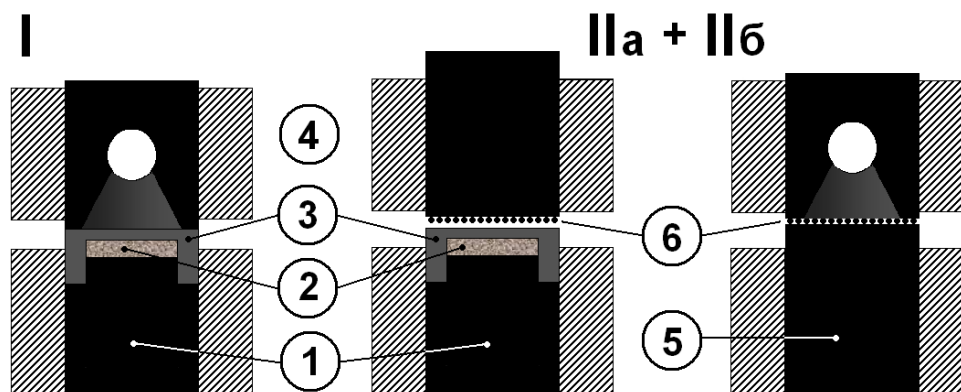


Рис. 3. Электротермические графитовые атомизаторы с независимыми зонами испарения и атомизации.

I – стержень с диафрагмой – ячейка; II – фракционное испарение твердых проб (а) и стержень – ячейка для анализа конденсата (б).

1 – графитовый стержень-испаритель; 2 – проба; 3 – графитовая диафрагма – фильтр; 4 – охлаждаемый стержень – приемник; 5 – стержень-испаритель с конденсатом; 6 – конденсат

Пределы прямого АА и АФ обнаружения ртути в твердых пробах составили: $2 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}\%$ и $5 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-6}\%$ соответственно (массу пробы при последовательном фракционном испарении увеличивали до 500-800 мг). Таким образом, возможно определение ртути в твердых геохимических образцах на уровне средних (кларковых) содержаний и ниже. Относительное стандартное отклонение результатов определения обычно находится в пределах 0,1-0,3. Для проверки правильности полученных данных использовали известный метод "холодного пара", анализировали образцы с добавками ртути, а также международные геохимические стандарты состава.

Разработанные методы применены в геохимических исследованиях для изучения особенностей распределения следов ртути в объектах суши и моря. В качестве примеров использования предложенных методик можно привести результаты определения Hg в океанских железо-марганцевых конкрециях (табл. 1) [3] и почвах заповедника «Тигровая балка» (рис. 4) [4,5].

Таблица 1. Содержание ртути в океанских железо-марганцевых конкрециях и рудных корках (мг/т) [3]

Образец	Порошковые пробы после растирки (среднее)	Штуфные пробы после измельчения и гомогенизации, но без растирки (пределы колебаний)
Железо-марганцевые конкреции (валовые пробы)	650	4 - 26
Рудные оболочки	770	64 – 157
Внутренние части конкреций	760	< 2 – 90
Рудные корки (валовые пробы)	600	48 - 88
Вмещающие донные осадки	45	

В обоих случаях обнаружены существенные различия между результатами, полученными после стандартной методики пробоподготовки, и после гомогенизации, но без растирки в агатовой ступке. Полученные результаты позволили

получить доказательства концентрирования Hg в древнем гумусовом горизонте почвы заповедника «Тигровая балка», совпадающие с другими тяжелыми металлами, а также отсутствие существенного накопления ртути в океанских рудных образованиях - железо-марганцевых конкрециях и корках относительно вмещающих донных осадков.

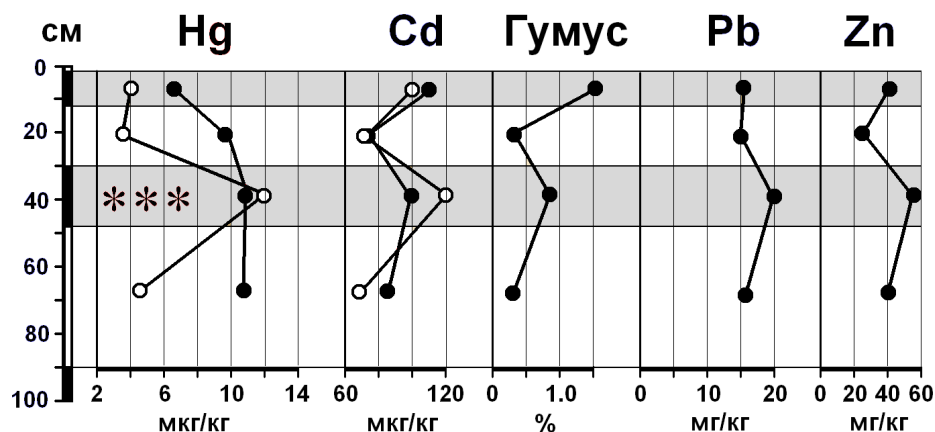


Рис. 4. Распределение ртути в почвенном профиле заповедника «Тигровая балка» [5].

● - образцы после растирки в агатовой ступке; ○ - образцы после измельчения, но без растирки; *** - древний гумусовый слой палеопочвы

Эти примеры свидетельствуют о том, что решающее значение все-таки имеет стадия пробоподготовки, поскольку содержания ртути в образцах существенно выше пределов обнаружения предложенного метода. Учитывая роль пробоподготовки, что неоднократно отмечалось различными авторами [6,7], коллекции проанализированных геохимических образцов были разделены на 5 групп:

- Образцы после гомогенизации, но без растирки. Эти образцы пригодны для оценки фоновой распространенности ртути в пределах 0,001-0,1 мг/кг и выявления геохимических особенностей распределения (при условии отсутствия загрязнения образцов в условиях лаборатории на заключительной стадии анализа).

- Образцы после гомогенизации и растирки до порошкообразного состояния. В значительной части этих образцов произошли, вероятно, ощутимые изменения содержания ртути, в результате этого природные и фоновые закономерности распределения элемента могут быть искажены.

- Образцы почв, пригодных для выявления роли ртути, как индикатора металлогенных зон, однако, при условии определения элемента сразу после измельчения и растирки.

- Образцы морских и речных взвесей, отобранные на фильтры методом мембранной ультрафильтрации в экспедиционных условиях. Прямой анализ этих образцов без какой-либо пробоподготовки (в атомизатор помещали часть фильтра) свидетельствует о возможных значительных изменениях содержания ртути, по-видимому, на стадии ультрафильтрации, консервации и хранения.

- Стандартные порошкообразные образцы химического состава горных пород и почв после специальной подготовки. В результате регулярного определения ртути в течение более 20 лет установлен значительный временной тренд в ту и другую сторону, что делает использование этих образцов для контроля правильности проблематичным, но может служить критерием влияния или процедур

их использования или загрязненной окружающей среды на любые длительно хранящиеся геохимические образцы.

Опыт показывает, что возможности тигельных атомизаторов использованы далеко не полностью в области определения ультрамалых содержаний ртути в геохимических образцах сложного состава. Вместе с тем, применение таких нестандартных устройств является особенно эффективным при решении специальных задач.

Литература

1. Орешкин В.Н., Беляев Ю.И., Тацкий Ю.Г., Внуковская Г.Л. Электротермический атомизатор для непламенного атомно-абсорбционного анализа // Бюлл. изобретений и открытий. 1986. № 48. С.291.

2. Орешкин В.Н., Тацкий Ю.Г., Внуковская Г.Л. Оптимизация прямого одновременного атомно-абсорбционного определения нескольких элементов в морской и речной взвеси // Океанология. 2007. Т. 47. № 6. С. 947-951.

3. Батурин Г.Н., Орешкин В.Н., Аичян Т.О., Внуковская Г.Л. Ртуть в океанских рудах // Тез. Докл. VII Всес. школы по морской геологии. –М.: ИО АН СССР. 1986. Т. 3. С. 168-169.

4. Ломов С.П., Орешкин В.Н., Хаитов И.Г. Микроэлементы в почвах заповедника «Тигровая балка» по данным спектральных методов анализа // Изв. АН Тадж. ССР. Отд. биологич. наук. 1986. № 2 (99). С. 65-70.

5. Ломов С.П. О в почвах заповедника «Тигровая балка» // Изв. АН Тадж. ССР. Отд. биологич. наук. 1980. № 1(78)ю С. 84-90.

6. Стахеев Ю.И., Герасимовский В.И., Стахеева С.А. О содержании ртути в магматических породах // Геохимия. 1975. № 11. С. 1668-1675.

7. 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. № 3. С. 151-159.

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА ПИРОЛИЗА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ РТУТИ В ПРОБАХ РАЗНОГО СОСТАВА

С.Е. Погарев, В.В. Рыжов, С.Е. Шолупов, П. В. Питиримов, Н. Р. Машьянов

Люмэкс, С.-Петербург, Hg@Lutex.ru;

Санкт-Петербургский Государственный Университет

В последние годы при анализе ртути метод пиролиза (здесь под пиролизом понимаем процесс прямой термодеструкции пробы) вытесняет метод холодного пара (ХП) при анализе проб со сложной матрицей (продукты питания, нефть, биопробы и т.д.) Это связано с трудоемкостью процедуры пробоподготовки, необходимой для метода ХП для обеспечения полноты выхода ртути из проб. Кроме того, пробоподготовка является основным источником ошибок. В то же время метод пиролиза позволяет проводить прямой анализ без использования реактивов. При этом устраняется возможность загрязнения пробы определяемым элементом, снижаются пределы обнаружения, увеличивается производительность анализа и уменьшается его стоимость.

Для реализации метода пиролиза мы использовали приставку ПИРО915+ совместно с ртутным анализатором РА-915+ (производство ООО «Люмэкс»).

Приставка содержит двухсекционный атомизатор, в первой секции которого происходит испарение пробы, а во второй – каталитическое окисление органических соединений. Затем горячий газовый поток сразу поступает в нагретую до 700°С выносную аналитическую кювету, которая установлена на оптическом пути анализатора РА-915+ (с зеемановской коррекцией неселективного поглощения). Каталитическое окисление матричных соединений непосредственно в аналитической кювете и высокая селективность РА-915+ позволяет устранить влияние неселективного поглощения в широком диапазоне навесок пробы.

Содержание ртути в пробах сложного состава можно определять методом пиролиза и с помощью неселективных анализаторов с накоплением ртути на золотом сорбенте. В этом случае часто возникает неконтролируемая ошибка, связанная с отравлением сорбента продуктами пиролиза нефти и десорбцией этих соединений при отжиге золотого сорбента. Помимо этого, для приборов с предварительным накоплением характерен сильный «эффект памяти», не позволяющий в произвольном порядке анализировать пробы с большой вариацией содержания ртути. Для сравнения в табл. 1 приведены результаты параллельных измерений для одних и тех же проб, полученные при использовании анализаторов с накоплением ртути (лаборатории 1 и 2) и без накопления, но с использованием зеемановского анализатора РА-915+ с приставкой ПИРО-915 (лаборатории 3 и 4). Как видно из табл. 1, при расхождении в результатах между лабораториями 1 и 2 на сотни процентов (для низких концентраций) сходимость параллельных измерений составляет единицы процентов, что свидетельствует об «отличной» воспроизводимости систематической ошибки, присущей анализаторам с накоплением ртути на сорбенте. Подобная систематическая ошибка отсутствует для зеемановского ртутного анализатора РА-915+, в котором сорбент не используется.

Таблица 1. Результаты параллельных измерений 8 проб нефти, полученные в четырех лабораториях при использовании анализатора с накоплением ртути на сорбенте (лаборатории 1 и 2) и без накопления (лаборатории 3 и 4); содержание ртути в мкг/кг

Проба Лаборатория	ПР1	ПР2	ПР3	ПР4	ПР5	ПР6	ПР7	ПР8
1	0,98	0,79	4,32	7,23	36,6	40,6	63,8	365
	0,99	0,80	4,30	7,17	36,4	39,3	65,3	359
2	6,09	4,51	8,51	11,14	40,24	29,75	54,84	322,39
	6,53	4,62	6,62	10,95	46,40	29,59	57,17	322,47
3	<3	<3	3,1	3,3	64	27	62	310
			4,8	5,1	66	30	67	330
4	<3	<3	4,5	5,3	69	34	66	378
			4,6	5,4	69	36	67	385

Рассмотрим особенности метода пиролиза с РА-915+ с ПИРО915+. для различных типов проб. При анализе нефти при низких температурах аналитической кюветы (200-500°С) наблюдается существенное неселективное поглощение и большие ложные сигналы. В качестве примера, в табл. 2 приведены результаты анализа сырой нефти с известным содержанием ртути - 36 мкг/кг. Из данных табл. 2 видно, что при температуре кюветы 200°С, измеренная концентрация на 60% больше истинной, а неселективное поглощение (*D*) в кювете уменьшает интенсивность аналитического излучения в 9 раз. В то же время, при температуре кюветы 700°С измеренная концентрация всего на 5% отличается от истинной даже при удвоенной навески пробы нефти, а неселективное поглощение практически отсутствует. Поэтому на всех режимах работы приставки в кювете под-

держивается постоянная температура около 700°C, что также устраняет влияния хлоридов на аналитический сигнал (присутствие в пробе до 5% хлорида-иона не влияет на результаты анализа). Отсутствие холодных коммуникаций между пиролизатором и аналитической кюветой позволяет избежать сорбции ртути на них, и тем самым улучшить воспроизводимость и правильность анализа.

Таблица 2. Анализ сырой нефти (36 мкг/кг) при разных температурах аналитической кюветы

$T, ^\circ\text{C}$	$m, \text{мг}$	D_b	S_a (сигнал)	$C, \text{нг/г}$
200	35	2,2	2100	57
700	70	<0,1	1290	38

Измерение содержание ртути в различных пробах показало, что до оптической плотности неселективного поглощения $D = 2$ (ослабление зондирующего излучения в 7,4 раза) отсутствуют ложные сигналы, что позволяет использовать сравнительно большие массы навески пробы (не применяя накопления ртути на сорбенте) и тем самым снизить предел обнаружения. Однако при больших значениях D аналитический сигнал искажается.

На рис. 1 приведены аналитические сигналы (нижняя кривая) и сигналы неселективного поглощения, полученные при анализе 100 мкл нефти.

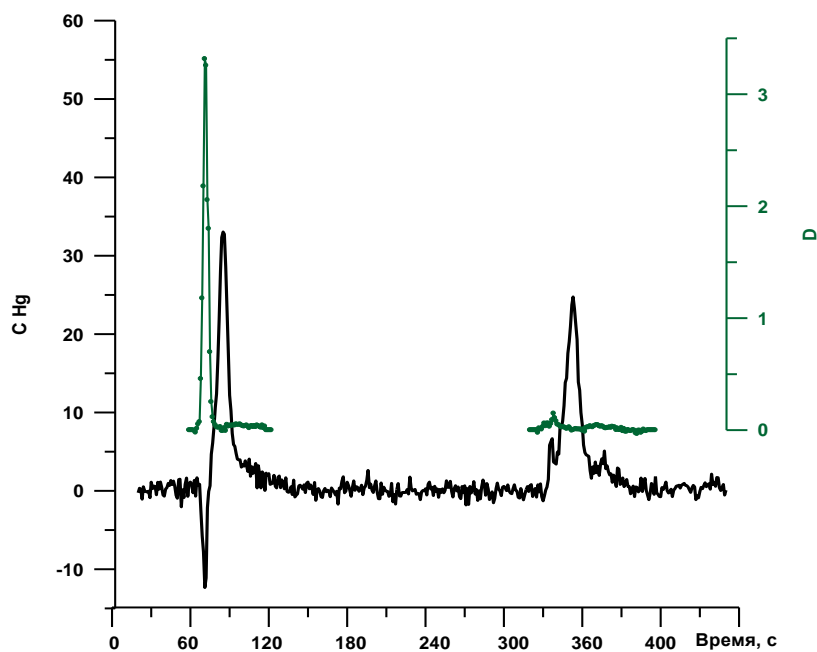


Рис. 1. Аналитический сигнал (нижняя линия) и сигналы неселективного поглощения (верхняя линия), полученные при анализе 100 мкл пробы нефти при разных температурах испарителя.

В первом случае пробу анализировали при температуре испарителя 500°C, во втором случае начальная температура испарителя составляла 200°C. Видно, что анализ, проведенный с высокой скоростью испарения (в первом случае), приводит к большому неселективному поглощению, при этом оптическая плотность достигает величины $D = 3,2$. На рисунке видно, что аналитический сигнал при

таком неселективном поглощении деформирован. Измеренная концентрация в этом случае (10 мкг/кг) оказалась на 25% ниже концентрации (13,5 мкг/кг), измеренной при низком неселективном поглощении ($D = 0,2$) в режиме с низкой скоростью разогрева. Измерение при $D = 3,2$ необходимо отбросить по выбранному критерию: максимальное неселективное поглощение во время интегрирования D превышает 2.

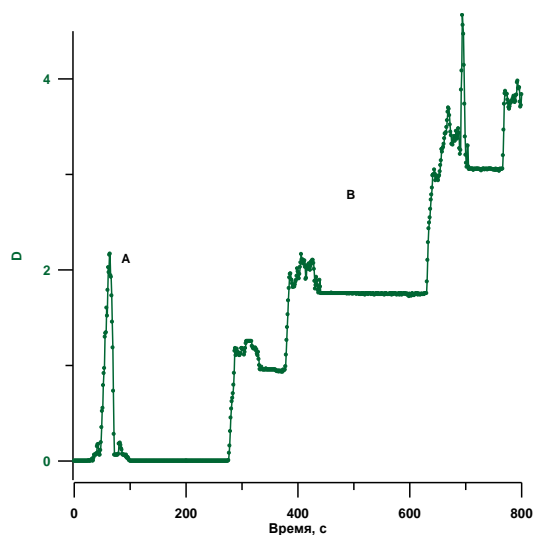


Рис. 2. Неселективное поглощение аналитического излучения при анализе косметических кремов Эйвон (А) и Лореаль (В).

Одной из проблем анализа является загрязнение окон аналитической кюветы. Степень и скорость загрязнения зависит от типа матрицы и величины навесок проб. Как правило, окна кюветы необходимо чистить после анализа 200-300 проб, однако встречаются пробы, загрязняющие окна значительно быстрее. На рис. 2 приведены результаты анализа 200 мг косметических кремов двух фирм: Эйвон («дневной», SPF 15) и Лореаль Гарниер («Основной уход» с УФ фильтром). Содержание ртути в кремах оказалось менее 5 мкг/кг. Максимальное неселективное поглощение при

вводе в ПИРО-915+ крема Эйвон $D = 2,1$, но через 50 секунд дым выдувается, окна остаются чистыми (пик А на рис. 2). Для крема Лореаль картина иная (В на рис. 1): дым увеличивает неселективное поглощение до $D = 1,2$, после того, как дым выдувается, окна остаются грязными ($D = 0,9$).

Таблица 3. Типичные аналитические характеристики метода прямого пиролиза при анализе проб разного состава.

Тип проб	ПО - верхняя граница диапазона измерений (без разбавления), мкг/кг	Навески, мг
Твердые пробы (почвы, горные породы, донные отложения)	0.5 - 500000	10-400
Вода, водные растворы	1 - 500000	10-200
Уголь	1 - 500000	10-300
Биологические объекты (ткани, кровь, волосы и т.д.)	(1-5) -- 50000	10-300
Нефть и нефтепродукты	(1-5) -- 50000	10-200
Растения	(0.5-5) -- 50000	10-400
Продукты питания	(0.5-3) -- 50000	10-400

При повторных анализах крема Лореаль загрязнение окон аддитивно увеличивается. Окна полностью загрязняются (RSD превышает 4) всего за 4-5 анализов крема. Загрязнение окон вызывают наночастицы ZnO, TiO₂ или Al₂O₃, которые садятся на окна при сгорании крема в приставке ПИРО-915+. Эту пробле-

му планируется решить использованием аналитической кюветы новой конструкции.

Отметим, что рассмотренный метод определения ртути в пробах отличается низкой трудоемкостью и высокой производительностью. Метод позволяет использовать навески до 400 мг, при этом величина предела обнаружения (ПО), как правило, ниже фоновых содержания ртути в пробах (табл. 3), а время анализа не превышает 3 минут.

ОПЫТ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МОНИТОРОВ ПРИ ДЛИТЕЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЯХ РТУТИ В ВОЗДУХЕ, ПРИРОДНОМ И ДЫМОВЫХ ГАЗАХ

В.В. Рыжов¹, С.Е. Шолупов¹, С.Е. Погарев¹, Н.Р. Машьянов¹,
J. Ernst², R. Moeseler³, J. Siperstein⁴

¹ Люмэкс, С-Петербург, Hg@Lumex.ru; ² Air Quality Department, Landesumweltamt
Brandenburg, Cottbus, Germany; ³ LUMEX Analytics GmbH, Hamburg, Germany;

⁴ OhioLumex, Twinsburg, OH, USA

В настоящее время для непрерывного контроля содержания ртути в газах (воздух, природные, дымовые и технологические газы) все чаще устанавливают автоматические анализаторы ртути (мониторы), которые могут работать длительное время без обслуживания. Практически все мониторы используют накопление ртути в сорбционных ловушках с последующей стадией выделения накопленной ртути и определения ее количества методами атомной абсорбции или атомной флуоресценцией. К существенным недостаткам сорбентов относится их старение и отравление, которое приводит к непредсказуемым ошибкам анализа. Кроме того, относительно большое время накопления ртути на сорбентах (5–10 минут) существенно увеличивает время отклика таких мониторов. Это ограничивает их применение для контроля и управления процессами, в которых содержание ртути быстро меняется (установки по утилизации отходов, производства с использованием ртути и т.д.). Для устранения этих недостатков необходимо использовать методы определения содержания ртути без промежуточного этапа ее накопления. К таким методам относится зеемановская спектрометрия, которая позволяет проводить прямое определение содержания ртути в анализируемом газе без применения сорбентов. Следует отметить, что при проведении измерений методом зеемановской спектрометрии удастся значительно снизить уровень шума относительно бескоррекционного спектрометра за счет устранения влияния фликкер-шума и, соответственно, снизить предел обнаружения, который в данном случае будет определяться только дробовым шумом. Селективность измерения обеспечивается тем, что происходит сравнение поглощения двух лучей, распространяющихся по одному пути, разница длин волн которых составляет величину порядка ширины атомной линии. В этом случае для большинства молекул наблюдается одинаковое поглощение обоих лучей. Рассеяние на твердых частицах и отражение от различных поверхностей одинаково для обоих лучей, что не приводит к возникновению дифференциального поглощения. Это позволяет применять многоходовые аналитические кюветы, эффективная длина которых может достигать десятков метров и, соответственно, увеличить чувствительность измерений в сотни раз. Поэтому становится возможным исключить этап накопления даже при мониторинге фоновых концентраций ртути в атмосфере.

С 2005 г. фирма Люмэкс выпускает ртутные мониторы семейства RA915AM на основе зеемановской спектроскопии. В настоящее время производятся три типа мониторов для анализа воздуха, природных и дымовых (технологических) газов, характеристики которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Мониторы для анализа воздуха, природных и дымовых газов

Объект измерений (Тип монитора)	Атмосферный воздух (RA915AM1), Очищенный метановый газ (RA915AMNG1)	Воздух рабочей зоны (RA915AM2) Товарный природный газ (RA915AMNG2)	Газы с высокими содержаниями ртути (RA915AMNG3)	Дымовые газы (RA915AMFG)
Аналитическая юм	9600	1600	70	400
Диапазон измерений нг/м ³	0– 2000	0– 120000	0 - 2000000	0 – 500000
Предел обнаружения, нг/м ³	0.5	100	500	500
Интервал осреднения, сек	300	2-300		
Контроль нуля и калибровка	Автоматическая			
Протоколы обмена	RS 232/485; 2 x USB; LAN; Токовая петля 4- 20 мА, 1-3 линии статусов измерений			
Параметры газа				
Давление	Атмосферное (+/-20%)			
Температура, °С	0-40			130 – 180
Скорость прокачки, л/мин	4 – 10	4 – 10	0.5 – 10	1-6
Концентрации неизмеряемых газовых компонент, не более, мг/м ³				
SO ₂	10	50	1000	8000
NO _x	100	500	10000	2500
HCl				2500
CO	50	300	5000	500
H ₂ S	50	200	1000	
Бензол С ₆ H ₆	1	200	2000	
Меркаптаны	50	200	1000	
Условия эксплуатации				
Температура, °С	+15 -+35			
Напряжение	220 – 240 В, 50/60 Гц; <1500 Вт			
Размеры	19" стойка 600 x 480 x 220 мм			
Вес, кг	19			21

Все мониторы RA915AM, в отличие от традиционных, не требуют баллонов со сжатым азотом и градуировочных растворов ртути, так как коррекция дрейфа проводится при прокачке анализируемого газа через специальный сорбционный фильтр, а калибровка корректируется автоматически по встроенной в монитор тестовой кювете с насыщенными парами ртути. Отсутствие баллонов, растворов и сорбентов позволило увеличить период работы мониторов RA915AM без обслуживания до шести месяцев, что существенно больше, чем у традиционных мониторов. Диапазон измерений мониторов RA915AM не менее

трех порядков. Диапазон достаточно просто смещать, в зависимости от ожидаемых концентраций у клиента, установкой в мониторы аналитических кювет разной длины.

Эксплуатация воздушных мониторов показала, что автоматическая корректировка калибровка спектрометра позволила снизить аналитические ошибки, обусловленные дрейфом чувствительности, до величины, не превышающей 2% измеряемой концентрации. Ошибками, возникающими из-за дрейфа нуля можно пренебречь при надлежащем выборе периода автоматического контроля нуля. Для адекватного фоновый мониторинга атмосферного воздуха (как правило, фоновые концентрации не превышают 5 нг/м^3) необходимо устанавливать монитор в кондиционируемое помещение. На рис. 1 приведен пример трехсуточного мониторинга воздуха лаборатории (11- 4 июня 2010 года).

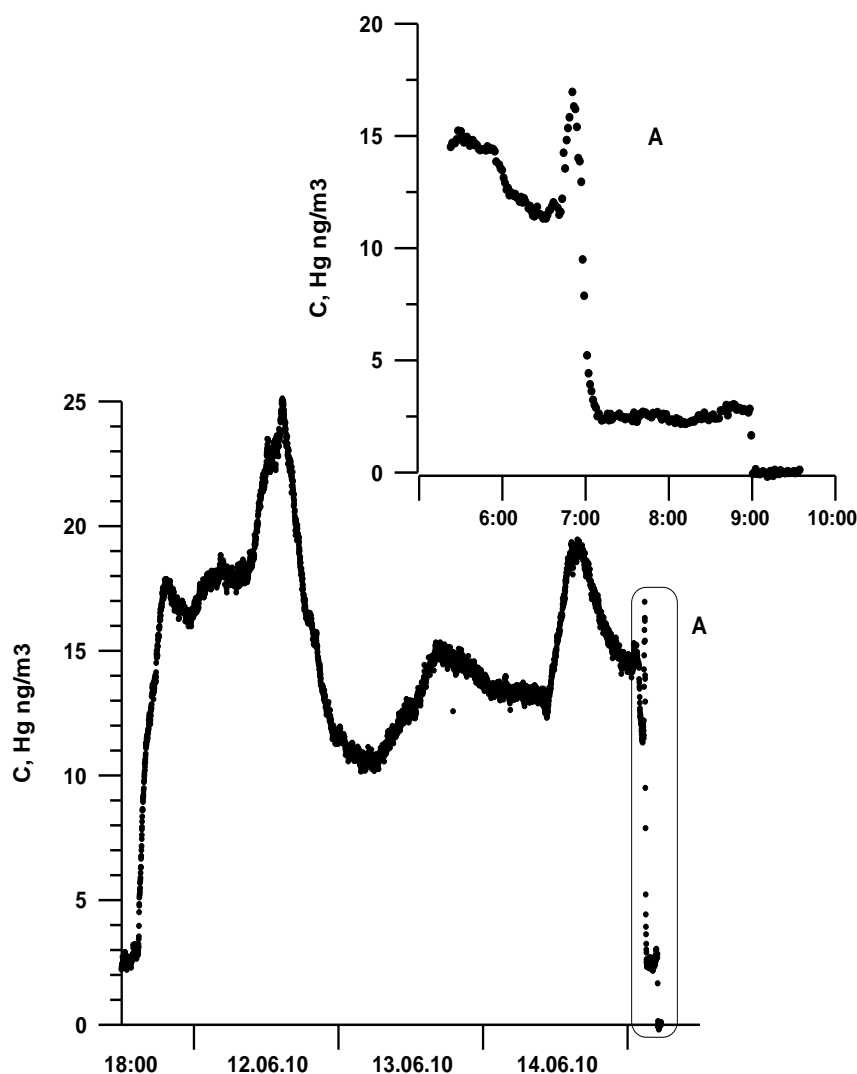


Рис. 1. Трехсуточный мониторинг воздуха лаборатории (11 - 14 июня 2010 года).

Первые два часа измерений показания монитора составляли 2.5 нг/м^3 , после выключения вытяжной вентиляции и закрытия лаборатории содержание ртути поднялось до 17 нг/м^3 и наблюдались суточные вариации, связанные с изменением температуры в помещении. После включения вентиляции (14 июня в 7 утра) содержание ртути быстро снизилось до 2.5 нг/м^3 , перед выключением монитора анализируемый воздух предварительно пропускали через сорбционный фильтр, поэтому показания монитора упали до нуля (со средним квадратичным отклонением 0.12 нг/м^3).

В результате 2-х летних испытаний по европейской программе CEN/TC метод зеемановской спектроскопии включен в европейский стандарт EN 15852: Ambient air quality - Standard method for the determination of total gaseous mercury (Качество атмосферного воздуха – стандартный метод определения суммарной газообразной ртути).

Анализ природного газа, в котором присутствует бензол, имеет свои особенности. На рис. 2 приведен пример определения ртути в природном газе, содержащем бензол с концентрацией около 800 мг/м^3 .

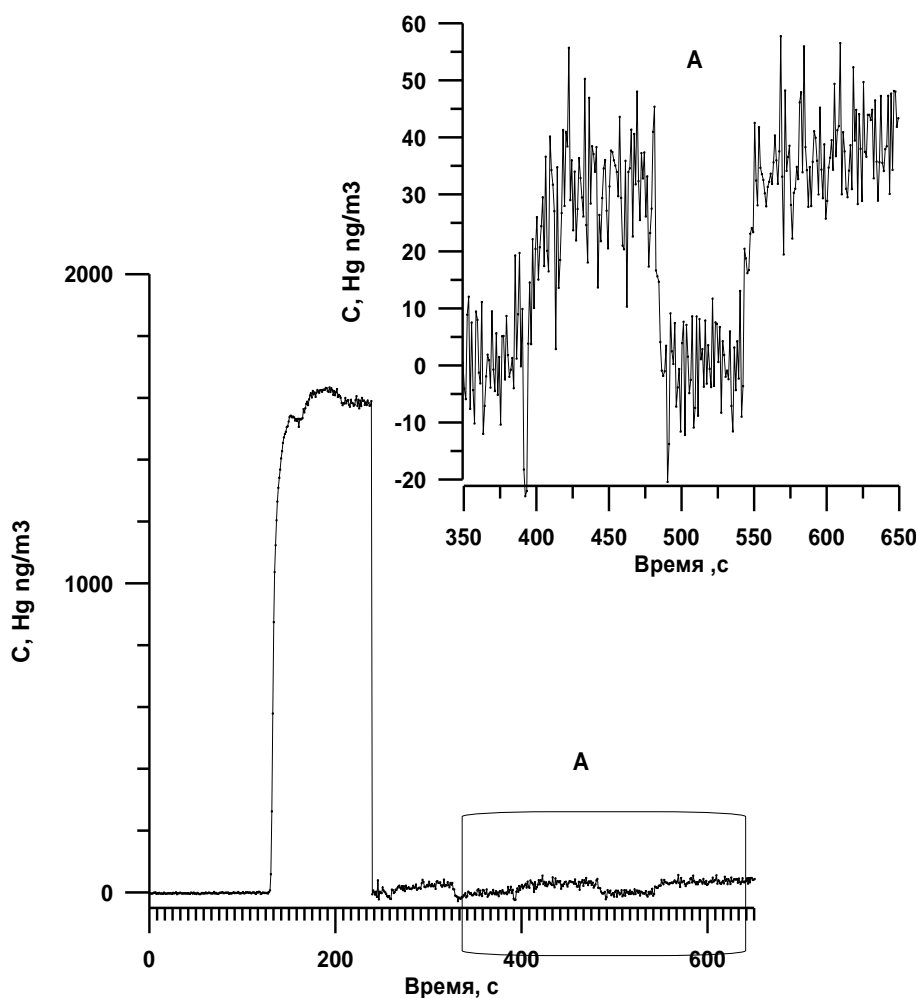


Рис. 2. Ртуть в природном газе. Пояснения в тексте.

При вводе природного газа непосредственно в аналитическую кювету (160-200 с) наблюдается большой сигнал, связанный как с ртутью, так и с бензолом. При пропускании газа через специальный йодно-полимерный сорбционный фильтр (фильтр задерживает ртуть и пропускает бензол) регистрируется фоновый сигнал, производимый бензолом (210–240 с), который принимается за нулевой уровень. Затем анализируемый газ вводится напрямую в аналитическую кювету, минуя сорбционный фильтр (400-480 с, 550-650 с). К фоновому сигналу добавляется сигнал, производимый парами ртути. Измеренные содержания ртути в природном газе - 40 нг/м³ совпали с результатами, полученными с помощью методики с поглотительными растворами. Из рассмотренного примера понятно, что, несмотря на высокую селективность анализатора относительно бензола (1 мг/м³ бензола в газе приводит к ложному сигналу, соответствующему 2 нг/м³ ртути), присутствие бензола в природном газе ухудшает предел обнаружения мониторов.

Ртуть в дымовых и технологических газах находится как в атомарной, так и в связанной (окисленной) форме, что приводит к необходимости использовать конверторы для перевода связанной ртути в атомарную. Эффективность конверторов зависит от состава газа и может меняться при мониторинге. Состав газа также влияет на скорость загрязнения окон аналитической кюветы - пылевые частицы и легколетучие соединения оседают на окнах аналитической кюветы, что приводит к снижению интенсивности зондирующего излучения и, соответственно, к уменьшению интервала между обслуживанием монитором. На рис. 3 представлены данные анализа дымового газа на заводе по сжиганию токсичных отходов в Италии.

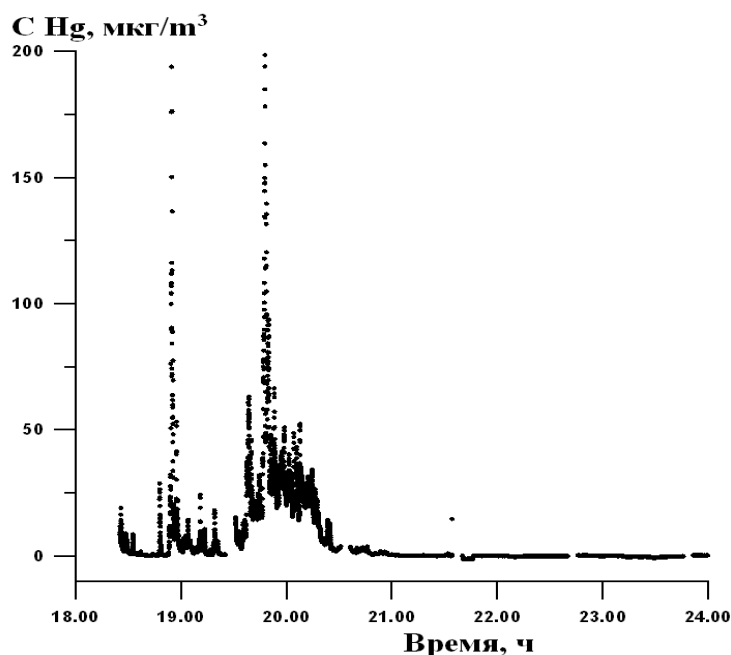


Рис. 3. Содержание атомарной ртути в дымовом газе. Монитор PA915AMFG (Италия 18.02.2010).

Непосредственно после инсталляции монитор показывал значительные содержания ртути в топочном газе, однако после оседания дымовых частиц на

фильтрах пробоотборной системы, регистрируемое содержание ртути упало до минимальных значений. При замене фильтров высокие содержания ртути восстановились.

Таким образом, ртутные мониторы на основе зеемановской спектроскопии хорошо зарекомендовали себя как приборы реального времени. Они успешно используются при длительных измерениях ртути в воздухе и природных газах. В то же время работоспособность мониторов для анализа дымовых газов зависит от надлежащего выбора конвертера и пробоотборной системы.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ И ТЕСТ-МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ

С.Б. Саввин, А.В. Михайлова

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва; savvin@geokhi.ru*

Спектрофотометрические методы определения ртути – одни из наиболее чувствительных. В отличие от физических методов они просты в исполнении, экспрессны, экономичны, надежны и могут применяться при анализе в поле. В ГЕОХИ предложен ряд методов с использованием новых высокочувствительных органических реагентов и систем.

Разработаны контрастные тест-методы определения ртути(I, II) на твердой фазе визуально по цветовой шкале или методом спектроскопии отражения и спектрофотометрический метод с применением водорастворимых полимеров. Предварительное концентрирование в фазе полимера особенно важно как стадия пробоподготовки, позволяющей исключить потери определяемого элемента и уменьшить объем исходной пробы, что облегчает дальнейшую работу.

В первом случае применены два органических реагента – хорошо известный дитизон (дифенилтиокарбазон) и *n*-фенолазотриаминороданин (4-(3-амино-4-оксо-2-ти-оксо-5-тиазолидинилазо)фенол), синтезированный в ГЕОХИ [1]. В качестве твердых матриц (носителей) для тест-методов предложены микропористые поликапроамидные мембраны. Определение основано на сорбции ртути в виде окрашенного комплекса с органическим реагентом в динамических условиях (скорость пропускания раствора 10÷20 мл/мин) на мембране (размер пор 0.45 мкм, толщина 0.1 мм). Степень извлечения комплексов 95÷98 % при равномерном их распределении на поверхности мембраны. Объем анализируемых проб – 10÷100 мл, концентрация определяемых элементов – 10^{-7} ÷ 10^{-9} М. Характеристики методик определения ртути(II) представлены в табл. 1.

Таблица 1. Тест-методы визуального определения ртути на носителе –поликапроамидных мембранах

Органический реагент	Условия сорбции Hg	Изменение окраски носителя	Диапазон концентраций цветной шкалы, мг/л	Предел определения, мг/л
<i>n</i> -Фенолазотриаминороданин	1М H ₃ PO ₄	желтый – малиновый	0.02÷0.4	0.015
Дитизон	от pH 1 до 1М HCl	зеленый – оранжевый	0.005÷0.05	0.005

В случае спектрофотометрического определения ртути(I, II) в присутствии водорастворимого полимера марки ВПК-101 использован дитизон.

Особенностью применения ВПК-101 является его способность растворяться в воде и удерживать в фазе полимера в растворенном состоянии дитизон без применения летучих, вредных для здоровья и окружающей среды органических растворителей. Дитизон извлекает из воды как ионную форму ртути, так и органические формы – фульватные комплексы и алкилртутные соединения. Для перевода дитизона в фазу полимера поступали следующим образом: навеску реагента растворяли в небольшом количестве воды с добавлением 5%-ного раствора КОН. Потом вводили приблизительно 20-кратный избыток (в молях) ВПК-101 и доводили до требуемого объема солянокислым буферным раствором с рН 1. Концентрирование проводили методом мембранной фильтрации. Предел определения – 0.05 нг/мл.

Литература

1. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Азороданины, азотиопропиороданины и их аналитическое применение // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 3. С. 236–251.

БИОГЕОХИМИЧЕСКОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ РТУТИ В ПОЧВАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Е.Ю. Савонина, П.С. Федотов, Т.Г. Лапердина

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва; savoninae@mai.ru*

Оценка степени загрязнения почв соединениями ртути занимает особое место в системе мониторинга окружающей среды. Это связано со специфичностью ртути, ее способностью образовывать соединения, уникальные по химическим и физическим свойствам. Формы нахождения ртути в почвах часто классифицируют по степени их связывания с почвенными частицами: водорастворимые (ионообменные), комплексносвязанные, адсорбированные и химически связанные с минеральными компонентами. Водорастворимые формы представлены хлоридами, нитратами, сульфатами и органическими комплексными соединениями. Связывание форм ртути с комплексообразующими лигандами или с твердым материалом определяет токсичность ртути, пути ее миграции, биологическую доступность и время присутствия в различных частях экосистемы [1].

Соединения ртути, в том числе с органическими веществами, довольно легко подвергаются гидролизу при низких значениях рН. В присутствии ионов хлора ртуть, связанная с гумусом, освобождается и образует более прочные комплексы с Cl⁻. Предполагается, что гумусовое вещество способно восстановить Hg²⁺ до Hg⁰, и в этой форме элемент может испаряться из почвы. В почве возможен и обратный процесс – окисление Hg⁰ до Hg²⁺, который обязательно протекает в присутствии органического вещества. Фоновый уровень ртути в почвах трудно оценить из-за широкого распространения антропогенного загрязнения этим металлом. Тем не менее, имеющиеся данные по различным почвам всего мира показывают, что средняя концентрация ртути в поверхностном слое почв не превышает 400 мкг/кг. ПДК ртути в почве составляет 2.1 мг/кг (валовое содержание) [2]. При изучении форм ртути необходимо принимать во внимание, что

они обладают существенно различающимися характеристиками, очень важными для определения интегрального воздействия соединений ртути на компоненты окружающей среды, прогноза их миграции, накопления и трансформации в природных средах.

Таким образом, изучение лишь общего содержания элемента в почвах является недостаточным. Подобные исследования могут отражать лишь направление некоторых процессов, например миграции (вынос или накопление вещества). Делать выводы о возможных механизмах трансформации техногенных форм ртути в почве, об их дальнейшей судьбе и влиянии на экологические системы и живые организмы в данном случае затруднительно. Подробную информацию о распределении форм элементов в почвах можно получить с помощью методик последовательного экстрагирования [3]. Данный подход основан на выделении форм элементов при последовательном воздействии на исследуемый образец селективных выщелачивающих реагентов. Водные растворы реагентов должны в той или иной степени имитировать природные условия, при которых могут высвободиться элементы, связанные тем или иным образом с матрицей почвы, ила или донного отложения. Согласно рекомендациям Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), последовательное экстрагирование форм элементов из почв, илов и донных отложений относится к методам *фракционирования* элементов [4].

Большинство последовательностей реагентов для экстрагирования форм ртути основывается на схеме, предложенной Блумом (Bloom N.) [5, 6, 7]. Считается, что эта схема обеспечивает получение достаточно точных данных по биогеохимическому фракционированию ртути в почвах и донных отложениях (табл. 1).

Таблица 1. Схема последовательного экстрагирования форм ртути, предложенная Блумом [5]

Стадия	Экстракционный реагент	Выщелачиваемая фракция	Типичные соединения Hg
1	Деионизированная вода	Водорастворимая	HgCl ₂ , HgSO ₄
2	0.01 М HCl + 0.1 М HОAc, pH 2	«Кислоторастворимая»	HgO
3	1 М КОН	Комплексы с органическим веществом	Hg-гуматы, Hg ₂ Cl ₂
4	12 М HNO ₃	Сильно связанные	Минеральная решетка, Hg ₂ Cl ₂ , Hg ⁰
5	HCl:HNO ₃ (3:1)	Сульфиды	HgS, HgSe, HgAu

Обычно последовательное экстрагирование проводят в статическом режиме, встряхивая на шейкере навеску образца почвы с определенным количеством экстрагента. При смене экстрагента осуществляют стадии центрифугирования, фильтрации и промывания образца, что зачастую приводит к искажению результата. Дабы избежать ошибок, связанных с вышеуказанными стадиями, а также с перекрыванием фаз и реадсорбцией, применяют проточные системы фракционирования элементов.

В настоящей работе предложен динамический способ последовательного экстрагирования форм ртути из почв и донных отложений с применением вращающихся спиральных колонок (ВСК). ВСК является основным узлом прибора, называемого планетарной центрифугой (ПЦ), и представляет собой тефлоновый капилляр (внутренний диаметр 1.6 мм), спирально намотанный на жесткий цилиндрический сердечник. Колонка вращается вокруг своей оси и одновременно обращается вокруг центральной оси ПЦ. В процессе такого планетарного вращения возникает поле центробежных сил, под действием которого измельченный

образец почвы или донного отложения удерживается в колонке при непрерывном прокачивании растворов различных выщелачивающих реагентов.

Перед началом работы по фракционированию форм ртути в реальных образцах, стандартный образец почвы NIST SRM 2710 (аттестованное содержание ртути 32.6 ± 1.8 г/кг) был проанализирован на содержание различных форм ртути с применением последовательности выщелачивающих реагентов, предложенной Блумом (рис. 1). Определение общего содержания ртути в образце, а также содержания ртути в выщелачиваемых и остаточной фракциях определяли на ртутном анализаторе «РА- 915+» (НПФ «Люмэкс», Санкт-Петербург). Для определения содержания ртути в водных растворах использовали метод «холодного пара», в твердых образцах – пиролитический метод.

Как видно из рис. 1, извлечение незначительных количеств водорастворимой и кислоторастворимой фракций происходит довольно медленно (кривые имеют растянутую форму), однако для выщелачивания каждой из указанных форм ртути вполне хватает 60 мл экстрагента. Основное количество ртути, связанной с органическим веществом извлекается в 30-40 мл подвижной фазы. Для экстрагирования сильно связанной формы, по-видимому, достаточно 40 мл азотной кислоты. Суммарное содержание ртути во всех фракциях, извлеченных из образца NIST SRM 2710, составило 30.4 ± 2.3 мг/кг. Общая степень извлечения в данном случае – 93%. Установленные параметры фракционирования (время контакта фаз и прокачиваемый объем экстрагента) были использованы для анализа загрязненных образцов.

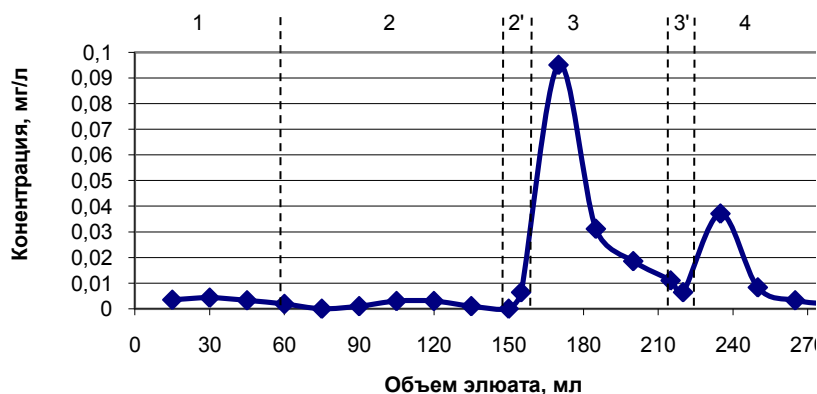


Рис. 1. Динамическое экстрагирование различных форм ртути из стандартного образца почвы SRM 2710 по схеме Блума: $m_{\text{образца}} = 0.5$ г; $F = 1$ мл/мин.

Элюент (состав подвижной фазы): 1, 2', 3' – дистиллированная вода; 2 – 0.01 М соляная кислота + 0.1 М уксусная кислота, рН 2; 3 – 1 М гидроксид калия; 4 – 12 М азотная кислота

В работе исследовались образцы:

1. Образец донного отложения Кл 387 с высоким техногенным содержанием ртути отобран 6 апреля 2006 г. в озере Калкан (Учалинский район, Республика Башкортостан) с глубины 6 м. Донные отложения озера Калкан характеризуются значительным ртутным загрязнением, обусловленным как длительной добычей золота на его водосборной территории с использованием ртути, так и природным повышенным содержанием ртути в золотоносных песках [8]. Перед анализом

образец хранился в охлажденном состоянии для предотвращения потерь ртути и перераспределения ее форм.

2. Образцы почв №1 и №2 предоставлены НПФ «Экон» с производственного полигона (Московская область), загрязненного ртутью в результате ее применения в технологическом цикле около 20 лет назад.

Результаты динамического фракционирования форм ртути в природных загрязненных образцах почв и донных отложений с использованием схемы Блума представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты динамического фракционирования ртути в образцах донного отложения (Кл 387) и почв (№ 1 и № 2) по схеме Блума ($n = 3$, $P = 0.95$)

Образец	Содержание ртути во фракциях, мг/кг						Общее содержание, мг/кг	Степень извлечения, %
	Водорастворимая форма	Кислоторастворимая форма	Органическая форма	Сильно связанная форма	Остаточная фракция	Сумма		
Кл 381	0.25±0.02	0.92±0.08	1.1±0.1	< ПО	0.92±0.05	3.2±0.2	3.3±0.2	97
№ 1	0.26±0.01	1.62±0.01	2.6±1.8	2.5±0.3	50±11	58±11	73±38	79
№ 2	9±7	11±5	3.4±1.5	2.9±0.9	38±4	65±10	58±12	113

В исследуемом образце донных отложений соединения ртути практически равномерно распределены по трем формам: остаточной, кислоторастворимой и органической. Наблюдается незначительное преобладание формы ртути, связанной с органическими соединениями, на ее долю приходится около 34 % от суммарного содержания металла во всех пяти определяемых фракциях. Невысокая концентрация ртути отмечена в водорастворимой фракции – 8 % от ее суммарного содержания. Суммарная степень извлечения соединений ртути во всех пяти фракциях составляет 94-99 % от ее общего содержания (3,3 мг/кг).

Еще более сильное ртутное загрязнение установлено для образцов почв с полигона, производственная деятельность на котором ранее была связана с использованием металлической ртути. Общее содержание металла в 30 и более раз превышает ПДК. Динамическое фракционирование образцов загрязненных почв показало, что основная доля ртути находится в виде остаточных, органических и кислоторастворимых форм с преобладанием остаточных (58-86% от суммарного содержания). Превышение ПДК наблюдается также для форм ртути, способных к выщелачиванию, миграции и выносу с загрязненных территорий, что может приводить к распространению ртутного загрязнения на загрязненной территории и риску загрязнения поверхностных и подземных вод.

Необходимо отметить, что исследованные образцы представлены техногенными почво-грунтами с высокой неоднородностью механического состава (мелкодисперсные примеси стекла и камней), что обусловило низкую воспроизводимость результатов фракционирования. Так, для образцов № 1 и № 2 суммарная степень извлечения ртути в выщелачиваемых и остаточной фракциях составила соответственно 79 и 113% от общего содержания металла.

Таким образом, вращающиеся спиральные колонки могут быть успешно применены для извлечения различных форм ртути из природных образцов почв и донных отложений с целью оценки опасности загрязнения почв при экологическом мониторинге. Применение проточного фракционирования в ВСК позволяет избежать потерь элемента, связанных с процессами центрифугирования, фильтрования и промывания образца в ходе эксперимента. Кроме того, экстрагирование проводят в закрытой системе, это дает возможность минимизировать потери

летучих форм металла (что важно при определении такого легколетучего элемента как ртуть).

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Авторы выражают благодарность НПФ «Экон» за предоставленные образцы почв и к.х.н. Седых Э.М. за помощь в проведении анализа образцов.

Литература

1. *Габайдуллин А.Г., Ильина Е.М., Рыжов В.В., Хамитова Р.Я.* Охрана окружающей среды от ртутного загрязнения. Казань: Изд-во «Магариф». 1999.
2. *Садовникова Л.К., Орлов Д.С., Лозановская И.Н.* Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении. М: Высшая школа. 2006.
3. *Förstner U.* Metal speciation – general concepts and applications // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1993. V. 51. № 1. P. 5-23.
4. *Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R. et al.* Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000) // *Pure Appl. Chem.* 2000. V. 72. № 7. P. 1453-1470.
5. *Bloom N.S., Preus E., Katon J., Hiltner M.* Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils // *Anal. Chim. Acta.* 2003. № 479. P. 233-248.
6. *Shi J., Liang L., Jiang G., Jin X.* The speciation and bioavailability of mercury in sediments of Haihe river, China // *Environ. Intern.* 2005. V.31. P. 357-365.
7. *Kocman D., Horvat M., Kotnik J.* Mercury fractionation in contaminated soils from the Idrija mercury mine region // *J. Environ. Monit.* 2004. № 6. P. 696-703.
8. *Baranov E. N., Laperdina T. G., Tatsy Y. G.* // *Materials and Geoenvironment*, 2004, Vol. 51, No. 1, p. 9-11.

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ПРОБАХ ПЫЛЕУГОЛЬНОЙ ТЭС.

Е.Д. Стрельцова Т.Я. Рубинская, М.Ю. Леонова,
И.К. Коршевец², С.П. Колесников¹

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Москва; ¹ spko@ioc.ac.ru, ² ikk@ioc.ac.ru*

Известно [1], что значительное количество ртути выбрасывается в атмосферу тепловыми электростанциями (ТЭС), работающими на угле. В рамках партнерского проекта МНТЦ ИОХ РАН, ВТИ и Агентства по охране окружающей среды США изучалась эффективность улавливания соединений ртути с использованием мокрых центробежных скрубберов. Совершенствование технологических процессов на угольных ТЭС, направленное на решение экологических проблем, требует контроля содержания ртути на всех этапах процесса: в твердых угольных и зольных частицах, топочных газах, водных растворах и осадках пульпы.

В работе использовали атомно-абсорбционный спектрометр РА-915+ (фирмы «Люмэкс»). Ртутный анализатор РА-915+, оснащенный приставками, позволяет проводить определение ртути в воздухе, твердых пробах (РП-91С) и жидкостях (РП-91), и использовать анализатор как в стационарных условиях, так и в полевых. В связи с высокой подвижностью различных форм ртути большой

проблемой становится хранение и транспортировка твердых образцов и растворов, содержащих ртуть. Большое значение имеет материал посуды, время и температура хранения. При транспортировке таких образцов удобно пользоваться полиэтиленовой (полипропиленовой) посудой. Данные по использованию посуды из различного материала довольно противоречивы, отмечено увеличение содержания ртути в образцах при стоянии в посуде из полиэтилена, неоднозначные результаты фиксировались при использовании посуды из стекла различного состава [2]. Результаты по изучению стабильности стандартного раствора ртути в контейнерах из разных материалов представлены на рисунке.

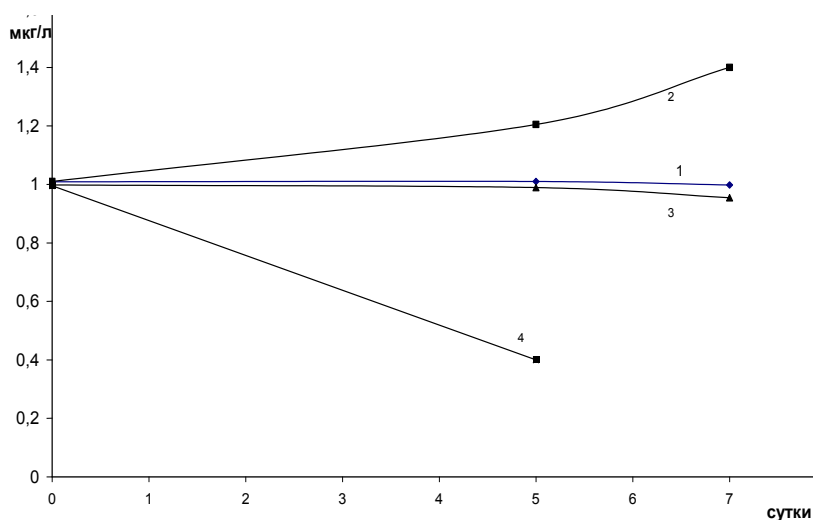


Рис. Стабильность растворов ртути в контейнерах их разных материалов:
1 - стекло, 2 - полипропилен, 3 - пакет Nasco, 4 - полиэтилен.

На деионизованной воде приготовлены растворы ртути из государственного стандартного образца (1 мкг/дм^3) с добавлением стабилизирующего раствора, содержащего 3% HNO_3 и 0,02% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Растворы помещали в стеклянную, полипропиленовую и полиэтиленовую колбы, и пакеты фирмы Nasco (США) и хранили в холодильнике с периодической проверкой содержания ртути (рис.1). Предварительно все используемые контейнеры сутки выдерживались в 5% HNO_3 и многократно тщательно споласкивались деионизованной водой. Как видно из рисунка, в полиэтиленовой и полипропиленовой посуде нежелательно хранить растворы ртути более 1-2 дней даже в присутствии стабилизирующих растворов.

Известно[3], что формы ассоциации ртути с углем разнообразны и могут широко варьироваться в зависимости от типа и природы угля. Однако наиболее часто встречаемыми формами являются пирит (HgS) и металлорганические соединения.

Наиболее широко изучалось определение различных форм ртути в водных растворах [4]. Различная предварительная обработка растворов, содержащих ртуть, позволяет отдельно определять ртуть неорганическую (Hg^{2+}) и связанную в органических или комплексных соединениях. Вероятно, что и в углях, шлаках (не полностью сгоревший уголь) и золе могут присутствовать различные виды связанной ртути. При наличии в образцах связанной ртути в разных формах, необходимо их минерализовать тем или иным способом, так как методом «холод-

ного пара» определяется только ртуть в форме Hg^{2+} . Отдельно определяют общую и неорганическую ртуть, а органическую, соответственно, рассчитывают по разности.

Для оценки возможности определения органических форм ртути приготовлен раствор дифенилртути и раствор, содержащий смесь неорганической двухвалентной ртути и дифенилртути в известных концентрациях, с использованием различных реагентов разведения: воды (раствор 1) и стабилизирующего раствора 3% HNO_3 и 0,02% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (раствор 2). Определение содержания только Hg^{2+} в растворах проводили без дополнительной обработки, а общей ртути после предварительной обработки окислителями (растворами KMnO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) через 12 часов без нагревания. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Определение ртути двухвалентной и дифенилртути

Образец	Реагент разведения смеси	Введено Hg мкг/ дм ³ в образце	Найдено, мкг/дм ³	
			Hg^{2+} (без обработки окислителями)	ΣHg (после обработки окислителями)
Hg^{+2}	5% HNO_3	8,1	8,05	8,25
Дифенилртуть (ДФР)	5% HNO_3	35	0	35,05
Раствор (1) Hg^{+2} и ДФР	H_2O	21,55 (4,05 Hg^{+2} + 17,5 ДФР)	0,01	21,5
Раствор (2) Hg^{+2} и ДФР	3% HNO_3 , 0,02% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	21,55 (4,05 Hg^{+2} + 17,5 ДФР)	0,13	22,45

Данные таблицы подтверждают, что органические формы ртути (дифенилртуть) в воде не восстанавливаются раствором хлористого олова и только обработка пробы окислителями приводит к разрушению связанной органической ртути и ее переводу в форму Hg^{2+} . В растворах (1) и (2) найденное содержание Hg^{2+} также меньше ожидаемого количества. Можно предположить, что в присутствии органических форм ртути происходит переход Hg^{2+} в какие-либо другие ассоциированные формы, которые необходимо разрушить перед определением.

Для подтверждения возможности анализа твердых образцов угля и золы без разложения и минерализации было проведено определение ртути с использованием «мокрого» окисления навески смесью концентрированных HNO_3 и HCl и прямого определения. Несмотря на то, что минерализация угля не доходила до конца, определение ртути в растворах (после дополнительной обработки окислителями) дало результаты сопоставимые с результатами при прямом сжигании твердых проб (табл. 2).

Таблица 2. Содержание ртути в твердых пробах (мкг/кг), найденное после прямого сжигания (РП 91С) и «мокрой» минерализацией (РП-91)

Образец	Hg (сжигание)	Hg («мокрая» минерализация)
Уголь	190	205
Уголь	208	210
Зола	784	513
Зола	713	953

Результаты анализа на содержание ртути в технологических пробах угольной ТЭС при изучении процесса улавливания твердых частиц и соединений ртути с использованием мокрых центробежных скрубберов приведены в [5].

Литература

1. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Проблема ртути в углях. Вестник Института Коми НЦ Уро РАН, № 10, 2004, с. 6-12.
2. Krivan V., Haas H.F. // Fresenius Z. Anal. Chem., 1988, V.332, N1, 1-6.
3. Senior C.L., Huggins F., Huffman G.P. et al. Toxic substances from coal combustion—a comprehensive assessment. Final Report; July 2001 [DOE Contract No. DE-AC22-95PC95101].
4. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. Наука, Новосибирск, 2000.
5. Колесников С.П., Рубинская Т.Я., Стрельцова Е.Д. и др. Распределение ртути в продуктах сжигания пылевидного угля в топках с жидким шлакоудалением // Химия твердого топлива. 2010, № 1, с.55-60, (Solid Fuel Chemistry, 2010, v. 44, N1, p. 50-55)

КАТОДНАЯ ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РТУТИ

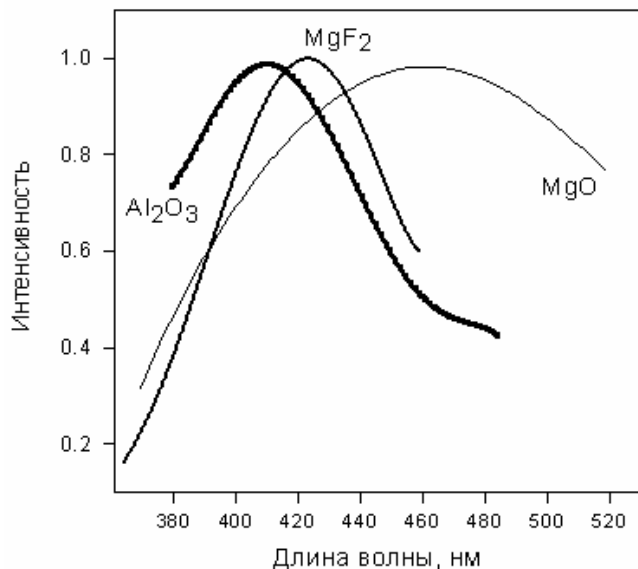
В.В. Ягов¹, И.В. Ягова²

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ² Московский государственный медико-стоматологический университет; vladvy@rambler.ru

При поляризации электродов, покрытых нанометровыми диэлектрическими слоями, в водных растворах нередко возникает излучение света. Собственную люминесценцию многих веществ удается возбудить во время катодных импульсов на алюминиевом электроде. Это явление получило название катодной электрохемилюминесценции (ЭХЛ). На алюминиевом электроде люминесцируют многие органические люминофоры, а также ионы некоторых металлов, в частности ртути. ЭХЛ ртути может быть использована для ее определения в водных растворах.

В литературе нет данных о собственной люминесценции неорганических соединений ртути в водных растворах, в этом отношении электрохимический способ возбуждения является уникальным. В 1985 г. в первой работе по катодной ЭХЛ финские исследователи отметили ртуть среди пяти тяжелых металлов, вызывающих свечение алюминиевого электрода [1]. Meulenkamp и др. [2] измерили спектр ЭХЛ ртути и показали, что это собственная люминесценция (авторы [1] рассматривали процесс как катализ тяжелыми металлами люминесценции гипотетического люминофора по аналогии с хемилюминесценцией люминола). В работе [2] предполагается, что эмиттером является ион Hg^{2+} , хотя в области фотолюминесценции такой активатор не известен. Авторы [1, 2] наблюдали ЭХЛ ртути в нейтральной и щелочной среде на алюминиевом электроде. В наших работах показано, что ЭХЛ ртути можно наблюдать также на магниевом электроде с оксидным или фторидным слоем [3]. Показано, что на алюминиевом ЭХЛ ртути может наблюдаться и в кислой среде. В практическом отношении наиболее интересные результаты получены в разбавленной HNO_3 . [4]. В нейтральных и щелочных растворах специфическим реагентом, усиливающим ЭХЛ ртути, является бромат [5]. Интересно, что ионы других тяжелых металлов (например, таллия и

свинца), люминесцирующие в тех же условиях, на введение бромата не реагируют. Ниже приведены спектры ЭХЛ ртути на разных электродах.

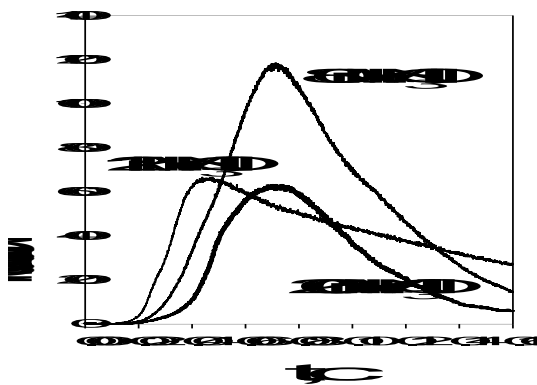


Осциллограммы интенсивности ЭХЛ ртути характеризуются замедленным выходом на максимум. Задержка относительно начала катодного импульса тем больше, чем выше концентрация окислителя. В разбавленной HNO_3 в течение первых 15 мс катодного импульса свечение вообще отсутствует; для измерения ЭХЛ требуются относительно продолжительные импульсы (до 200 мс). Максимальная интенсивность ЭХЛ достигается при про-

межуточных концентрациях окислителя. По нашему мнению механизм ЭХЛ связан с возбуждением свечения адсорбированной на электроде атомарной ртути [5] по следующим реакциям:

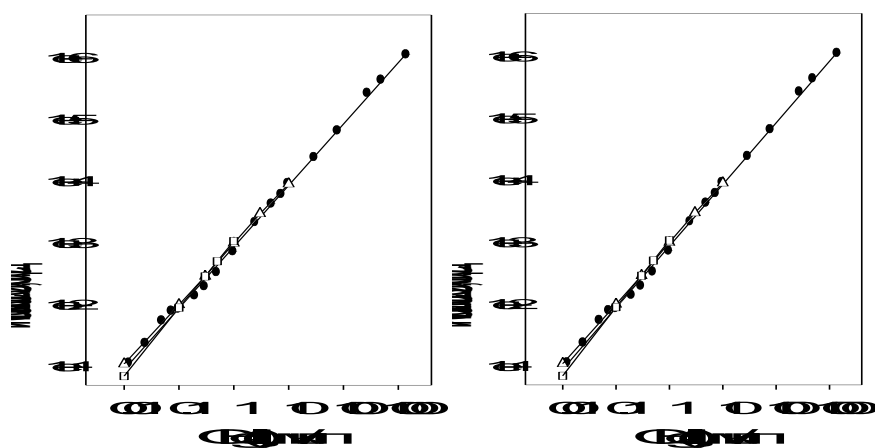
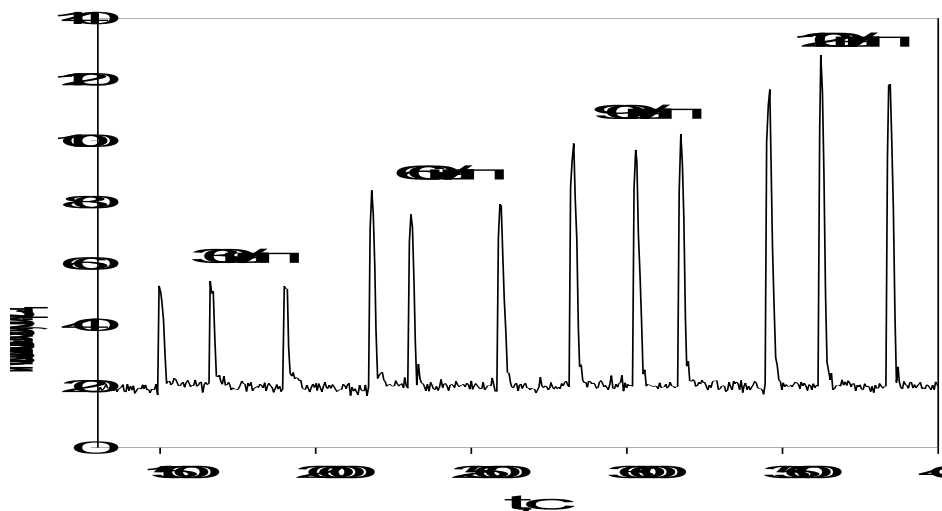
- 1) $\text{Hg} + \text{Ox}^\bullet \rightarrow \text{Hg}^+$
- 2) $\text{Hg}^+ + e^* \rightarrow \text{Hg}^*$
- 3) $\text{Hg}^* \rightarrow \text{Hg} + h\nu$,

где Ox^\bullet - радикальные продукты промежуточного восстановления нитрата или бромата, e^* - электрон, инжектированный в валентную зону поверхностного Al_2O_3 во время катодного импульса.



ЭХЛ определение ртути в системе $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HNO}_3$ по сути дела является безреагентным методом, поскольку HNO_3 широко применяется для консервации проб. Роль HNO_3 состоит, видимо, в формировании оптимального оксидного слоя

на алюминии, а также в участии промежуточных продуктов восстановления нитрата в хемиллюминесцентной реакции. Сорбция Hg(II) на алюминиевом электроде из потока HNO₃ происходит обратимо, поэтому можно использовать ЭХЛ-детектор для проточно-инжекционного анализа. Отклик такого устройства на ввод проб Hg(II) приведен ниже (объем пробы – 1 мл, модельные растворы Hg(II) 80мМ HNO₃). Предел обнаружения ртути(II) в модельном растворе составляет 5 нг/л, время отклика около 5 с [4].



Градуировочный график для определения Hg²⁺ методом ЭХЛ линеен в диапазоне 5 порядков (черные точки). CH₃Hg⁺ (квадраты) и C₃H₁₁Hg⁺ (треугольники) по интенсивности ЭХЛ практически не отличаются от Hg²⁺, по-видимому, ртутьорганические соединения в условиях возбуждения ЭХЛ быстро разлагаются. Поэтому целесообразно применять хроматографическое разделение форм ртути с ЭХЛ-детектированием. На сегодняшний день эта возможность проиллю-

стрирована только качественно на примере разделения неорганической Hg(II) и амилртути на хроматографе ХПИ-1 с колонкой, заполненной иминодиацетатным катионитом.

Хроматограф ХПИ-1 (капилляры, колонка) изготовлен из нержавеющей стали, поэтому элюент (80 мМ HNO₃) существенно загрязняется тяжелыми металлами, что существенно снижает чувствительность ЭХЛ-детектора вследствие тушения люминесценции.

Применение ЭХЛ в селективных детекторах перспективно для определения форм ртути в первую очередь в азотнокислых растворах. По чувствительности и особенно по селективности катодная ЭХЛ уступает методам атомной спектроскопии, однако это в определенной мере компенсируется отсутствием стадии перевода ртути в газовую фазу.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00987-а).

Литература

1. Haapakka K., Kankare J., Kulmala S. // *Anal.Chim.Acta.* 1985. V.1 71. № 1. P. 259.
2. Meulenkamp E.A., Kelly J.J., Blasse G. // *J. Electrochem. Soc.* 1993. Vol. 140. №1. P. 84.
3. Yagov V.V., Korotkov A.S. // *Mendeleev Commun.* 2000, P. 10
4. Ягов В.В., Коротков А.С. // *Журн. аналит. химии.* 2006. Т. 61. № 10. С. 1090.
5. Ягов В.В. // *Журн. аналит. химии.* 1996. Т. 51. №. 5. С. 502.

SENSITIVE AND SIMPLE ASSAY OF METALLOTHIONEIN BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY WITH N-(9-ACRIDINYL) MALEIMIDE FLUOROMETRY

Tsuneo Kamata, Masato Yamaguchi* and Hiroshi Meguro*

*Jumonji University, Japan; *Tohoku Fukushi University, Kansei Fukushi Research Center, Japan*

Metallothionein (MT) exists in many tissues of most animals and plants. It is a small protein of a molecular weight of about 6000, composed of 61 amino acids including 20 cysteines. In general SH of cysteine residues have a high affinity to metals. MT is induced sensitively by changes of environments, for example heavy metals, drugs, or mental stressors (1). Therefore, MT is thought of one of the most useful biological markers to estimate environments. But it could not be detected easily by an UV absorption, because MT has no aromatic amino acids. Several methods have been developed to quantify (2), usually by an atomic absorption spectrophotometry (3) of MT-metal complexes at 250nm, but these methods are not very sensitive and simple. We have been studying determination of SH compounds by NAM fluorometry for a long time. According to the request of Professor V.V. Ermakov, we started a study of a sensitive assay of MT by HPLC-NAM fluorometry. There are two types of SH in MT, one is masked with metals and other is free, but the latter is completely oxidized to disulfide during an extraction and purification. NAM does not react with disulfide directly, so it must be reduced chemically. In order to detect sulfhydryl group of MT, disulfide was reduced by sodium borohydride. And metals bonding with MT must be removed by

Assay of MT (4). Twenty micro liters of 0.1mg MT/ml were diluted with 30 μ l of water, and reduced by 20 μ l of 300mg NaBH₄/ml of 2mM NaOH at 50°C for 10min under N₂ atmosphere. Then the excess amount of reductant was decomposed gently by adding 90 μ l of 2M meta-phosphoric acid in the presence of 5 μ l of 10% n-octanol/methanol as a defoaming agent in an ice bath (the solution became pH6.0 to 6.5). Two hundred forty five micro liters of pH 6.0-6.5 50mM sodium phosphate buffer, and 20 μ l of 1.0 μ mol NAM/ml acetone were added successively. The total volume of the solution was 400 μ l. After standing for 10 min at room temperature, 20 μ ml of the reaction mixture (MT: 100 ng) were injected into HPLC. The apparatus was Toso-HPLC with a stainless steel column (150mm length x 4.5mm diameter) packed with TSKgel Octadecyl-4PW and equipped with a fluorometer detector (excitation: 360nm, emission:435nm). The column was eluted with 35% methanol at a rate of 1.0ml/min. It took 12min to analyze one sample.

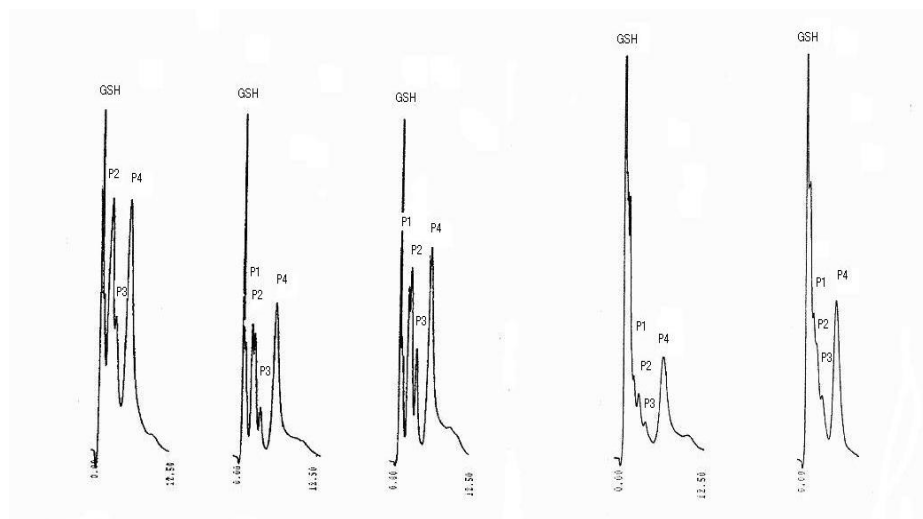


Figure 1. HPLC Chromatogram of MT.

We examined about Octadecyl-4PW, which is usually used for the separation of protein or peptide by elution of the buffer containing acetonitrile. But acetonitrile was inappropriate because of quenching the NAM fluorescence significantly. Then we tried Tris-HCl buffer and phosphate buffer, but the retention time of MT were over 20min by these aqueous buffers. To shorten the retention time, methanol was effective. Methanol-phosphate buffer and Methanol-water gave the same results, eventually methanol-water (35:65) is used as mobile phase.

MT showed characteristic chromatograms accompanied by the peaks derived from GSH. Four peaks (P1 to P4) derived from the MT-NAM complexes appeared at 2.98, 3.43, 4.39, and 6.59 min, respectively. When metals binding with MT were completely eliminated, three peaks (P1 to P3) would converge on P4. Consequently, we speculated that P1, P2 and P3 were MT components binding some metals, and that P4 was MT free from metals. Usually the isomers, MT-I and MT-II were separated by the column packed with TSKgel G3000SW by an elution of acetonitrile or Tris-HCl buffer as a mobile phase. But the chromatogram would be complicated by the peaks of P1 to P4 derived from MT-I and MT-II, therefore, it would be better to focus on P4 peak in order to compare MT-I and MT-II by TSKgel G3000SW.

When we study MT as a biomarker to estimate the environment, it is important to collect the data of the fluctuation of MT by the heavy metals poisoning or narcotic addiction. Recently (in 2000), the protein named Heparin was found in human serum or urine (5). It was composed of 25 amino acids containing 8 cystein residues, and controlled the quantities of iron 3 to 4 mg in blood. MT and heparin are small protein containing cystein residues having the similar property, therefore, it would be still uncertain whether MT and heparin are assayed by HPLC-NAM fluorometry or not. Moreover we have to study how Fe is eliminated from heparin.

Elimination of metals from MT (6). If all SH are blockaded by metals, MT is not detected by HPLC-NAM fluorometry. Therefore, we tried to eliminate metals from MT by EDTA, phosphoric acid and dilute hydrochloric acid, and succeeded the assay of the total amount of SH (disulfide + SH masked with metals) of MT by HPLC-NAM fluorometry after dil HCl treatment, but not EDTA and phosphoric acid.

A 0.02 ml of 0.1 mg MT/ml (MT: 2.0 μg) was diluted with 0.03 ml of water. The MT solution was acidified by 0.1 ml of 0.04M HCl, and stood at pH1.5 for 15 min at 20 min N_2 atmosphere. The solution was alkalified to pH8.0 by 0.052 ml of 0.1M NaOH in an ice bath. The solution was then reduced by 0.02 ml of 100 mg sodium borohydride/0.33 ml 2mM NaOH at 50°C for 20 min under N_2 atmosphere (pH12.5~13.0). The excess amount of reductant was decomposed by 0.08 ml of 2N meta-phosphoric acid in the presence of 0.005 ml of 10% n-octanol/methanol in an ice bath, and then 0.073 ml of pH6.5 50 mM sodium phosphate buffer and 0.02 ml of 1.0 μmol NAM/ml acetone were added successively. The total amount of the solution was 0.40 ml. A 0.02 ml of the reaction mixture (MT: 0.1 μg) was injected into the HPLC.

The total amount of SH in MT was detected by HPLC-NAM fluorometry after successive treatments of HCl acidification and reduction. Theoretically Zn and Cd can be removed from MT, but in actual these metals could not always be removed completely even under the best conditions. For that reason, after the dil-HCl treatment, we examined the elimination of metal chloride from the reaction mixture by gel filtration or by dialysis, in order not to recombine metals with free SH. But these procedures were troublesome, and MT was lost more than metal chloride. In fact, metal chloride did not recombine with free SH during the reduction above pH12.5, therefore it must be reasonable to omit the procedure of the elimination of metal chloride

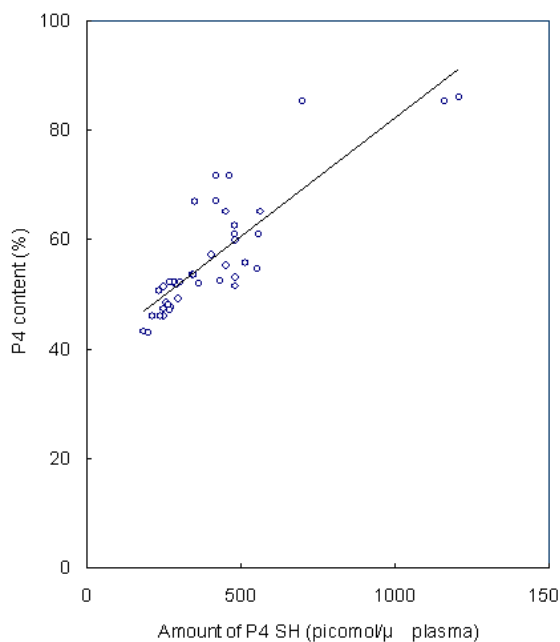


Fig. 2. Relationship between P4 content and amount of P4 SH in human plasma
 $Y = 0.045X + 39.6$ ($y=0.840$; $n=41$)

after acidification. Usually we conducted four or five batches under the same reaction conditions simultaneously, but sometimes the P4 contents varied widely from 40% to

95%. The total amount of SH (y) was estimated by the substitution of 100(%) for P4 content (x) into the figures.

Cd and Zn were eliminated from MT by dil-HCl sometimes partially and sometimes almost perfectly. But if it were impossible to eliminate Hg by dil-HCl, any MT components would not be detected. Therefore, we should try phytic acid (7) (known as inositol hexakisphosphate, or phytate when in salt form) or polycarbonate for the perfect elimination.

Conclusions and Problems. 1. Four components (P1 to P4) in MT were detected sensitively and selectively by HPLC-NAM fluorometry. And then we have to collect the cases of the heavy metal poisoning to estimate MT as a biological markers.

2. Even Zn or Cd were not always completely dissociated by treatment of dil-HCl. We have to eliminate Hg combined with MT by studying the affinity of metals with chelates, such as a phytic acid or polycarbonate.

3. In order to estimate MT by HPLC-NAM fluorometry in detail, we have to distinguish MT isomer or similar proteins such as hepcidin.

Acknowledgment. This research was associated with an ISTC project in Russia and supported by Kansei Fukushi Research Center of Tohoku Fukushi University.

References

1. *Hamer D.H.*, Biochem, 1986, vol.55, p.913.
2. *Riordan J.F. and Vallee B.L.*, Method in Enzymology, 1991, vol.205, p. 57.
3. *Suzuki K.T.*, Anal.Biochem, 1986, vol.102, p.31.
4. *T. Kamata, M. Yamaguchi and H.Meguro*, Problems of biochemistry and geochemical ecology, 2008, Vol.4,No8, p57-61.
5. *T. Kamata, M. Yamaguchi and H.Meguro*, Proceeding book, 11th International Conference EURO-ECO 2006, Center of Japanese and Technology in Krakov (Kracov, Poland).
6. *Park C.H., Valore E.V., Waring A.J., et al.*, J Biol. Chem 2001, Vol.276, 7806-7810.
7. *Hurrell R.F.*, The Journal of Nutrition , 2003, 133 (9): 2973S–7S.

Секция «Утилизация ртутьсодержащих отходов и ремедиация загрязненных территорий»

20-ти ЛЕТНИЙ ОПЫТ ПРОИЗВОДСТВА И ЭКСПЛУАТАЦИИ ВАКУУМНОГО ТЕРМОДЕМЕРКУРИЗАЦИОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ УРЛ-2

В.А. Альперт

ООО Венчурная Фирма «ФИД-Дубна»; www.fid-dubna.ru

В декабре 2009 г. Венчурная Фирма «ФИД-Дубна» (ООО) отпраздновала свой 20-ти летний юбилей. Фирма была образована как хозрасчетное подразделение Дубненского городского Совета ВОИР (Всесоюзного общества изобретателей и рационализаторов), основной целью которого было эффективное решение существующих в городе технических проблем. И одной из первых оказалась поставленная приборным заводом «Тензор» проблема утилизации вышедших из строя люминесцентных ламп, накопленных на заводе в достаточно большом количестве по причине круглосуточной работы ряда подразделений завода. Задача эта оказалась не только первой, но и, показала история, основной задачей новой Фирмы. За прошедшие 20 лет Фирмой было разработано несколько вариантов технологического демеркуризационного оборудования и запущена в мелкосерийное производство малогабаритная вакуумная термодемеркуризационная установка УРЛ-2.

Принцип действия установки основан на сильной зависимости давления насыщенного пара ртути от температуры. Обрабатываемые лампы разрушаются в камере установки, нагреваются до температуры быстрого испарения ртути, а пары ртути откачиваются вакуумной системой установки через низкотемпературную ловушку (НТЛ), на поверхности которой происходит конденсация атомов ртути, стекающей в сборник в виде жидкого металла после размораживания ловушки.

Результаты научных исследований (см. С. Дэшман. "Научные основы вакуумной техники". Мир, Москва 1964г., стр. 620) показывают, что вакуумная дистилляция (отгонка) паров металлов в условиях вакуума эффективно осуществляется при давлении насыщенных паров порядка 1,8 Торр (мм.рт.ст.). Для ртути такое давление насыщенных паров достигается при температуре 130°C. Скорость испарения металлической ртути при этой температуре равна 0,04 г/см² сек. Это значит, что содержащаяся в одной лампе ртуть (порядка 60 мг) испаряется при температуре 130°C за время менее 1 сек.

Это следует отчетливо понимать оператору установки, поскольку обрабатываемые лампы содержат кроме ртути большое количество органических материалов (мастика, текстолит, загрязнения), скорость выделения газа из которых за счет их термодеструкции сильно возрастает с увеличением температуры. При этом суммарный газовый поток нагружает вакуумную систему установки и повышает остаточное давление газа в демеркуризационной камере, что снижает эффективность демеркуризационного процесса.

Практический вывод #1: В процессе демеркуризации неочищенных от органических примесей и загрязнений ртутных ламп не рекомендуется повышать температуру в демеркуризационной камере выше той, при которой ДАВЛЕНИЕ остаточных газов в камере не превышает нескольких Торр.

Следует ясно понимать также, что указанное выше ограничение по температуре диктуется только наличием в обрабатываемых лампах органических примесей и, естественно, ограничивает возможности установки, поскольку качество

демеркуризации стекла пропорционально произведению $T_{\text{шт}}$: рабочей температуры на время демеркуризации. Это объясняется тем, что основная часть ртути (97-99%) в отработавших срок лампах находится не в виде металла, а в виде атомов ртути, сорбированных люминофором а скорость процесса десорбции, примерно пропорциональна T .

Практический вывод #2: Процесс демеркуризации ламп для увеличения его скорости (и соответственного сокращения длительности демеркуриационного цикла) следует вести при максимальной возможной температуре, обеспечивающей работу вакуумной системы установки (по величине газового потока).

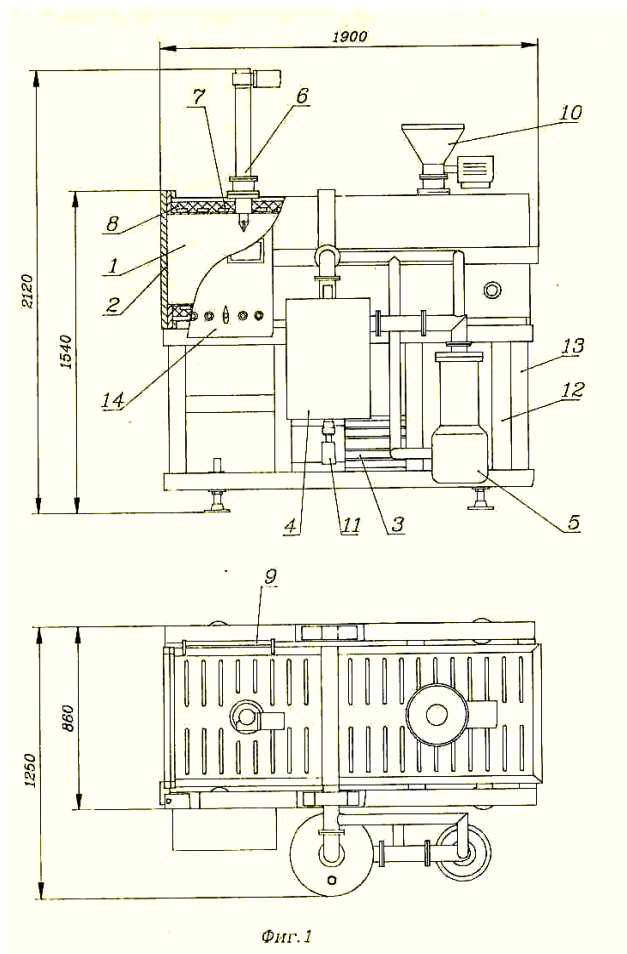
На практике это условие можно реализовать при демеркуризации чистого стекло боя или металлических отходов: горелок ртутных ламп, термометров, игнитронов и специально очищенных от "органики" люминесцентных ламп. По мнению Разработчика процедура предварительной очистки люминесцентных ламп от мастики и текстолита может в целом дать выигрыш по производительности установки при утилизации люминесцентных ламп. Конструкция установки допускает нагрев демеркуриационной камеры до 450 град.С.

Бытующее мнение относительно необходимости нагрева стекло боя до температур порядка 750 град.С для полного удаления ртути из него из-за возможного образования неких соединений ртути в слое люминофора нельзя признать убедительным, поскольку нет никаких оснований для образования таких соединений в условиях газового разряда в процессе работы лампы, а металлическая ртуть даже в адсорбированном состоянии полностью десорбируется и удаляется в условиях высокого вакуума уже при температурах порядка 300 град.С. Экспериментально доказана возможность проникновения части ртутных атомов из высокоэнергетичной части спектра газового разряда в поверхностные (достаточно глубокие) слои стекла колбы лампы. Для десорбции этой части атомов действительно могут потребоваться повышенные температуры обработки стекло боя. Однако, представляется необязательным удаление таких ртутных атомов из стекла в процессе утилизации, поскольку атомы ртути «витрифицированы» (остеклованы) и не представляют опасности для окружающей среды, т.к. при реальных условиях хранения демеркурированного стекло боя (на полигоне или в засыпке дорог) они не имеют практической возможности выйти наружу. По этой же причине мы считаем желательным использование для оценки качества демеркуризации (определение остаточного количества ртути в стекло бое) низкотемпературных методик определения ртути в смывах. Спектрофотометрические методы определения ртути в стекло бое, основанные на нагревании пробы до высоких температур, часто приводят к завышенным показаниям остаточного содержания ртути в стекло бое.

Эффективность улавливания ртути НТЛ сильно зависит от режима течения газового потока через НТЛ. Только при молекулярном режиме течения газа, когда длина свободного (без столкновений между собой) пробега молекул больше расстояния между стенками в НТЛ, обеспечивается 100%-ная вероятность столкновения атомов ртути с холодной поверхностью НТЛ. Эффективность НТЛ УРЛ-2м в описанном режиме близка к 1млн., т.е. каждый атом ртути при прохождении НТЛ испытывает порядка 1 млн. соударений с ее поверхностью. При рабочей температуре НТЛ (-196 град.С) достаточно одного соударения для фиксации атома ртути на поверхности НТЛ. *Заложенный в УРЛ-2м принцип улавливания ртутных паров запатентован (Патент РФ #1838440) и является отличительной особенностью установки.*

Практический вывод #3: для обеспечения высокой экологической эффективности процесса демеркуризации нужно вести его при вакууме порядка 0,01 Торр в районе НТЛ.

Высокая эффективность НТЛ позволяет реализовать демеркуризационный цикл при температуре поверхности НТЛ до - 60 град.С, что дает возможность использовать в качестве криоагента (источника холода) наряду с жидким азотом твердую углекислоту, получаемую при резком напуске сжиженной углекислоты из баллона (в частности, огнетушителя) в НТЛ. Однако, опыт показывает, что эффективность оборудования в этом случае значительно ниже из-за плохого контакта хладагента с металлом (лед в ловушке подтаивает и контактирует с поверхностью металла точечно).



Фиг. 1

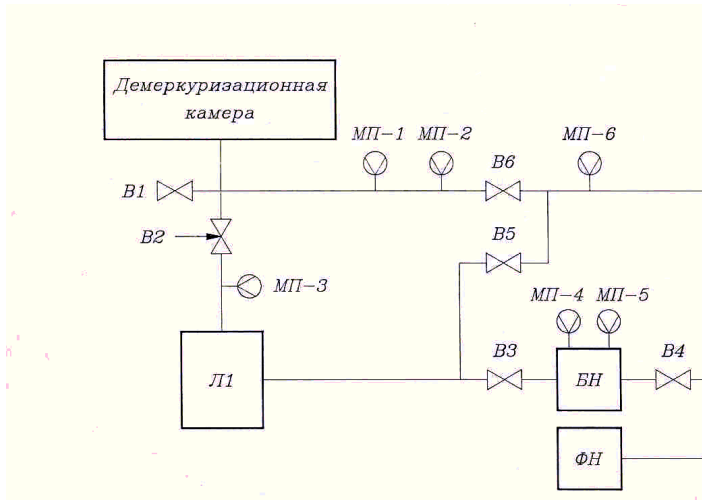
Схематическая диаграмма вакуумной системы установки УРЛ-2м показана на Фиг.2. Установка снабжена силовым электрическим шкафом 12 и пультом управления 14. Комплект электрических схем установки входит в комплект технической документации, поставляемой с установкой. Рукоятка 9 используется для наклона камеры при выгрузке стекло боя.

Установка УРЛ-2м предназначена для термической демеркуризации (удаления ртути из) люминесцентных ламп всех типов, а также горелок ртутных ламп

Конструктивно установка УРЛ-2м выполнена в виде демеркуризационной камеры 1 (см. Фиг.1), шарнирно закрепленной на платформе 13. Камера снабжена крышкой 2, электронагревателем 7 и теплоизолятором 8. На камере смонтировано устройство 6 для механического разрушения люминесцентных ламп. Для разрушения горелок ламп типа ДРЛ и энергосберегающих ламп используется съемная мельница 10, монтируемая на фланце камеры 1. В режиме демеркуризации люминесцентных ламп фланец закрыт заглушкой. Система вакуумной откачки камеры образована бустерным паромасляным насосом 5 и механическим форвакуумным насосом 3. Откачка камеры на высокий вакуум осуществляется через НТЛ 4 со сборником металлической ртути 11.

высокого давления типа ДРЛ и энергосберегающих ламп (ЭСЛ). Демеркуризованный стекло бой может использоваться в засыпку при производстве строительных и дорожных работ или подлежит утилизации на полигоне твердых бытовых отходов или промышленных отходов (4-й класс опасности отходов). Сортировка, сбор и полная утилизация всех отходов переработки ламп (стекла, люминофора, алюминия, вольфрама) на данной установке не предусмотрена.

Установка может использоваться также для демеркуризации содержащих ртуть отходов промышленного производства: вышедших из строя приборов с



Фиг. 2.

ртутным наполнением (термометров, игнитронов, и пр.) а также загрязненных ртутью строительных материалов (штукатурки) почв и содержащих ртуть золотых шлифов и пород.

Установка изготовлена для эксплуатации в стационарных помещениях (климатическое исполнение УХЛ, категории 4.2. по ГОСТ 15150-69). Однако жесткость конструкции установки позволяет использовать ее в передвижном

(мобильном) варианте на шасси грузового автомобиля. Питание установки осуществляется от сети переменного тока с напряжением 380 (+10% -5%) В с частотой 50Гц. Максимальная потребляемая мощность не более 15 кВт.

Для охлаждения рубашки бустерного диффузионного насоса и уплотнения механизма разрушения ламп используется техническая вода с расходом порядка 1 л/мин. при давлении от 2-х до 6-ти атм. Вода не контактирует с внутренним объемом установки и принципиально не может загрязняться ртутью. Конструкция системы охлаждения установки позволяет при отсутствии централизованной системы технического водоснабжения применять замкнутую систему водоснабжения на базе стационарной автономной емкости (1-2 куб.м.) и водяного насоса.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ГАБАРИТЫ

Время выхода на режим	1 час
Производительность	до 200 ламп/час и 8000 горелок ДРЛ и ЭСЛ/смену
(8часов)	
Размеры обрабатываемых ламп	до 1600 мм.
Температура демеркуризации	до 450 град.С
Остаточное содержание ртути (не более):	
в отходящих газах	не более 0,0003 мг/м.куб.
в стеклобое	не более 2,1 мг/кг
Габаритные размеры	1900x1280x2100 мм
Вес	720 кг
Макс.потребляемая электрич.мощность	не более 15 кВт

Установка имеет сертификат соответствия и санитарно-эпидемиологическое заключение, разрешающие ее эксплуатацию. Технологический цикл демеркуризации запатентован. Уровень остаточного содержания ртути в выхлопных газах по расчетам НИИ «Медицины труда», сделанным на основе экспериментальных замеров на работающей установке ниже ПДК для жилой зоны уже на расстоянии 25 м от устья выброса вентсистемы. В настоящее время заканчивается подготовка Разрешения Ростехнадзора на применение установки.

Установка комплектуется съемной мельницей для разрушения горелок ртутных ламп типа ДРЛ и ЭСЛ, комплектом ЗИП согласно ведомости ЗИП, комплектом эксплуатационно-нормативной документации согласно ведомости эксплуатационно-нормативной документации (40 листов), комплектом чертежей основных узлов установки (7 листов) и комплектом электрических схем питания установки и ее узлов (18 листов).

К основным достоинствам описанного оборудования можно отнести полный рециклинг технологического процесса утилизации отходов, т.е. отсутствие каких бы то ни было «хвостов» технологического процесса, требующих их дополнительного обезвреживания. На сегодняшний день это единственное в России оборудование, позволяющее утилизировать отходы, содержащие весомые (до нескольких кг. в случае игнитронов) количества металлической ртути.

К основным его (оборудования) недостаткам следует отнести цикличность технологического процесса демеркуризации, обусловленную необходимостью периодической перезагрузки камеры установки обрабатываемыми лампами и связанную с этим сравнительно невысокую производительность. Необходимость перезагрузки камеры установки является основным источником залповых выбросов ртутных паров в атмосферу технологического помещения, несмотря на их допустимый уровень.

В этой связи оптимальным вариантом использования оборудования представляется его применение для утилизации ртутных приборов (термометры, контакты, игнитроны), ртутных концентратов (ступа) и золотых шлихов и катодных осадков. В частности, к настоящему моменту установки УРЛ-2 используются в ОАО «Термоприбор» (г.Клин Московской области) для утилизации бракованных ртутных термометров, а также на Новосибирском аффинажном заводе и приисках ООО «Ильдиканзолото» (г. Приаргунск Читинской области) для демеркуризации золотых шлихов и катодных осадков. Представляет интерес вариант совместного использования термодемеркуризационного оборудования типа УРЛ-2 и установок ООО НПП «Экотром» для непрерывной утилизации ртутных ламп методом холодного отделения ртутьсодержащего люминофора (ступы) от стекла с последующей утилизацией ступы на установке УРЛ-2м. Такая комбинация позволяет получить оборудование по характеристикам близкое к оборудованию Фирмы «MRT» (Швеция), но значительно более дешевое по стоимости. Следует отметить, что для практической реализации такого проекта необходимо решить ряд проблем, связанных с тонкой дисперсностью люминофорного концентрата.

За период с 1992 года, когда была выпущена первая установка для Министерства вторичных ресурсов Казахстана, по настоящее время Фирма выпустила более 170 установок УРЛ-2 и УРЛ-2м. Кроме России оборудование поставлено во все Республики Содружества, Латвию, Польшу и Южную Корею.

Выполненная за это время модернизация оборудования была направлена, главным образом, на увеличение производительности системы вакуумной откачки, позволяющей сократить длительность цикла демеркуризации при сохранении качества обработки. Установки последнего выпуска имеют производительность

до 200 люминесцентных ламп в час. Установка ремонтпригодна. Первая установка, поставленная в Казахстан, проработала в Алматы более 10 лет.

Некоторые отзывы о работе оборудования можно найти в следующих ссылках: 1. Светотехника № 3, 1994, стр. 16; 2. Светотехника № 4, 1994, стр. 30; 3. Охрана труда и социальное страхование №12, 2000, стр. 16; 4. Экология производства № 5, 2004, стр. 96; 5. Экология производства № 10, 2005, стр. 82; 6. М.Н. Борзых «Проблемы загрязнения окружающей среды ртутью и переработка ртутьсодержащих отходов», Труды ФГУП «Красноармейский НИИ Механизации» 2008, стр. 124. Москва ИД «Оружие и технологии», 2008 г.

ОРГАНИЗАЦИЯ И ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ РТУТНЫХ ЛАМП НА МАЛОМ ЭКОЛОГИЧЕСКОМ ПРЕДПРИЯТИИ

В.В. Бессонов

*ООО «Экологическое предприятие «Меркурий»,
Санкт-Петербург; eco@mercury-spb.ru*

Ртутные лампы используются для освещения улиц, жилых, общественных и промышленных помещений, местного освещения, в медицинских и оздоровительных целях, в прожекторных установках, светокопировальных аппаратах, на сельскохозяйственных объектах и т. д. [1, 2]. Массовое применение ртутных ламп во многом обусловлено их высокой световой отдачей, большим сроком службы и возможностью получения разнообразных спектров излучения. В развитых странах ртутные лампы обеспечивают от 50 до 80% световой энергии, генерируемой искусственными источниками света. Вышедшие из строя (отработанные) люминесцентные и другие ртутные лампы включены в «Федеральный классификационный каталог отходов» как отходы потребления, обладающие 1-м классом опасности для окружающей среды, которые в обязательном порядке подлежат лимитированию, сбору и обезвреживанию. Для эффективного разрешения данной проблемы необходимо, прежде всего, создание специализированной селективной системы сбора образующихся ртутьсодержащих отходов потребления и наличие специализированных демеркуризационных предприятий, имеющих опыт, оборудование, специалистов и лицензии на право обращения с опасными отходами [3, 4]. В Северо-западном федеральном округе России таким предприятием является ООО «Экологическое предприятие «Меркурий» (г. Санкт-Петербург), основная деятельность которого связана со сбором и переработкой отслуживших свой срок ртутных ламп и других ртутьсодержащих отходов потребления.

ООО «Экологическое предприятие «Меркурий» (ООО «ЭП «Меркурий») создано на базе демеркуризационной службы ГУП «Санкт-Петербургский метрополитен», функционирующей с 1990 г., и осуществляет [5-7]:

- переработку использованных (отслуживших свой срок, отработанных) ртутных ламп низкого давления (люминесцентных трубчатых ламп);
- переработку ртутных ламп высокого и сверхвысокого давления (типа ДРЛ, ДНаТ, бактерицидных и т. д.);
- утилизацию ртутных вентиляторов (игнитронов и т. п.);
- утилизацию ртутных термометров;

- сбор, упаковку и транспортировку некондиционной (черновой, отработанной) металлической ртути;
- сбор, упаковку и транспортировку манометров, барометров и других видов ртутьсодержащих отходов потребления;
- обследование помещений и территорий с целью выявления ртутного загрязнения;
- химическую демеркуризацию загрязненных ртутью помещений;
- ликвидацию разливов металлической ртути;
- радиационный (радоновый) мониторинг помещений;
- транспортировка ртутьсодержащих отходов потребления к местам переработки;
- утилизацию электролита кислотных аккумуляторов;
- научно-прикладные исследования в области изучения особенностей ртутного загрязнения окружающей среды
- опытно-конструкторские работы в сфере утилизации ртутьсодержащих отходов и рационального использования получаемых промпродуктов и отходов переработки.

В настоящее время ООО «ЭП «Меркурий» обеспечивает утилизацию отработанных люминесцентных и других ртутных ламп ГУП «Санкт-Петербургский метрополитен», всех подразделений Октябрьской железной дороги, многих крупных предприятий и организаций (школ, детских учреждений, поликлиник, учебных заведений) Ленинградской области и г. Санкт-Петербурга, в соседних регионах России. В Псковской и Новгородской областях и в Карелии у предприятия имеются филиалы (пункты сбора ламп и их подготовки для транспортировки к месту переработки).

Материально-техническую базу ООО «ЭП «Меркурий» составляют две демеркуризационные установки – УДЛ-100 (перерабатываются все виды ртутных ламп) и «Экотром-2» (перерабатываются трубчатые люминесцентные лампы), камера демеркуризации одежды, 5 систем вентиляции, 6 улавливающих фильтров, кран-балка грузоподъемностью 1 т, электроталь, блок выделения ртути, вытяжной шкаф, контейнеры для сбора, хранения и транспортировки ртутных ламп, ртутьсодержащих и других видов отходов, газо-ртутные анализаторы, радиометры и др.

Термический метод демеркуризации ртутных ламп основан на возгонке ртути из смеси стеклянного и металлического лома с последующим улавливанием и конденсацией ее паров и получением так называемой ступпы. Данная технология была разработана ВНИИ Ресурсосбережений в 1986 г. Весь процесс переработки ламп протекает в едином контуре сухой возгонки без контакта с атмосферным воздухом и водой [8]. Производительность термической установки УДЛ-100 составляет до 700 тыс. ламп в год. Все оборудование расположено на металлоконструкциях, выполненных в противортутом исполнении. Демеркуризационная установка УДЛ-100 в процессе работы находится под разрежением (не менее 49,03 Па), которое создается на всех этапах переработки ртутных ламп струйными насосами, подключенными к компрессору.

Технологический процесс переработки (демеркуризации) ламп на установке УДЛ-100 включает следующие операции (рис. 2): дробление отработанных ЛИС; термообработка стеклобоя ламп; фильтрация технологических газов, дожигание органических соединений; конденсация основной части ртути из технологических газов; адсорбция содержащихся в технологических газах остаточных паров ртути.

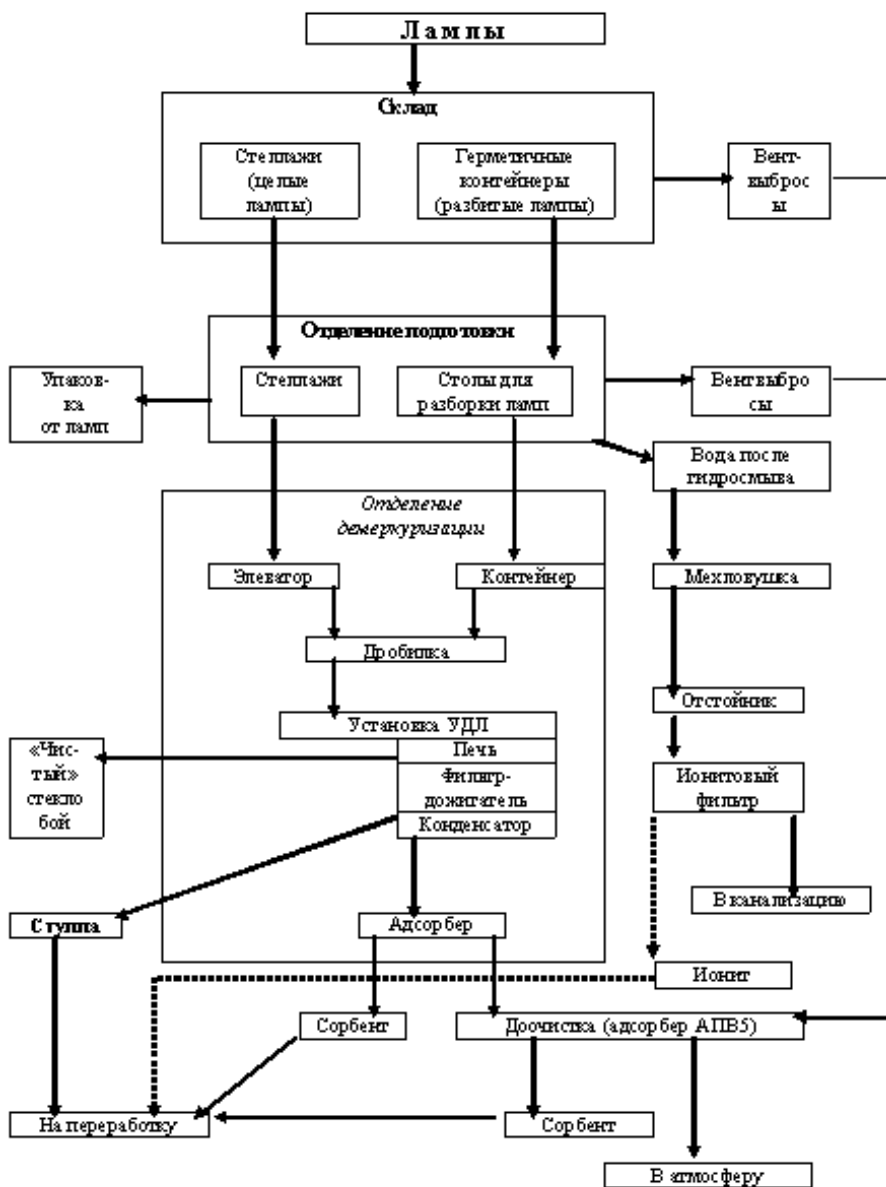


Рис. 1. Схема переработки ртутных ламп на установки УДЛ-100.

Вибропневматическая демеркуризионная установка «Экотром-2» состоит из двух основных блоков [9]: 1) устройства разделения ламп (оно включает узел загрузки, пневмо-вибрационный сепаратор с дробилкой, циклон); 2) многоступенчатой системы очистки отходящих газов, включающей рукавный фильтр, адсорберы, газодувку с компрессором (рис. 2). Технологический процесс переработки ламп на установке «Экотром-2» включает следующие операции: 1) загрузка ламп в приемный шлюз установки; 2) дробление ламп с разделением люмино-

фора, стекла и цоколей; 3) очистка технологических газов с отделением ртутьсодержащего люминофора; 4) адсорбция содержащихся в технологических газах остаточных количеств ртути.

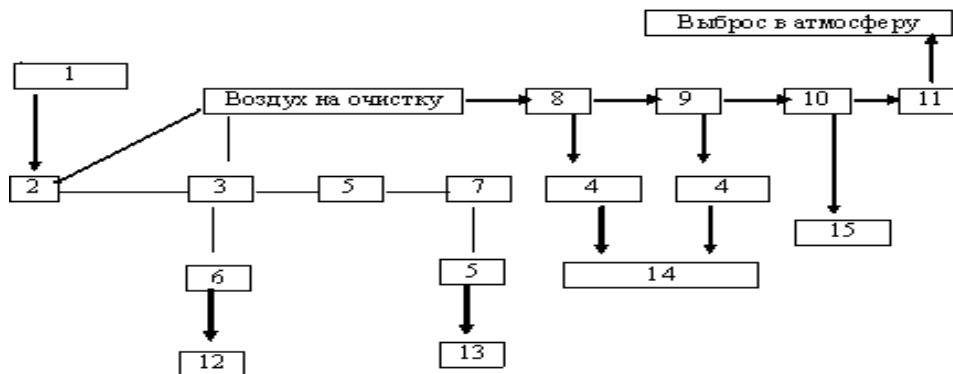


Рис. 2. Общая схема переработки ламп на установке «Экотром-2».

1 – узел загрузки ламп, 2 – механизм измельчения ламп, 3 – пневмо-вибрационный сепаратор, 4 – сборник люминофора, 5 – сборник цоколей, 6 – сборник стеклобой, 7 – демеркуризационно-отжиговая шахтная печь, 8 – циклон, 9 – рукавный фильтр, 10 – адсорбер, 11 – газодувка (компрессор), 12 – стеклобой (на утилизацию), 13 – цоколи (на утилизацию), 14 – ртутьсодержащий люминофор (на переработку), 15 – ртутьсодержащий сорбент (на переработку)

Образующиеся на предприятии промпродукты (ртутная ступпа, черновая ртуть, ртутьсодержащий люминофор) и отходы 1 класса опасности размещаются в специальных герметично закрывающихся емкостях (металлические контейнеры). Осадок сточных вод (шлам) собирается в железобетонном приемке ртутной ловушки под слоем воды и также помещается в герметично закрывающиеся емкости. Стеклобой, цоколи, бумажные мешки и коробки, промышленный мусор, промасленная ветошь, смет с территории, бытовые отходы собираются в герметичные металлические контейнеры, установленные на непроницаемом основании. Стеклобой (после демеркуризации), макулатура, металлом, мусор и т. д., являющиеся отходами 4-го класса опасности, передаются в специализированные предприятия (организации) г. Санкт-Петербурга и Ленинградской области для дальнейшего использования и(или) утилизации или безопасного захоронения.

Все действия, связанные с правильностью временного хранения промпродуктов и отходов, своевременностью их вывоза контролируются ответственными сотрудниками в соответствии с ежегодно разрабатываемым планом-графиком контроля безопасного обращения с отходами на территории предприятия.

Литература

1. Бессонов В.В., Янин Е.П. Оценка эмиссии ртути российскими заводами по производству ртутьсодержащих искусственных источников оптического излучения // Экологическая экспертиза, 2005, № 1, с. 9-30.
2. Бессонов В.В., Янин Е.П. Эмиссия ртути в окружающую среду при производстве газоразрядных ламп в России. – М.: ИМГРЭ, 2004. – 59 с.
3. Янин Е.П. Экологические аспекты производства и использования ртутных ламп. – М.: Диалог-МГУ, 1997. – 41 с.
4. Янин Е.П. Ртутные лампы как источник загрязнения окружающей среды. – М.: ИМГРЭ, 2005. – 28 с.

5. Бессонов В.В. ООО «ЭП «Меркурий» // Каталог природоохранных организаций. Экологические услуги, технологии, оборудование. – СПб.: Санкт-Петербургская торгово-промышленная палата, Ассоциация по экологическому партнерству, 2000, с. 34-36.

6. Бессонов В.В., Янин Е.П. Экологические аспекты производства и использования ртутьсодержащих приборов и устройств // Экологические системы и приборы, 2006, № 4, с. 3-13.

7. Бессонов В.В., Янин Е.П. Экологические аспекты производства и использования ртутьсодержащих химических источников тока // Экологические системы и приборы, 2006, № 8, с. 18-31.

8. Бессонов В.В. Утилизация ртутьсодержащих искусственных источников света на станциях демеркуризации // Эколого-геохимические проблемы ртути. – М.: ИМГРЭ, 2000, с. 139-142.

9. Тимошин В.Н., Макаренко Г.В., Янин Е.П. Вибропневматическая установка «Экотром-2» – эффективное решение проблем утилизации ртутных ламп // 4-й Международный конгресс по управлению отходами. ВэйстТэк-2005. Сборник докладов. – М.: ЗАО «Фирма СИБИКОинтернэшнл, 2005, с. 173.

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ РТУТЬ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Д.К. Донских

ООО «Мерком», Лыткарино, Московская область; ddk2011@yandex.ru

1. На территории России хранится 1,1 млн. т ртутьсодержащих отходов, в которых накоплено до 9000 т ртути, что представляет реальную угрозу национальной безопасности России Ежегодно из мест хранения отходов промышленных предприятий в почвогрунты поступает до 50 тонн, в воздух до 3,5 т ртути [1]. Утилизация ртутьсодержащих отходов требует немалых затрат, а у предприятий, где образуются и накапливаются РСО, нет средств, необходимых для финансирования работы. В то же время эти предприятия обязаны выплачивать значительные средства в виде платежей за загрязнение окружающей среды. Проблема ртутного загрязнения территорий наиболее остро стоит на остановленных предприятиях по производству хлора и каустика (Архангельский, Котласский ЦБК, Усольехимпром, Дзержинское АО “Капролактам”), на территории которых хранится около 3000 т ртути в составе отходов.

2. Крупным источником поступления ртути в окружающую среду являются потребительские товары: термометры и источники света, на производство которых ежегодно расходуется более 30 т ртути. На утилизацию поступает не более 40% потребляемых изделий. Механизм сбора термометров и источников света у населения практически отсутствует.

3. На территории России существует два предприятия, способных достаточно глубоко переработать твердые ртутьсодержащие отходы. Это ЗАО НПП “Кубаньцветмет” (г. Абинск, Краснодарский край) и ООО “Мерком” (г. Лыткарино, Московская обл.). Мощности предприятий оцениваются в 6-10 тыс. т отходов в год, фактически перерабатывается не более 500 т ежегодно. Сдерживающим фактором является отсутствие у предприятий, где накоплены отходы, средств на финансирование работ по утилизации отходов. Это обстоятельство подталкивает предприятия на решение проблем утилизации ртутьсодержащих отходов с использованием непроверенных практикой и незаконных методов.

4. В России действует около 60 предприятий по переработке люминесцентных ламп и приборов с ртутным заполнением. Установки расположены в 50 субъектах Российской Федерации, в 30 субъектах организован сбор и транспортирование ламп на переработку в соседние регионы. В тоже время в значительном количестве регионов (Северный Кавказ, Республика Карелия, Республика Коми, Камчатка, Сахалин) отсутствуют предприятия по сбору, транспортировке и обезвреживанию источников света и приборов с ртутным заполнением. Предстоит целенаправленная работа по организации предприятий по утилизации ртутьсодержащих ламп в отдаленных, изолированных регионах. Вызывает сложности выход Федерального закона от 23 ноября 2009 г. № 261-ФЗ. «Об энергосбережении и повышении энергетической эффективности», предусматривающий переход в ближайшие годы на компактные люминесцентные лампы, потребляемые, в основном, населением страны. Для организации работы по сбору отработанных ламп и термометров у населения с целью их утилизации требуется незамедлительная корректировка действующего законодательства [2, 3].

5. В настоящее время осуществляется разработка стратегии обращения с отходами производства и потребления в России в соответствии с Протоколом № 238 от 13 февраля 2009 г. заседания Совета Безопасности РФ от 30 января 2008г., и Протоколом заседания Межведомственной комиссии Совета Безопасности РФ по экологической безопасности N 1 от 20 марта 2009 г. Комитетом Совета Федерации РФ по обороне и безопасности, Межрегиональной Промышленной Корпорацией «Экоресиклинг» подготовлена Концепция Федеральной целевой программы «Комплексная система переработки отходов производства и потребления и вовлечения вторичных ресурсов в хозяйственный оборот России (2011-2015 гг.), включающая подпрограмму «Ртутьсодержащие отходы». По инициативе Совета Федерации РФ ведется работа по созданию федерального оператора в области рециклинга отходов производства и потребления с ведущей ролью государства.

Литература

1. «Оценка поступлений ртути в окружающую среду с территории Российской Федерации», Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору РФ, Датское агентство по охране окружающей среды. 2005 год.

2. Письмо Роспотребнадзора РФ №01/285-10-23 от 15.01.2010 «О результатах надзора за оборотом ламповой продукции и задачах, связанных с реализацией Федерального закона от 23.11.2009 № 261-ФЗ»/

3. Федеральный закон от 23 ноября 2009 г. № 261-ФЗ. «Об энергосбережении и повышении энергетической эффективности».

ОПЫТ ПРОВЕДЕНИЯ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ ПРОЕКТА «РЕГИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ В ХАБАРОВСКОМ КРАЕ»

П.В. Ивашов¹, Ф.С. Кот²

¹ *Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск, iver@ iver.as.khb.ru;*

² *Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel, fskot@ tx.technion.ac.il*

Проблема утилизации ртуть содержащих люминесцентных осветительных ламп в Хабаровском крае особенно остро стояла в конце 90-ых годов прошлого века, когда в крае отработывалось и отбраковывалось свыше 1 млн. таких ламп. В

основном отработанные лампы хранились на предприятиях, а частично выбрасывались на мусорные свалки, загрязняя ртутью не только атмосферу, но и почвы и водоёмы. В 1995 году Комитет по охране природы Хабаровского края принял решение: организовать в г. Хабаровске «Региональный экологический центр демеркуризации» (РЦД), т.е. предприятие по переработке ртутьсодержащих ламп и приборов на основе установок демеркуризации (УДМ-3000), серийно изготавливаемых и монтируемых на местах фирмой «Инпрон» (г. Чебоксары).

Установка УДМ-3000 имеет сертификат качества и апробирована в ряде городов России. Она компактная – состоит из двух модулей: технологического и фильтровентиляционного, которые устанавливаются непосредственно на пол без специального фундамента и свободно размещаются в помещениях площадью 72 м² и высотой 5 м. Максимальная концентрация ртути в отходящих газах во время работы установки не превышает ПДК (0,0003 мг/м³). Она характеризуется экологической безопасностью внутри помещения, что обеспечивается применением герметических транспортных контейнеров для ламп. Для работы УДМ-3000 производительностью переработки 3000 ламп в сутки требуется 25 кВт/час и 150 литров воды в час. Годовая производительность установки 750000 штук ламп при среднем весе одной лампы 0,85 кг. В комплект установки входит переносной газо-ртутный анализатор, с помощью которого можно определять наличие паров ртути в воздухе при концентрации от $1,0 \cdot 10^{-4}$ мг/м³.

Технология утилизации ламп следующая. Из транспортных контейнеров ртутьсодержащие лампы поштучно подаются дозирующим устройством в ножевую дробилку, которая обеспечивает дробление ламп до крупности стекла 30 мм. Стеклобой подвергается термической обработке в шнековой печи при температуре 350–450° С. В течение 30 минут ртуть полностью переходит в газообразное состояние и потоком технологических газов уносится в фильтр-дожигатель, где при контакте газа с поверхностью электронагревателей при температуре 800–900° С происходит сгорание органических соединений, находящихся в газообразном состоянии. Из фильтра-дожигателя технологические газы направляются в конденсатор, где охлаждаются при температуре 35–40° С, и там происходит конденсация основной части ртути. Конденсированная ртуть с примесью продуктов уноса – ступпа – является конечным продуктом переработки ламп. После осаждения основной части ртути в конденсаторе технологический газ поступает в адсорбер, где происходит поглощение ртути на химическом поглотителе (активированный уголь). После чего технологический газ, содержащий не более 0,01 г/м³ ртути, сбрасывается в фильтр вентиляционного модуля, где очищается до 0,00005 мг/м³ и выбрасывается в атмосферу. Ступпа из конденсатора, а отработанный сорбент (химический поглотитель) из адсорбера выгружаются в герметическую тару, маркируются и отправляются на Краснодарский ртутный рудник для извлечения ртути. Демеркуризованный стеклобой используется в производстве строительных материалов. Нормативные показатели годовой работы установки УДМ-3000 следующие. Общий вес ступпы при содержании ртути 35 масс.% 137,75 кг/год. Содержание ртути в ступпе 47,5 кг/год. Общий вес сорбента (химического поглотителя) при содержании ртути 5 масс.% 94,6 кг/год. Содержание ртути в сорбенте 4,73 кг/год. Общий вес стеклобоя 262,3 т/год. Содержание ртути в стеклобое 0,26 кг/год.

Вышеизложенные технологические особенности и нормативные показатели работы установки УДМ-3000 были приемлемы для Заказчика – Комитета по охране природы Хабаровского края, который после согласования с городскими властями заказа на планирование проекта, выбора площадки начал строительство

здания для УДМ-3000 по адресу: переулок Литовский, 17 Железнодорожного района г. Хабаровска, не известив об этом население. Эта территория известна в г. Хабаровске как «пос. им. Горького», поскольку расположена рядом с заводом им. Горького. Население, узнав, что на территории их проживания строится «завод» по переработке ртутьсодержащих ламп, на митинге заявило протест администрации города и края. Многочисленные краевые и городские экологические комиссии, в которых не было специалистов по ртути, давали однозначное заключение, что всё делается правильно и законно согласно проекту. Но такие заключения население не устраивали. Тогда администрация города решила обратиться к учёным ИВЭП ДВО РАК П.В.Ивашову и Ф.С. Коту с просьбой провести независимую биогеохимическую экспертизу проекта РЦД. Строительство здания для установки УДМ-3000 приостановили до получения результатов независимой экспертизы. Наш опыт исследований в области геохимии и биогеохимии ртути позволял выполнить эту задачу [1–5].

В феврале 1998 года, проработав и изучив всю проектную документацию, а также материалы ранее проведенных ведомственных экспертиз, мы пришли к заключению: проектирование и выбор площадки под строительство РЦД в городской среде Хабаровска прошло с нарушением санитарных норм размещения инфраструктуры планируемого предприятия. Доводы были следующие.

1. Заказчик не провёл предварительную экологическую экспертизу планируемого РЦД на предпроектном этапе, не поставил в известность население посёлка и общественность Хабаровска о строительстве в жилом массиве в черте города предприятия I класса экологической опасности, хотя и с допустимыми по ПДК выбросами ртути. Между тем планировать, строить и размещать всю инфраструктуру химического предприятия I класса экологической опасности вблизи мест постоянного проживания людей или мест их постоянной работы – недопустимо. Задание на проектирование РЦД было дано как на предприятие по утилизации вторичных ресурсов (бытовых отходов – мусора) IV класса, т.е. меньшей экологической опасности. Тем самым еще на проектном этапе были нарушены нормативы по отводу территории на санитарную защитную зону (СЗЗ): вместо 1 км (по санитарным нормам – СН 245-71) для I класса экологической опасности было отведено лишь 50 м как для IV класса экологической опасности. Расширить же на выбранной площадке СЗЗ нет возможности, так как с севера она ограничена индивидуальными гаражами населения, с востока и юга территорией завода им. Горького, а с запада – базой ОАО «СУ-273».

Таким образом, выбранный участок местности под РЦД не удовлетворяет требованиям инфраструктуры химического предприятия I класса экологической опасности по демеркуризации ртутьсодержащих ламп и приборов.

2. Выбранный участок под РЦД не удовлетворяет требованиям не только СЗЗ, но и по инфраструктуре технологического цикла процесса демеркуризации. Так, проектом не предусмотрено помещение для пункта приёма ртутьсодержащих ламп и приборов непосредственно от населения по принципу обмена перегоревших ламп и отработанных приборов на новые. Таким образом, главный недостаток проекта – нет резерва площадей для расширения инфраструктуры РЦД.

3. Проектом не предусмотрены пути ликвидации возможных последствий стихийно возникающих чрезвычайных и аварийных ситуаций на объекте демеркуризации, например, при пожаре, когда будет залповый выброс ртути, который приведёт к экологической катастрофе и к необходимости отселения (эвакуации) населения.

4. Экологическую опасность будут представлять для населения производственные и хозяйственно-бытовые сточные воды даже при штатной работе уста-

новки УДМ-3000. Проектом не предусмотрена очистка таких вод от ртути, неизбежно загрязняющихся при технологическом цикле демеркуризации. Слить же ртутьсодержащие воды в городскую канализацию – недопустимо. Отводить сточные воды с ртутью в пониженные участки местное тоже нельзя, поскольку в застойных условиях возникнет восстановительная среда, в которой ртуть будет реагировать с органическим веществом, что приведёт к образованию токсического ядовитого соединения – метилртути. При испарении воды с ртутью из искусственных водоёмов будет происходить эмиссия ртути, т.е. произойдёт вторичное загрязнение воздушной среды.

5. Претензии жителей пос. им. Горького в связи с выбранной площадкой под будущий РЦД справедливы, законны и обоснованы (изложены в коллективном заявлении на имя Главы администрации Хабаровского края от 24 декабря 1997 г.). Поэтому решение краевых и городских властей о приостановлении строительства РЦД было правильное.

Заключение. На основании вышеизложенных доводов независимые эксперты считают, что выбранный участок для строительства и последующей эксплуатации «Регионального экологического центра демеркуризации» в пос. им. Горького г. Хабаровска по адресу пер. Литовский, 17 непригоден по экологическим критериям охраны окружающей среды и здоровья проживающего населения. Необходим выбор новой площадки. Поэтому приостановленное строительство РЦД по вышеуказанному адресу возобновлять не следует. Новый участок должен удовлетворять требованиям санитарной защитной зоны всей инфраструктуре функционирования РЦД – комплекса производственных, складских, подсобных и служебных площадей, а также подъездных путей как предприятия химического производства I класса экологической опасности, конечным продуктом которого является получение металлической ртути из вторичного сырья – отработанных люминесцентных ртуть содержащих ламп, приборов и материалов. Наше экспертное заключение имело решающее значение: был выбран новый участок под РЦД в окрестностях г. Амура Комсомольского района Хабаровского края, т.е. далеко за пределами г. Хабаровска. Там был спроектирован, построен и функционирует «Региональный экологический центр демеркуризации» с 2003 года. По состоянию на 2004 год на РЦД было утилизировано свыше 400 000 отслуживших свой век ламп, которые сейчас свозятся в г. Амурск со всего Хабаровского края. В настоящее время на РЦД работает две установки УДМ-3000, одна из которых перерабатывает люминесцентные лампы, а другая занята на переработке анодов, применявшихся в ртутном электролизе на хлорном заводе бывшего «Амурскбумпрома».

Литература

1. *Ивашов П.В.* К методике поисков ртутных месторождений в горно-таежных условиях // Разведка и охрана недр. 1961. № 6. С. 38–39.
2. *Ивашов П.В.* Биогеохимическая индикация загрязнения окружающей среды химическими элементами // Тихоокеанская геология. 1996. № 1. С. 142–148.
3. *Ивашов П.В., Кот Ф.С., Пан Л.Н. и др.* Теоретические основы биогеохимической экспертизы окружающей среды. Владивосток: Дальнаука, 1998. 157 с.
4. *Кот Ф.С.* Биогеохимия ртути и других рассеянных металлов в ландшафтах Среднего и Нижнего Амура: Автореф. дисс.... канд. географ. наук. Владивосток: ТИГ ДВО РАН, 1995. 27 с.
5. *Кот Ф.С.* Рассеянные металлы в донных отложениях р. Амур и зоны смешения в Охотском море // Геохимия. 1998. № 1. С. 102–107.

СМЕНА КОНЦЕПЦИИ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ РЕМЕДИАЦИИ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ И ТЕРРИТОРИЙ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ РТУТЬЮ

М.А. Илющенко, Л.В. Яковлева

*Алматинский институт энергетики и связи, Республика Казахстан;
tai4Hg@gmail.com*

Случаи ремедиации водных объектов и территорий, загрязненных ртутью, до последнего времени были единичными, а их эффективность дискуссионна. Первым и классическим примером подобного рода работ являются усилия Японии по ликвидации последствий обнаруженного в 1960 г. ртутного загрязнения залива Минамата (площадь акватории около 3 км², глубина - 30 м) и впадающей в него небольшой речки (расход воды 1 м³/с, максимальная концентрация ртути в речных отложениях 0,3%), вызванного деятельностью ацетальдегидного производства (в 1932-1968 гг. было израсходовано от 380 до 455 т ртути), до 1961 г. не имевшего сооружений для очистки сточных вод от ртути [1-4]. Как оказалось, именно это загрязнение залива являлось причиной эпидемии неизвестной болезни, поражавшей с 1953 г. местное население и животных, широко использовавших морепродукты в питании (содержание ртути в рыбе в начале 60-х гг. достигало 10 мг/кг). После острой борьбы местного населения и общественных организаций с Правительством и компанией-загрязнителем с 1974 по 1990 гг. был выполнен беспрецедентный для того времени ремедиационный проект. Наиболее загрязненный участок залива площадью 0,582 км² (максимальная концентрация ртути в его донных отложениях составляла 559 мг/кг), был огорожен стальными сваями, образовавшими непроницаемую для твердых наносов стену. Осадки с содержанием ртути 25-100 мг/кг, покрывавшие дно залива на площади 1,51 км², были осторожно откачены, так чтобы не нарушить более чистые отложения, и в виде пульпы перемещены внутрь огороженного периметра по трубам. Всего было изолировано 1,51 млн. м³ осадков, в которых находилось 80% от поступивших из реки в залив приблизительно 150 т ртути. Сверху высокозагрязненные осадки были засыпаны чистой почвой, в результате был образован холм, на котором был разбит Эко Парк. Общие затраты на работы по очистке ртутного загрязнения залива Минамата составили около 0,5 миллиардов долларов США (48 миллиардов иен). Тем не менее, оценка эффективности этих работ официальными властями [1] и независимым ученым [4] была существенно различной. Первые связывали снижение содержания ртути в рыбе и моллюсках ниже 0,4 мг/кг исключительно с предпринятыми мероприятиями по ремедиации, второй отметил важность (возможно, первостепенную) естественных процессов самоочистки, в частности, влияние «исторического» ливня 1982 г., когда в течение 3 часов на окружающие залив холмы выпало 400 мм осадков. Ливневые воды смыли в акваторию залива и прилегающего моря огромные объемы чистых почв, которые в виде свежих наносов перекрыли загрязненные осадки. Однако, что бы ни являлось основной причиной снижения концентрации ртути в рыбы и моллюсках, но она постепенно достигла уровня, позволившего в 1997 г. снять ограничения на продажу морепродуктов населению.

Понять смысл разногласий в оценке эффективности очистных работ в Минамата позволяет приведенная на рис. 1 диаграмма, иллюстрирующая соотношение объемов ртутных отходов, оставшихся после закрытия доставшихся Казахстану в наследство от бывшего Советского Союза крупных химических производств, использовавших ртуть [5]. Из диаграммы видно, что объемы этих отходов растут в геометрической прогрессии обратно пропорционально concentra-

ции содержащейся в них ртути. Соответственно, объем оставшихся в заливе Минамата и прилегающем море наносов, загрязненных ртутью ниже 25 мг/кг и содержащих 20% поступившей ртути, был на порядок больше, чем объем извлеченных осадков с концентрацией 25-559 мг/кг. Этот огромный объем осадков, содержащих относительно невысокие концентрации высокомобильной ртути, должен был являться мощным источником поступления метиловой ртути в морскую воду и биоту в результате деятельности микроорганизмов. Остановить их действие могла только иммобилизация ртути за счет ее сорбции глинами и/или образования сульфидных форм, а также захоронение ртутьсодержащих осадков под слоем свежих отложений.

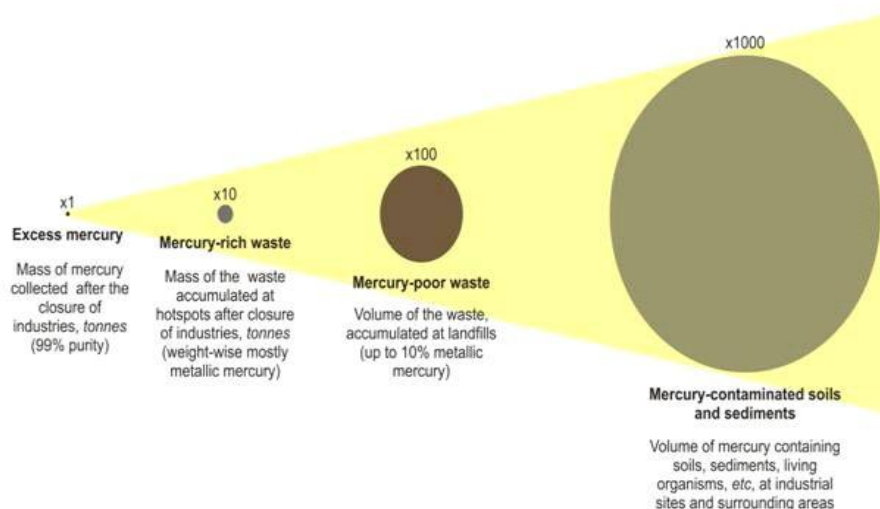


Рис. 1. Соотношение объемов богатых и бедных ртутьсодержащих отходов на закрытых в конце XX в. химических производствах Казахстана, подлежащих демеркуризации.

Согласно существующей в СССР до середины 80-х гг. практике демеркуризационных работ перерабатывалась только та ртуть, которая находилась в первой и, иногда, во второй позициях рис. 1. Эти ртутные отходы подвергались дистилляции, а полученная «вторичная ртуть» возвращалась для промышленного использования наряду с «первичной ртутью». После падения спроса на металлическую ртуть на рубеже XX/XXI вв. стало экономически невыгодно перерабатывать даже те ртутные отходы, которые находятся в первой позиции рис.1, и они стали поступать неочищенными на теневой ртутный рынок в качестве дешевой металлической ртути низкого качества для использования в старательской золотодобыче [6]. Переработку ртутных отходов, находящихся на третьей и четвертой позициях рис. 1, ввиду их огромных объемов и низкого содержания в них ртути, по экономическим причинам **принципиально невозможно** осуществлять с помощью термических или других дорогостоящих методов, основанных на физических принципах. Даже их простая экскавация и транспортировка в могильники столь дороги, что богатая Япония в Минамата смогла позволить себе с помощью дешевого трубопроводного транспорта переместить на расстояние 1-2 км только пульпу, приготовленную из осадков с содержанием ртути более 25 мг/кг. Проект Всемирного банка в Центральном Казахстане (с финансированием в 97,42 млн. долларов) [7-8], предполагающий переместить автотранспортом на полигон, находящийся на расстоянии 12-30 км от промышленной площадки бывшего аце-

тальдегидного производства (в 1950-1997 гг. было израсходовано 2352 т ртути) и загрязненной им реки Нуры, несколько млн. т ртутьсодержащих отходов с содержанием ртути более 10 мг/кг, в том числе 1,8 млн. м³ речных отложений (илов), столкнулся с серьезными организационными и экономическими затруднениями. Эти трудности достигли пика в 2010 г. (год запланированного завершения проекта), когда подрядчики после очистки промышленной площадки и территории очистных сооружений приступили к экскавации залежей ртутьсодержащих илов в русле и берегах реки.

Приведенные примеры показывают, что усилия, направленные на минимизацию до безопасного уровня риска от ртутных отходов за счет проведения ремедиационных работ только путем физического извлечения ртути или загрязненных ртутью материалов из окружающей среды, не имеют никаких шансов достичь цели из-за экономического барьера. Между тем техногенные ртутьсодержащие илы реки Нуры (среднегодовой расход воды около 6 м³/с) являются новым типом аллювиальных отложений [9]. Они представляют собой угольную золу тепловой электростанции, сорбирующую растворимые и взвешенные формы ртути, поступавшие в реку со сточными водами ацетальдегидного производства. В 60-70-е гг. местная электростанция сбросила в реку Нуру около 6 млн. т золы в месте, находящемся в 1 км выше по течению от сброса не очищенных от ртути сточных вод [10] и, скорее всего, тем самым предотвратила экологическую катастрофу, аналогичную японской. В настоящее время береговые и русловые залежи золы, содержащие ртуть на уровне 10-150 мг/кг и мощностью до 3 м, распространены по реке Нуре на расстояние до 30 км ниже г. Темиртау. Ртутьсодержащая зола также повсеместно перемешана с почвой в затопляемой во время весеннего паводка пойме реки [11-12]. Большую часть года содержание ртути общей в воде реки Нуры находится ниже 500 нг/л, однако во время паводка ее концентрация на наиболее загрязненном 30-ти км участке достигает 3000-5000 нг/л. Тем не менее, концентрация ртути в пробах речной воды, профильтрованных через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, не превышает 20 нг/л независимо от сезона и места отбора. Это указывает на то, что зола прочно удерживает ртуть, которая распространяется вниз по течению главным образом в составе наносов, находящихся во взвешенном состоянии. Относительно низкое содержание ртути в нехищной рыбе на загрязненном 100 км участке реки Нуры (средняя концентрация ртути общей в филе рыбы составляет 0,5 мг/кг сухого веса) также подтверждает относительно высокую иммобилизацию ртути в речных осадках [13] и делает весьма спорной идею извлечения из реки отложений с содержанием ртути выше 10 мг/кг. Лабораторное исследование процесса поглощения растворимых ртутных соединений угольной золой позволило предположить, что первоначально обратимая физическая адсорбция ртути в результате протекания процесса «старения» золы постепенно трансформируется в необратимую хемосорбцию, когда заметная десорбция ртути не наблюдается даже при действии крепких кислот [10]. Как и в случае ртутного загрязнения в заливе Минамата произошедший в реке Нуре процесс самоочищения указывает путь для разработки недорогих технологий, позволяющих проводить эффективное снижение рисков от загрязнения донных отложений не за счет извлечения из водоема их наиболее загрязненной, но наименьшей по объему части, но за счет иммобилизации ртути во всех загрязненных отложениях.

Иммобилизация ртути за счет сорбции глинами происходит также при распространении загрязненных подземных вод. В Павлодаре, в Северо-Восточном Казахстане, после закрытия хлор-щелочного производства был обна-

ружен шлейф загрязненных ртутью подземных вод шириной 200 м, который на глубине 18-5 м распространился над водоупорным слоем глин от подземных «горячих очагов» металлической ртути на расстояние до 2,5 км [14]. При проведении ремедиационных работ эти очаги, содержащие более 1000 т ртути (в основном, в виде металлической ртути), были изолированы от подземных вод с помощью глиняных противодиффузионных завес по типу «стена в грунте», достигающих водоупора. Так как вмещающие водоносные породы имели многочисленные прослойки глин и суглинков, хорошо сорбирувавших растворенную ртуть, концентрация ртути в подземных водах в пределах шлейфа загрязнения стала заметно снижаться уже через год после завершения работ, несмотря на сохраняющиеся ртутное загрязнение верхнего слоя почв [14]. Процесс иммобилизации ртути в подземных водах может быть ускорен за счет заселения водоносных пород анаэробными сульфатредуцирующими бактериями, продуктом жизнедеятельности которых является сероводород. Сероводород связывает как растворенные, так и сорбированные на глине неорганические ртутные соединения в труднорастворимый сульфид ртути, при этом за счет подбора питательных веществ оказывается возможным минимизировать бактериальное метилирование ртути. Ремедиационная технология, основанная на этом принципе, в настоящее время разрабатывается в Казахстане, и уже успешно прошла пилотные лабораторные испытания [15]. Ее важным достоинством является возможность снижения концентрации растворенной ртути и других тяжелых металлов в подземных водоносных комплексах, не содержащих глинистых пород, и за счет этого обладающих низкими сорбционными свойствами.

Одним из эффективных инженерных решений, использованных в процессе демеркуризационных работ в Павлодаре, было сооружение подземного могильника для загрязненного ртутью оборудования и строительных конструкций в непосредственной близости (50 м) от места разборки производственных зданий. Это позволило значительно снизить транспортные расходы и риски расширения ореола ртутного загрязнения за счет потерь ртути при транспортировке ртутьсодержащих материалов. Могильник представлял собой котлован, на дне которого на глубине 2,0-3,8 м был устроен глиняный противодиффузионный экран мощностью 0,5 м. Строительные материалы и оборудование были залиты грунтоцементным раствором и образовали монолитный бетонный массив, который сверху был покрыт грунтоцементной смесью толщиной 0,5 м с последующим асфальтным покрытием толщиной 6 см. Образовавшееся хранилище ртутных отходов имело размеры в плане вместе с откосами 102x155 м и общую площадь 15671 м². Постдемеркуризационный мониторинг, проводившийся в течение пяти лет после сооружения могильника, показал отсутствие опасной эмиссии ртути из могильника, как в подземные воды, так и атмосферу [14]. Безопасность подобного могильника может быть значительно увеличена, если вместо иммобилизующего ртуть бетона, приготовленного на основе цемента, использовать серобетон, приготовленный из полимерной серы [16].

Иммобилизация ртути не является единственным процессом, который может быть положен в основу недорогих природоохранных технологий для ремедиации мест ртутного загрязнения. При исследовании эмиссии паров ртути в атмосферу с поверхности почв сельскохозяйственного использования в пойме реки Нуры было обнаружено, что на картофельном поле, периодически орошаемом и культивируемом, эта эмиссия была в три раза выше, чем на расположенном рядом целинном участке. Это было обусловлено более благоприятными условиями для жизнедеятельности аэробных почвенных бактерий, восстанавливающих

ртутные соединения в высоколетучую элементарную ртуть. Исследование возможностей интенсификация этого процесса может привести к созданию биотехнологии по извлечению ртути из слабозагрязненных сельскохозяйственных почв, являющихся одним из источников поступления ртути в продукты питания.

Литература

1. Minamata Disease. The History and Measures. 2002. ENVIRONMENTAL HEALTH DEPARTMENT MINISTRY OF THE ENVIRONMENT. <http://www.env.go.jp/en/chemi/hs/minamata2002/index.html>
2. National Institute For Minamata Disease. MINISTRY OF THE ENVIRONMENT. <http://www.nimd.go.jp/english/index.html>
3. *Y.Hosokawa* Remediation Work for Mercury Contaminated Bay - Experiences of Minamata Bay Project, Japan. *Water Science and Technology*, 1993, V.28, N 8-9, P.339- 348.
4. *A.Kudo* Natural and artificial mercury decontamination – Ottawa River and Minamata Bay (Yatsushiro Sea). *Water Science and Technology*, 1992, V.26, N 1-2, P.217-226.
5. UNEP DTIE draft report March, 2010 on "Development of Option Analysis and Pre-Feasibility Study for the Long Term Storage of Mercury in Asia and the Pacific".
6. *M.M.Veiga, R.F.Baker* Protocols for Environmental and Health Assessment of Mercury Released by Artisanal and Small-Scale Gold Miners. GEF/UNDP/UNIDO. Vienna, Austria, 2004.
7. World Bank Report No: 25716-KZ Project Appraisal Document On A Proposed Loan In The Amount Of US \$40.39 Million To The Government Of Kazakhstan For The Nura River Cleanup Project. 2003.
8. Л.Зайцева Ртутный проект зашкалил за \$ 97 млн. Газета «Казахстанская правда» от 04.09.2009
9. *Е.П.Янин* Экогеохимическая оценка загрязнения реки Нуры ртутью. Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов. Москва 1989, 43 с.
10. *М.Илющенко, Е.Лапшин, А.Делибар, Т.Тантон* Влияние золы гидроудаления КарГРЭС-1 на снижение риска ртутного загрязнения реки Нуры. *Промышленность Казахстана*. №3 (30), 2005, С. 60-63.
11. *S.Heaven, M.A.Ilyushchenko, T.W.Tanton, S.M.Ullrich, E.P.Yanin* Mercury in the River Nura and its floodplain, Central Kazakhstan: I. River sediment and water. *The Science of the Total Environment*, V. 260, 2000, P. 35-44
12. *S.Heaven, M.A.Ilyushchenko, I.M.Kamberov, M.I.Politikov, T.W.Tanton, S.M.Ullrich, E.P.Yanin* Mercury in the River Nura and its floodplain, Central Kazakhstan: II. Floodplain soils and riverbank silt deposits. *The Science of the Total Environment*, V. 260, 2000, P. 45-55
13. *S.M.Ullrich, M.A.Ilyushchenko, G.A.Uskov, T.W.Tanton* Mercury distribution and transport in a contaminated river system in Kazakhstan and associated impacts on aquatic biota. *Applied Geochemistry*, 22, 2007, 2706-2734.
14. Ртутное загрязнение в Павлодаре. <http://hg-pavlodar.narod.ru>
15. *S.A. Abdrashitova, R.Devereux, W.Davis-Hoover* "Possibilities of bacteria use for remediation of mercury contaminated groundwater. ISTC Science Workshop at the International Conference on Mercury as a Global Pollutant. ICMGP 2009 (7- 12 June 2009) Guizhou's Great Hall of the People Guiyang, China. The International Science and Technology Center, 2009. <http://hg-kazakhstan.narod.ru>.
16. Hagemann. Technologies for the stabilization of elemental mercury and mercury-containing wastes. GRS 252. Final Report, October 2009. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH. <http://www.grs.de/content/grs-252-technologies-stabilization-elemental-mercury-and-mercury-containing-wastes>.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МЕТОДА ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ ГРАНОЗАНА

В.В. Косенко^{1,2}, Л.М. Левченко¹, В.Н. Митькин¹, А.А. Галицкий¹, Ж.О. Бадмаева³

¹ *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, luda@niic.nsc.ru;* ² *ООО «Сибртуть», Новосибирск;* ³ *Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск*

Известно, что гранозан применяется как фунгицид и бактерицид для предпосевной обработки семян зерновых, бобовых и других культур. Гранозан обладает кожно-резорбтивным действием и кумулируется в организме. Пары гранозана в 2 раза токсичнее паров ртути. Предельно допустимая концентрация гранозана в воздухе рабочей зоны 0,005 мг/м³ (по ртути). Гранозан представляет собой смесь, содержащую 2% этилмеркурхлорида, 1% красителя, 1% минерального масла и наполнитель. Основным действующим веществом гранозана является этилмеркурхлорид $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Hg-Cl}$. За годы использования гранозана, накоплены тонны этого продукта, и в силу этого возникла задача утилизации ртутьсодержащего пестицида. Целью настоящей работы было физико-химическое исследование свойств гранозана и разработка способов его демеркуризации.

Первоначально были проведены эксперименты по определению содержания ртути в гранозане. Содержание ртути в гранозане проводили следующим образом: навеску 10 г гранозана двукратно нагревали с 30 мл разбавленной HNO_3 (1:3), раствор отстаивали, переносили на фильтр. Осадок на фильтре промывали разбавленной HNO_3 . Фильтрат упаривали до минимального объема для отгонки избытка кислоты, затем доводили до объема 25 и 50 мл. В полученном растворе определяли концентрацию ртути методом ААС. Найдено содержание ртути в гранозане $0,9 \pm 0,1\%$ мас.

Эксперименты по водному выщелачиванию растворимых форм ртути из гранозана показали, что 0.57% ртути в образце находится в водорастворимой форме, что существенно превышает ПДК.

Термоаналитическое исследование проводили в воздушной среде, используя керамические тигли на компьютеризованном дериватографе Q-1000°C, снабженным местным вакуумным отсосом и поглотителем для улавливания ртути из газовых продуктов термолитиза на навесках 100 мг. Скорость съемки - 10 град/мин, до температуры -950°C. На рис. 1-2 приведены дериватограммы гранозана и его смеси с $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Сравнение вида дериватограмм рис. 1-2 показывает, что в области 500-900°C процесс термолитиза исходного гранозана сопровождается достаточно сильным экзоэффектом (вероятно горение органической части этилмеркурохлорида), который резко уменьшается для смеси гранозана с 5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Эта особенность связана, с тем, что добавление щелочного продукта приводит к разложению остатков этилмеркурохлорида. В табл. 1 приведена степень извлечения ртути от температуры нагрева. Показано, что выше 420°C ртуть практически нацело удаляется из гранозана.

ИК-спектры были записаны на Фурье ИК-спектрофотометре SCIMITAR Series FTS 2000 (DIGILAB) в диапазоне 350-4000 cm^{-1} , а также на Фурье ИК-спектрометре Bohmet в диапазоне 190-600 cm^{-1} . Съёмка Фурье ИК-спектра проводилась по методике на пропускание. Образцы для ИК-исследований в области частот 380-4000 cm^{-1} готовили путем тщательного перемешивания и растирания взвешенной навески 1.0 мг в 3 г высушенного KBr, с последующим таблетированием.

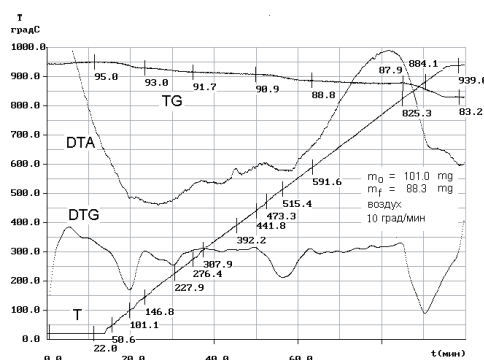


Рис. 1. Дериватограмма гранозана.

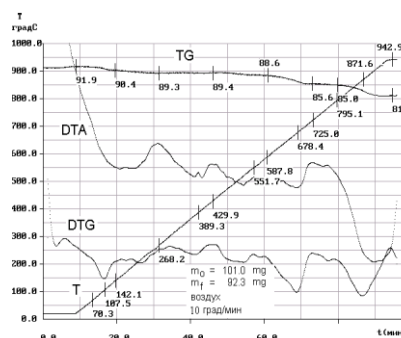


Рис. 2. Дериватограмма гранозана с 5% Ca(OH)₂

Таблица 1. Степень извлечения ртути при термообработке проб гранозана

Проба	Навеска, мг	Али-квота, мл	Найдено Hg, мг/л	Содержание Hg, мг	Содержание Hg в пробе, % _{мас.}	Степень извлечения Hg, % _{отн.}
Гранозан (синий)	53.1	50	9.6±0.05	0.48	0.90	
Гранозан (420°C)	509.6	50	0.13±0.01	0.0065	0.00128	99.86
Гранозан (900°C)	398.0	50	0.07±0.01	0.0035	0.00089	99.91

Результаты ИК-спектроскопического исследования показали, что в исходном гранозане четко обнаруживаются колебания связей природного талька, а также полосы карбоната. В частности, полосы поглощения при 669 см⁻¹ относятся к симметричным колебаниям ν_{sim} (Si-O-Si), 1015 см⁻¹ - ν (Si-O), ~ 1050 см⁻¹ - ν_{asim} (Si-O-Si), 420-534 см⁻¹ – колебания SiO₄-тетраэдров. Полоса поглощения при 1448 см⁻¹ и плечо при 875 см⁻¹ принадлежит колебаниям связей >C=O в карбонате, слабое композитное колебание при 1651 см⁻¹ можно отнести к водородным связям сорбированной влаги, широкая полоса при 3430 см⁻¹ также относится к сорбированной влаге, а острый пик при 3677 см⁻¹ относится к ν колебаниям гидроксидов в связях типа Me-OH, характерных для гидроксидов металлов I и II группы – щелочных и щелочноземельных металлов. Характерные полосы валентных колебаний для связей HgO (ν_3 при 480, 580 см⁻¹, 574 см⁻¹) обнаружить не удалось.

В длинноволновой части Фурье ИК-спектра при 345 см⁻¹ обнаружено колебание, отсутствующее в спектре природного талька, которое предположительно можно отнести к валентным колебаниям связи ν_3 Hg-Cl. Поскольку полоса валентного колебания ν_3 Hg-Cl для кристаллического HgCl₂ обычно наблюдается в области 365-375 см⁻¹. Возможно, что обсуждаемая слабая полоса при 345 см⁻¹ может относиться к колебанию связи Hg-Cl в ситуации, когда реализуется связь типа Cl-Hg-O-Si, например, при матричной фиксации изолированного координационного центра на силикатной “стенке”.

Данные прецизионного РФА по гранозану и продуктам его термообработки представлены в табл. 2. Из этих данных вытекает, что в исходном продукте обнаружены только фазы природного талька Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ (PDF карточка – 13-558), карбоната магния MgCO₃ (PDF карточка – 86-2345), и незначительное количество фазы, слабые рефлекссы которой совпадают с наиболее интенсивными рефлекссами сулемы HgCl₂ (PDF карточка – 85-722).

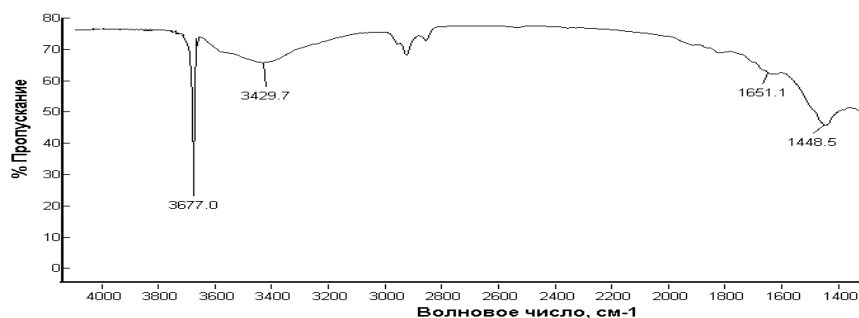


Рис. 3. Фурье ИК-спектр образца гранозана в области 1400-4000 см⁻¹.

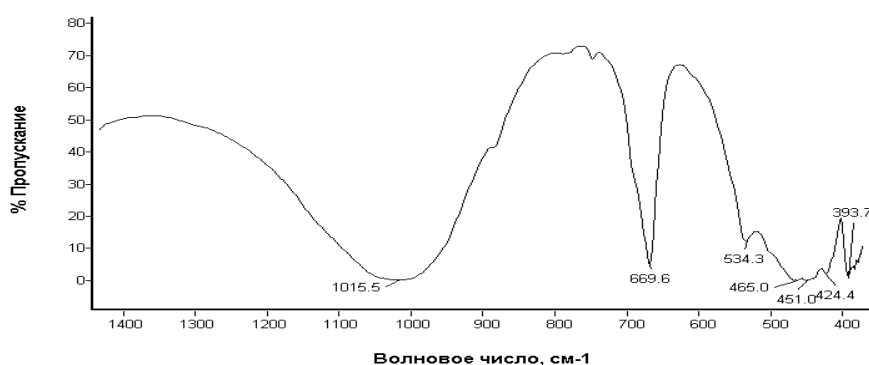


Рис. 4. Фурье ИК-спектр образца гранозана в области 400-1400 см⁻¹.

Таблица 2. Данные РФА гранозана и продуктов термолитиза

Характеристика образца	Кристаллические фазы	Карточка по PDF
Гранозан	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ MgCO ₃ , HgCl ₂	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ – 13-558 MgCO ₃ – 86-2345 HgCl ₂ – 85-722
Прокаливание гранозана на воздухе при 420°C	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ MgCO ₃	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ – 13-558 MgCO ₃ – 86-2345
Прокаливание гранозана на воздухе при 900°C	MgSiO ₃ – энстатит	MgSiO ₃ – 19-768
Гранозан + 5% Ca(OH) ₂	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ MgCO ₃ , CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ HgCl ₂	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ – 13-558 MgCO ₃ – 86-175 CaCO ₃ – 85-1108 Ca(OH) ₂ – 76-571 HgCl ₂ – 85-722
Гранозан + 5% Ca(OH) ₂ Прокаливание на воздухе до 500°C	MgSiO ₃ – энстатит	MgSiO ₃ – 19-768

Из данных РФА также вытекает, что кристаллическая решетка природного талька Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ достаточно устойчива к нагреванию, если отсутствует добавка Ca(OH)₂. Об этом свидетельствуют ИК-спектры и РФА образца гранозана, обработанных до 420°C, в которых почти нет каких-то изменений в матрице,

кроме исчезновения рефлексов HgCl_2 , что связано с сублимацией сулемы при температурах выше 320°C .

Для сильно прокаленных образцов (900°C) в ИК-спектрах почти полностью исчезают карбонатные полосы, очень сильно уменьшается полоса $\nu(\text{OH})$ при 3667 см^{-1} , а также меняется характер и расщепление полос от талька в области $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$, хотя общий мотив полос поглощения остается, что свидетельствует о полном сохранении силикатного каркаса во всех случаях, но немного меняются частоты колебаний. Такой характер изменений отвечает и изменениям в дифракционных картинах. Это связано с тем, что смесь талька с карбонатом магния при температурах $700\text{--}900^\circ\text{C}$ переходит в плохо закристаллизованный силикат магния MgSiO_3 в кристаллической модификации так называемого энстатита. Тот же самый энстатит образуется и при нагревании смеси талька с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, но в этом случае процесс проходит не при 900°C , а при более низких температурах – до 500°C .

Был отработан процесс демеркуризации гранозана раствором полисульфида кальция на навесках 10, 50 г. Соединения ртути в гранозане могут быть переведены с сульфид ртути полисульфидным раствором кальция. Для экспериментов было взято 8 навесок по 50 г гранозана в пластиковые стаканчики. Предварительными экспериментами было установлено, что равномерное смачивание гранозана с получением однородной консистенции происходит при добавлении к навеске (50 г) aliquоты воды 25 мл. В табл. 3 приведены соотношения компонентов в различных экспериментах (1-8) при проведении процесса демеркуризации.

Таблица 3. Соотношения и условия проведения экспериментов

№ эксперимента (навеска 50 г гранозана)	Соотношения и условия проведения экспериментов
1	25 мл воды
2	9,5 мл р-ра $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 0,5 мл ЦР* + 15 мл H_2O
3	8 мл р-ра $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 2 мл ЦР + 15 мл H_2O
4	5 мл р-ра $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 5 мл ЦР + 15 мл H_2O

* ЦР – цементирующий полисульфидный раствор кальция.

В качестве ЦР был использован раствор с содержанием сульфидной серы 4,18%, который был приготовлен в цеховых условиях в количестве 75 л. Содержание серы определено фотоколориметрически. Все смеси были тщательно перемешаны и оставлены на 2 сут. Затем все полученные смеси были залиты до 100 мл воды, тщательно перемешаны и выдержаны в течение 3-х часов, затем отфильтрованы и фильтрат передан на анализ содержания ртути методом ААС. В табл. 4 приведены результаты анализа содержания ртути в фильтрах. Наилучший результат показал эксперимент № 4, близко к уровню ПДК (0.0021 мг/г).

Таблица 4. Результаты анализа содержания ртути

№ эксперимента	S^{2-} , мг	C_{Hg} в фильтрате, мг/л	Кол-во Hg, отмываемое 1 л воды с 1 г навески, мг/г
1	0 (без ЦР)	102 (0.02%)	2,04
2	20,9	6,7	0,134
3	83,6	7,3	0,146
4	209	0,29	0,0058

Было проведено изучение эффективности процесса демеркуризации от количества S^{2-} (в демеркуриционном растворе полисульфида кальция) и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Приготовили 6 растворов ЦР и 2 серии – 1 серия разбавляется водой, 2 серия

разбавляется насыщенным раствором гидроксида кальция. Взяты 8 навесок по 50 г гранозана. Условия экспериментов представлены в табл. 5.

Таблица 5. Соотношения и условия проведения экспериментов

№ эксперимента	Соотношения и условия проведения экспериментов	Добавлено S ²⁻ , мг
9	25 мл р-ра Ca(OH) ₂ – без ЦР	0
10	(7,5 мл р-ра Ca(OH) ₂ + 2,5 мл ЦР) + 15 мл H ₂ O	104,5
11	(7,5 мл воды + 2,5 мл ЦР) + 15 мл H ₂ O	104,5
12	(6 мл р-ра Ca(OH) ₂ + 4 мл ЦР) + 15 мл H ₂ O	167,2
13	(6 мл воды + 4 мл ЦР) + 15 мл H ₂ O	167,2
14	(3 мл р-ра Ca(OH) ₂ + 7 мл ЦР) + 15 мл H ₂ O	292,6
15	(3 мл воды + 7 мл ЦР) + 15 мл H ₂ O	292,6

Таблица 6. Результаты анализа ртути в фильтрах

№ эксперимента	Добавлено S ²⁻ , мг	C(Hg) в растворе, мг/л	Кол-во Hg, отмываемое 1 л воды с 1 г навески, мг/г
9	0 (без ЦР)	378	7,56
10	104,5	1,76	0,0352
11	104,5	3,57	0,0714
12	167,2	3,0	0,06
13	167,2	2,7	0,054
14	292,6	5,07	0,1014
15	292,6	2,1	0,042

Кроме того было проведено изучение эффективности демеркуризации гранозана, в зависимости от времени его выдерживания с полисульфидным раствором. К навеске гранозана добавляли 5 мл р-ра Ca(OH)₂ + 5 мл ЦР + 15 мл H₂O. Пробы перемешивали до однородной консистенции и выдерживали заданное время t. В табл. 7 приведены данные содержания ртути в фильтрах от времени цементации. Показано, что наилучший результат получен при выдерживании пробы 4 суток – 0,0036 мг/г ртути в пересчете на навеску. ПДК- 0,0021 мг/г ртути в почве. Практически уровень ПДК. Оптимальное количество сульфидной серы необходимое для цементации лежит в пределах 100-200 мг S²⁻ на 50 г гранозана (2-4 г серы на 1 кг).

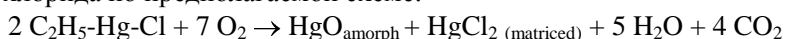
Была проведена серия экспериментов с использованием совместно с ЦР добавок строительного цемента, с целью сцементировать всю массу гранозана. Брали навески по 30 г гранозана и добавляли навеску цемента марки М-400 (6 или 10 г), а затем добавляли аликвоту водного раствора (20 мл) ЦР различной степени разбавления и получили вязкую массу, которая превратилась в бетон через 3 дня.

Таблица 7. Содержание ртути в фильтрах

№ навески	Время выдержки навески с ЦР до момента отмывки водой	C(Hg) в растворе, мг/л	Кол-во Hg, отмываемое 1 л воды с 1 г навески, мг/г
16	0 (холостой, без ЦР)	293 / 94 (*)	5,86 / 1,88 (*)
17	14 суток	0,26	0,0052
18	4 суток	0,18	0,0036
19	1 сутки	0,23	0,0046
20	2 часа (аналог навески №4)	0,26	0,0052

(*) – приведены данные полученные, при разбавлении анализируемого раствора водой / кислотой.

Была проведена серия экспериментов с использованием совместно с ЦР добавок строительного цемента, с целью цементировать всю массу гранозана. Брали навески по 30 г гранозана и добавляли навеску цемента марки М-400 (6 или 10 г), а затем добавляли аликвоту водного раствора (20 мл) ЦР различной степени разбавления и получили вязкую массу, которая превратилась в бетон через 3 дня. Таким образом, проведенное исследование показало, что в гранозане обнаруживается растворимая форма ртути, в виде сулемы. Появление сулемы в изученном образце гранозана можно объяснить тем, что при длительном хранении ядохимиката протекала простая реакция окисления части содержащего этилмеркурохлорида по предполагаемой схеме:



Проведение процедуры демеркуризации гранозана с применением раствора полисульфида кальция и введение цемента понижает содержание ртути в промывной воде полученного образца до уровня ПДК.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ ОБЪЕКТОВ ГОРОДСКОЙ СРЕДЫ

Н.В. Косорукова, В.Н. Тимошин, Г.В. Макаrenchенко

ООО НПП «Экотром», Москва; nv-46@mail.ru

Ртуть является одним из самых распространенных и опасных токсикантов с высокой тяжестью негативного воздействия на здоровье человека и окружающую среду. Практически во всех странах она входит в «черные списки» химических веществ, подлежащих особому экологическому и гигиеническому контролю. Широким применением ртути в самых различных областях человеческой деятельности, с одной стороны, и высокой токсичностью ртути и ее соединений - с другой, обусловлена значимость ртутной проблематики в целом и вопросов очистки от ртути объектов городской среды, в частности. Причинами образования очагов загрязнения воздуха парами ртути в производственных, жилых и общественных зданиях, как показывает опыт обследования объектов городской среды и их обезвреживания, являются производственные аварии, нарушение технологии при работе с ртутью и ее соединениями, нарушение правил эксплуатации, хранения и транспортировки ртутьсодержащих приборов, нарушение правил обращения с ртутьсодержащими отходами. Для устранения очагов ртутного загрязнения производится демеркуризация - комплекс мероприятий, включающий приборное обследование объекта, работы по демонтажу покрытий и элементов конструкции помещений (в случае необходимости), химическую обработку поверхностей, переработку ртутьсодержащих отходов.

Демеркуризация является одним из направлений деятельности НПП «Экотром» - ведущего предприятия России по переработке ртутьсодержащих отходов [1]. Для проведения демеркуризационных работ предприятие располагает необходимой производственной и научной базой, имеет аккредитованную аналитическую лабораторию экологического контроля ртутных загрязнений (выполняется определение содержания ртути в воздухе, в водной среде, в твердом веществе - грунте, штукатурке, бетоне и т.д.). Демеркуризационные работы проводят специалисты соответствующей квалификации, которые осуществляют весь комплекс мероприятий по обезвреживанию объектов (обследование, определение технологии работ, приготовление патентованных препаратов и т.д.).

Необходимой составляющей демеркуризационных работ, залогом их успеха является научно-обоснованный выбор препаратов, оптимальных с точки зрения решаемых задач. В этом контексте научно-производственным предприятием «Экотром» было организовано и проведено комплексное исследование по определению эффективности используемых в настоящее время демеркуризационных препаратов и экологической корректности применяемых технологий. Рассмотрен широкий спектр применяемых средств очистки от ртути помещений, указанных в Методических рекомендациях № 4545-87 [2], также способы демеркуризации, разработанные и запатентованные на основании практики очистки от ртути различных объектов [3, 4, 5, 6, 7].

Исследования эффективности демеркуризационных препаратов производилось при следующих условиях: площадь помещения, загрязненного парами ртути, - 15 кв.м; концентрация паров ртути в воздухе – 0,0060 мг/куб.м, т. е. 20 ПДК (ПДК = 0,0003 мг/куб.м), поверхность пола – цементная стяжка. Приборное обследование воздуха помещения выполнялось специалистами аналитической лаборатории экологического контроля ртутных загрязнений (Аттестат аккредитации аналитической лаборатории экологического контроля ртутных загрязнений № РОСС RU. 0001.511150) атомно-абсорбционным методом. В работе использован прибор АГП- 01- 2М, измерения выполнены в режиме накопления 0,5; 1 и 5 л; пробы воздуха отбирались на уровне пола. Замеры производились через неделю после однократной обработки помещения демеркуризационным препаратом (фиксирувалась эффективность метода очистки от Hg) и через 6 мес. после окончания демеркуризации (определялась устойчивость продуктов демеркуризации и, следовательно, гарантия достигнутого результата). Результаты обследования воздуха на загрязненность воздуха помещения парами ртути приведены в табл. 1.

Установлено, что большинству применяемых в настоящее время средств химической демеркуризации свойственны существенные недостатки. Многие из них отличаются неполным преобразованием ртути. Так, обработка помещения растворами хлорного железа и перманганата калия (п. 2, 3, табл. 1) снижает содержание паров ртути в воздухе с 20 ПДК до 18–13. Кроме этого с течением времени продукты демеркуризации разлагаются с выделением в воздух атомарной ртути, т. е. гарантия обезвреживания отсутствует. Наиболее эффективными средствами очистки от ртути, как показало исследование, являются препараты на основе йодида калия (п. 7, табл. 1) и «Э-2000» (п. 8, табл. 1), которые позволяют снизить уровень ртутного загрязнения помещения до значений, не превышающих ПДК (ПДК = 0,0003 мг/куб.м). Вместе с тем средства демеркуризации на основе йодида калия (п. 7, табл. 1) отличаются высокой агрессивностью: реагенты оказывают негативное воздействие на различные поверхности, приборы и аппаратуру, являются высокотоксичными; работа с указанными реагентами требует специальных средств защиты. Этот метод весьма эффективен для обезвреживания объектов, на которых предполагается перепрофилирование: заводы, ангары и т.д. Вместе с тем указанный способ демеркуризации не целесообразно использовать для очистки от ртути учреждений здравоохранения, жилых помещений и др.

Следует отметить, что демеркуризационный препарат на основе персульфата калия (п. 5, табл. 1), не обеспечивающий снижение уровня ртутного загрязнения до установленных норм при использовании его на цементной стяжке, т. е. при наличии микронеровностей и пор, позволяет успешно осуществлять демеркуризацию гладких поверхностей (металлические конструкции и т. д.), для обезвреживания которых это средств было разработано [3].

Наряду со степенью преобразования ртути в ее соединения (необходимо снизить содержание паров ртути в воздухе помещений до уровня ПДК), важным показателем эффективности демеркуризационного препарата является устойчивость продуктов демеркуризации, которая гарантирует, практически, бессрочность достигнутого эффекта. Соединением ртути, отвечающим указанному критерию, является сульфид ртути; именно в сульфидной форме ртуть присутствует в природе.

Таблица 1. Результаты определения эффективности демеркуризационных препаратов

№ п/п	Наименование препарата, использованного при очистке от ртути	Содержание паров ртути в воздухе после демеркуризации, n X ПДК (ПДК= 0,0003 мг/куб.м)		Особенности реакции (степень агрессивности, устойчивость продуктов демеркуризации)
		через		
		1 неделю	6 месяцев	
1	-	20 ПДК		Исходное состояние помещения, загрязненного Hg
2	Хлорное железо, 20%-ный раствор (реком. № 4545)	10,1 ПДК	18,0 ПДК	Продукты реакции неустойчивы, разлагаются с выделением Hg. Реакция протекает бурно. Поверхности окрашиваются в коричневый цвет.
3	Перманганат калия, 0,2% -ный раствор + соляная кислота (реком. № 4545)	13,4 ПДК	19,0 ПДК	Продукты реакции неустойчивы, разлагаются с выделением Hg. Поверхности помещения окрашиваются в темный цвет.
4	Тиосульфат натрия, 10%-ный раствор + соляная кислота (реком. № 4545)	8,4 ПДК	8,0 ПДК	Выделяются едкие газообразные кислородные соединения серы.
5	Персульфат калия, 10%-ный раствор + тиомочевина, 5% -ный раствор (авт. свидетельство)	2,4 ПДК	2,1 ПДК	Выделение газообразных продуктов отсутствует. Препарат не вызывает коррозии металлических изделий.
6	Полисульфид натрия, 30%-ный раствор (реком. № 4545)	1,8 ПДК	1,7 ПДК	Выделение газообразных продуктов отсутствует. Щелочная реакция, pH=12
7	Йодид калия, 10%-ный раствор + сульфат меди, 15% - раствор (патент)	менее ПДК	менее ПДК	Выделяется газообразный йод. Поверхность окрашивается за образования йодно-медно-ртутных комплексных солей, что позволяет обозначить очаги ртутного загрязнения
8	«Э-2000» (патент)	менее ПДК	менее ПДК	Выделение газообразных продуктов отсутствует. Щелочная реакция, pH=12

Идентификации форм ртути, образующихся в процессе демеркуризации, осуществлялась посредством моделирования с использованием в качестве загрязненного ртутью материала люминофора люминесцентных ламп, обработанного теми же препаратами, которыми производилась очистка помещения. Анализ

продуктов демеркуризации осуществлялся методом атомной абсорбции с последующим детектированием образовавшейся атомарной ртути на анализаторе ИМ-ГРЭ-900 [8] и химическим методом. Определение процентного содержания термоморф выполнялось в интервалах 70-140⁰С (температура максимального выхода атомарной ртути) и 240–340⁰С (температура, отвечающая сульфиду ртути). Результаты термического анализа приведены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние демеркуризатора на соотношение форм ртути в продуктах реакции

Наименование препарата, использованного при демеркуризации	Содержание ртути в продуктах реакции, %	
	Интервал Температур, С	
	менее 140 (интервал температур выхода атомарной Hg)	240 -340 (интервал температур, отвечающий сульфидной форме Hg)
Люминофор исходный (необработанный)	87,4 – 89,6	1,1 - 1,3
Сернистый натрий, 20%-ный раствор	13,9 – 14,2	4,8 – 5,1
30% - ный раствор полисульфида натрия «Э-2000»	2,2 – 2,5 0,3 – 0,4	22,6 – 23,2 85,8 – 87,6

Результаты термического исследования (табл. 2), подтвержденные данными химического анализа, данные по определению эффективности преобразования ртути (табл. 1) показывают следующее. По свойствам продуктов демеркуризации, по степени снижения уровня ртутного загрязнения наибольшую эффективность из исследованных препаратов обеспечивают работы с использованием состава «Э-2000», содержащего полисульфид кальция, комплексные соединения и поверхностно активные вещества. Применение этого средства демеркуризации позволяет устранить ртутное загрязнение воздуха помещений, преобразуя ртуть в сульфидную форму – наиболее устойчивое соединение этого элемента.

Использование препарата «Э-2000» показало высокую эффективность этого средства при проведении демеркуризации различных объектов, спектр которых весьма разнообразен и включает помещения различного назначения - научно-исследовательские институты, конструкторские бюро, предприятия энергетики, лечебно-профилактические, образовательные, административные учреждения, жилые квартиры.

Многолетний опыт работы научно-производственного предприятия «Экотром» показывает, что разработка и применение новых демеркуризационных технологий и препаратов позволяют осуществлять практически полную, с бессрочной гарантией очистку от ртути объектов городской среды с ртутным загрязнением различной степени сложности.

Литература

1. Макаренко Г.В., Яковлев С.И., Тимошин В.Н., Косорукова Н.В. «Экотром» - обеспечение ртутной безопасности Московского региона // Сб. тез. докл. 5-го Международ. конгресса по управлению отходами и природоохранными технологиями. ВейстТэк 2007 Москва, М., 2007, с. 242
2. Методические рекомендации по контролю за организацией текущей и заключительной демеркуризацией и оценке ее эффективности. № 4545-87.
3. Косорукова Н.В. Влияние ртути на усталостную долговечность и коррозионную стойкость конструкции самолетов из алюминиевых сплавов: Автореф. дис.... канд. техн. наук. Киев 1983.
4. Макаренко Г.В., Косорукова Н.В. Патент РФ № 2175664. Способ демеркуризации объектов, загрязненных ртутью «Э-2000», и состав для демеркуризации «Э-2000».

5. Косорукова Н.В., Потехин Д.С. Патент № 2240337. Состав для демеркуризации.
6. Макаrenchенко Г.В., Косорукова Н.В. Новое средство для устранения ртутных загрязнений // Экология промышленности России, № 1, 2003. С. 44-46
7. Никитин С.В. Патент ПФ № 2081198. Способ очистки помещений от ртути
8. Макаrenchенко Г.В., Косорукова Н.В., Волох А.А. Демеркуризация объектов городской среды // Эколого-геохимические проблемы ртути. М., ИМГРЭ, 2000, с. 153-161.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ПОЧВЕННОЙ РТУТИ КОЛЛОИДНОЙ СЕРОЙ (МОДЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ)

Ф.С. Кот^{1,2}, В.Л. Рапопорт³, Г.В. Харитонова¹

¹ Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск; ² Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel, fskot@tx.technion.ac.il; ³ Институт тектоники и геофизики ДВО РАН, Хабаровск

До настоящего времени главным способом очистки загрязненных ртутью (Hg) территорий остается выемка почв/грунтов и их захоронение. Этот способ не может решить проблему окончательно: такие захоронения дренируются осадками и грунтовыми водами, Hg из них «парит» в виде летучих соединений [1]. Помимо прочих, продолжают развиваться разработки химических методов дезактивации Hg, в том числе с использованием соединений серы *in situ* [2]. Запатентован метод цементации Hg-содержащих отходов S-содержащими полимерными составами [3]. Другой группой авторов разработана комбинация соединений, обогащенных тиоловыми функциональными группами (бензэндиэантиолаты), способными необратимо связывать тяжелые металлы – Hg, Cd и Pb в виде стойких осадков, нерастворимых даже в жестких природных обстановках [4].

В настоящей работе представлены результаты модельного лабораторного вегетационного опыта по иммобилизации Hg в почвах с помощью доступного и недорогого реактива – коллоидной серы (Sk), которая в агрохимической практике используется в качестве фунгицида и как удобрение [5]. Преимущества Sk для ремедиации загрязненных почв заключаются в следующем: 1. доступность реактива и его относительная невысокая стоимость дешевизна; 2. малая токсичность; 3. имеющийся опыт применения коллоидной Sk в агротехнике.

В результате внесения Sk в почву можно ожидать следующее: 1) прямое взаимодействие Hg с Sk с образованием метациннабарита, возможно киновари [6-8]. Как показали исследования [9], растворимость метациннабарита в почвенных условиях чрезвычайно низка – даже в сравнении с обычными скелетными минералами почв – кварцем и полевыми шпатами; 2) формирование автохтонного пирита, что обычно сопровождается сорбционным захватом и соосаждением рассеянных элементов, в том числе Hg [10-12]; 3) инкорпорация серы гумусом почв с последующим формированием S-содержащих функциональных групп (тиоловой, дисульфидной, дисульфоновой), обычных для гуминовых кислот [2,13], и формированием чрезвычайно прочных комплексов с Hg [9,14].

Постановка опыта. Нами проведен лабораторный вегетационный опыт с лизиметрическим окончанием. Использовался образец верхнего пахотного горизонта А бурой лесной почвы – описание в [15,16]. Приготовлено 6 образцов, 5 из которых обработали последовательно возрастающими дозами раствора HgNO₃. Получены почвы с содержанием Hg, мг/кг сух. массы: 1) 0,11 (изначальная концентрация); 2) 6,0; 3) 10,1; 4) 15,3; 5) 18,2; 6) 52,3. Каждый из полученных шести

образцов разделили надвое: половину обработали 20 мл водной суспензии коллоидной S с концентрацией 4 г/л (0,4 г/кг почвы); вторую половину не обрабатывали. В полученных почвах выращивали овес посевной (*Avena sativa L.*). Сверху на почву уложили слой мха-сфагнума (*Sphagnum magellanicum*) (метод «моховых ловушек» [1]). Более подробно в [15].

Результаты и обсуждение. В промывных водах почв, обработанных Sk, содержание Hg было существенно ниже уже спустя 3 часа после внесения суспензии (рис. 1). Таким образом, Sk эффективно и быстро связывает избыточную Hg в поровых растворах.

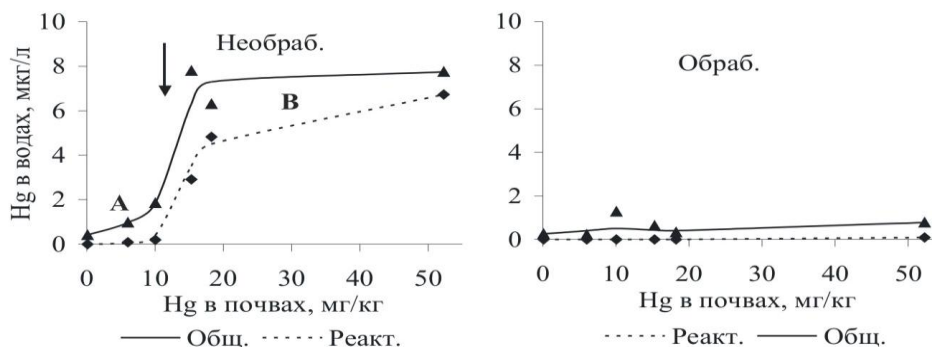


Рис. 1. Содержание Hg – общего содержания и реактивной фазы в промывных водах на 9-й день опыта.

Эмиссия Hg из почв. Анализ мха, размещенного в опыте над почвами, показал, что содержание в нем Hg находится в прямой зависимости от содержания ее в почвах и, соответственно, эмиссии элемента из почвы в воздух (рис. 2). В диапазоне 17-20 мг Hg/кг почвы наблюдалось скачкообразное увеличение эмиссии Hg из почв, совпадающее со скачком концентрации Hg в промывных водах.

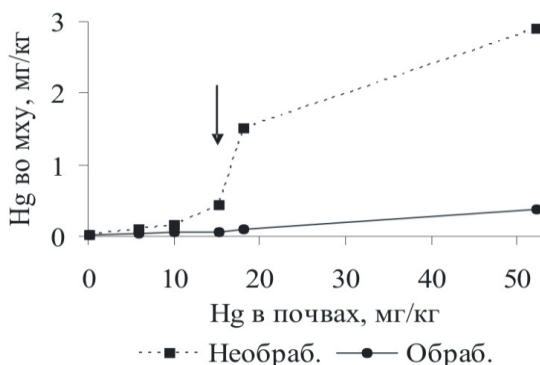


Рис. 2. Содержание Hg во мху.

Содержание Hg во мху над почвами, обработанными Sk было гораздо меньше – в 3-15 раза. Таким образом, обработка суспензией Sk почв связывает большую часть летучих форм элемента и/или препятствует их образованию.

Биодоступность Hg. Любопытно, что в тканях овса, выращенного даже на сильно зараженных Hg почвах, никаких внешне выраженных тератологических изменений выявлено не было. Более того, в зараженных почвах наблюдался

прирост фитомассы – в 1.3-1.6 раза для необработанных, в 1.2-1.4 раза для обработанных Sk опытах (рис. 3). И в обработанных и необработанных Sk образцах также найдено скачкообразное увеличение содержания Hg в органах овса (рис. 4)

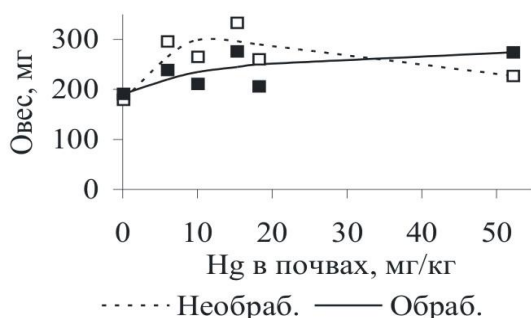


Рис. 3. Масса овса посевного к концу опыта.

суспензией Sk привела к эффективной иммобилизации биодоступных форм элемента и, таким образом, препятствовала его накоплению растениями.

Обработка почв коллоидной S существенно снизила накопление Hg овсом, что особенно заметно при высоких содержаниях Hg в почвах - в 1.3-15.2 раза для корневой части, в 2.0-23.1 раза для стеблей, в 1.0-21.8 раза в листьях. Распределение элемента в отдельных тканях овса свидетельствует о преимущественно корневом пути накопления. Таким образом, обработка загрязненных Hg почв

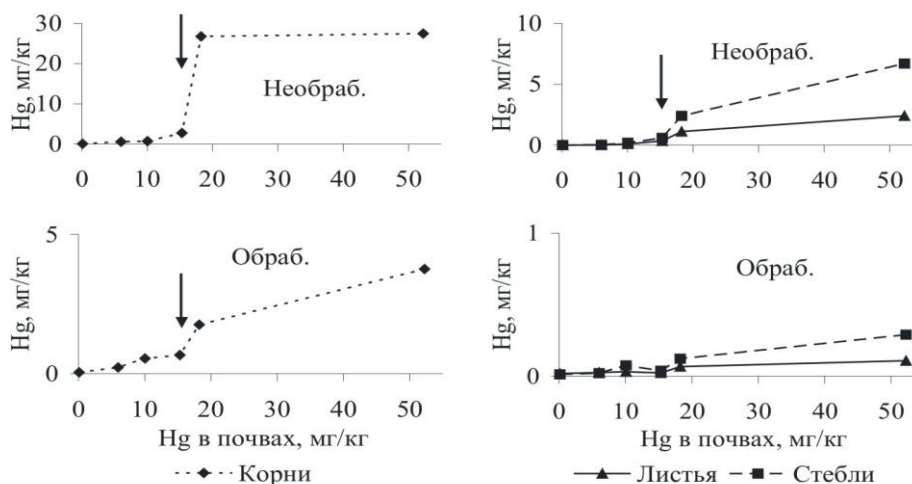


Рис. 4. Содержание Hg в органах овса посевного.

Hg во фракциях гумуса почв. Характер связывания Hg фульвокислотами (ФК) (рис. 5) сходен с таковым для промывных вод. Обработка почвы Sk не привела к уменьшению содержания Hg в ФК. Это указывает на формирование прочных ковалентных комплексов Hg-ФК. Как следует из полученных данных, при концентрации Hg около 20 мг на кг почвы активные центры ФК полностью насыщаются Hg и рост концентрации Hg в ФК прекращается. Относительное содержание Hg-ФК с увеличением общего содержания Hg в почве последовательно снижается - с 5.0 до 1.2%.

Распределение Hg в составе ГК свидетельствует о существовании двух типов связывания Hg (участки А и В на рис. 4 - «Необраб.») (см. [16]). Первый тип (участок А) по прочности соизмерим с сульфидными связями (вероятно, тиоловые группы). Второй (участок В) - менее прочный - возможно представлен связями комплексного характера. Емкость активных центров в ГК значительно выше в сравнении с ФК.

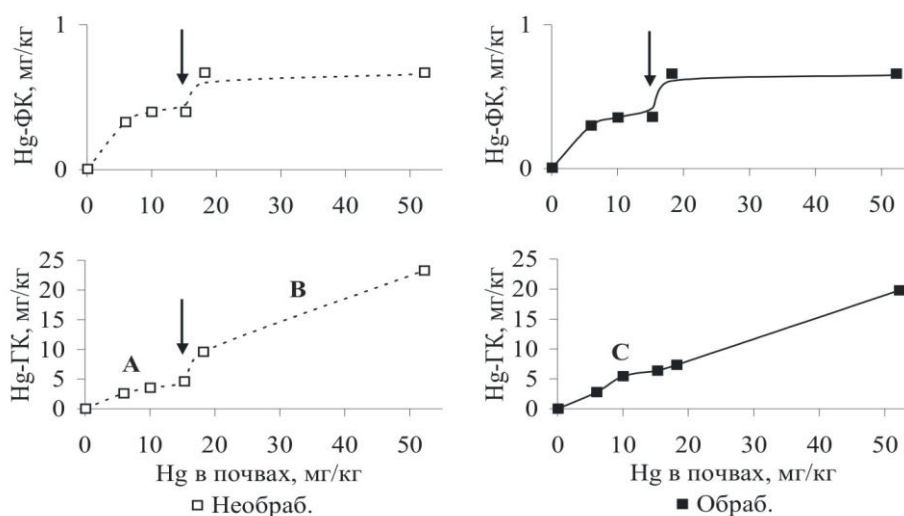


Рис. 5. Содержание Hg в составе фульво- и гуминовых кислот.

После обработки почв Sk участок 10-20 мг Hg/kg почвы (С на рис. 5 – «Обраб.») приобрел иной характер – емкость поглощения Hg гуминовыми кислотами увеличилась. Это может свидетельствовать об инкорпорации S в состав ГК и формирования S-содержащих функциональных групп. Таким образом, после насыщения ртутью ФК и активных центров ГК включается другой механизм ее иммобилизации – предположительно, формирование сульфидов Hg, практически нерастворимых в почвенных условиях. Вероятно и параллельное протекание этих процессов. Иммобилизация наиболее мобильных и биодоступных форм Hg предположительно происходит за счет образования сульфидов.

Выводы. 1. Обработка загрязненных ртутью почв суспензией коллоидной серы способствует эффективной иммобилизации избыточной Hg: существенно уменьшаются ее содержание в почвенных растворах, бионакопление и эмиссия летучих соединений. 2. Связывание наиболее мобильных/биодоступных соединений Hg происходит предположительно за счет формирования в почве практически нерастворимых сульфидов. Возможно также за счет инкорпорации S в состав ГК и формирования дополнительных серосодержащих функциональных групп.

Авторы выражают признательность Т.А. Коптевой, к.б.н., ИВЭП ДВО РАН, за практическую и методическую помощь.

Литература

1. Иммансуоелу. Bioindikaatio. Sammalpallomenetelm. (Air Protection. Bioindication. Moss Bag Method.). Finnish Standard Method SFS 5794, Helsinki, 1994-12-05, 1994.
2. Biester H., Zimmer H. Solubility and changes of mercury binding forms in contaminated soils after immobilization treatment, Environ. Sci. Technol., 1998. V. 32. P. 2755–2762.
3. Fuhrmann M., Melamed D., Kalb P.D. et al. Sulfur polymer solidification/stabilization of elemental mercury waste. Waste Management, 2002. V. 22. P. 327–333.

4. Matlock M.M., Howerton B.S., Henke K.R., Atwood D.A. A pyridine-thiol ligand with multiple bonding sites for heavy metal precipitation. *Journal of Hazardous Material*, 2001. V. 82. P. 55–63.
5. Chapman S.J. Powdered elemental sulphur: oxidation rate, temperature dependence and modelling // *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1997. V. 47. P. 19-28.
6. Barnett M.O., Harris L.A., Turner R.R. *et al.* Formation of mercuric sulfide in soil // *Environmental Science and Technology*, 1997. V. 31. P. 3037–3043.
7. Outridge P., Percival J.B., Lockhart W.L., Stern G. Geochemical and mineralogical investigations of potential chemical diagenesis in a varved Arctic lake sediment. In: *Proc. 6th Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements*, University of Guelph, 2001, P. 69-74.
8. Percival J.B., Drouin-Brisebois I., Lockhart W.L. Mineralogical investigations of sediments from a mercury-contaminated lake in northwestern Ontario. *Current Research, Geological Survey of Canada. Paper 1999-C*, 1999, pp. 233–240.
9. Bloom N.S., Katon J. Application of selective extractions to the speciation of mercury at mining sites. In: *Proc. EPA Conference on Assessing and Managing Mercury from Historic and Current Mining Activities*, San Francisco, CA, USA, November 28-30, 2000, p. 78–83.
10. Dmytriw R., Mucci A., Lucotte M., Pichet P. The partitioning of mercury in the solid components of dry and flooded soils and sediments from a hydroelectric reservoir, Quebec (Canada) // *Water, Air and Soil Pollution*, 1995. V. 80. P. 1099-1103.
11. Gagnon C., Pelletier Á., Mucci A. Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediments // *Marine Chemistry*, 1997. V. 59. P. 159–176.
12. Huerta-Diaz M.A., Morse J. W. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992. V. 56. P. 2681-2702.
13. Urban N.R., Ernst K., Bernasconi S. Addition of sulfur to organic matter during early diagenesis of lake sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999. V. 63. P. 837–853.
14. Варшал Г.М., Кошечева И.Я., Хушвахтова С.Д. и др. О механизме сорбции ртути(II) гуминовыми кислотами // *Почвоведение*, 1998. № 9. С. 1071-1078.
15. Kot F.S., Rapoport V.L., Kharitonova G.V. Immobilization of soil mercury by colloidal sulphur in the laboratory experiment // *Central European Journal of Chemistry*, 2007. V. 5(3). P. 846–857.
16. Звонарев Б.А., Зырин Н.Г. Закономерности сорбции ртути почвами. Изотермы сорбции ртути гумусовыми горизонтами почв // *Вестник Московского университета. Сер. Почвоведение*, 1983. № 1. С. 52-58.

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ РТУТИ

Л.М. Левченко¹, А.А. Галицкий¹, В.В. Косенко^{1,2}, Ж.О. Бадмаева³,
Т.Н. Денисова¹, Мусаев У.Н.⁴

¹ *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, luda@niic.nsc.ru;* ² *ООО «Сибртуть», Новосибирск;* ³ *Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск;* ⁴ *Национальный университет Узбекистана им. М.Улугбека, Ташкент*

Важной экологической проблемой является очистка сточных вод и технологических растворов, содержащих ртуть. Существующие, в настоящее время, технологии очистки сточных вод, как правило, применяют ионообменные и сорбционные методы для извлечения токсических примесей. В связи с этим на

предприятиях использующих ртуть в технологических процессах совершенствуются способы очистки технологических растворов и сбросных вод.

Целью настоящей работы явилось исследование процессов сорбции ртути на различных сорбентах с последующим выбором их для промышленного применения в процессах доочистки от ртути сточных вод.

Для исследования были выбраны ионообменные смолы, модифицированные сорбенты на основе полиакрилонитрильных волокон (ПАН) [1], модифицированные углеродные сорбенты НУМС [2-3], активированные угли. Исследования проводили в статических условиях на модельных растворах нитрата ртути. Для группы анионитов АВ-17-8, Амберджест (сильноосновной), Purolite (хелатная смола S-920), ВП-1АП (сильноосновной), АС-1 эксперименты в статических условиях были проведены на модельном растворе с концентрацией ртути 0,01 мг/л

(рН=4,9), в силу того, что аниониты целесообразно использовать на доочистке сточных вод до уровня ПДК (0,0005 мг/л). Было показано, что емкость анионитов слабо зависит от рН раствора, при этом сорбция ртути из кислых и нейтральных растворов наиболее эффективна на анионите Purolite, а для щелочных растворов на анионите АВ-17-8-2.

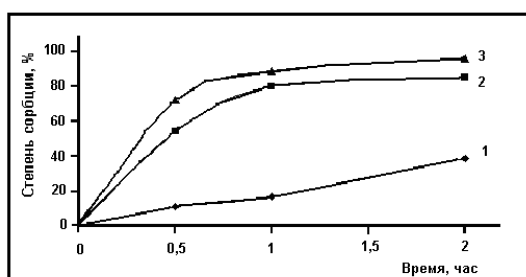


Рис. 1. Зависимости величины сорбции ртути от содержания йода в сорбенте (1-ПАН-КДМ-21; 2- ПАН-КДМ-22; 3- ПАН-КДМ-23).

Интересным классом объектов явились волокна ПАН модифицированные гидразин-

гидратом (ПАН-ГГ), карбамидом (ПАК-КДМ) и затем обработанные йодом. Кинетические кривые для всех типов сорбентов ПАН полученные на модельных растворах азотнокислой ртути с концентрацией ртути 100-10-1-0,1 -0,01 мг/л показали, что скорость сорбции ртути довольно высокая, особенно для сорбента ПАН-КДМ с содержанием йода 20,9%. Степень извлечения ртути из раствора достигает 90% за 120 мин при рН=2. На рис. 1 приведены кривые извлечения ртути из раствора в зависимости от содержания йода в сорбенте. Отмечается увеличение степени извлечения ртути с увеличением содержания йода.

В табл. 1 приведены величины статической емкости сорбции ртути из раствора ее нитрата на ПАН-КДМ с различным содержанием йода.

По экспериментальным данным построены изотермы адсорбции для наиболее эффективных сорбентов ПАН-КДМ-23(рН=7) и ПАН-ГГ (рН=10) (рис. 2). Характер изотерм свидетельствует о хемосорбционном процессе, чем объясняется и высокая адсорбционная способность данного типа сорбентов.

Для промышленного применения были рекомендованы сорбенты для извлечения ртути из кислых и нейтральных растворов ПАН-КДМ-23, для щелочных растворов - сорбент ПАН-ГГ.

Процессы сорбции ртути из нитратного раствора изучены были и на известном углеродном сорбенте сульфугле в статических условиях на модельном растворе с концентрацией ртути 100 мг/л. Параметры пористой структуры сульфугля были следующие: суммарный объем пор 0,8-1,1 см³/г; микропор - 0,4-0,6 см³/г; мезопор - 0,18-0,25 см³/г. В табл. 2 показаны изменения концентрации ртути в растворе во времени после сорбции ртути сульфуглем при различных рН.

Отмечается наилучшая сорбция ртути сульфоглем в кислой среде. Видно, что сорбционная способность сульфогля по ртути ниже сорбентов ПАН.

Таблица 1. Величины статической емкости (СЕ) сорбентов ПАН-КДМ

Сорбент		J, мас. %	Равновесная C_{Hg} ($C_{Hg}=100$ м/л)	СЕ, мг/г	K_{α}
ПАН-КДМ-20 (мата)	pH=2	3,9±0,2	0,29±0,02	99,7±5,0	344
	pH=7		0,60±0,03	99,4±5,0	166
	pH=10		14,0±0,7	86,0±4,3	6
ПАН-КДМ-21 (волокно)	pH=2	3,8±0,2	0,50±0,03	99,5±4,8	199
	pH=7		0,60±0,03	99,4±5,0	166
	pH=10		17,0±0,9	83,0±4,2	5
	pH=10		10,0±0,5	90,0±4,5	9
ПАН-КДМ-22 (мата)	pH=2	11,1±0,6	0,01±0,001	99,99±5,00	9999
	pH=7		10,0±0,5	90,0±4,5	9
	pH=10		23,0±1,1	77,0±3,9	3
ПАН-КДМ-23 (волокно)	pH=2	19,0±1,1	0,08±0,01	99,9±5,0	1249
	pH=7		0,13±0,01	98,97±5,00	768
	pH=10		1,7±0,1	98,3±4,9	58
ПАН-КДМ-25 (волокно)	pH=2	20,9±1,2	0,40±0,02	99,6±5,0	249
	pH=7		4,1±0,2	95,9±4,8	23
	pH=10		36,2±1,8	63,8±3,2	2

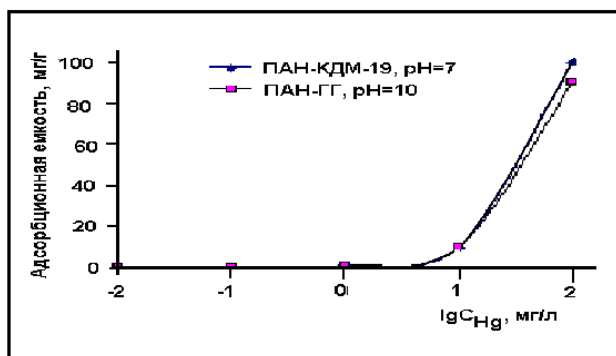


Рис. 2. Изотермы адсорбции в логарифмических координатах для ПАН-ГГ и ПАН-КДМ-23.

Как было показано выше, процесс модифицирования за счет введения в очень небольших количествах модификаторов (йода, серы) придает новые характеристики материалам, в частности увеличивает поглотительную способность по отношению к ионам ртути. Поэтому, в данной работе использовали поверхностное модифицирование, которое не затрагивает микропористую структуру углеродного сорбента, а изменяет только характер распределения транспортной пористости (объема мезо- и микропор) и природу его поверхности.

Для проведения процессов модифицирования был выбран нанопористый композиционный углеродный материал марки «Техносорб». Модифицирование проводили спиртово-йодными растворами. Содержание йода определяли титриметрически. Были получены углеродные сорбенты НУМС с содержанием йода 2-5-10-15-20%. Для определения зависимости величины СЕ от содержания йода в НУМС и концентрации ртути в растворе были проведены эксперименты, результаты которых представлены на рис. 3, 4 и в табл. 3, 4.

Таблица 2. Экспериментальные данные по сорбции ртути сульфоглем ($C_{\text{Hg исх}} = 100 \text{ мг/л}$)

рН р-ра	$C_{\text{Hg}, \tau}$, мг/л	τ , час	Степень сорбции, α , %	СЕ, мг/г	$K\alpha$
3	$62,5 \pm 3,1$	0,5	$37,5 \pm 1,9$	$37,5 \pm 1,9$	
	$37,5 \pm 1,9$	1	$62,5 \pm 3,1$	$62,5 \pm 3,1$	
	$30,0 \pm 1,5$	2	$70,0 \pm 3,5$	$70,0 \pm 3,5$	
	$5,5 \pm 0,3$	24	$94,5 \pm 4,7$	$94,5 \pm 4,7$	17,2
7	$97,5 \pm 4,9$	0,5	$2,5 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	
	$50,0 \pm 2,5$	1	$50,0 \pm 2,5$	$50,0 \pm 2,5$	
	$52,5 \pm 2,6$	2	$47,5 \pm 2,4$	$47,5 \pm 2,4$	
	$49,0 \pm 2,5$	96	$51,0 \pm 2,6$	$51,0 \pm 2,6$	1,0
12	$71,0 \pm 3,6$	0,5	$29,0 \pm 1,5$	$29,0 \pm 1,5$	
	$66,6 \pm 3,3$	1	$33,4 \pm 1,7$	$33,4 \pm 1,7$	
	$58,6 \pm 2,9$	2	$41,4 \pm 2,1$	$41,4 \pm 2,1$	
	$11,6 \pm 0,6$	144	$88,4 \pm 4,4$	$88,4 \pm 4,4$	7,6

Таблица 3. Экспериментальные данные по сорбции ртути НУМС-Ј-5 (содержание йода 5%, $m=1\text{г}$, $T=22^{\circ}\text{C}$, $\square=24$ час)

$C_{\text{Hg исх}}$, мг/л	$C_{\text{Hgк}}$, мг/л	Содержание $\text{Hg}_{\text{исх}}$, мг	Содержание $\text{Hg}_{\text{к}}$, мг	СЕ, мг/г
$99,8 \pm 0,1$	$14,2 \pm 0,1$	$49,4 \pm 0,1$	$6,89 \pm 0,01$	$42,5 \pm 0,1$
$203,4 \pm 0,1$	$90 \pm 0,1$	$101,7 \pm 0,1$	$44,1 \pm 0,1$	$57,6 \pm 0,1$
$402,8 \pm 0,2$	$283,9 \pm 0,2$	$201,4 \pm 0,1$	$139,2 \pm 0,1$	$62,2 \pm 0,1$
$803,3 \pm 0,5$	$680,9 \pm 0,4$	$397,6 \pm 0,2$	$329,8 \pm 0,2$	$67,8 \pm 0,1$

Таблица 4. Экспериментальные данные по сорбции ртути сорбентом НУМС-Ј-10 (содержание йода 10%, $m=1$ г, $T=22^{\circ}\text{C}$, $\tau=24$ часа)

$C_{\text{Hg исх}}$, мг/л	$C_{\text{Hgк}}$, мг/л	Содержание $\text{Hg}_{\text{исх}}$, мг	Содержание $\text{Hg}_{\text{к}}$, мг	СЕ, мг/г
$201 \pm 0,1$	$109,9 \pm 0,1$	$100,5 \pm 0,1$	$53,9 \pm 0,1$	$46,6 \pm 0,1$
$401,2 \pm 0,2$	$231,1 \pm 0,2$	$200,6 \pm 0,1$	$113,2 \pm 0,1$	$86,8 \pm 0,1$
1601 ± 1	$1350,9 \pm 1,0$	$800,5 \pm 0,5$	$648,4 \pm 0,4$	$152,1 \pm 0,1$

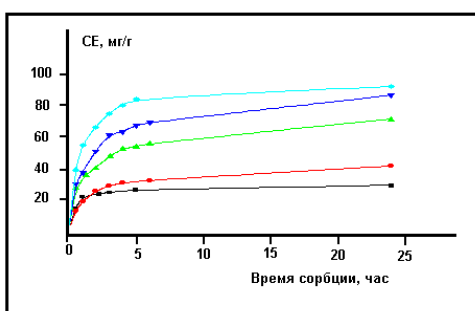


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ртути НУМС-Ј (2-20%) при $C_{\text{Hg}}=200 \text{ мг/дм}^3$.

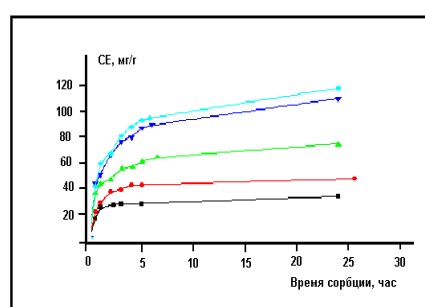


Рис.4. Кинетические кривые сорбции ртути НУМС-Ј (2-20%) при $C_{\text{Hg}}=400 \text{ мг/дм}^3$.

Анализ растворов на содержание ртути проводился непосредственно после отбора проб титрованием роданидом по методу Фольгарда и методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА) по оригинальной схеме [4]. Максимальная емкость по ртути для сорбента НУМС с содержанием йода 10% при начальной концентрации ртути в растворе 1600 мг/л составила 152 мг/г, для НУМС с содержанием йода 20% при начальной концентрации ртути в растворе 400 и 800 мг/г -

118 мг/г. Сорбент НУМС-Ж (10%) был предложен как перспективный сорбент для очистки технологических растворов от ртути в технологии очистки сточных вод на территории ОАО «НЗХК». Проведение промышленных испытаний осуществляли следующим образом: для очистки от ртути технологическую сточную воду (рН=3-4) с концентрацией ртути 1,5-2,75 мг/л подавали со скоростью 20 м³/ч на адсорбционную колонну. Испытания проводили круглосуточно, отбор проб проводили ежедневно. Пробы сточной воды на содержание ртути анализировали методом ААС. Концентрация ртути в сточной воде на входе и выходе из колонны определяли, как среднее из трех независимых определений и приведена в табл. 5.

Таблица 5. Данные промышленных испытаний сорбента НУМС-Ж (10%)

С _{нг} , мг/л	С _{нг} , мг/л на выходе из колонны	Объемная скорость Q, м ³ /ч	рН раствора	V _{проп} , м ³	Количество ртути на сорбенте, кг
1,48±0,29	<0,0005±0,0001	20	7,1	960	1,48±0,3
1,5±0,3	<0,0005±0,0001	20	2,8	1440	2,20±0,44
1,5±0,3	<0,0005±0,0001	15	3,2	1800	2,74±0,55
2,75±0,55	0,0086±0,0017	15	3,2	3600	6,80±1,36
2,1±0,42	0,0029±0,0006	15	3	3960	7,60±1,52
2,1±0,42	0,005±0,001	15	3	4320	8,40±1,68
2,1±0,42	0,005±0,001	15	3	6120	12,20±2,4
0,76±0,15	0,13±0,03	15	3	6880	12,50±2,5
1,58±0,32	1,36±0,27	15	3	7200	13,10±2,6

Показано, что при входной концентрации ртути в сточной воде 1,5-2,75 мг/л через сорбент было пропущено 6120 м³ сточной воды до проскока ртути 0,005 мг/л. Извлечение ртути (при средней входной концентрации ртути 1,55 мг/л и средней остаточной концентрации 0,003 мг/л) составило 99,87%. Время эксплуатации сорбента 18 сут. Количество ртути на сорбенте составило 13,1±2,6 кг. Величину динамической емкости до проскока (ПДЕ) (за проскок принимается величина 0,005 мг/л) определили 25 мг/г. По результатам эксперимента построена выходная кривая (зависимость остаточной концентрации ртути на выходе из колонны от объема пропущенного раствора), по которой используя уравнение Майклса-Трейбла была оценена высота работающего слоя сорбента. Высота работающего слоя оказалась равна высоте неподвижного слоя сорбента 0,9 м. Таким образом, сорбент показал высокую рабочую динамическую емкость и 100% эффективность использования сорбента.

Литература

1. Гафурова Д.А., Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. // Журнал прикладной химии. 2002. Т.75. № 1. С. 71–74.
2. Митькин В.Н., Левченко Л.М., Мухин В.В. и др. Способ получения углеродсодержащего сорбента для извлечения ртути / Патент № 2172644. Опубл. 27.09.2001. Б.И. № 1.
3. Левченко Л.М., Митькин В.Н., Оглезнева И.М. и др. Исследование окисленных и модифицированных углеродных материалов как сорбентов ртути. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Вып. 12. С. 709-724.
4. Левченко Л.М., Митькин В.Н., Денисова Т.Н. и др. Контроль ртути в технологических литийсодержащих растворах и углеродных сорбентах методом инверсионной вольтамперометрии // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. Т. 14. С. 27-31.

НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РТУТИ ИЗ ГАЗОВЫХ СРЕД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Л.М. Левченко¹, В.В. Косенко^{1,2}, Б.М. Шавинский¹,
А.А. Галицкий¹, В.Н. Митькин¹

¹ *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,
luda@niic.nsc.ru;* ² *ООО «СибРтуть», Новосибирск*

Ртуть – хорошо известный суперэкоотоксикант, поэтому вопросы, связанные с загрязнением ртутью воздуха занимают важное место среди проблем экологии, что обусловлено, с одной стороны, широким применением ртути в производственных процессах, использованием ртутьсодержащих люминесцентных ламп, а с другой стороны – высокой токсичностью ртути и ее соединений. Проблема очистки ртутьсодержащих газов 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 [1]. 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.

На основании физико-химических исследований нанопористых композиционных углеродных материалов были разработаны способы получения и модификации нового класса углеродных сорбентов для извлечения ртути НУМС [2-5]. Важной отличительной особенностью сорбентов НУМС, получаемых на основе мезопористого композиционного углеродного материала марки «Техносорб» выпускаемого Омским ИППУ, является возможность создания на ней кислородсодержащих поверхностно-функциональных групп, способных к комплексообразованию, возникаемых в процессе окисления. К таким поверхностно-функциональным группам относятся группы -ОН, COO⁻, COOH, -C=O. В процессе окисления углеродного материала создается гидрофильная поверхность, с которой связаны сорбционные свойства.

Изучение процессов модификации углеродной поверхности различными реагентами (галоген-, кислород-, серосодержащими веществами) позволило разработать способы получения сорбентов НУМС с высокой динамической емкостью по ртути. Было показано, что динамическая емкость новых сорбентов по ртути изменяется от вида модификатора и его содержания в углеродном сорбенте. В табл. 1 приведен пример величин динамической емкости для ряда углеродных сорбентов рассчитанных до проскока, в сравнении с хорошо известным активированным и модифицированными углями КАД. За проскок принимали ПДК по ртути промышленной зоны 0.01 мг/м³. Из данных таблицы 2 следует, что окисление и йодирование углеродной основы позволяет получить сорбент НУМС-О-Ј с наибольшей динамической емкостью по парам ртути. Кроме того, преимущества сорбентов НУМС в отличие от известных активных углей заключаются в большей поглотительной способности по заданному компоненту, термической устойчивости, механической прочности и химической стойкости в диапазоне 1-12 рН.

Таблица 1. Экспериментальные данные по сорбции паров ртути модифицированными КАД и НУМС

Углеродные сорбенты	Содержание ртути в воздухе, мг/м ³		Кол-во пропущенного воздуха, л	Кол-во сорбированной ртути, мг	ДЕ мг/г
	на входе	на выходе			
КАД	13,72	8,21	42	0,57	0
КАД-О	16,61	0,30	42	29,19	0,4
КАД-Ж	15,41	0,01	1867	4,50	19,5
НУМС-О	16,31	0,01	276	84,10	3,0
НУМС-Ж	16,31	0,01	5153	28,18	56,0
НУМС-О- Ж	15,47	0,04	15724	336,5	125

В табл. 2 приведены основные параметры свойств сорбентов НУМС. Для проведения полупромышленных испытаний на территории ОАО «НЗХК» и ООО «СибРтуть» по очистке воздуха и влажного водорода от ртути с использованием сорбента НУМС-Ж (5%) были наработаны партии сорбентов (2 кг, 50 кг, 100 кг, 260 кг).

Таблица 2. Свойства нанопористых углеродных сорбента НУМС

Наименование показателей	Единица измерения	Экспериментальные данные
Удельная поверхность по адсорбции азота	м ² /г	400
Удельная поверхность по адсорбции фенола	м ² /г	300
Суммарный объем свободных пор декану	%	64,8
Суммарный объем пор по воде	см ³ /г	0,8
Пикнометрическая плотность	г/см ³	2.02±0,01
Насыпная плотность	г/см ³	0,45 - 0,48
Сумма примесей	ppm	278±31
Зольность	%	0,11
Массовая доля общей серы	%	0,07
Йодное число	мг/г	340
Механическая прочность	кг/см ²	220
Содержание йода	%	5-10
Динамическая емкость до проскока (0,01 мг/м ³) по парам Hg	мг/г	125-340
Величина адсорбции по парам ртути	мг/г	350
Эффективность извлечения ртути из газовых сред (воздух, водород)	%	99,10-99,94
Циклы модификации	шт	3
Циклы регенерации	шт	более 15
Гранулометрический состав	мм	1-2

Для очистки воздуха (водорода) от ртути сорбент НУМС-Ж массой 55 кг был загружен в адсорбер объемом 100 л. Воздух с содержанием ртути 116-300 мг/м³ пропускали через адсорбер со скоростью 78-79 м³/ч, остаточная концентрация ртути на выходе составила 0.01 мг/м³. Длительность эксперимента составила 39 дней, эффективность очистки воздуха от ртути 99,1%, полная динамическая емкость сорбента 340 мг/г. Для ООО «СибРтуть» наработана партия массой 260 кг сорбента НУМС-Ж. По свойствам партия сорбента НУМС соответствует характеристикам, приведенным в табл. 2. Содержание йода = 5,0±0,5%. Сорбент используется в настоящее время в процессе очистки воздуха от ртути на ОАО «СибРтуть».

Процессы сорбции, используемые широко в настоящее время, при очистке воздуха напрямую связаны с процессами десорбции – удалением адсорбированных веществ из сорбента. Известна способность активных углей, углеродных материалов восстанавливать свои первоначальные адсорбционные свойства после процесса регенерации, вследствие чего и уменьшаются затраты с применением в технологиях сорбционных процессов очистки. Обычно десорбция проводится путем нагревания сорбента. Поэтому для определения параметров процесса

регенерации первоначально в лабораторных условиях было проведено термоаналитическое изучение сорбента НУМС.

Термоаналитическое исследование проводили на дериватографе фирмы «Setaram», дериватографе “Q-1500D” системы E. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, которое показало, что сорбент НУМС устойчив в инертной среде и вакууме до 800°C, в воздушной среде до 456°C, выше этой температуры начинается резкая потеря массы сорбента. Поскольку содержание ртути в отработанном сорбенте НУМС составляло 125-340 мг/г, то напрямую в термоаналитических экспериментах такая потеря веса не регистрировалась. Вследствие этого была собрана лабораторная установка по регенерации ртуть-содержащего сорбента НУМС, которая позволяла контролировать следующие параметры процесса: газовую среду, температуру, навеску сорбента (0,2-4,0 г), скорость потока воздуха 5-10 л/мин, время процесса десорбции 10-120 мин. Пары ртути поглощали поглотительным раствором 0.1М HCl с добавками H₂O₂ (50 см³ H₂O₂ в 1 дм³ раствора), в котором затем методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА) определяли концентрацию ртути в растворе. В табл. 3 приведены результаты экспериментов по извлечению ртути с отработанного сорбента НУМС-Ж от времени десорбции при температуре 400°C, которая оказалась оптимальной для этого процесса.

Процесс регенерации сорбента НУМС был осуществлен в цеховых условиях. Сорбент загружали в вертикальную печь с подачей снизу вверх попеременно воздуха и азота со скоростью 3 м³/час. Первоначально партию сорбента нагревали до температуры 300°C в потоке воздуха в течение 2-х часов, затем температуру увеличивали до 450°C и выдерживали 6 часов в потоке азота. Извлечение ртути с сорбента составило 92%.

Таблица 3. Зависимость извлечения ртути с отработанного сорбента НУМС-Ж от времени десорбции, при температуре 400°C

Время, мин	Содержание ртути в навеске сорбента 1 г, мкг	% извлечение ртути
10	157±3.0	33.16±0.66
20	344±6.6	72.65±1.45
50	424±8.1	89.55±1.78
70	463±8.85	97.78±1.95
90	473.5±9.05	100
110	474±9.06	100
130	474±9.06	100
150	474±9.06	100

Таким образом, проведенными исследованиями показано, что нанопористый йодсодержащий углеродный сорбент НУМС перспективен для применения в технологии демеркуризации воздуха. Сорбент НУМС-Ж может производиться и применяться для других специализированных задач, в зависимости от требований Заказчика.

Литература

1. Пьянков В.А. О поглощении паров ртути в токе воздуха // Ж. прикладной химии Т. VIII. № 2. 1935. С.246-250.
2. Левченко Л.М., Мухин В.В., Шемякина И.В. и др. Способ получения углеродсодержащего сорбента для извлечения ртути / Патент РФ № 2264856. Опубл. 27.11.2005. Б.И. № 33.
3. Шавинский Б.М., Левченко Л.М., Митькин В.Н. Исследование процессов сорбции йода и ртути из водных растворов углеродным сорбентом // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. Т. 14. С. 181-187.

4. 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.

5. Левченко Л.М., Митькин В.Н., Шавинский Б.М. Новые нанокпозиционные сорбенты на углеродных и фторуглеродных матрицах для извлечения ртути, щелочных и щелочноземельных металлов из жидких сред // Тр. Концерна "Наноиндустрия". Изд-во "Янус-К". Москва. 2008. С. 115-126.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД РТУТЬЮ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ПАВЛОДАРСКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО РАЙОНА (РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН)

В.Ю. Паничкин¹, О.Л. Мирошниченко¹, М.А. Илющенко², Т. Тантон³, П. Рандал⁴

¹ *Институт гидрогеологии и геоэкологии им. У.М. Ахмедсафина, Алматы;*
v_panichkin@mail.kz; ² *Алматинский Институт Энергетики и Связи, Республика Казахстан;* ³ *University of Southampton, Southampton, UK;* ⁴ *U.S. EPA, Cincinnati, Ohio USA*

В результате многочисленных аварий в цехе ртутного электролиза Павлодарского химического завода произошло загрязнение подземных вод ртутью. Исследования негативных последствий этих аварий для окружающей среды проводились в рамках Международного гранта INCO-Copernicus "Development of cost-effective methods for minimising risk from heavy metal pollution in industrial cities: A case study of mercury pollution in Pavlodar" (2001-2004), и проекта МНТЦ "Post-containment Management and Monitoring of Mercury Pollution in Site of Former PO "Khimprom" and Assessment of Environmental Risk Posed by Contamination of Groundwater and Adjacent Water Bodies of the Northern" (2005-2009).

Административно исследуемая территория расположена в пределах Павлодарского района Павлодарской области (Республика Казахстан). Непосредственно на участке работ функционируют химический, нефтеперерабатывающий, картонно-рубероидный заводы, тепловые электрические станции. На западе описываемого района находится с. Павлодарское, жители которого используют подземные воды для питья. Исследуемый участок расположен на правом берегу р. Иртыш. Здесь получили распространение водоносный горизонт в аллювиальных современных отложениях поймы р. Иртыш (aQ_{IV}), водоносный горизонт в верхнечетвертичных отложениях первой надпойменной террасы (aQ_{III}) и водоносный комплекс в верхнемиоценовых нижне-среднеплиоценовых отложениях павлодарской свиты (N_{1-2pv}) (рис. 1). Первым от поверхности земли региональным водопором являются глины калкаманской свиты неогена. Водовмещающие породы представлены песками с прослоями не выдержанных по простиранию глин, супесей, суглинков. Подземные воды современных, верхнечетвертичных отложений и отложений павлодарской свиты имеют хорошую гидравлическую связь между собой (рис. 2). Формирование подземных вод района в естественных условиях осуществлялось преимущественно за счет инфильтрации атмосферных осадков и притока по внешним границам. Поток подземных вод, образующийся в отложениях павлодарской свиты, частично разгружался в верхнечетвертичные отложения, а затем в пойму, которая дренировалась р. Иртыш. Разгрузка подземных вод также происходила в озерные котловины, путем испарения и оттока по внешним границам [1, 2].

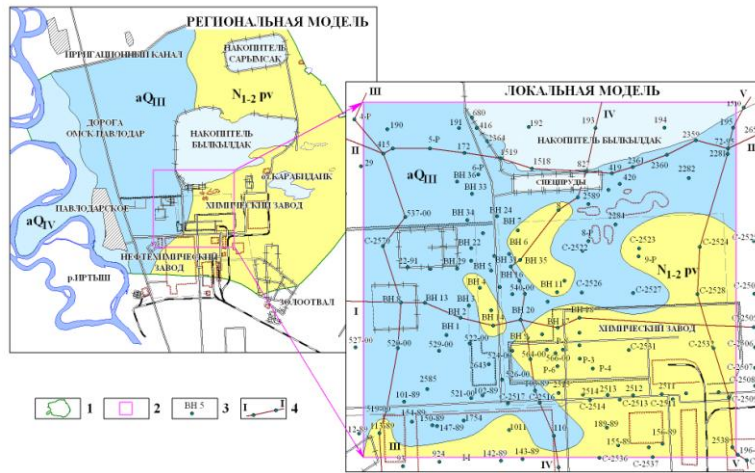


Рис. 1. Местоположение района исследований.
1 – граница региональной модели, 2 – граница локальной модели, 3 – гидрогеологическая скважина и ее номер, 4 – линия гидрогеологического разреза и его номер

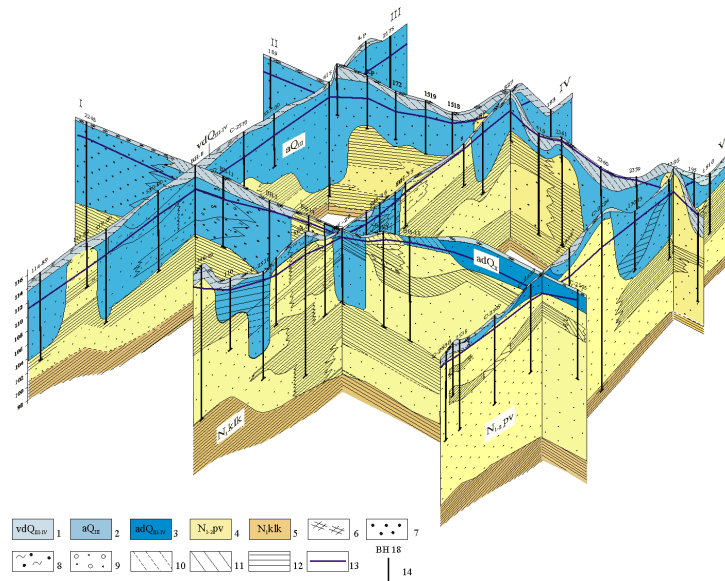


Рис. 2. Трехмерная диаграмма литологического строения моделируемой области
1-водопроницаемые, но практически безводные верхнечетвертичные и современные отложения; 2 – водоносный горизонт верхнечетвертичных аллювиальных отложений первой надпойменной террасы р.Иртыш; 3 - спорадически обводненные среднечетвертичные аллювиально-делювиальные отложения; 4 – водоносный комплекс ниже-среднеплиоценовых, верхнемиоценовых отложений павлодарской свиты. 5 – водоупорные породы ниже-среднемиоценовых отложений калкаманской свиты. Литологический состав пород: 7 – песок; 8 – песок гравелистый; 9 – песок глинистый; 10 – супесь; 11 – суглинок; 12 – глина; 13 – уровенная поверхность подземных вод; 14 – гидрогеологическая скважина и ее номер

Существенное влияние на гидрогеологические условия исследуемого региона оказали техногенные факторы – строительство ряда заводов (химического, нефтеперерабатывающего и др.), накопителей сточных вод Былкылдак, Сарым-

сак, специальных опытно-промышленных прудов-испарителей, золоотвала тепловых электрических станций, магистрального оросительного канала и массивов орошения и др.

Источником ртутного загрязнения подземных вод является Павлодарский химический завод, расположенный в 5 км от русла р. Иртыш. Он эксплуатировался с 1975 по 1993 г. Загрязнение подземных вод происходило преимущественно в результате потерь ртути в цехе производства каустической соды (цех № 31), а также утечек из коммуникаций в районе насосной станции, осуществлявшей перекачивание ртутьсодержащих промышленных стоков. Поток подземных вод, формирующийся в районе золоотвала, проходит под цехом производства каустической соды, загрязняется ртутью и переносит ее в северо-западном направлении.

По данным предварительных обследований потери ртути за период с 1975 по 1990 гг. составили более 1000 т, при этом большая часть (около 1000 т) оказалась сосредоточена под цехом №31 [3, 4, 5, 6]. Концентрация ртути в подземных водах вблизи цеха достигала 12.5-103 мг/л. Предельно допустимая концентрация содержания ртути в подземных водах составляет 0.0005 мг/л. Загрязнение распространилось на глубину до 20 м.

Система разномасштабных взаимосвязанных математических моделей была создана с целью прогнозирования распространения ореола ртутного загрязнения подземных вод для оценки опасности попадания ртути в р. Иртыш и скважины и колодцы с. Павлодарское, а также для разработки мероприятий по снижению риска. Система включает в себя региональную и локальную модели (рис. 1, 3).

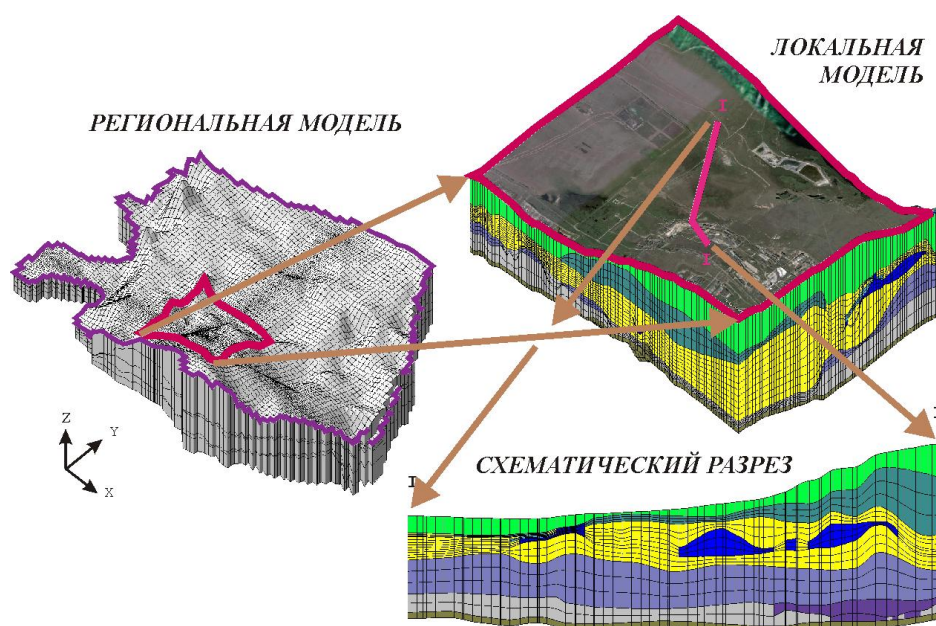


Рис 3. Структура системы моделей гидрогеологических условий северной части Павлодарского промышленного района.

Региональная модель предназначена для прогнозирования изменения положения уровней поверхности подземных вод, а также для приблизительной оценки направления перемещения и размеров ореола ртутного загрязнения. Она создавалась в 2003-2005 гг. с помощью системы GMS 3.1 [7]. Следует отметить,

что региональная модель не учла процессы сорбции ртути водовмещающими породами. Кроме того, слишком грубая схематизация моделируемой области в разрезе не позволила с достаточной степенью точностью воспроизвести перемещение загрязненных ртутью подземных вод в вертикальном направлении. Поэтому было принято решение о создании локальной модели на базе программного комплекса GMS 6.0 [3, 4].

Локальная модель охватывает загрязненный ртутью участок и более точно отображает изменение гидрогеологических условий в пространстве и во времени. Она имитирует процессы сорбции ртути водовмещающими породами. Была использована предпосылка о том, что равновесие между растворенной и сорбированной фазами ртути устанавливается мгновенно и сорбция является необратимой. Поэтому для ее описания мы использовали линейную изотерму Генри:

$$\bar{C} = K_d C,$$

где \bar{C} [ММ⁻¹] – сорбированная концентрация, C [М/Л³] – растворенная концентрация, K_d [Л³М⁻¹] – коэффициент распределения.

В настоящее время на территории Павлодарского промрайона уже сооружены фильтрационные завесы вокруг основных источников загрязнения подземных вод. На локальной модели они симитированы как области отсутствия водоносного горизонта.

Взаимосвязь локальной и региональной моделей осуществлялась путем задания уровней по границе локальной модели. Они рассчитываются интерполяцией результатов решения гидродинамической задачи на региональной модели в граничные блоки локальной модели.

Региональная модель учла основные факторы, оказывающие существенное влияние на моделируемый процесс. Она использовалась для грубого прогнозирования направления распространения ореола ртутного загрязнения подземных вод. На ней было выполнено четыре варианта прогноза сроком на 30 лет. Первый вариант предполагал сохранение существующих источников загрязнения (под цехом и в районе насосной станции, осуществлявшей ранее перекачку ртутьсодержащих промстоков в накопитель Былкылдак). Второй – локализацию источника под цехом, как было предусмотрено программой по демеркуризации территории химзавода. В рамках третьего варианта имитировалось устранение потерь воды в районе очистных сооружений, результатом чего являлось изменение направления потока подземных вод и, как следствие, направление перемещения ореола загрязнения. Локализация двух основных источников загрязнения, расположенных под цехом и в районе насосной станции с помощью фильтрационной завесы типа “стена в грунте”, была воспроизведена при выполнении четвертого варианта прогноза.

Решение прогнозных задач на региональной модели позволяет говорить об отсутствии опасности попадания ртути в ближайшие десятилетия в р. Иртыш и в скважины и колодцы с. Павлодарское при условии сохранения существующих гидрогеологических условий. По результатам прогнозов изоляция основных источников ртути остановит дальнейшее локальное загрязнение подземных вод.

Результаты решения прогнозных задач на региональной модели учитывались при планировании мероприятий по демеркуризации. Было принято решение о строительстве фильтрационных завес типа “стена в грунте” вокруг цеха № 31 и насосной станции, осуществлявшей ранее перекачку ртутьсодержащих стоков. Эти мероприятия были проведены в 2003-2004 г.

Для оценки эффективности принятых мер была создана локальная модель, которая более точно учитывает литологическое строение гидрогеологического объекта и процессы сорбции ртути водовмещающими породами. На ней было воспроизведено перемещение растворенной в подземной воде ртути не только в горизонтальном, но и в вертикальном направлениях. Прогнозная задача транспорта ртути потоком подземных вод решалась сроком на 30 лет (2007-2037 г.). По результатам решения можно сделать вывод о том, что к концу прогнозного периода ореол ртутного загрязнения подземных вод сохранится, хотя большое количество ртути будет сорбировано глинистыми породами (рис. 4). В результате испарения грунтовых вод с урвненной поверхности ореол ртутного загрязнения приподнимется вверх через “окна” в глинистых прослоях и концентрация ртути в воде вблизи зеркала грунтовых вод увеличится. Это создаст определенную опасность попадания ртути из грунтовых вод в почву и накопление ее в растительности.

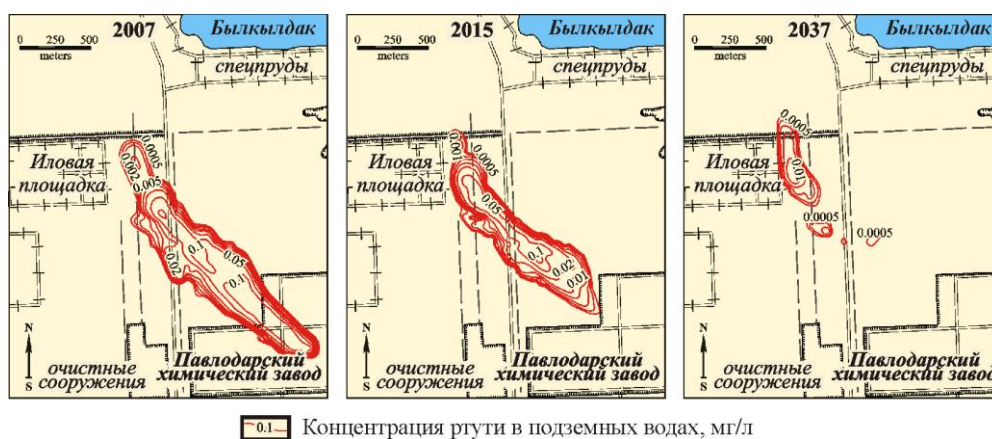


Рис. 4. Результат решения прогнозной задачи.

На исследуемой территории в настоящее время антропогенное воздействие в значительной мере определяет гидрогеологические условия. Поэтому организация мониторинга и создание постоянно действующих систем моделей является перспективным направлением дальнейших исследований. Это позволит оперативно отслеживать изменение гидрогеологических условий, прогнозировать дальнейшее распространение ореола ртутного загрязнения подземных вод, оценивать эффективность проводимых мероприятий по демеркуризации.

Литература

1. Тантон Т.В., Ульрих С.М., Даукеев Г.Ж. и др. Результаты исследования ртутного загрязнения северной промышленной зоны г. Павлодара и предложения по ее демеркуризации // Доклады III Междунар. н.-практ. конф. “Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде”. Семипалатинск, 2004. Т. 1. С. 72-77.
2. Веселов В.В., Паничкин В.Ю., Лушин Э.Н. Исследование ртутного загрязнения подземных вод в северной части Павлодарского промрайона // Тр. Междунар. н.-практ. конф. “Естественно-гуманитарные науки и их роль в подготовке инженерных кадров”. Алматы, КазНТУ, 2002. С. 173-178.

3. Паничкин В.Ю. Оценка опасности ртутного загрязнения подземных вод северной части Павлодарского промышленного района методами математического моделирования // Тез. докл. Междунар. сем. “Загрязнение ртутью окружающей среды: эмиссия в атмосферу, восстановление территорий и влияние на здоровье”. Министерство охраны окружающей среды Республики Казахстан, Астана, 2007. С. 20-21.

4. Паничкин В.Ю., Мирошниченко О.Л., Винникова Т.Н. и др. Исследование процесса ртутного загрязнения подземных вод Павлодарского промрайона (Казахстан) методами математического моделирования // Тез. докл. Междунар. симп. “Будущее гидрогеологии: современные тенденции и перспективы”. – Санкт-Петербургский государственный университет, 2007. С. 113-115.

5. Тантон Т.В., Веселов В.В., Илющенко М.А., Паничкин В.Ю. Оценка уровня риска, вызванного ртутным загрязнением северной промышленной зоны города Павлодара // Доклады НАН Республики Казахстан. Алматы, 2003. № 4. С. 78-81.

6. Ullrich S.M., Ilyushchenko M.A., Panichkin V.Y. et al. 2004. “Mercury pollution around a chlor-alkali plant in Pavlodar, Northern Kazakhstan. RMZ-Materials and Geoenvironment”. Special issue: Mercury as a Global Pollutant, V. 51, No 1, p. 298-302.

7. Паничкин В.Ю. Методика, технология и результаты моделирования ртутного загрязнения подземных вод Павлодарского промрайона // Изв. НАН Республики Казахстан. Сер. геол. Алматы, 2003. № 5. С. 72-78.

ПРОБЛЕМЫ РТУТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ И ИХ ОСВЕЩЕНИЕ В ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗДАНИЯХ ВИНТИ

И.И. Потапов

*Всероссийский институт научной и технической информации РАН,
Москва, potapov@viniti.ru*

ВИНИТИ РАН – крупнейший информационный центр, обеспечивающий с 1952 г. российское и мировое сообщество научно-технической информацией по проблемам точных, естественных и технических наук. Основные направления научной деятельности ВИНТИ РАН, утвержденные постановлением Президиума РАН № 575 от 11.11.2008 г., включают: а) научно-информационное и аналитическое обеспечение исследований по естественным и техническим наукам в области науки, национальной экономики, образования, а также федеральных и региональных программ и проектов РФ; б) развитие методологии информатики, информатизация общества; в) создание интегрированных и интеллектуальных информационно-телекоммуникационных систем в области естественных и технических наук с возможностью мониторинга и навигации в рамках национальных и международных сетей.

Важное внимание в информационно-аналитической деятельности ВИНТИ уделяется освещению отечественных и зарубежных достижений в сфере охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов. С этой целью ВИНТИ формирует и выпускает следующие издания:

- «Научные и технические аспекты охраны окружающей среды». Издание содержит обзоры по контролю загрязнения окружающей среды. Включает результаты анализа и обобщения представленных сведений; рефераты новых книг; пристатейные библиографические списки, схемы, графики, таблицы. Выходит 6 раз в год, издается с 1979 г.

- «Проблемы окружающей среды и природных ресурсов». Издание содержит обзоры по проблемам окружающей среды, экологической безопасности и

природных ресурсов. Включает результаты анализа и обобщения представленных сведений; рефераты новых книг; пристатейные библиографические списки. Выходит ежемесячно, издается с 1972 г.

- «Экологическая экспертиза». Издание содержит обзоры по проблемам охраны окружающей среды, экологическому аудиту, а также экологической безопасности. Включает результаты анализа и обобщения представленных сведений; рефераты новых книг; пристатейные библиографические списки. Выходит 6 раз в год, издается с 1991 г.

- «Экономика природопользования» (входит в список ВАК). Содержит обзоры по проблемам экономики природопользования и смежным вопросам. Включает результаты анализа и обобщения представленных сведений; рефераты новых книг; пристатейные библиографические списки. Выходит 6 раз в год.

- «Ресурсосберегающие технологии». Издание включает обзоры и расширенные рефераты наиболее интересных научно-технических документов и оригинальных исследований, изданных в России и за рубежом. Включает рефераты по природоохранным аспектам ресурсосберегающих технологий в промышленности, сельском хозяйстве, коммунально-бытовом секторе. Содержит информацию о новых книгах. Издается с 1989 г. Выходит 24 раза в год.

- «Правовые вопросы охраны окружающей среды». Издание отражает расширенные рефераты наиболее интересных научно-технических документов, изданных в России и за рубежом. Включает материалы по вопросам правовой охраны природных ресурсов, обеспечения безопасности населения и территорий, международного экологического права, предупреждения экологических правонарушений. Публикует информацию о новых книгах, рефераты официальных государственных документов. Издается с 1991 г. Выходит 12 раз в год.

Анализ основных публикаций последних лет, содержащихся в указанных изданиях ВИНТИ, позволяет отметить следующие направления в изучении проблем ртутного загрязнения окружающей среды. Так, в работе [1] детально рассмотрено состояние сырьевой базы ртутной промышленности в России на начало XXI в., систематизированные сведения по российскому экспорту и импорту ртути, производству первичного и вторичного металла, использованию ртути и ее соединений в различных отраслях отечественной промышленности, освещены проблемы переработки ртутьсодержащих отходов и получения попутной ртути. Особо отмечается необходимость создания в нашей стране общегосударственной системы учета и контроля использования ртути и ее соединений, утилизации ртутьсодержащих отходов производства и потребления (в основу которой должен быть положен принцип полного рециклинга металла), оценки и контроля техногенной эмиссии ртути в окружающую среду, а также проведения обязательного экологического аудита всех предприятий и организаций, в той или иной мере использующих ртуть и ее соединения или занимающихся переработкой (обезвреживанием) ртутьсодержащих отходов производства и потребления (включая экоаудит технологий, использующихся для утилизации отслуживших свой срок ртутьсодержащих приборов, изделий, устройств).

Заметное количество публикаций посвящено вопросам методического обоснования эмиссионных факторов и оценке эмиссии ртути в окружающую среду (прежде всего, в атмосферу) от различных отраслей промышленности и других сфер практической деятельности в России: при производстве цемента [2] и кокса [3], предприятиями цветной [4] и черной [5] металлургии, при сжигании каменного угля [6]. В работе [7] рассмотрены особенности использования ртути в полупроводниковой промышленности и дана оценка ее эмиссии в среду обита-

ния. Обстоятельно рассмотрено поведение ртути и ее потери в технологических процессах производства ртутных ламп, а также вопросы профессионального воздействия указанного производства и эколого-геохимические особенности ртутного загрязнения в районах электроламповых заводов, даны оценки эмиссии ртути в окружающую среду (атмосферу, водные системы, почвы) электроламповой промышленностью нашей страны [8].

В работе [9] систематизированы опубликованные и оригинальные данные по особенностям распределения ртути в промышленной пыли, образующейся в ходе технологических процессов на различных по своей специфике предприятиях и производствах. Установлено, что пыль, образующаяся на промышленных предприятиях в ходе технологических процессов, в большинстве случаев характеризуется присутствием повышенных количеств ртути. Наиболее «загрязнена» этим металлом пыль заводов, которые используют его в производственных операциях. Концентрирование ртути в пылевых выбросах многих предприятий обусловлено вторичными источниками и(или) присутствием ее в виде примеси (как правило, случайной, естественной) в составе сырья, различных материалов и топлива. Производственная среда большинства предприятий отличается присутствием пыли, обогащенной ртутью. Дана общая оценка воздействия на среду обитания пылевых выбросов, содержащих ртуть, установлена роль промышленной пыли в формировании зон ртутного загрязнения в городах. Отмечается, что при разработке ПДВ, СЗЗ и обосновании санитарно-гигиенических мероприятий необходимо учитывать присутствие ртути в пылевых выбросах и в рабочих помещениях. В соответствующей статистической отчетности предприятия должны учитываться за выброс ртути в составе промышленной пыли. Уловленную очистными установками пыль, обогащенную ртутью, необходимо утилизировать.

В работах [10, 11] показано, что канализационный сток города и образующиеся при его очистке ОСВ характеризуются присутствием токсичной ртути, нередко в высоких и очень высоких концентрациях, рассматриваются особенности поведения ртути в процессах очистки городских сточных вод, а также при обработке и размещении ОСВ. Установлено, что в общем случае интенсивность концентрирования ртути в осадках городских сточных вод прямо зависит от специфики производств, расположенных в городе, от объемов и качества промышленных сточных вод, поступающих в городскую канализацию и затем на городские очистные сооружения. В целом по России в составе сточных вод на общегородские очистные сооружения ежегодно поступает примерно 25 т ртути, из которых (при КПД очистки стоков от ртути в 75%) не менее 6 т сбрасывается в водотоки и водоемы (с очищенными сточными водами). Остальное количество металла (примерно 19 т) аккумулируется в ежегодно образующихся 13,6 млн. т осадков сточных вод (на сухое вещество). С определенной долей условности можно считать, что не менее 5% из указанного количества (~ 1 т металла) в конечном счете поступает в атмосферу (дегазация и пыление отвалов, сжигание осадков), а около 10% (~ 2 т) – в грунтовые воды и в местные водотоки (инфильтрации, поверхностный сток и др.). Остальная ртуть аккумулируется в складированных ОСВ и потенциально способна рассеиваться в окружающей среде.

Особое внимание уделено проблемам и состоянию утилизации отработанных люминесцентных и других типов ртутных лам и организации систем обращения с ними [12-15]. В указанных публикациях дается общая характеристика, использование и экономическая значимость ртутных лам, их оценка как потенциальных источников загрязнения среды обитания, рассматриваются состояние и особенности утилизации ртутных ламп в России, дается анализ существующих

технологий утилизации (гидрометаллургический способ, термические способы, вибропневматические демеркуризационные установки), рассматриваются особенности функционирования системы утилизации ртутных ламп в г. Москве и основные подходы к утилизации ртутных ламп в зарубежных странах.

Ряд публикаций посвящен экологическим аспектам производства и использования ртутьсодержащих химических источников тока [16] и ртутных термометров [17, 18]. В частности, показано, что в последние годы в России ежегодно использовалось (разбивалось, выходило из строя) до 9 млн. термометров, содержащих (при указанных выше допущениях) не менее 18 т ртути, существенная часть из которых (7 т) относительно быстро включается в природные геохимические циклы и участвует в загрязнении среды обитания; порядка 10 т ртути временно депонируется в различных отходах, в канализационной сети, в осадках сточных вод и лишь 1 т ртути утилизируется. Значимость данного источника поступления ртути в среду обитания определяется тем, что в настоящее время в быту, в различных организациях, на предприятиях России используется значительное количество ртутных термометров (содержащих более 235 т ртути).

В работе [19] рассмотрены основные законодательные и технологические принципы обращения с ртутьсодержащими отходами в США, их классификация и существующие стандарты переработки, утилизации и захоронения. Особое внимание уделяется стандартной аналитической методике (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP), т. е. процедуре выщелачивания характерных токсичных веществ, которая представляет собой аналитическую процедуру определения подвижности поллютантов (в том числе, ртути), присутствующих в отходах (так называемый тест TCLP, тест токсичности, тест выщелачивания).

Состоянию и проблемам демеркуризации различных помещений посвящена работа [20], в которой детально рассматриваются опасность и особенности ртутного загрязнения помещений, причины и источники загрязнения помещений ртутью, существующие требования к проведению демеркуризации и новые подходы к демеркуризации различных помещений.

Важнейшей проблемой и актуальной практической задачей является ремедиация загрязненных ртутью территорий, расположенных в промышленно-урбанизированных районах. Хорошо известно, что для России проблема деконтаминации (очистки) земель, загрязненных тяжелыми металлами и другими поллютантами, является очень актуальной. В стране насчитывается около 100 тыс. опасных производств и объектов, из них 3 тыс. химических, что априори предопределяет вероятность химического загрязнения участков их размещения и ближайших окрестностей. Около 10% городов страны имеют высокий уровень техногенного загрязнения среды обитания. Наиболее острыми экологическими проблемами городского землепользования считаются химическое загрязнение, захламление и механическое нарушение земель, а также малые темпы их рекультивации. Особую проблему представляет загрязнение городских и промышленных территорий ртутью. В настоящее время в окрестностях российских действующих или выведенных из строя хлорно-щелочных, целлюлозно-бумажных, электроламповых, приборостроительных заводов, предприятий по производству хлорвинила, красителей, изотопов лития существуют интенсивные зоны ртутного загрязнения. Высокими уровнями содержания ртути в почвах отличаются территории, испытывающее влияние выбросов предприятий цветной металлургии. В работах [21, 22] рассмотрены нормативно-правовые и научно-методические аспекты управления загрязненными территориями в зарубежных странах, основные

подходы к выявлению и оценки ртутного загрязнения и существующие способы ремедиации загрязненных ртутью почв.

В аналитическом обзоре [23] систематизированы доступные в литературе и других средствах информации сведения о проекте ремедиации загрязненной ртутью территории, реализованного в 1990-х гг. в г. Марктредвице (Германия, Бавария), где длительное время (с 1788 г.) функционировала химическая фабрика, производившая ртутные соединения и различные химикаты, что привело к значительному загрязнению строительных конструкций, почв, грунтов, грунтовых вод и водотоков ртутью и некоторыми другими химическими веществами. Проект включал демонтаж загрязненных фабричных конструкций и оборудования, изъятие (экскавацию) почвогрунтов, их сортировку по интенсивности ртутного загрязнения, захоронение на специальной свалке и(или) переработку (с получением металлической ртути) на специально созданном для этих целей заводе, очистку водотоков и подземных вод, общую санацию территории и подготовку ее к multifunctional использованию. В основу завода по переработке ртутьсодержащих материалов была положена технология фирмы «*Harbauer GmbH & Co. KG*» (г. Берлин, Германия), основанная на комбинировании процессов «soil washing» (промывки, отмучивания, обогащения) почвогрунтов и других предварительно измельченных отходов и термальной переработки (вакуумной дистилляции) полученного концентрата.

Литература

1. Янин Е.П. Производство, потребление и рециклинг ртути в России // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2006, № 1, с. 45-70.
2. Янин Е.П. Эмиссия ртути в окружающую среду при производстве цемента в России // Экологическая экспертиза, 2004, № 4, с. 31-42.
3. Янин Е.П. Оценка эмиссии ртути в окружающую среду при производстве кокса в России // Экологическая экспертиза, 2005, № 1, с. 2-9.
4. Янин Е.П. Эмиссия ртути в окружающую среду предприятиями цветной металлургии России // Экологическая экспертиза, 2004, № 5, с. 41-101.
5. Янин Е.П. Оценка эмиссии ртути в атмосферу российскими предприятиями черной металлургии // Экологическая экспертиза, 2004, № 5, с. 101-108.
6. Янин Е.П. Эмиссия ртути в атмосферу при сжигании каменного угля в России // Ресурсосберегающие технологии, 2006, № 3, с. 3-14.
7. Янин Е.П., Бессонов В.В. Использование ртути в полупроводниковой промышленности и ее эмиссия в среду обитания // Ресурсосберегающие технологии, 2007, № 4, с. 17-27.
8. Бессонов В.В., Янин Е.П. Оценка эмиссии ртути российскими заводами по производству ртутьсодержащих искусственных источников оптического излучения // Экологическая экспертиза, 2005, № 1, с. 9-30.
9. Янин Е.П. Ртуть в пылевых выбросах промышленных предприятий // Экологическая экспертиза, 2002, № 4, с. 10-29.
10. Ахтямова Г.Г., Янин Е.П. Поведение ртути при очистке городских сточных вод и депонировании образующихся осадков // Ресурсосберегающие технологии, 2007, № 1, с. 3-24.
11. Янин Е.П. Осадки сточных вод городов России как источник эмиссии ртути в окружающую среду // Ресурсосберегающие технологии, 2004, № 22, с. 3-6.
12. Янин Е.П., Бессонов В.В. Использованные ртутные лампы как потенциальный источник загрязнения среды обитания // Ресурсосберегающие технологии, 2007, № 18, с. 3-9.

13. Янин Е.П. Состояние и проблемы утилизации ртутных ламп в России // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2010, № 2, с. 52-84.
14. Янин Е.П. Система обращения с отработанными ртутными лампами в городе Москве // Ресурсосберегающие технологии, 2009, № 5, с. 3-7.
15. Янин Е.П. Состояние и проблемы утилизации использованных ртутных ламп в Южном федеральном округе России // Ресурсосберегающие технологии, 2007, № 18, с. 9-14.
16. Бессонов В.В., Янин Е.П. Экологические аспекты производства и использования ртутьсодержащих химических источников тока // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2006, № 1, с. 24-44
17. Янин Е.П. Экологические аспекты производства, использования и утилизации ртутных термометров в России // Экологическая экспертиза, 2004, № 6, с. 2-36.
18. Янин Е.П. О необходимости утилизации вышедших из строя ртутных термометров // Ресурсосберегающие технологии, 2010, № 2, с. 3-6.
19. Янин Е.П. Основные принципы обращения с ртутьсодержащими отходами в США // Ресурсосберегающие технологии, 2010, № 2, с. 6-13.
20. Косорукова Н.В., Янин Е.П. Проблемы и способы демеркуризации городских помещений // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2006, № 1, с. 2-23.
21. Кухарчик Т.И., Хомич В.С., Какарека С.В., Козыренко М.И., Потанов И.И., Янин Е.П. Нормативно-правовые и научно-методические аспекты управления загрязненными территориями в зарубежных странах // Экономика природопользования, 2010, № 1, с. 35-48.
22. Бессонов В.В., Янин Е.П. Загрязнение городских почв ртутью: современные способы оценки и деконтаминации // Экологическая экспертиза, 2005, № 3, с. 63-78.
23. Янин Е.П. Опыт ремедиации загрязненной ртутью территории (город Марктредвиц, Германия) // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2009, № 9, с. 70-95.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УЛАВЛИВАНИЯ РТУТИ ПРИ СГОРАНИИ УГЛЯ В ТЭС МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК В ОРОШАЮЩУЮ ВОДУ СКРУББЕРОВ.

Т.Я. Рубинская, Е.Д. Стрельцова, М.Ю. Леонова,
И.К. Коршевец², С.П. Колесников¹

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Москва; ¹ spko@ioc.ac.ru, ² ikk@ioc.ac.ru*

Уменьшение выбросов ртути при сгорании распыляемого угля является актуальной задачей, особенно для крупных топливных станций, в которых контроль выбросов ртути и технологии уменьшения этих выбросов используются на всём технологическом цикле. В отходящих газах угольных ТЭС содержится элементарная, оксидная и связанная с частичками пыли адсорбированная ртуть в различных формах. Улавливание ртути из дымовых газов ТЭС технологически связано со способами удаления золы, несгоревших частиц угля, улавливанием оксидов серы и азота и т. д.

В России большое распространение получили мокрые центробежные скруббера для улавливания золы, которыми оснащены более чем 30% угольных ТЭС. Орошающая вода в таких скрубберах улавливает золу и частицы несгоревшего угля, а также соединения ртути. Далее вода с уловленными примесями от-

правляется через систему гидрозолоудаления в пруды-отстойники. В последнее время, с целью повышения эффективности таких скрубберов, увеличивают расход орошающей воды, применяя замкнутые схемы рециркуляции и различные добавки к воде.

В работе использовали атомно-абсорбционный спектрометр РА-915+ (фирмы «Люмэкс»). Ртутный анализатор РА-915+, оснащенный приставками, позволяет проводить определение ртути в воздухе, твердых пробах (РП-91С) и жидкостях (РП-91), и использовать анализатор, как в стационарных условиях, так и в полевых. Для оценки процессов происходящих в мокрых скрубберах проведено модельное изучение влияния рН воды и температуры при обработке образцов угля, шлама и золы. Определение Hg^{2+} проводили без обработки окислителями, а общей ртути после обработки окислителями.

В табл. 1 приведены средние значения из результатов обработки нескольких параллельных навесок. Результаты по некоторым параллельным навескам значительно отличались от среднего значения, как в большую, так и в меньшую сторону. Содержание ртути внутри каждой водной пробы хорошо воспроизводимо (отклонение не превышает 5-7%), что дополнительно подтверждалось методом добавок. Проведенные опыты показывают, что влияние рН и температуры воды на вымывание различных форм ртути дает положительный эффект, при этом наибольший в случае золы. Следует отметить значительную неоднородность по содержанию ртути образцов угля. Для обработки водой брали аналитическую пробу угля ТЭС, т. е. пробу многократно усредненную и измельченную. Но и такие образцы дают значительный разброс по содержанию ртути, как при обработке водой, так и при анализе сухой пробы. Анализ данных позволяет предполагать, что при взаимодействии с водой при различных рН в раствор переходят растворимые формы связанной ртути. Во всех опытах количество общей ртути в воде существенно увеличивается после обработки растворов окислителями.

Таблица 1. Содержание ртути ($мкг/дм^3$) в воде после обработке угля, шлама и золы

Образец	Обработка водой	Содержание Hg (температура воды 20°C)		Содержание Hg (температура воды 80°C)	
		Hg^{+2} (без обработки окислителями)	ΣHg (после обработки окислителями)	Hg^{+2} (без обработки окислителями)	ΣHg (после обработки окислителями)
Уголь	рН 7	0,15	2,16	0,23	1,83
	рН 2	0,26	1,42	0,23	1,58
	рН 11	0,02	2,37	0,09	2,95
Шлам	рН 7	0,02	0,30	0,02	0,37
	рН 2	0,02	0,74	0,02	0,64
	рН 11	0,02	0,59	0,02	0,83
Зола	рН 7	0,08	1,10	0,08	2,05
	рН 2	0,05	1,16	0,10	2,4
	рН 11	0,10	1,12	0,06	2,56

Таким образом, для повышения эффективности вымывания различных растворимых форм связанной ртути перспективно проводить подкисление или подщелачивание орошающей воды мокрых скрубберов.

Для уменьшения выбросов в атмосферу паров металлической ртути логично использовать химические окислители, добавляемые в воду для орошения скрубберов, и которые могут переводить Hg^0 дымовых газов в растворимые соединения Hg^{2+} . На первый взгляд представляют наибольший интерес такие окислители как гипохлорит натрия, перманганат калия, хлорат калия. Первый из них

кажется наиболее перспективным, он широко применяется в отбеливании бумаги в целлюлозной промышленности, но он и наиболее вреден для человека и окружающей среды. Экологическая составляющая при выборе возможных окислителей в качестве добавок в орошающую воду мокрых скрубберов должна быть преобладающей. Также необходимо учитывать их стоимость, коррозионные свойства, вопросы безопасности персонала и т. д.

Нами проведены модельные испытания возможности окисления Hg^0 в газах (в частности, в воздухе) путем их барботирования через водные растворы солей-окислителей $KMnO_4$, $KClO_3$ и $K_2S_2O_8$ при разных pH. Подкисление осуществляли раствором HNO_3 , подщелачивание раствором $NaOH$. В установке, помещенной в вытяжном шкафу, измеряли содержание ртути в воздухе, содержащем пары ртути, до и после поглотительного раствора. Каждый опыт продолжался около 30 мин. Замеры в каждом опыте повторяли 2-3 раза. Температуру поглотительного раствора изменяли от 20 до 50⁰C. Время контакта пузырьков воздуха с раствором соли-окислителя ~0,5сек. Содержание ртути в помещении перед началом работы 25 нг/м³. Результаты, приведенные в табл. 2, указывают на перспективность добавления химических окислителей в воду орошения скрубберов, в частности, подкисленного раствора перманганата калия даже при малой концентрации (0,1% и менее) и температуре 20⁰C (опыт № 5), что может резко увеличить степень улавливания паров металлической ртути из дымовых газов.

Таблица 2. Изменение содержания ртути в воздушной пробе до и после барботирования через водный раствор с окислителем

№ опыта, раствор окислителя	Температура раствора ⁰ C	Содержание Hg^0 , нг/м ³	
		до раствора с окислителем	после раствора с окислителем
1. 1% $KMnO_4$	20	35750	1840
	30	35750	1700
	50	35750	500
2. 1% $KMnO_4$, pH 2,5	20	22300	26
3. 1% $KMnO_4$, pH 10	20	27900	430
4. 0,1% $KMnO_4$	20	26900	760
5. 0,1% $KMnO_4$, pH 3,0	20	42000	30
6. 0,1% $KMnO_4$, pH 10	20	42000	280
7. 1% $KClO_3$	20	27000	4200
1% $KClO_3$	45	26000	2300
8. 1% $K_2S_2O_8$	20	18000	3000
1% $K_2S_2O_8$	45	21000	1250
9. 1% $K_2S_2O_8$, pH 2	20	29000	1300
10. 0,02 н $KJ+J_2$	20	41000	меньше 10
11. 0,25% HNO_3	20	18000	1900
0,25% HNO_3	45	18800	1800
12. H_2O	20	27500	26500

Одновременное повышение ионности среды путем изменения pH кислотами и щелочами также увеличивает извлечение ртути из твердых частиц шлама в воду систем гидрозолоудаления, что важно в связи с возможным использованием золоотвалов угольных ТЭС при строительстве дорожного полотна и для других промышленных целей.

УТИЛИЗАЦИЯ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЛАМП НА ПНЕВМОВИБРАЦИОННЫХ УСТАНОВКАХ ТИПА «ЭКОТРОМ-2»

К. М. Тиняков, В. Н. Тимошин, Г. В. Макаренко

ООО НПП «ЭКОТРОМ», Москва; tin_k@mail

Среди актуальных проблем экологии важное место занимают вопросы, связанные с загрязнением среды обитания ртутью и ее соединениями. Это обусловлено, с одной стороны, широким использованием и периодическим выходом из строя разнообразных ртутьсодержащих изделий (люминесцентных и ртутных ламп, энергосберегающих компактных ламп, термометров, гальванических элементов и других приборов) на предприятиях, в быту, здравоохранении, транспорте, в дошкольных, учебных и научных учреждениях, а с другой стороны очень высокой токсичностью ртути. Согласно действующим в нашей стране экологическим и гигиеническим нормативам предельно допустимые концентрации (ПДК) ртути в воздухе составляют 0,0003 мг/м³, в почве – 2,1 мг/кг. В наиболее распространенных типах люминесцентных и специальных ртутных лампах содержится от 20 до 300 мг ртути. Ртутьсодержащие люминесцентные лампы представляют особую опасность с позиций локального загрязнения среды обитания токсичной ртутью. Проблема предотвращения загрязнения ртутью окружающей среды во многом определяется эффективностью технологий, которые используются для обезвреживания и переработки ртутьсодержащих отходов. Основные методы переработки ртутьсодержащих ламп: термовакуумный, вакуумный, гидрометаллургический и пневмовибрационный. В ООО НПП «ЭКОТРОМ» был внедрен и развивается «холодный и сухой» метод переработки энергосберегающих ламп.

Принцип действия вибропневматических установок типа «Экотром-2» основан на разделении ртутных ламп на главные составляющие: стекло, металлические цоколи и ртутьсодержащий люминофор. Очищенные от ртути стекломой и металлические цоколи (алюминиевые и стальные) используются как вторичное сырье. Люминофор также может являться сырьем для получения ртути на специализированных предприятиях.

Основные параметры и характеристики. Производительность

Наименование	Ед. измер.	Установка «Экотром-2»		
		Модель 1200	Модель 500	Модель 300
Люминесцентные лампы прямые	шт./час	1200	500	300
Горелки ламп ДРЛ, энергосберегающие лампы	-«-	200	1000	600
Лампы бактерицидные, солярия, трубки и т.п.	-«-	800	500	300

Расход энергетических средств, сырья

Наименование	Ед. измер.	Установка «Экотром-2»		
		Модель 1200	Модель 500	Модель 300
Электроэнергия	кВт.	11	7,5	5,5
Сжатый воздух (продувка фильтров, пневмоприводы)	м ³ /час	2,0	2,0	2,0
Сорбент	м ³ /год	0,5	0,25	0,15
Химический демеркуризатор Э-2000+		2 л на 1000 ламп		

Установка состоит из двух основных блоков: **устройства разделения ламп**, состоящего из узла загрузки, пневмо-вибрационного сепаратора с дробилкой или пневмовихревого сепаратора с вибрационной приставкой, циклона и **системы очистки**, включающей в себя фильтр рукавный, адсорбер и газодувку с компрессором. Общая схема представлена на рис. 1.

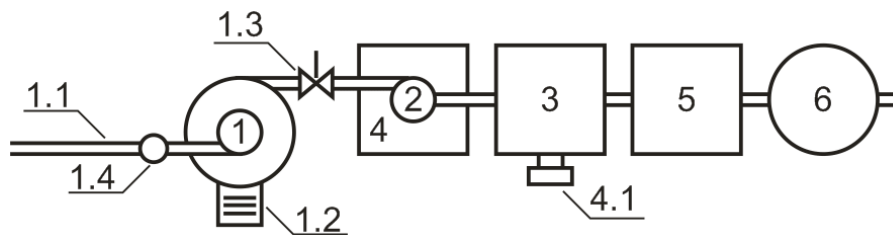


Рис. 1. Общая схема установки «Экотром-2».

Установка включает (см. рис. 1): узел загрузки и пневмовибрационной сепарации (1), циклон (2), рукавный фильтр (3), технологический сборник (4), адсорбер (5), газодувка(6), разгонная труба (1.1) с дробилкой или с бойком (1.4) для измельчения ламп и горелок, пневмовибрационного сепаратора для установки «Экотром-2» мод. 1200 или пневмовихревого сепаратора с вибрационной приставкой для остальных модификаций, представляющего собой устройство типа циклон в циклоне с противоположно закрученными вихревыми потоками, выпускающей заслонкой (1.2) и шиберным затвором с пневмоуправлением (1.3).

Компрессор создает в установке разрежение 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 (модель 1200) или в условиях аэродинамического торможения (модель 500 и 300) (рис. 2_).

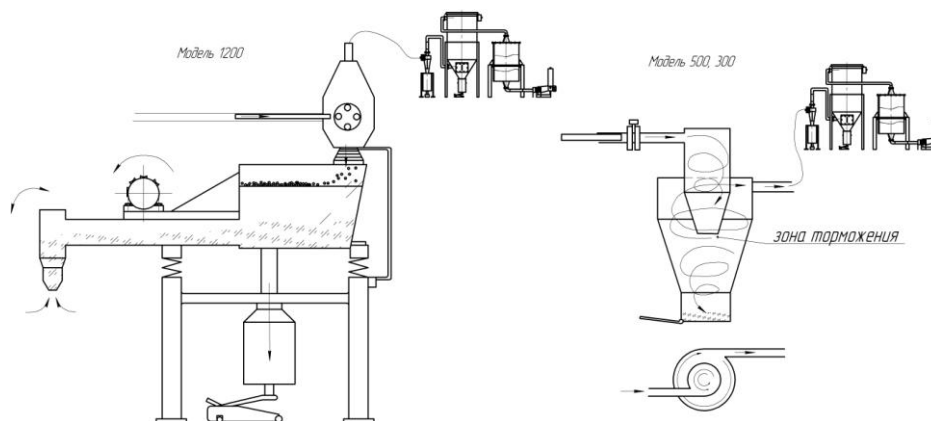


Рис. 2.

Очищенное от люминофора стекло поступает в бункер-накопитель. Конструкция пневмо-вибрационного сепаратора с дробилкой обеспечивает в процессе работы очистку стекла от ртути до величин значительно меньших ПДК ртути в почве 2,1мг/кг. Воздушный поток последовательно очищается от люминофора в циклоне, рукавном фильтре и адсорбере. Очистка воздуха от паров ртути происходит в адсорбере до содержания ртути в воздухе менее 0,0001 мг/м³. При пре-

вышении содержания ртути значения ПДК в выбросах в атмосферу производится замена отработанного активированного угля в адсорберах.

Основная масса люминофора и стеклянной пыли улавливается в циклоне и концентрируется в технологическом сборнике, а оставшаяся часть 3-5% поступает в него после продувки рукавного фильтра или в результате вибрационного воздействия. Из-за ничтожно малого содержания ртути в люминофоре получение из него ртути термическим методом затруднено и не целесообразно. Поэтому обезвреживание смеси ртутьсодержащего люминофора и стеклянной пыли осуществляется путём обработки раствором демеркуризатора, содержащего структурообразующую добавку минерального вяжущего вещества. При этом ртуть преобразуется в практически нерастворимое соединение – сульфид ртути, отвечающее её природной форме. Кроме того, при добавлении минерального вяжущего вещества в систему «галофосфат кальция (люминофор) – демеркуризатор» образуется изоморфное соединение, в кристаллическую структуру которого входят ионы кальция и ртути, что обеспечивает дополнительную стабильность конечного продукта преобразования ртути. Это обеспечивает перевод ртутьсодержащего люминофора в группу малоопасных отходов IV класса опасности и возможность последующего размещения минерального продукта на промышленных полигонах. Обработка люминофора демеркуризационным раствором может производиться непосредственно в технологическом контейнере с использованием для смешения вибратора или в специализированном смесителе.

Обезвреживание боя горелок ламп ДРЛ, сорбента, отходов с высоким содержанием ртути может также производиться демеркуризационным раствором или выпариванием и конденсацией ртути в термических установках.

НПП «Экотром» является единственным предприятием по переработке отработанных ртутьсодержащих ламп в Москве. Из 5-ти действующих в Московском регионе предприятий, на 4-х эксплуатируется оборудование «Экотром-2». Около 10-ти комплектов оборудования поставлены в различные регионы страны. В течение последних двадцати лет осуществляется сбор и утилизация люминесцентных ртутьсодержащих ламп, образующихся на предприятиях, в организациях, учреждениях образования и здравоохранения, в жилищном секторе города. 80% собранных ламп перерабатывается предприятием «ЭКОТРОМ». За период с 1990 г. на предприятии переработано более 100 млн. отработанных ртутьсодержащих ламп (до 7 млн. в год). Для более полного решения проблем в настоящее время разработаны модификации установки «Экотром-2», позволяющие перерабатывать энергосберегающие ртутьсодержащие лампы различной формы и размеров – от небольших ламп подсветки (диаметром 1-2 мм), фигурных энергосберегающих бытовых, до прямых ламп солярия от 2-х и более метров.

Литература

1. *Макарченко Г.В., Яковлев С.И., Тимошин В.Н., Косорукова Н.В.* «Экотром» - обеспечение ртутной безопасности Московского региона // Сб. тез. докл. 5-го Международ. конгресса по управлению отходами и природоохранными технологиями. ВейстГэк 2007 Москва, М., 2007, с. 242
2. *Михайлов В.К., Ющенко А.И.* Разработка технологии демеркуризации люминесцентных ламп // Светотехника, 1983, №2, с.18-19
3. *Макарченко Г.В., Тимошин В.Н.* Патент РФ № . 2365432 от 21.05.2008 «Установка утилизации люминесцентных ламп и способ их утилизации».
4. *Макарченко Г.В.* Патент РФ № . 2185256 от 20 июля 2002г. «Способы переработки отработанных люминесцентных ламп и вибрационная установка для его осуществления».

5. Макаренко Г.В. Патент РФ № . 2050051 от 10 декабря 1995г. «Устройство для утилизации люминесцентных ламп».
7. Макаренко Г.В., Тимошин В.Н., Косорукова Н.В. Патент РФ № 2280670 от 27 июля 2006г. «Способ обезвреживания ртутьсодержащего люминофора».
8. Aucott M., McLinden M., Winka M. Release of mercury from broken fluorescent buibs // J. Air and Waste Manag. Assoc., 2003, 53, № 2, p. 143-151.
9. Doughty D.A. Wilson R.N., Thaler E.G. Mercury-glass interaction in fluorescent lamps // J. Electrochem. Soc., 1995, 142, № 10, p. 3542-5351.

ОПЫТ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ ХЛОР-ЩЕЛОЧНОГО И АЦЕТАЛЬДЕГИДНОГО ПРОИЗВОДСТВ В КАЗАХСТАНЕ

Л.В. Яковлева, М.А. Илющенко

*Алматинский институт энергетики и связи, Республика Казахстан;
mai4Hg@gmail.com*

В Казахстане близится к завершению еще один ремедиационный проект, связанный с ликвидацией последствий крупного ртутного загрязнения. Ранее законченный ремедиационный проект был выполнен в г. Павлодаре в 1998-2005 гг.

Первый проект: «Демеркуризация выведенного из эксплуатации производства хлора и каустической соды ртутным методом на ОАО «Павлодарский химический завод» (первый вариант проектного задания был разработан СП Еврорхим, г. Киев в 1995 г. на основе собственных предпроектных изысканий, проведенных еще в советское время, второй вариант - в 2003 г.) имел продолжительность 8 лет с перерывом на корректировку проектного задания и финансировался, в основном, из бюджета Республики Казахстан. Работы по очистке стоимостью около 16 млн. долларов США были проведены в Северной промышленной зоне г. Павлодара в 5 км от р. Иртыш. Первоначально предполагалось ограничить эти работы разборкой корпуса электролиза (рис. 1), захоронением загрязненных ртутью строительных материалов в могильнике вблизи демонтируемого здания, из-

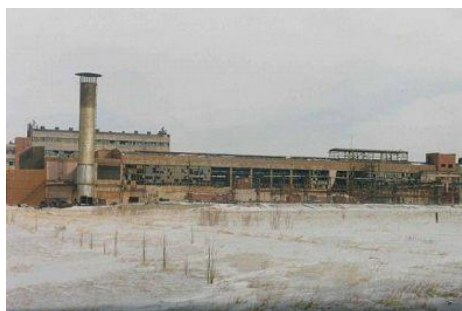


Рис. 1. Корпус 31 – электролизное производство Павлодарского химического завода. Перед началом демонтажа, зима 1998/1999 гг.

влечением основной массы металлической ртути (всего за 25 лет было использовано 1310 т) из бетонного основания корпуса и грунтов под ним и изоляцией по периметру «горячего очага» с остаточным ртутным загрязнением глиняной противофильтрационной завесой по типу «стена в грунте», достигающей водоупорного слоя глины на глубине 20 м.

Однако оценка риска, проведенная в 1997-2002 гг. консорциумом казахстанских и европейских университетов и научных институтов во главе с Саутгемптонским университетом (Великобритания) по программам Европейского Союза INTAS и INCO Сорепнкус общим объемом финансированием около 300 тыс. Евро, показала недостаточность запланированных работ: загрязненными ртутью оказались также все остальные здания, в которых было расположено хлор-щелочное производство, а также значительные площади верхнего слоя почв как на промышленной площадке, так и вне территории завода; шлейф подземных

вод, загрязненных ртутью до десятых долей мг/л, питаемый как основным, так и вторичным подземными очагами металлической ртути, протянулся над водоупорным слоем глин на глубине 18-5 м от цеха электролиза на северо-запад на расстояние 2,5 км; накопитель сточных вод, объемом более 70 тыс. м³, в донных отложениях которого было депонировано около 135 т ртути, использовался для любительского и коммерческого лова рыбы; полигон ртутных отходов на берегу накопителя сточных вод являлся источником загрязнения окружающей среды как за счет ветровой, так и водной эрозии [1].

Расширение числа объектов, требующих очистки при сохранении объема уже выделенного финансирования потребовало смены концепции ремедиации: вместо стратегии извлечения ртути была использована более экономичная стратегия снижения рисков населению и окружающей среде за счет изоляции основных очагов ртутного загрязнения. Использование стратегии изоляции было обусловлено также пониманием того, что в современных экономических условиях невозможно достигнуть уровней санитарных норм для ртути во всех загрязненных средах, а также отсутствием спроса на товарную металлическую ртуть на легальном рынке.



Рис. 2. Строительство противофильтрационной завесы по типу «стена в грунте» вокруг корпуса 31. Павлодарской химической завод, 2002 г.

Четыре сильнозагрязненные ртутью подземных очага (под корпусом электролиза, установкой локальной очистки ртутьсодержащих сточных вод и насосной станцией сточных вод, а также полигон ртутных отходов и шламов) были изолированы по периметру от подземных вод с помощью противофильтрационной завесы по типу «стена в грунте», с заглублением на 0,5 м в водоупорный слой глин на глубинах до 20 м. Толщина стены составляла 0,6 м, она была выполнена из бентонитоподобных глин с коэффициентом фильтрации не более 10^{-7} см /с. Ее строительство было осуществлено с помощью двух уникальных экскаваторов, оборудованных грейферным ковшом на вертикальной стойке (рис. 2). Общая протяженность противофильтрационной завесы составила 3588 м.

Были разобраны четыре корпуса, относящиеся к хлор-щелочному производству, и снят верхний слой наиболее загрязненного грунта вокруг этих зданий. Незагрязненные ртутью строительные конструкции, материалы и оборудование были утилизированы, загрязненные ртутью выше 1% - захоронены на полигоне ртутных отходов на берегу накопителя сточных вод, менее 1% - в могильнике, расположенном в 50 м южнее электролизного корпуса. Бетонные основания, оставшиеся от корпусов хлор-щелочного производства, были изолированы от атмосферного воздействия укладкой и уплотнением глиняных экранов, а полигон ртутных отходов и шламов – путем устройства многослойного экрана (зола, гравий, плодородный слой, дерн). Могильник для ртутьсодержащих строительных конструкций и деталей оборудования, содержащих не более 1% ртути, представлял собой котлован глубиной не более 4 м, выстланный слоем уплотненной глины толщиной 0,5 м и заполненный залитым раствором грунтоцемента загрязненными материалами. Образовавшийся монолит был покрыт асфальтовым экраном для предотвращения пыления. Площадь экрана составила 15810 м². Мероприятия по ограничению

рыбной ловли на акватории накопителя сточных вод носили характер административных запретов и разъяснительной работы, главным образом через СМИ.

Постдемеркуризаационный мониторинг, проведенный в 2005-2008 гг., показал заметное снижение ртути в подземных водах в пределах шлейфа загрязнения, лишённого питания из «горячих очагов» металлической ртути, отсутствие заметной эмиссии ртути в атмосферу и подземные воды с поверхностями созданных могильников, снижение концентрации ртути в воде и рыбе накопителя сточных вод. В то же время было установлена неэффективность глиняных экранов над бетонными основаниями разобранных корпусов хлор-щелочного производства, размытых талыми водами и атмосферными осадками в первый же год после их сооружения. Было также показано, что загрязнение металлической ртутью верхнего слоя почв в пределах большей части производственной площадки бывшего хлор-щелочного производства продолжает оставаться аномально высоким (до уровней 0,1% масс.) и является источником эмиссии ртути в атмосферу (концентрация ртутных паров была выше 300 нг/м³ в 0,5 м приземном слое воздуха при 27°C). Этот же верхний слой почв из-за фильтрации сквозь него атмосферных осадков и талых вод может стать основным источником питания растворимыми ртутными соединениями подземных вод в пределах производственной площадки хлор-щелочного производства.

Второй проект: «Очистка реки Нуры» (дизайн проекта был разработан датской компанией COWI A/S и австрийской компанией Posch & Partners Consulting Engineers в 2004-2005 гг.) выполняется в 2007-2010 гг. при совместном финансировании Всемирным банком (40,39 млн. долларов США) и бюджетом Республики Казахстан (57,03 млн. долларов США). Очистке от ртути подлежат промышленная площадка ацетальдегидного производства бывшего ПО «Карбид» (за 47 лет было использовано 2352 т металлической ртути), находящаяся в Западной промышленной зоне г. Темиртау, очистные сооружения завода и территория к ним прилегающая, а также река Нура на наиболее загрязненном участке протяженностью 25 км от места сброса сточных вод. Поскольку в Западной промышленной зоне г. Темиртау (за исключением поймы реки Нуры) горизонт грунтовых вод слабо обводнен и составлен, в основном, слабопроницаемыми глинами и суглинками, то опасность миграции ртути с подземными водами была признана минимальной. Основанием для разработки Проекта являлись результаты исследований, проведенных в 1997-1998 гг. консорциумом казахстанских и европейских университетов и научных институтов во главе с Саутгемптонским университетом (Великобритания) за счет трех Европейских грантов, общим объемом финансирования около 200 тыс. Евро [2-4]. Дополнительные исследования и ТЭО были проведены французской компанией ВСЕОМ, датской компанией Ramboll и еще несколькими западными фирмами за счет грантов, полученных при содействии Всемирного банка, общим объемом финансирования около 500 тыс. долларов США. Были запланированы работы: по строительству полигона для промышленных отходов, способного принять ртутьсодержащие материалы, в том числе I класса опасности с содержанием ртути более 1,5 г/кг; разборке на промышленной площадке бывшего ПО «Карбид» 10 зданий и сооружений ацетальдегидного производства, включающих трубу и бетонный отстойник для ртутьсодержащих сточных вод, а также извлечению подземных канализационных сетей; экскавации грунтов и шламов, загрязненных ртутью выше 10 мг/кг на территории промышленной площадки и очистных сооружений завода, включая пруды-отстойники; очистке от ртутьсодержащих отложений Главной канавы сточных вод г. Темиртау (2,5 км), болота «Жаур» (1 км²), использовавшегося в

качестве пруда-накопителя для сточных вод, и части «Старого золоотвала» Кар-ГРЭС-1, использовавшегося для хранения отработанных илов очистных сооружений; очистке реки Нуры от русловых и береговых залежей ртутьсодержащих отложений; реконструкции дамбы Интумакского водохранилища, находящегося ниже по течению в 80 км от г. Темиртау и являющегося барьером для распространения ртутьсодержащих наносов вниз по течению реки Нуры. Западная промышленная зона Темиртау находится практически среди жилых городских кварталов, поэтому было принято решение соорудить полигон для размещения ртутьсодержащих отходов в бессточной котловине (урочище «Апан») в 4 км от города и в 12 км от бывшего ПО «Карбид». При этом предполагалось осуществлять перевозку загрязненных ртутью материалов на расстояние 12-30 км.

Наиболее удаленными объектами, которые подлежали очистке от загрязненных ртутью материалов, являлись болото «Жаур» (оценочный объем загрязненных почв - 50 тыс. м³, расстояние от полигона - 15 км) и русло/берега реки Нуры (оценочный объем загрязненных русловых и береговых отложений - 1,8 млн. м³, расстояние от полигона - 20-30 км). Поскольку извлекаемые из реки и болота ртутьсодержащие материалы должны были иметь высокую влажность, а также помимо специально построенной подъездной дороге к полигону, протяженностью 2,5 км, транспортироваться по автодорогам общественного пользования, в проекте было предусмотрено сооружение вблизи мест экскавации временных полигонов, на которых должна была проводиться перегрузка и просушка влажных грунтов, а также наличие «белой» (чистой) и «черной» (загрязненной) зон, имеющих свой автотранспорт.

Особенностью проекта являлось делегирование подрядчикам (китайским компаниям “KitayStroy” Ltd and “CGC Overseas Construction Co., LTD, Kazakhstan Branch”) права самостоятельно определять необходимость экскавации тех или иных участков загрязненной территории исходя из установленных критериев опасного уровня загрязнения: отложения, почвы, грунты и шламы с содержанием ртути 10-1500 мг/кг были характеризованы как промышленные отходы IV- II класса опасности, при содержании ртути более 1500 мг/кг – как промышленные отходы I класса опасности.

Для наблюдения за ходом выполнения работ по проекту, в том числе соблюдением технологий и критериев очистки, был назначен Инженер по надзору - австрийская компания Posch & Partners Consulting Engineers. Построенный в 2008 г. в урочище «Апан» полигон для промышленных отходов (рис. 3) имеет возможность разместить на 10 картах 4,7 млн. м³ загрязненных материалов IV-I класса опасности. Он оснащен необходимой инфраструктурой и техникой, рассчитанной на длительную эксплуатацию, и позволяющей принимать опасные отходы Караганда-Темиртауского промышленного региона после завершения очистки реки Нуры от ртути. В течение 2009 г. 3 карты полигона были заполнены отходами IV-II класса опасности и 1 карта – отхо-



Рис. 3. Укладка многослойного защитного покрытия на полигоне Апан в г. Темиртау, Казахстан, 2008 г.

дующей принимать опасные отходы Караганда-Темиртауского промышленного региона после завершения очистки реки Нуры от ртути. В течение 2009 г. 3 карты полигона были заполнены отходами IV-II класса опасности и 1 карта – отхо-

дами I класса опасности. Общий объем размещенных за год отходов составил около 1,3 млн м³.

В 2009 г. на промышленной площадке ацетальдегидного производства бывшего ПО «Карбид» была очищена и рекультивирована территория, имеющая размеры приблизительно 200x150 м, на которой была демонтирована большая часть зданий и сооружений, а также вынут грунт на глубину 0,5-2 м. Были также демонтированы бетонные основания трех наиболее загрязненных ртутью корпусов и канализационные сети. На полигон было направлено около 30 тыс. т грунтов и шламов, классифицированных как отходы I класса опасности, и 90 тыс. т материалов IV- II класса опасности, включая 10 тыс. т строительных материалов. В этом же году была завершена очистка и реконструкция Главной канавы сточных вод г. Темиртау, рекультивированы пруды-отстойники и остальная территория очистных сооружений бывшего ПО «Карбид». Работы по очистке болота Жаур в 2009 г. не были завершены, а очистка берегов реки Нуры была только начата на наиболее близком к г. Темиртау участке.

По предварительным данным с территории очистных сооружений (включая иловую площадку, расположенную на «Старом золоотвале» КарГРЭС-1) было извлечено около 40 тыс. т отходов I класса опасности, главным образом шламов очистных сооружений и 70 тыс. т отходов IV- II класса опасности (загрязненных грунтов и осадков). Отложения прудов-отстойников составили 20 тыс. т отходов I класса опасности и 140 тыс. т отходов IV- II класса опасности, болота Жаур – 10 тыс. т отходов I класса опасности и 250 тыс. т отходов IV- II класса опасности, Главной канавы сточных вод – 80 тыс. т отходов IV- II класса опасности, берегов реки Нуры – 320 тыс. т отходов IV- II класса опасности.

Оценка уже завершенных работ и приближающиеся сроки окончания проекта позволяют уверенно прогнозировать недостижимость главной цели, поставленной перед вторым подрядчиком – очистки отложений реки Нуры до уровня 10 мг/кг. Однако такой финал не является самым худшим сценарием развития событий, так как попытка извлечь русловые отложения реки при существующем технологическом уровне проводимых работ может привести к непредсказуемым последствиям. Главной проблемой проекта на всем его протяжении остается острый недостаток квалифицированного персонала, как на уровне исполнителей [5], так и руководителей и заказчиков.

Литература

1. Mercury pollution at Pavlodar // <http://hg-pavlodar.narod.ru> .
2. T.W. Tanton, M.A. Ilyushchenko, S. Heaven. Some water resources issues of Central Kazakhstan // *Water and maritime engineering*. V. 148, № 4, 2001. P. 227-233.
3. S. Heaven, M.A. Ilyushchenko, T.W. Tanton, S.M. Ullrich, E.P. Yanin Mercury in the River Nura and its floodplain, Central Kazakhstan: I. River sediment and wate // *The Science of the Total Environment*, V. 260, 2000. P. 35-44
4. S. Heaven, M.A. Ilyushchenko, I.M. Kamberov, M.I. Politkov, T.W. Tanton, S.M. Ullrich, E.P. Yanin Mercury in the River Nura and its floodplain, Central Kazakhstan: II. Floodplain soils and riverbank silt deposits // *The Science of the Total Environment*, V. 260, 2000. P. 45-55.
5. Kamberov I., Schwaiger F., Nussbaumer M. Concept, conditions and problems of realization of “Nura River Clean-up” Project in Kazakhstan. ISTC Science Workshop at the International Conference on Mercury as a Global Pollutant. ICMGP 2009 (7-12 June 2009) Guizhou’s Great Hall of the People Guiyang, China // *The International Science and Technology Center*, 2009. P. 18-22 // <http://hg-kazakhstan.narod.ru>.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЩЕНИЯ С РТУТЬСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ В США

Е.П. Янин

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва, yanin@geokhi.ru*

В США основные принципы обращения с отходами определяются Законом о восстановлении и использовании ресурсов (*Resource Conservation and Recovery Act*, RCRA). Указанный Закон содержит перечень (список) специфических опасных отходов, включая ртутьсодержащие отходы (PCO). Закон RCRA устанавливает стандарты обработки (переработки, обезвреживания, захоронения) отходов, а также определяет критерии отнесения отходов, не входящих в указанный список, к опасным ртутьсодержащим отходам (табл. 1). Закон RCRA определяет опасные отходы как твердые отходы или смесь твердых отходов, которые вследствие их количества, концентрации (опасных веществ) или физических, химических или инфекционных характеристик могут: а) быть причиной или вносить значительный вклад в увеличение смертности или в увеличение серьезных необратимых или инвалидирующих обратимых заболеваний, б) обуславливать реальный или потенциальный риск для здоровья человека или окружающей среды (когда отходы не должным образом обрабатываются, складываются, транспортируются или размещаются на свалках).

Согласно требованиям RCRA, каждая «персона» (предприятие, индивидуальный предприниматель и т. п.), которая продуцирует отходы, должна определять их опасность. К опасным PCO, согласно критериям токсичности, установленным RCRA, относятся те, в которых концентрация общей ртути в экстрактах (получаемых по стандартной аналитической методике) из отходов превышает 0,2 мг/л. Стандартная аналитическая методика (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*, TCLP), т. е. процедура выщелачивания характерных токсичных веществ, представляет собой аналитическую процедуру определения подвижности поллютантов, присутствующих в отходах (тест TCLP, тест токсичности или тест выщелачивания), посредством обработки пробы отходов соответствующим растворителем (экстрагентом) и последующим измерением концентрации опасного вещества (например, ртути) в полученном экстракте (вытяжке). В США данная процедура установлена (прописана) для 39 различных веществ, включая ртуть, и, соответственно, установлены предельные концентрации поллютантов в экстрактах из отходов. В частности, при определении подвижности ртути проба отходов обрабатывается буферным раствором уксусной кислоты/гидроксида натрия в соотношении (образец:раствор) 1:20 в течение 18 час. Предполагается, что в данном случае симулируется воздействие подземных вод на размещенные на свалке отходы. Затем в экстракте определяется содержание ртути. Если концентрация последней превышает 0,2 мг/л, то ртутьсодержащие отходы относятся к категории опасных. Эта процедура, известная также как «EPA Test Method 1311», описана в «Method 1311 of U.S. Environmental Protection Agency (EPA) Publication SW-846».

Закон о восстановлении и использовании ресурсов определяет несколько категорий PCO, каждая из которых (в зависимости от концентрации ртути в отходах и свойств последних) требует соответствующей (установленной Законом) технологии переработки (так называемый стандарт переработки, универсальная стандартная обработка, UTS). В Законе также установлены (на основе теста TCLP) стандарты обработки опасных отходов (включая PCO и продукты, обра-

зующиеся при их переработке), которые предполагается размещать на свалках. Ограничения на захоронение установлены для шести групп (типов) отходов (отходы групп D009, K071, K106, P065, P092, U151), которые содержат ртуть как первичную опасную субстанцию (табл. 1).

Таблица 1. Стандарты обработки для PCO

Код отходов	Описание отходов (токсичность характеризуется по тесту TCLP)	Стандарты обработки *	
		для сточных вод (wastewater)	для твердых отходов (nonwastewater)
D009	Твердые отходы, содержащие ≥ 260 мг/кг общей ртути, а также органику, и не являющиеся остатками сжигания («High Mercury-Organic Subcategory»)»	Не применимо (не установлено)	IMERC или RMERC **
	Твердые отходы, содержащие ≥ 260 мг/кг общей ртути, неорганические, включающие остатки от IMERC или остатки от RMERC («High Mercury-Inorganic Subcategory»)»	Не применимо	RMERC
	Твердые отходы, содержащие < 260 мг/кг общей ртути и являющиеся остатками от RMERC («Low Mercury Subcategory»)»	Не применимо	0,20 мг/л (тест TCLP) и соответствуют стандарту 268.48
	Прочие твердые отходы, содержащие < 260 мг/кг общей ртути и не являющиеся остатками от RMERC («Low Mercury Subcategory»)»	Не применимо	0,025 мг/л (тест TCLP) и соответствие стандарту 268.48
	Все D009 сточные воды («wastewater»)»	0,15 мг/л и соответствие стандарту 268,48	Не определено
	Элементарная ртуть, содержащая радиоактивные материалы (только твердые отходы)	Не применимо	AMLGM
	Гидравлическая жидкость (гидравлическое масло), содержащая радиоактивную ртуть («nonwastewater»)»	Не применимо	IMERC
F039	Свалочный фильтрат (продукты выщелачивая)	0,15 мг/л	0,025 мг/л (тест TCLP)
K061	Пыль/шлам очистных установок при первичном производстве стали в электропечах	Не применимо	0,025 мг/л (тест TCLP)
K071	Твердые отходы (шлам очистки рассолов хлорного производства по ртутному методу), которые являются остатками от RMERC	Не применимо	0,20 мг/л (тест TCLP)
	Твердые отходы (шлам очистки рассолов хлорного производства по ртутному методу), которые не являются остатками от RMERC	Не применимо	0,025 мг/л (тест TCLP)
	Все K071 сточные воды («wastewater»)»	0,15 мг/л	Не применимо
K088	Отработанные электролиты (potliners) при первичном восстановлении алюминия	0,15 мг/л	0,025 мг/л (тест TCLP)
K101	Очистка смолистых остатков от ректификации анилинсодержащих соединений в производстве ветеринарных фармацевтических средств из мышьяка и органомышьяковых соединений.	0,15 мг/л	Не применимо
K106	Твердые отходы (обработка шламов сточных вод электролизёров с ртутным катодом в хлорном производстве), содержащие ≥ 260 мг/кг общей ртути	Не применимо	RMERC
	Твердые отходы (обработка шламов сточных вод электролизёров с ртутным катодом в хлорном производстве), содержащие < 260 мг/кг общей ртути и являющиеся остатками от RMERC	Не применимо	0,20 мг/л (тест TCLP)
	Другие твердые отходы, которые содержат < 260 мг/кг общей ртути и не являются остатками от RMERC	Не применимо	0,025 мг/л (тест TCLP)
	Все K106 сточные воды («wastewater»)»	0,15 мг/л	Не применимо

Окончание табл. 1

P065	Отходы фульмината ртути (гремучей ртути), независимо от содержания в них общей ртути, которые не являются остатками сжигания или остатками от RMERC	Не применимо	IMERC
	Отходы фульмината ртути (гремучей ртути), которые являются остатками от сжигания или остатками от RMERC, и содержат ≥ 260 мг/кг общей ртути	Не применимо	RMERC
	Отходы, содержащие фульминат ртути (гремучей ртути), которые имеют остатки от RMERC и содержат < 260 мг/кг общей ртути	Не применимо	0,20 мг/л (тест TCLP)
	Отходы фульмината ртути (гремучей ртути), которые являются остатками от сжигания и содержат < 260 мг/кг общей ртути	Не применимо	0,025 мг/л (тест TCLP)
	Все сточные воды («wastewater»), содержащие фульминат ртути	0,15 мг/л	Не применимо
P092	Твердые отходы, содержащие фенилртуть ацетат, независимо от содержания в них общей ртути, которые не образуются при сжигании или не являются остатками от RMERC	Не применимо	IMERC или RMERC
	Твердые отходы, содержащие фенилртуть ацетат, которые имеют другие остатки от сжигания или имеют остатки от RMERC, и содержат ≥ 260 мг/кг общей ртути	Не применимо	IMERC
	Твердые отходы, содержащие фенилртуть ацетат, которые являются остатками от RMERC и содержат < 260 мг/кг общей ртути	Не применимо	0,20 мг/л (тест TCLP)
	Твердые отходы, содержащие фенилртуть ацетат, которые являются остатками сжигания и содержат < 260 мг/кг общей ртути	Не применимо	0,025 мг/л (тест TCLP)
	Все сточные воды («wastewater»), содержащие фенилртуть ацетат	0,15 мг/л	Не применимо
U151	Твердые отходы (ртуть), которые содержат ≥ 260 мг/кг общей ртути	Не применимо	RMERC
	Твердые отходы (ртуть), которые содержат < 260 мг/кг общей ртути и которые являются остатками только RMERC	Не применимо	0,20 мг/л (тест TCLP)
	Твердые отходы (ртуть), которые содержат < 260 мг/кг общей ртути и которые не являются остатками RMERC	Не применимо	0,025 мг/л (тест TCLP)
	Все U151 сточные воды («wastewater»)	0,15 мг/л	Не применимо
	Элементарная ртуть, содержащая радиоактивные материалы	Не применимо	AMLGM **

* В Законе RCRA в общем случае рассматриваются два вида отходов – «Wastewater» (сточные воды в традиционном понимании) и «Nonwastewater» (т. е. «несточные воды», «безводные отходы», к которым относятся твердые отходы, пастообразные отходы, отработанные гидравлические жидкости и т. п.; далее, для удобства, эту группу отходов будем называть «твердыми отходами»).

** В Законе RCRA в качестве краткого обозначения трех «стандартных» методов (универсальной стандартной переработки, или UTS) переработки (обезвреживания) PCO используются аббревиатуры «IMERC», «RMERC» и «AMLGM». «IMERC» («incineration of mercury waste», т. е. сжигание ртутных отходов) – сжигание органических отходов, содержащих ртуть, в специальных устройствах в соответствии с установленными техническими требованиями. Все сточные воды и твердые остатки, получаемые в ходе переработки PCO с использованием процесса «IMERC», должны удовлетворять стандарту обработки в соответствие с кодом отходов для каждой из субкатегории (отходы с низким содержанием ртути или отходы с высоким содержанием ртути). «RMERC» («retorting or roasting mercury waste», т. е. переработка ртутных отходов в реторте или обжигом) – дистилляция (перегонка в вакуумной реторте) или обжиг PCO в специальных термоустройствах (печах) с целью возгонки ртути (до паров) и затем конденсирования паров для восстановления элементарной (металлической) ртути. Используемые установки должны отвечать требованиям национальных стандартов для ртути, наилучшей доступной технологии контроля, стандарту наименьших достижимых темпов эмиссии для ртути и др. Все сточные воды и твердые остатки, получаемые в ходе этих процессов, должны удовлетворять соответствующему стандарту обработки в соответствие с кодом отходов для каждой их субкатегории (отходы с низким содержанием ртути или отходы с высоким содержанием ртути). «AMLGM» («amalgamation», т. е. амальгамация) – стабилизация отработанной металлической ртути (с радиоактивным загрязнением) амальгамированием, используя Cu, Zn, Ni, Au, S, в результате чего образуются нежидкие, полутвердые амальгамы и тем самым снижается эмиссия паров ртути в воздух.

Окончательное (конечное) размещение PCO и продуктов их переработки (на свалках) контролируется показателями (критериями) LDRs (*Land Disposal Restriction* – ограничения на захоронение отходов). Согласно этим ограничениям, запрещается размещать на свалках обработанные опасные отходы (включая остатки, образующиеся при переработке отходов), если уровни содержания остаточной ртути в них превышают установленные значения (по тесту TCLP). Экстракционные способы переработки PCO используются (можно сказать, обязательны) для удаления ртути из отходов с ее содержанием > 260 мг/кг, но не требуются (не пригодны, не обязательны) для отходов с меньшим содержанием ртути. Отходы или продукты их переработки необходимо стабилизировать, чтобы обеспечить во всех экстрактах из конечного продукта стабилизации уровень менее 0,2 мг/л при использовании теста TCLP (согласно Закону RCRA), или 0,025 мг/л при использовании универсального стандарта переработки (табл. 2).

Таблица 2. Критерии ограничения на захоронение PCO и продуктов их переработки на свалках

Тип отходов	Ограничения для захоронения (на свалках)
Отходы с низким общим содержанием ртути (< 260 мг/кг общей ртути)	Если перегонка в реторте, то в экстракте из остатка, образующегося при переработке, должно содержаться ртути не более 0,2 мг/л (тест TCLP). Если используются другие технологии, то не более 0,025 мг/л (тест TCLP); для достижения этого уровня часто используются технологии солидификации/стабилизации отходов и продуктов их переработки
Отходы с высоким общим содержанием ртути (≥ 260 мг/кг общей ртути)	Обоженные в печи или перегнанные в реторте отходы должны соответствовать требованиям, предъявляемым к отходам с низким (менее 260 мг/кг) содержанием ртути
Отходы металлической ртути (с радиоактивным заражением)	Требуется обработка амальгамированием

Важно отметить, что критерии LDRs в любом случае требуют такой обработки PCO, после которой начальное (исходное) содержание в них ртути снижается не менее чем на 90%. Если же наблюдается снижение значений теста TCLP в 10 раз, то не требуется 90%-ного удаления ртути из отходов.

Таким образом, все PCO разделяются на 2 субкатегории: 1) отходы с высоким содержанием (≥ 260 мг/кг) общей ртути («высокортутные отходы»), 2) отходы с низким содержанием (<260 мг/кг) общей ртути («низкортутные отходы»). Высокортутные отходы необходимо перерабатывать по технологии RMERC или (если они содержат органику) по технологии IMERC (сжигать). Остатки, образующиеся при использовании стандартного метода RMERC и планируемые для размещения на свалках, должны отвечать требованиям теста TPCL (содержание ртути в экстракте < 0,20 мг/л). Остатки, образующиеся при использовании стандартного метода IMERC и планируемые размещаться на свалках, также должны отвечать требованиям теста TPCL (содержание ртути в экстракте < 0,025 мг/л). Для низкортутных отходов не установлена специальная технология переработки, но в любом случае (после обработки) они должны отвечать требованиям теста TPCL (содержание ртути в экстракте < 0,025 мг/л).

Можно также считать, что в общем случае рассматриваются четыре основных вида твердых («nonwastewater») PCO, для каждого из которых рекомендованы (установлены) либо специфические технологии переработки, либо универсальная стандартная обработка (UTS) до базовых (остаточных) концентраций ртути:

1) Отходы в виде элементарной (металлической) ртути (с радиоактивным загрязнением), для которых в качестве стандартного способа переработки RCRA

рекомендует амальгамацию. Радиоактивный ртутный конденсат, образующийся при переработке (перегонке, дистилляции) отходов в реторте, также требует амальгамирования. Если при сжигании или переработке отходов в реторте образуются остатки с содержанием не менее 260 мг/кг радиоактивно загрязненной ртути, то они (остатки) нуждаются в дополнительной переработке в реторте с последующим амальгамированием образующегося конденсата (для достижения соответствия теста TCLP для ртути в 0,20 мг/л).

2) PCO с содержанием общей ртути менее 260 мг/кг (отходы с низким содержанием ртути), для которых стандартные способы переработки не определены. В данном случае RCRA рекомендует обрабатывать такие отходы, для которых лимит TCLP превышает 0,2 мг/л, любым другим альтернативным способом до снижения значений теста TCLP до $\leq 0,025$ мг/л. Согласно LDRs (ограничениям на захоронения отходов), Агентство по охране окружающей среды США (АООС США) допускает использование для таких отходов технологии солидификации (отверждения)/стабилизации.

3) PCO с содержанием общей ртути ≥ 260 мг/кг (отходы с высоким содержанием ртути) размещать на свалках запрещено; необходима (если существуют технологические возможности) их переработка; в качестве стандартных методов переработки таких отходов RCRA рекомендует высокотемпературный обжиг (в печи) или перегонку (в вакуумной камере – реторте); концентрации ртути в экстракте (тест TCLP) из остатков переработки должны соответствовать значениям, установленным для отходов с низким содержанием ртути (см. предыдущий абзац). В принципе, АООС США определяет термическое извлечение ртути из отходов (т. е. их обжиг или перегонку в реторте) как наилучшую продемонстрированную доступную технологию (*best demonstrated available technology*, BDAT) для PCO с содержанием ртути не менее 260 мг/кг.

(Здесь следует отметить, что «наилучшие доступные технические методы» – понятие, введенное Директивой ИППС Европейского союза (96/61/ЕС) и определяемое следующим образом. «Технические методы» – означает как технологические процессы, так и методы проектирования, строительства, обслуживания, эксплуатации и вывода из эксплуатации промышленных установок. «Доступные» – означает технические методы, которые разработаны настолько, что они могут быть применены в соответствующей отрасли при условии экономической и технической целесообразности. «Наилучшие» – означает технические методы, наиболее эффективные для достижения высокого уровня охраны окружающей среды в целом.)

4) PCO с высоким содержанием органических веществ, трудно поддающиеся переработке рекомендованными стандартными способами; допускается сжигать их в специальных устройствах с соблюдением установленных нормативов на выбросы, сбросы и содержания ртути в образующемся при сжигании твердом остатке.

В особую группу выделяются «сточные воды» («*wastewater*»), содержащие ртуть, стандарт обработки для которых (по ртути) установлен в 0,15 мг/л.

Краткая характеристика практически всех ныне действующих нормативно-методических документов АООС США, имеющих отношение к опасным и твердым отходам, в том числе, к ртутьсодержащим отходам, приведена в 17-м издании Каталога опасных и твердых отходов (*Catalog of Hazardous and Solid Waste Publications*. 17th Edition).

ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ПОЧВ И ГРУНТОВ (ЗАРУБЕЖНЫЙ ОПЫТ)

Е.П. Янин

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва, yanin@geokhi.ru*

Необходимость ремедиации территорий, загрязненных химическими веществами, чрезвычайно актуальна для многих стран мира, включая Россию. Особую проблему представляет загрязнение городов и промышленных центров ртутью. Например, в зонах влияния российских хлорно-щелочных, целлюлозно-бумажных, электроламповых, приборостроительных заводов, предприятий по производству хлорвинила, красителей, изотопов лития, добычи и производству ртути существуют обширные зоны ртутного загрязнения [1]. Если во многих странах мира уже законодательно установлены пороговые уровни ртути в почвах, грунтах и подземных водах, определяющие обязательность санации территорий, обоснован регламент проведения работ по их ремедиации и внедрены в практику эффективные способы деконтаминации загрязненных ртутью почв и грунтов [2-7], то в России указанные вопросы находятся в основном в стадии обсуждения и начальной разработки.

В зарубежных странах для демеркуризации почв и грунтов чаще всего используются физические, термические (тепловые), химические (экстракционные), паровакуумные, электрокинетические, гидрометаллургические способы, а также различные их сочетания. При этом загрязненные почвы и грунты могут обрабатываться после их предварительного механического изъятия (*ex-situ*) или непосредственно на месте загрязнения, без изъятия из массива (*in situ*). В табл. 1 систематизированы известные в настоящее время за рубежом технологии и способы ремедиации загрязненных ртутью почвогрунтов с кратким описанием их содержания, основных достоинств, недостатков и трудностей практического применения [5-15]. Некоторые из указанных технологий и способов нашли практическое применение в разных регионах мира.

В августе 2007 г. Агентством по охране окружающей среды США был подготовлен специальный доклад, в котором анализируются 37 проектов, выполненных в стране (в рамках известной программы Суперфонда по ремедиации загрязненных территорий), в которых применялись различные способы загрязненных ртутью почвогрунтов и отходов, из которых 19 были пилотными (опытными) и 18 полномасштабными проектами [15]. Анализ проектов показал, что наиболее часто применяемой для очистки ртутьсодержащих почв и отходов является технология солидификации/стабилизации (табл. 2), которая уже доступна для коммерческого применения и генерирует остаток, который не нуждается в дальнейшей обработки до захоронения. Однако данные источников, использованных для отчета не содержат какой-нибудь информации о долговременной стабильности ртутьсодержащих почв и отходов, обработанных по этой технологии. К тому же объемы обработанных по данной технологии почв и отходов, за несколькими исключениями, невелики. В частности, только в ходе двух полномасштабных проектов с применением данной технологии в той или иной мере были обезврежены относительно значительные объемы загрязненного материала. Другие технологии ремедиации, включая отмучивание (обогащение), термическую обработку и витрификацию почв (и отходов), обычно рассматриваются для специфического применения или для определенного типа почв или отходов и, как правило, не используются так часто, как технология солидификации/стабилизации.

Таблица 1. Способы (технологии) ремедиации загрязненных ртутью почвогрунтов *

Способы	Комментарий
Экскавация загрязненных почвогрунтов и их последующая переработка (<i>ex-situ</i> ремедиация)	
<p>наиболее распространенные способы, заключающиеся в изъятии (экскавации) загрязненных почв для последующей централизованной переработке; для экскавации в большинстве случаев используется технически простое общепринятое механизированное оборудование; экскавация может осложняться и быть дорогой из-за местных условий: наличие на загрязненном участке различных строений и конструкций, специфики окружающих земель (близкое расположение водотоков и водоемов, уровня подземных вод и т. п.)</p>	
<p>Физическое (обычно последовательное) разделение (сепарация, отмучивание, обогащение) 1. Использование просеивания для удаления щебня и грубых фракций. 2. Водное отмучивание (обогащение, промывка) для удаления средних фракций (от 50 мм до 0,1 мм). 3. Использование гидроциклонов, винтов (спиралей), классификаторов, лотков для удаления тонких частиц (ила, глины, органики и др.). 4. Обезвоживание и изоляция остаточного ртутьсодержащего шлама или тонкой фракции при помощи, например, термических методов.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - места предварительного складирования загрязненного материала могут быть источниками загрязнения воздуха; - эффективно для уменьшения объема загрязненных почв и при больших количествах перерабатываемого материала (не менее 20-40 т/час); - обычно не требуется использование других химикатов; - особенно эффективно для почв, в которых доминирует грубый материал (песок и гравий) с некоторым (< 20%) количеством тонких фракций; - требуется дополнительная обработка полученного ртутьсодержащего материала (или его безопасное захоронение на спецполигонах) - обычно применяется полная схема для подготовки материала к термической переработке
<p>Температурная обработка 1. Сушка извлеченной почвы при 100°C. 2. Перемещение к специальному устройству (тепловой барабан, обжигочная печь) и выдерживание при температуре 600°C. 3. Нагревание отходящего газа до 800-900°C, сбор его и охлаждение при 150°C. 4. Использование фильтров для удаления пыли и скрубберов для удаления SO₂. 5. Восстановление ртути из газовой фазы (используя для этого конденсацию, насыщение йодом, древесный уголь и др.)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - потенциально эффективный способ для удаления (восстановления) ртути из загрязненных почвогрунтов практически любого состава; - почвы, загрязненные органическими веществами и летучими элементами, обычно также обрабатываются с применением относительно высокотемпературных процессов
<p>Гидрометаллургическая переработка 1. Обработка извлеченного материала выщелачивающими агентами</p>	<ul style="list-style-type: none"> - известно два основных способа: электрокинетический (электровыщелачивающий) и химическое выщелачивание - обычно применяемые выщелачивающие агенты включают галогидные соединения (хлорноватистую или гидробромистую кислоты, йод в форме KI и смесь HNO₃ и NaCl и др.); - потенциально отсутствует вероятность взаимодействия ртути с окружающей средой; - требуется надежная очистка технологических вод
Обработка загрязненных почв на месте (без изъятия загрязненного материала) (<i>in-situ</i> ремедиация)	
<p>менее известные способы, но считающиеся более надежными с точки зрения эффективности в сравнение с <i>ex-situ</i> обработкой из-за субповерхностной гетерогенности; время очистки более продолжительное, чем при <i>ex-situ</i> обработки; для многих загрязненных участков могут быть также более эффективными с точки зрения стоимости, чем экскавация, поскольку загрязненные почвы и грунтовые воды остаются под поверхностью.</p>	

Продолжение табл. 1

<p>Паровая экстракция почв 1. Покрытие земной поверхности брезентом или другой укрывающей системой. 2. Обеспечение латерального потока воздуха через воздействующую площадь. 3. Использование вакуума для прогонки воздуха через зону аэрации.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - эффективность первично диктуется летучестью поллютанта и доступностью каналов воздуха; - нагревание почв может быть дорогостоящим процессом, особенно при больших площадях участка; - нагревание почвы в комбинации с экстракцией паром может быть эффективным средством удаления ртути из вадозной зоны; - эффективна при содержаниях ртути в почвах порядка 100-150 мг/кг; - хороших примеров практического полномасштабного применения нет
<p>Создание проницаемых реактивных (защитных) экранов (барьеров) 1. Создание проницаемого реактивного экрана (барьера) ниже земной поверхности перпендикулярно к потоку загрязненных подземных вод. 2. Растворенные компоненты реагируют с экраном (барьером), образуя осадок поллютантов в виде относительно неопасных и/или иммобильных соединений.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - применяется для многих участков, загрязненных органическими веществами и металлами; - экран является геохимическим барьером, обуславливающим трансформацию поллютантов в относительно неопасные и(или) иммобильные формы, и идеально может работать пассивно продолжительное время с малым техническим обслуживанием или вообще без него; - составные части экрана могут включать: а) обогащенный органикой компост ОСВ или древесную стружку в комбинации с нейтрализующим материалом для удаления металлов из кислых рудничных вод; б) нейтрально-валентное железо для осаждения различных органических и неорганических поллютантов; в) в качестве сорбентов-осадителей предлагаются: гидроапатиты, цеолиты, гидроксиды железа, обожженные костные фосфаты и др.; - необходимо надежное обоснование применения тех или иных барьеров, поскольку их сорбционная емкость в силу различных причин может нарушаться; - слабо изучен эффект барьеров на окружающую среду (нет долговременных исследований)
<p>In-situ выщелачивание и экстракция 1. Инъекция специальных химикатов (сверху от зоны загрязнения), увеличивающих растворимость ртути в подземных водах. 2. Удаление поллютанта с применением откачивающе-обрабатывающих систем.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - уменьшение времени очистки; - улучшение темпов восстановления из грунтовых вод; - в основном ограничены применением для обработки контаминантов, поступивших в подземные воды в растворенных формах; - нет хорошей практической демонстрации; - инъекция выщелачивающих агентов (по ряду причин) часто неприемлема (или невозможна); - данные о полномасштабном натурном применении для ликвидации ртутного загрязнения почв отсутствуют
<p>Электрокинетическое разделение 1. Преобразование металла в растворенные формы с инъекцией или без инъекции специальных растворов. 2. Электрический ток мобилизует растворимые металлы на электрод. 3. Сбор аккумулярованных на электроде металлов (обычно посредством экскавации)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - тяжелые металлы (ртуть) мигрируют к электродам, размещенным в почве, где они аккумулируются и могут удаляться при более низких издержках, чем путем экскавации всей загрязненной площади; - высокая стоимость, длительное время ремедиации; - эффективность сильно зависит от типа почв; - способ разработан на пилотном (опытном) уровне; данные о полномасштабном натурном применении отсутствуют

Продолжение табл. 1

<p>Применение системы сифона (уловителя, конденсатора) Создание системы траншей или дренажных канавы</p>	<ul style="list-style-type: none"> - способ прост и эффективен для удаления (восстановления) металлической ртути (как свободного продукта) из загрязненных грунтов; - применение ограничивается топографией и стратиграфией участка
<p>Фиторемедиация Растения поглощают и концентрируют ртуть из почв либо иммобилизуют ее в пределах ризосферы</p>	<ul style="list-style-type: none"> - обещающий, но практически все еще недоказанный способ; - требует длительного времени и устойчивой для выращивания растений среды обитания; - ртуть, захваченная растениями, может быть доступна для диких животных; - потенциально эффективен для применения на относительно обширных территориях с относительно невысоким уровнем ртутного загрязнения верхних горизонтов почв; - может, очевидно, использоваться в комбинации с другими способами ремедиации, особенно на заключительных стадиях (для общей санации территории)
<p>Пассивная ремедиация (создание ветлендов) Использование ветлендов для иммобилизации ртути</p>	<ul style="list-style-type: none"> - спорный способ, поскольку в условиях ветлендов (доказано экспериментально и установлено натурно) возможно образование метилртути; - эксплуатация ветленда требует значительных количеств воды (до 1 млн. галлонов ежедневно)
<p>Микробиологическое воздействие Использование микробов, которые могут деметилировать ртуть в местах загрязнения, изолирование загрязнения</p>	<ul style="list-style-type: none"> - эффективно для шламов, сточных вод и контролируемой среды (типа лабораторий); - в естественных условиях реально применение при относительно невысоком уровне ртутного загрязнения; - нет примеров практического применения для ликвидации ртутного загрязнения
<p>Технологии сдерживания (<i>Containment technologies</i>) технологии, основанные на сдерживании (подавлении, капсулировании) поллютантов путем снижения их распространения и минимизации их влияния на экологические условия и человека</p>	
<p>Откачивание и обработка Закладка экстракционных скважин (скважин экстракции) до уровня ниже водной поверхности (в пределах выраженного или слабо вниз направленного градиента от зоны загрязнения)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - часто применяемая выгодная альтернатива; - система должна работать постоянно для предотвращения обратной миграции; - для обеспечения перехвата загрязненных подземных вод и предельного восстановления чистых вод требуется удачное расположение скважин и хорошие темпы их прокачивания; - необходим мониторинг условий вокруг созданных скважин для оценки состояния поллютанта и гидрогеохимических условий
<p>Создание непроницаемых барьеров, поверхностных покрытий и дренажей Для предотвращения миграции поллютантом из места загрязнения сооружаются непроницаемые защитные (вертикальные и горизонтальные) барьеры, поверхностные покрытия, дренажи</p>	<ul style="list-style-type: none"> - каждый барьер имеет ограничения по отношению к глубине размещения и достаточно неопределен относительно своей проницаемости для загрязнения; - барьеры могут, окружая загрязненную зону всецело, изменять потенциал подземных вод, текущих через источник;

Окончание табл. 1

<p>Стабилизация и солидификация (отверждение) Смешивание почвогрунтов со специальными добавками, что уменьшает подвижность или выщелачиваемость поллютантов Отверждение (солидификация) – процессы, которые инкапсулируют загрязнения (отходы) в форме твердого тела и ограничивают миграцию поллютантов посредством уменьшения поверхностной площади; отвердевание может выполняться посредством химической реакции между отходами и связывающими реагентами или механическим перемешиванием. Стабилизация – процессы, которые химически иммобилизуют опасные материалы или уменьшают их растворимость и выщелачиваемость поллютантов из них</p>	<ul style="list-style-type: none"> - стабилизация связывает поллютанты с твердой фазой и резко снижает проницаемость почв; - солидификация улучшает физические характеристики материала для облегчения его экскавации и транспортирования; - имеется мало надежных данных об эффективности применения способов для подповерхностных горизонтов почвогрунтов (в отличие от поверхностных способов); - <i>in-situ</i> стабилизация может быть эффективным способом для стабилизации трудных для доступа поллютантов; - в качестве стабилизаторов и отвердителей применяют портландцемент, известь, летучую золу, цементную (клинкерную) пыль, фосфаты, серу, асфальт и др.; - есть сведения о возможности применения полимерного микрокапсулирования
---	--

* Нередко используется последовательное комбинирование различных технологий и способов. В доступных информационных источниках приводятся сведения (довольно разрозненные) о стоимости применения некоторых способов. Например, драгирование речных отложений с учетом их размещения в местах предварительного хранения – 1 млн. долл. США за 1 акр территории, физическая, химическая и температурная обработка загрязненного материала (почвогрунтов) – 0,5 млн. долл. за 1 акр, создание физических барьеров на местности – 50 тыс. долл. за 2 акр, фиторемедиация загрязненной территории (при относительно невысоком уровне ртутного загрязнения) – около 17 тыс. долл. за 1 акр.

Таблица 2. Обзор некоторых технологий переработки ртути содержащих почв и отходов *

Технология	Краткая характеристика	Кол-во проектов	
		пилотных	полномасштабных
Солидификация / Стабилизация	Физическое связывание или инкапсулирование поллютанта в пределах стабилизирующей массы и химическое уменьшение опасного потенциала отходов в результате уменьшения растворимости, мобильности и токсичности.	6	12
Отмучивание почв / Кислотная экстракция	Используется принцип, что некоторые поллютанты предпочитают адсорбироваться на тонких фракциях почв. Почва суспензируется в промывочном растворе и тонкие фракции сепарируются из суспензии, посредством этого уменьшаются концентрации контаминанта в остаточном материале. Кислотная экстракция использует экстрагирующие реагенты, такие как соляная или серная кислота.	6	2
Тепловая десорбция / Перегонка в реторте (выпаривание)	Применение тепла и пониженного давления для возгонки ртути из загрязненной среды, последующая конверсия ртути из пара в элементарную ртуть посредством конденсации. Отходящие газы могут подвергаться дальнейшей обработке для очистки их.	5	3
Витрификация **	Высокотемпературная обработка, которая снижает мобильность металлов посредством инкорпорирования их в химически прочные, устойчивые к выщелачиванию стекольные массы. Процесс также может вызывать испарение поллютантов, посредством чего уменьшается их концентрация в почвах и отходах.	2	1

* Под термином «почва» в данном случае понимаются собственно почва, различные отложения, шламы, мусор и другие твердофазные компоненты. ** Эффективность применения ограничена верхним примерно 6-метровым слоем. Используется при невысоких концентрациях ртути в почвах.

Таким образом, в развитых странах мира внедрены в практику (в той или иной степени) различные способы ремедиации загрязненных ртутью почв и

грунтов, причем многие технологии могут применяться для утилизации и обеззараживания не только почвогрунтов, но и твердых отходов (прежде всего, шламов, осадков сточных вод и т. д.). В то же время на сегодня не существует универсальной технологии для эффективной и относительно недорогой демеркуризации загрязненных почв и грунтов. Действие конкретных способов зависит от масштабов, интенсивности и химической специфики загрязнения (форм нахождения ртути), от физико-химических свойств загрязненных почв, условий расположения загрязненного участка, его размеров и т. д. Выбор соответствующей технологии или способа демеркуризации осуществляется только после проведения необходимых исследований физико-химических характеристик почв, особенностей распределения в них ртути и ее форм нахождения.

Литература

1. Янин Е.П. Ртуть в России: производство и потребление. – М., 2004. – 38 с.
2. Янин Е.П. Деконтаминация городских почв, загрязненных тяжелыми металлами (проблемы, состояние, методы) // Ресурсосберегающие технологии, 2002, № 20, с. 3-49.
3. Янин Е.П. Организационно-правовые аспекты очистки загрязненных городских почв (зарубежный опыт) // Прикладная геохимия. Вып. 6. Экологическая геохимия Москвы и Подмосковья. – М., 2004, с. 286-312.
4. Бессонов В.В., Янин Е.П. Современные подходы к демеркуризации городских почв и грунтов // Прикладная геохимия. Вып. 6. Экологическая геохимия Москвы и Подмосковья. – М., 2004, с. 313-324.
5. Бессонов В.В., Янин Е.П. Демеркуризация городских почв и грунтов: проблемы и способы // Доклады III Междунар. н.-практ. конф. «Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде» (7-9 октября 2004 г.). Том 2. – Семипалатинск, 2004, с. 469-475.
6. Бессонов В.В., Янин Е.П. Способы оценки и ремедиации загрязненных ртутью городских почв // Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. – М., 2005, с. 160-180.
7. Янин Е.П. Опыт ремедиации загрязненной ртутью территории (город Марктредрвиц, Германия) // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2009, № 9, с. 70-95.
8. Contaminated Soil 2000: Proceedings of the 7 International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Leipzig, 18-22 Sept., 2000. London, 2000.
9. Demonstration of New Technologies Required for the Treatment of Mixed waste Contaminated with ≥ 260 ppm Mercury. Nuclear Science and technology Division. ORNL/TM-2001/147, January 2002.
10. Mercury contaminated material decontaminated methods: investigation and assessment. Final report. Prepared for: US Department of Energy. Hemispheric Center for Environmental Technology. Florida International University Collaborators. January 2001.
11. Mercury Contaminated Sites. Characterization, Risk Assessment and Remediation. Berlin etc., 1999.
12. Solidification/Stabilization Use at Superfund Sites. EPA-542-R-00-010. September 2000.
13. Stabilization of Mercury in Waste Material from the Sulfur Bank Mercury Mine. US EPA. Innovative Technology Evaluation Report. Mine Waste Technology Program. EPA/540/R-04/502. July 2004.
14. Technical Guideline on Environmentally Sound management of Mercury Waste. Version 24 July 2007.
15. Treatment Technologies for Mercury in Soil, Waste, and Water. US EPA. August 2007.

Содержание

Предисловие.....	3
Пленарные доклады	
<i>Ермаков В.В.</i> Биогенная миграция и детоксикация ртути.....	5
<i>Комов В.Т., Землянухин А.И., Гремячих В.А.</i> Содержание ртути в органах и тканях рыб, птиц и млекопитающих Европейской части России.....	14
<i>Моисеенко Т.И.</i> Ртуть в гидросфере.....	19
<i>Озерова Н.А.</i> Ртутная дегазация Земли: геолого-экологические следствия.....	24
<i>Тацый Ю.Г.</i> Метод термодесорбции как способ определения твердофазных форм ртути. Реальные возможности.....	32
<i>Янин Е.П.</i> Программа ЮНЕП по ртути.....	37
Общие вопросы геохимии ртути	
<i>Алехин Ю.В., Мухамадиярова Р.В., Смирнова А.С.</i> Методические исследования в области геохимии низких содержаний ртути в сопряженных геохимических резервуарах.....	43
<i>Артеменко В.М., Артеменко О.В., Черницына О.М.</i> Первичные геохимические ореолы ртути - индикатор золото-ртутного оруденения в терригенно-карбонатных породах Южного Донбасса.....	48
<i>Гладков А.С., Гладков С.Ю.</i> Новые возможности картирования территорий с использованием поверхностной газортутной съемки.....	51
<i>Малиновский Д.Н., Ванхаеке Ф.</i> Некоторые закономерности фракционирования изотопного состава ртути в биогеохимических реакциях.....	56
<i>Панкратов Ф.Ф., Коноплев А.В.</i> Зависимость событий истощения атмосферной ртути, на полярной станции Амдерма, от сезонных изменений метеорологических параметров.....	61
<i>Печенкин И.Г., Вольфсон И.Ф., Кремкова Е.В.</i> У истоков медицинской геологии: ртуть и ее соединения.....	66
<i>Шумлянский В.А., Ивантишина О.М., Деревская Е.И., Александров А.Л.</i> Ртуть в процессе метагенеза мел-палеогенового флиша на юго-западе Украинских Карпат.....	72
<i>Янин Е.П.</i> Парацельс и его роль в становлении ятрохимии и токсикологии.....	76
<i>Higuera P., Esbrí J.M., Llanos W., López-Berdonces M.A., Oyarzun R., Oyarzún J., Maturana H., Contreras F., Adams M., Adams J., Millán R., García M.E., Mashyanov N., Ryzhov V.</i> Mercury environmental monitoring in Spain, Chile, Venezuela, and Bolivia.....	82
Секция «Техногенные источники ртути и пути ее миграции»	
<i>Артеменко В.М., Артеменко О.В.</i> Опасности заражения окружающей среды ртутью при реализации проекта строительства угольного терминала в Севастополе.....	87
<i>Аношин Г.Н.</i> Ртутная проблема и экологическая экспертиза строительства Катунской ГЭС в 1988-1991 гг.....	90
<i>Багатаев Р.М., Роговой В.М.</i> Антропогенные источники ртути в биосфере Донбасса (Украина).....	95
<i>Волостнов А.В., Арбузов С.И., Осипова Н.А., Ильенко С.С., Купреева Н.В.</i> Ртуть в углях Сибири.....	99

<i>Гребенщикова В.И., Пастухов М.В., Акимова М.С.</i> Миграция ртути с атмосферными выпадениями в Прибайкалье.....	104
<i>Густайтис М.А., Лазарева Е.В., Богуш А.А., Шуваева О.В., Щербакова Е.Н., Бадмаева Ж.О.</i> Биогеохимическая трансформация химических форм ртути в природно-техногенных системах (на примере Урского хвостохранилаща).....	109
<i>Коноплев А.В., Панкратов Ф.Ф.</i> Долговременный мониторинг ртути в атмосферном воздухе Российской Арктики.....	114
<i>Королева Г.П., Андрулайтис Л.Д.</i> Ртуть в атмосферных осадках городов Приангарья и озера Байкал.....	119
<i>Кот Ф.С., Матюшкина Л.А., Баканов К.Г., Горячев Н.А., Дугина И.О., Купцова В.А., Шамов В.В.</i> Ртуть в городской среде промышленных центров Дальнего Востока.....	124
<i>Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н., Андрулайтис Л.Д., Рязанцева О.С.</i> Ртуть в объектах окружающей среды гг. Братска, Петровск-Забайкальского и в Ольхонском районе, Восточная Сибирь: уровни и оценка риска.....	128
<i>Низовцев А.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М., Симонов Г.А., Габов Д.Н., Кожевников Р.В.</i> Остаточное загрязнение ртутью техногеннонарушенной территории национального парка.....	133
<i>Паничев Н.А., Тру А., Форбес П., Оконкво Д.</i> Концентрация ртути в биоиндикаторах и атмосферном воздухе в районе расположения тепловых электростанций в Южной Африке.....	137
<i>Потемкин В.Л., Макухин В.Л.</i> Перенос и осаждение ртути в южном Прибайкалье.....	141
<i>Робертус Ю.В., Пузанов А.В., Любимов Р.В., Архипов И.А.</i> Уровни присутствия и особенности поведения ртути в природных средах и техногенных объектах района Акташского ГМП (Республика Алтай).....	144
<i>Тарасова Е.Н., Мамонтова Е.А., Андрулайтис Л.Д.</i> Ртуть в атмосферном воздухе фоновых районов Иркутской области: уровни, оценка риска.....	149
<i>Хомич В.С., Какарека С.В., Кухарчик Т.И., Савченко С.В.</i> Источники и загрязнение окружающей среды ртутью на территории Беларуси.....	152
<i>Щербов Б.Л., Богуш А.А., Густайтис М.А., Лазарева Е.В., Щербокова И.Н.</i> Ртуть в грибах на нарушенных территориях.....	158
<i>Эйрих С.С., Папина Т.С., Фролова Н.С.</i> Оценка глобального и регионального вклада, а также природной и антропогенной составляющих в общее ртутное загрязнение атмосферы Алтая.....	162
Секция «Ртуть в почвах»	
<i>Аношин Г.Н., Маликова И.Н., Бадмаева Ж.О., Густайтис М.А.</i> Подвижные формы ртути в почвах природных и природно-техногенных ландшафтов юга Западной Сибири.....	169
<i>Асаналиева Н.А., Дженбаев Б.М., Сариева Н.А.</i> Биогеохимические особенности миграции ртути в природных горных условиях Кыргызстана.....	174
<i>Богданов Н.А.</i> Многолетняя динамика ртути в ландшафтах Прикаспия: почвы Астраханской области.....	177
<i>Горький А.В., Петрова Е.А.</i> Загрязнение ртутью почво-грунтов территории Санкт-Петербурга.....	183
<i>Ковальский Ю.В., Летунова С.В., Данилова В.Н., Ермаков В. В.</i> Ртуть в почвах и микробной биомассе Южно-Ферганского субрегиона биосферы.....	187

<i>Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А., Андрулайтис Л.Д., Рязанцева О.С.</i> Распределение ртути, СОЗ и элементного состава органического вещества в почвах по долине р. Лены.....	191
<i>Панин М.С., Аждаев Г.С., Гельдымамедова Э.А.</i> Ртуть в снеговом покрове и почвах г. Павлодара Республики Казахстан.....	194
<i>Рихванов Л.П., Осипова Н.А., Петрова Л.А.</i> Ртуть в почвах Томского региона.....	200
<i>Скугорева С.Г., Дабах Е. В., Адамович Т.А., Кантор Г.Я., Ашихмина Т.Я.</i> Загрязнение ртутью почв и донных отложений в зоне влияния Кирово-Чепецкого химического комбината.....	203
Секция «Ртуть в гидросфере»	
<i>Алиева В.И., Пастухов М.В.</i> Миграция техногенной ртути в верхней части Братского водохранилища.....	208
<i>Дауальтер В.А., Кашулин Н.А., Сандимиров С.С.</i> Ртуть и другие тяжелые металлы в донных отложениях системы реки Пасвик.....	212
<i>Доценко И.В.</i> Органическое вещество и его роль в аккумуляции ртути в экосистеме Азовского моря.....	218
<i>Елпатъевский П.В., Кот Ф.С.</i> Ртуть в водах и в гипергенных новообразованиях отходов обогащения.....	222
<i>Иванов М.В., Аксентов К.И.</i> Ртуть в донных осадках дальневосточных морей.....	224
<i>Ковековдова Л.Т., Симоконь М.В.</i> Ртуть в донных отложениях и промысловых гидробионтах залива Петра Великого (Японское море).....	227
<i>Колесник А.Н., Иванов М.В.</i> О распределении ртути в поверхностном слое донных осадков Чукотского моря и прилегающих акваторий Северного Ледовитого океана.....	231
<i>Лобус Н.В., Комов В.Т., Нгуен Тхи Хай Тхань</i> Уровни содержания ртути в низкоминерализованных водоемах Центрального Вьетнама.....	233
<i>Страховенко В.Д., Щербов Б.Л., Маликова И.Н.</i> Геохимия ртути в донных отложениях континентальных озер Сибири.....	236
<i>Федоров Ю.А., Овсеян А.Э., Доценко И.В., Зимовец А.А.</i> Зонирование акватории водных объектов по потенциальной способности донных отложений к эмиссии ртути и формам её нахождения (на примере р. Северная Двина).....	241
<i>Шагинян Г.В., Закарян Ш.С., Гюльназарян Ш.А.</i> Гидрогеохимическое изучение ртути в воде и донных осадках Ереванского озера и в воде реки Раздан.....	246
<i>Янин Е.П.</i> Особенности распределения ртути в воде малой реки в зоне влияния промышленного города.....	250
Секция «Биоаккумуляция и метаболизм ртути в живых организмах»	
<i>Гашкина Н.А., Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П.</i> Биоаккумуляция ртути в организме рыб в водоемах Европейской части России.....	258
<i>Голованова И.Л.</i> Влияние ртути на пищеварение у животных различных систематических групп.....	263
<i>Гремячих В.А., Комов В.Т.</i> Ртуть в тканях, органах и яйцах птиц, гнездящихся и обитающих в окрестностях Рыбинского водохранилища.....	268
<i>Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Ермаков В.В.</i> Ртуть в плодовых телах макромицетов.....	271
<i>Зайцев В.Ф., Мелякина Э.И., Ноздрина Л.Ю.</i> Содержание ртути в органах и тканях каспийского тюленя.....	275

<i>Камшилова Т.Б., Комов В.Т., Гремячих В.А.</i> Содержание ртути и скорость роста окуня <i>Perca fluviatilis</i> из озер Вологодской области.....	277
<i>Комов В.Т., Гремячих В.А., Сапельников С.Ф., Удоденко Ю.Г.</i> Содержание ртути в почвах и в мелких млекопитающих различных биотопов Воронежского заповедника.....	281
<i>Комов В.Т., Землянухин А.И., Гремячих В.А.</i> Содержание ртути в органах и тканях русской выхухолы в Липецкой области.....	286
<i>Ляпина Е.Е., Головацкая Е.А., Ипполитов И.И.</i> Биомониторинговые исследования ртути в компонентах окружающей среды Западной Сибири.....	288
Моршина Т.Н., Баранова Е.Л., Вирченко Е.П., Копылова Л.П., Мамченко Т.Б Ртуть, свинец и кадмий в крови жителей северных регионов России.....	294
<i>Немова Н.Н., Комов В.Т.</i> Показатели биохимического метаболизма у пресноводных рыб с повышенным содержанием ртути.....	297
<i>Овсянян А.Э.</i> Особенности накопления ртути гидробионтами устьевой области р. Северная Двина.....	300
<i>Пастухов М.В., Ciesielski T., Эпов В.Н., Гребеницкова В.И., Алиева В.И.</i> Биоаккумуляция ртути в байкальской нерпе и ее трофической цепи оз. Байкал.....	304
<i>Пенькова Г.А., Степина Е.С., Филиппов А.А., Голованова И.Л., Поддубная Н.Я.</i> Влияние накопленной ртути на гидролиз углеводов в кишечнике бурозубок различных экологических групп.....	309
<i>Степина Е.С.</i> Содержание ртути в тканях и органах млекопитающих Вологодской области.....	314
<i>Ткачева Т.А., Измерова Н.И., Кузьмина Л.П., Головкова Н.П., Чеботарев А.Г., Лагутина Г.Н., Суворов В.Г., Карпухина Е.А., Каютина С.В.</i> Современные аспекты снижения профессионального риска для здоровья при использовании ртути на производстве.....	318
<i>Томилина И.И., Гремячих В.А.</i> Закономерности накопления ртути пресноводными гидробионтами.....	321
<i>Тютиков С.Ф., Ермаков В.В., Габраианска М.П., Нанев В.Н., Анисимова М.В.</i> Ртуть и селен в организме диких и домашних животных.....	326
<i>Швецова Д.В., Барановская Н.В., Корогод Н.П.</i> Ртуть в волосах детей Томской области.....	330
<i>Янин Е.П.</i> Оценка интенсивности концентрирования ртути в волосах детей в зависимости от места работы родителей.....	334
<i>Gabrashanska M.P., Nanev V.N., Anisimova M.V., Ermakov V.V., Tjutikov S.</i> Mercury in the host-parasite systems of hares in Bulgaria.....	337
Секция «Современные методы определения ртути»	
<i>Азбукин А.А., Булдаков М.А., Занин В.В., Королев Б.В., Корольков В.А., Матросов И.И., Татур В.В., Тихомиров А.А.</i> Переносной газоанализатор паров ртути в воздухе.....	341
<i>Андрулайтис Л.Д., Рязанцева О.С.</i> Опыт химико-аналитического контроля уровня загрязнения ртутью Братского водохранилища.....	346
<i>Аниканов А.М., Федоров Ю.А.</i> Определение нанограммовых концентраций ртути в природных водах (на примере анализа проб воды оз. Байкал).....	350
<i>Березуцкая Г.С., Эйрих С.С.</i> Использование модифицированного метода US EPA 1631 для снижения предела обнаружения ртути на анализаторе «АГП-01».....	354
<i>Заякина С.Б., Левченко Л.М., Митькин В.Н., Аношин Г.Н.</i> Определение ртути и сопутствующих элементов в углеродных сорбентах, применяемых для очистки сточных вод.....	359

<i>Колесов Г.М.</i> Нейтронно-активационное определение ртути в объектах биосферы.....	364
<i>Кот Ф.С.</i> Чистые методы при изучении ртути в природных водах: реальные данные и артефакт.....	368
<i>Орешкин В.Н., Тацкий Ю.Г.</i> Прямое атомно-абсорбционное и атомно-флуоресцентное определение следов ртути в твердых геохимических образцах.....	372
<i>Погарев С.Е., Рыжов В.В., Шолупов С.Е., Пителимов П. В., Машьянов Н. Р.</i> Особенности метода пиролиза при определении ртути в пробах разного состава.....	376
<i>Рыжов В.В., Шолупов С.Е., Погарев С.Е., Машьянов Н.Р., Ernst J., Moeseler R., Siperstein J.</i> Опыт и перспективы применения мониторинга при длительных измерениях ртути в воздухе природном и дымовых газах.....	380
<i>Саввин С.Б., Михайлова А.В.</i> Спектрофотометрические и тест-методы определения ртути.....	385
<i>Савонина Е.Ю., Федотов П.С., Лапердина Т.Г.</i> Биогеохимическое фракционирование ртути в почвах и донных отложениях в динамическом режиме.....	386
<i>Стрельцова Е.Д., Рубинская Т.Я., Леонова М.Ю., Коршовец И.К., Колесников С.П.</i> Определение ртути в пробах пылеугольной ТЭС.....	390
<i>Ягов В.В., Ягова Н.В.</i> Катодная электрохемиллюминесценция ртути.....	393
<i>Tsuneo Kamata, Masato Yamaguchi, Hiroshi Meguro</i> Sensitive and simple assay of metallothionein by high performance liquid chromatography with n-(9-acridinyl) maleimide fluorometry.....	396
Секция «Утилизация ртутьсодержащих отходов и ремедиация загрязненных территорий»	
<i>Альперт В.А.</i> 20-ти летний опыт производства и эксплуатации вакуумного термомеркуризационного оборудования УРЛ-2».....	400
<i>Бессонов В.В.</i> Организация и основные способы утилизации ртутных ламп на малом экологическом предприятии.....	405
<i>Донских Д.К.</i> Утилизация отходов, содержащих ртуть: проблемы и перспективы.....	409
<i>Ивашов П.В., Кот Ф.С.</i> Опыт проведения биогеохимической экспертизы проекта «Региональный центр демеркуризации в Хабаровском крае».....	410
<i>Илющенко М.А., Яковлева Л.В.</i> Смена концепции для технологий ремедиации водных объектов и территорий, загрязненных ртутью.....	414
<i>Косенко В.В., Левченко Л.М., Митькин В.Н., Галицкий А.А., Бадмаева Ж.О.</i> Физико-химическое исследование и разработка методов демеркуризации гранозана.....	419
<i>Косорукова Н.В., Тимошин В.Н., Макаренченко Г.В.</i> Исследование эффективности химических методов демеркуризации объектов городской среды.....	424
<i>Кот Ф.С., Рапопорт В.Л., Харитонова Г.В.</i> Имобилизация почвенной ртути коллоидной серой (модельный эксперимент).....	428
<i>Левченко Л.М., Галицкий А.А. Косенко В.В., Бадмаева Ж.О., Денисова Т.Н., Мусаев У.Н.</i> Сорбционная очистка сточных вод от ртути.....	432
<i>Левченко Л.М., Косенко В.В., Шавинский Б.М., Галицкий А.А., Митькин В.Н.</i> Новое поколение нанопористых углеродных сорбентов для извлечения ртути из газовых и жидких сред промышленных предприятий.....	437
<i>Паничкин В.Ю., Мирошниченко О.Л., Илющенко М.А., Тантон Т., Рэндал П.</i> Математическая модель загрязнения подземных вод ртутью северной части Павлодарского промышленного района (Республика Казахстан).....	440

<i>Потапов И.И.</i> Проблемы ртутного загрязнения и их освещение в информационно-аналитических изданиях ВИНТИ.....	445
<i>Рубинская Т.Я., Стрельцова Е.Д., Леонова М.Ю., Коршовец И.К., Колесников С.П.</i> Исследование эффективности улавливания ртути при сгорании угля в ТЭС методом химических добавок в орошающую воду скрубберов.....	450
<i>Тиняков К.М., Тимошин В.Н., Макаrenchенко Г.В.</i> Утилизация энергосберегающих люминесцентных ламп на пневмо-вибрационных установках типа «Экотром-2».....	453
<i>Яковлева Л.В., Илющенко М.А.</i> Опыт демеркуризации хлор-щелочного и ацетальдегидного производств в Казахстане.....	456
<i>Янин Е.П.</i> Особенности обращения с ртутьсодержащими отходами в США.....	461
<i>Янин Е.П.</i> Технологии очистки ртутьсодержащих почв и грунтов (зарубежный опыт).....	466