

Волох А.А., Янин Е.П. Использование термического атомно-абсорбционного анализа для оценки техногенных аномалий ртути в реках // Прикладная геохимия. Вып. 4: Аналитические исследования. – М.: ИМГРЭ, 2003, с. 279–288.

Введение

В многочисленной группе загрязняющих водные системы веществ особое место принадлежит ртути, входящей практически во все известные списки приоритетных поллютантов. Во многом это связано с ее уникальными эколого-геохимическими и экологотоксикологическими свойствами: вездесущностью, разнообразием форм миграции и спецификой их преобразования в природных условиях, повышенной возможностью перераспределения и биоконцентрирования в среде обитания, широким и разносторонним спектром негативных воздействий на человека, другие живые организмы и их популяции. Ртуть является типоморфным элементом практически всех техногенных геохимических аномалий, формирующихся в промышленно-урбанизированных, горнорудных и сельскохозяйственных районах, поскольку поступает в окружающую среду с выбросами, сточными водами и отходами самых разнообразных производств и видов человеческой деятельности [7, 12? 14, 17]. Сказанное в значительной мере и определяет актуальность изучения особенностей поступления, процессов перераспределения и специфики поведения ртути в водных экосистемах, что в свою очередь требует своевременного и надежного выявления зон ртутного загрязнения. С рассматриваемой точки зрения эффективно сопряженное изучение распределения ртути в речной эпифитовзвеси (т. е. взвеси, осажженной на макрофитах [13, 18]) и техногенных речных илах с использованием термического атомно-абсорбционного метода.

Район работ и методика исследований

Работы проводились на р. Нуре в зоне влияния г. Темиртау (Карагандинская область, Казахстан), где расположен химический завод «Карбид» (рис. 1). Общая техногенная эмиссия ртути в окружающую среду, используемой в 1951-1996 гг. на указанном заводе при производстве ацетальдегида, оценивается более чем в 1200 т. Это обусловило формирование в реке протяженной и интенсивной зоны загрязнения ртутью, основными аккумуля-

ляторами которой являются техногенные илы, прослеживаемые в речном русле на расстояние до 100 км ниже города [12]. Мощность илов колеблется в пределах от 0,2-0,3 до 2-3 м. В исследуемый период (летняя межень 1997 г.) ацетальдегидное производство химического завода практически не функционировало. Основными источниками поставки ртути в водную среду являлись сточные воды, сбрасываемые в р. Нуру с очистных сооружений, где металл присутствует в шламах отстойников и осадках сточных вод, находящихся на иловых картах и в отвалах, а также техногенные илы и загрязненные почвы.

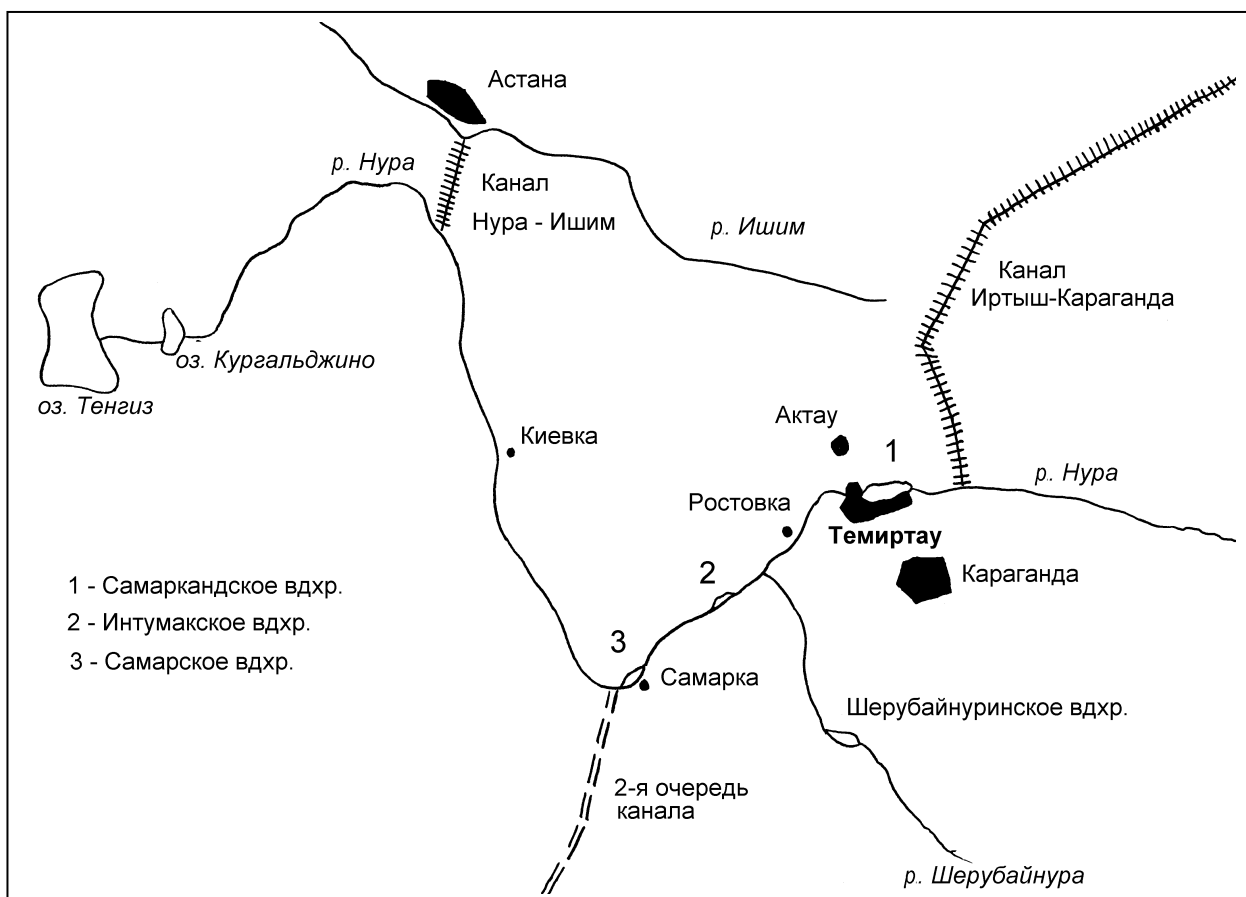


Рис. 1. Обзорная схема района (бассейн Нуры, Центральный Казахстан)

Для получения эпифитовзвеси срезанные под поверхностью воды экземпляры урути колосистой (*Myriophyllum spicatum* L.), без корневой части, помещались в полиэтиленовые пакеты и доставлялись в полевую лабораторию, где они высушивались на воздухе (в тени). Затем их размещали на кальке и простым встряхиванием растений отделяли находящийся на них (преимущественно на листьях) твердый материал (эпифитовзвесь); макроскопические частицы перифитона удаляли пластиковым пинцетом. Отбор проб техногенных илов осуществляли буром ТБГ-1 в белые полотняные мешочки; пробы илов высушивали на воздухе (в тени) и просеивали через капроновое сито с диаметром отверстий 1 мм.

Для определения валового содержания и изучения форм нахождения ртути в эпифи- товзвеси и илах использовался метод, основанный на непрерывном линейно-ступенчатом температурном сканировании образца с детектированием образовавшейся атомарной ртути на анализаторе ИМГРЭ-900 [1]. В основу анализатора положен дифференциальный атомно-абсорбционный способ измерения концентраций металла с применением модифицированной схемы эффекта Зеемана.

Результаты исследований и их обсуждение

В пределах изученного отрезка русла Нуры в техногенных илах и эпифитовзвеси фиксируются очень высокие концентрации ртути, многократно (в десятки и сотни раз) превышающие ее фоновые уровни в природном аллювии, что свидетельствует об интенсивном техногенном загрязнении реки (табл. 1).

Таблица 1. Ртуть в эпифитовзвеси (1) и техногенных илах (2) [15]

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

Примечание. Для илов приведены данные по верхнему 0-60 см слою; значком * отмечен слой илов 120-170 см; ГКС – Главная канава стоков, по которой осуществляется сброс сточных вод в реку; K_C – коэффициент концентрации относительно фонового уровня ртути в донных отложениях р. Нуры, равного 0,044 мг/кг [12].

Наиболее интенсивно ртуть накапливается в техногенных илах. Наблюдается также несколько различная пространственная картина распределения зоны ртутного загрязнения

в реке, регистрируемая илами и эпифитовзвесью. В частности, максимальные валовые концентрации ртути в эпифитовзвеси фиксируются вблизи места сброса сточных вод (непосредственно ниже ГКС), в техногенных илах – на удалении примерно в 6-10 км (рис. 2). Отмеченные явления закономерны и объясняются различными условиями накопления техногенных илов в русле реки и осаждения взвеси на макрофитах.

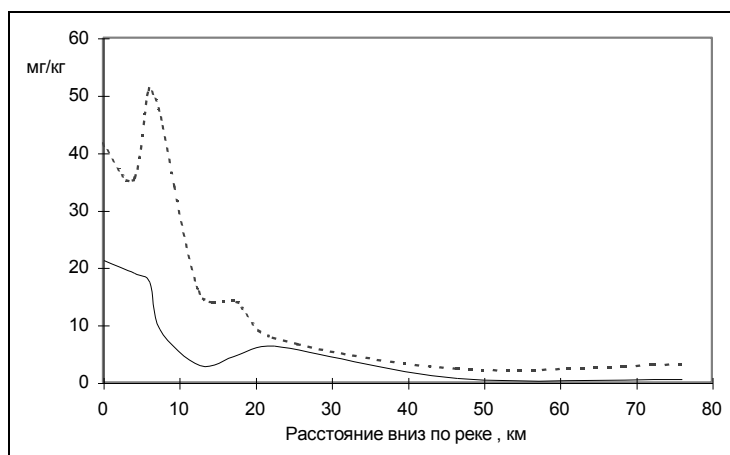


Рис. 2. Ртуть в эпифитовзвеси (сплошная линия) и техногенных илах (точки) р. Нуры

Техногенные илы, концентрируя ртуть, суммируют эффект длительного техногенного воздействия и отражают пространственную структуру загрязнения, сложившуюся в пределах изученного отрезка реки за много лет, в том числе за тот период, когда поставка металла в реку была очень велика (1960-1980-е гг.). Кроме того, особенности накопления илов в значительной мере зависят от гидравлических условий, специфики проявления русловых процессов и геоморфологического строения русла. В частности, участок реки, где наблюдается наиболее интенсивное накопление ртути в илах, характеризуется благоприятными для осадконакопления условиями (наличие меандр, затонин и т. п.), в том числе для осаждения тонких фракций речных наносов, как правило, обогащенных ртутью. Например, если вблизи города доля фракций менее 0,04 мм в речных отложениях (слой 0-60 см) составляет не более 5-7%, то на удалении в 9 км она достигает 22% [12].

Время существования эпифитовзвеси, особенно присутствующей на листьях растений, обычно ограничено вегетационным периодом. Таким образом, особенности пространственного распределения металла в речной эпифитовзвеси являются следствием процессов, непосредственно характерных для периода (сезона) наблюдения, а повышенные концентрации ртути в ней отражают современный (сезонный) уровень техногенного загрязнения водной массы реки. Приуроченность максимальных концентраций ртути в эпифитовзвеси к месту сброса сточных вод свидетельствует о продолжающемся поступлении поллютанта с очистных сооружений. К тому же, в силу высокой динамичности речного потока и значительной скорости течения, что типично для зон смешения сточных и речных вод, здесь не наблюдается интенсивного осадконакопления, прежде всего, актив-

ного осаждения тонкой взвеси. Уруть колосистая, обладающая своеобразными листьями, разделенными на многочисленные нитевидные доли, является хорошим сорбентом для твердого взвешенного материала, поступающего со сточными водами и обогащенного ртутью.

Макрофиты, временно депонируя содержащую в значительных количествах ртуть речную взвесь, участвуют в процессах перераспределения этого металла в водной среде. В свою очередь, эпифитовзвесь является своеобразным источником поступления ртути в водную массу и донные отложения (после отмирания растений), а также непосредственно в водные растения. Известно, что макрофиты занимают особое место в структуре существующих в водных системах пищевых цепей. Так, уруть колосистая имеет важное кормовое значение для водоплавающих птиц, а заросли ее служат зонами концентрации различных беспозвоночных и нереста рыб [5]. Все это указывает на вероятность включения ртути, содержащейся в эпифитовзвеси, в пищевые цепи и на возможность прямого токсического воздействия ее на живые организмы.

В связи с этим возникает необходимость выявления форм закрепления ртути в эпифитовзвеси. Используемый для этих целей метод термического разложения, как правило, не дает прямой информации о формах нахождения металла в исследуемых образцах, а минералого-геохимическая интерпретация получаемых результатов в определенной мере условна, поскольку нельзя однозначно каждый температурный максимум выхода поллютанта связывать с тем или иным его соединением. Не существует и единого мнения в интерпретации выделяемых при различных температурных интервалах форм ртути [2-4, 6, 8-10]. Общим, пожалуй, является тот факт, что большинство исследователей отождествляет с низкотемпературными (температура нагрева образца до 150-200°C) фракциями ртути ее наиболее подвижные (с геохимической точки зрения) формы (элементарная ртуть, «свободная» ртуть и, видимо, легкорастворимые органические соединения), а с высокотемпературными (> 350-400°C) – прочносвязанные формы (сульфидную и изоморфную ртуть). Промежуточное положение занимают физически сорбированная и хемосорбированная формы ртути. Установлено также, что значимое выделение ртути из природных образцов (минералы, горные породы, естественные почвы, аллювий) при температуре ниже 100°C наблюдается чрезвычайно редко [1, 4, 6], тогда как для загрязненных почв, речных илов, шламов, осадков сточных вод практически всегда фиксируется выход существенной доли подобной фракции ртути [4, 16, 18].

Тем не менее с позиций экспрессности оценки потенциальной миграционной способности ртути в условиях техногенного загрязнения указанный метод имеет определен-

ные достоинства. В общем случае можно условно различать пять групп соединений (форм, состояний, фракций) ртути, отвечающих соответствующим температурным интервалам [15, 18]: очень мобильные (температура выхода $< 100^{\circ}\text{C}$), мобильные ($100\text{-}200^{\circ}\text{C}$), относительно устойчивые ($200\text{-}300^{\circ}\text{C}$), устойчивые ($300\text{-}400^{\circ}\text{C}$), очень устойчивые ($> 400^{\circ}\text{C}$) формы. Как следует из данных, приведенных в табл. 1, вблизи города (на первых 6-7 км) ртуть в эпифитовзвеси находится преимущественно в мобильных формах. Вниз по руслу (при закономерном снижении валовых концентраций) отмечается существенное увеличение относительного содержания очень мобильных форм (соответствующих температурной фракции $< 100^{\circ}\text{C}$) и, в значительно меньшей степени, очень устойчивых форм металла. Практически аналогичное соотношение различных температурных фракций ртути фиксируется в верхних (0-60 см) слоях техногенных илов, в которых по мере удаления от города также происходит увеличение доли ее очень мобильных форм. Максимальный выход фракции ртути, связанной с первым температурным диапазоном, наблюдается в илах ближней к городу зоны (рис. 3). Различия с распределением ртути в эпифитовзвеси проявляются в том, что в верхних горизонтах техногенных илов (т. е. в наиболее динамичной, геохимически активной их части) отмечается менее значимое возрастание доли более устойчивых форм металла, тогда как в глубоких слоях техногенных илов в результате диагенетических процессов наблюдается выраженная тенденция к трансформации мобильных форм ртути в ее более устойчивые соединения.

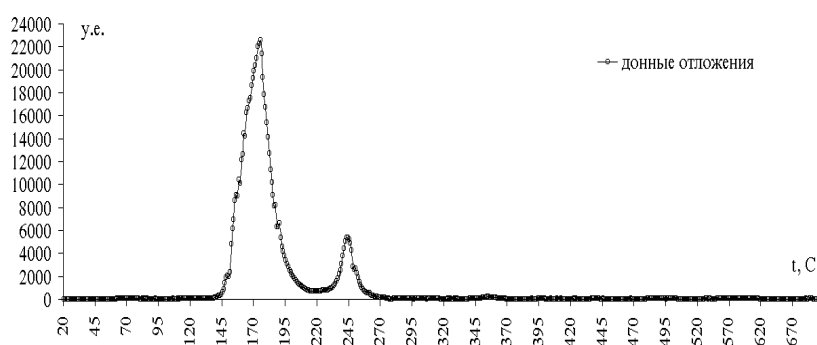


Рис. 3. Кинетика выхода ртути из техногенных илов, отобранных в ближней к городу зоне

Необходимо отметить, что формы закрепления ртути в образцах природных (естественных) компонентов окружающей среды принципиально иные, нежели в техногенных образованиях. В качестве примера приводится график выхода

ртути из образца руды (рис. 4). Как видим, в данном случае доминируют «высокотемпературные» фракции ртути (представленные, судя по всему, изоморфной и сульфидной формами нахождения данного металла). Таким образом, термические спектры, отражающие кинетику выхода ртути из исследуемых материалов, в определенной мере могут ис-

пользоваться для разделения (идентификации) техногенных и природных аномалий ртути, связанных с различными образованиями [4, 6].

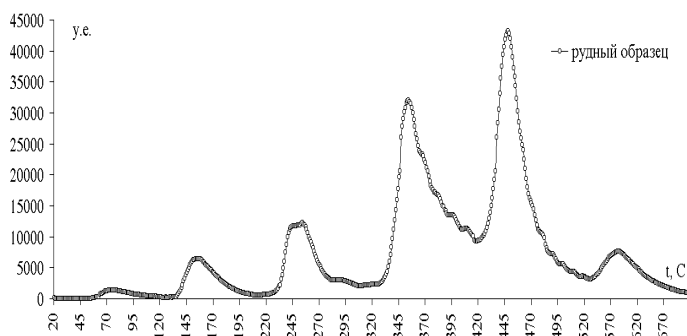


Рис. 4. Кинетика выхода ртути из рудного образца (Красноярский край, золоторудное месторождение) [4]

Заметное увеличение общей концентрации ртути в эпифитовзвеси на участке р. Нуры, удаленном от ГКС примерно на 20 км (см. рис. 3), является, судя по всему, следствием активного осаждения на макрофитах тонкой речной взвеси, образующейся, в частности, при естественном взмучивании техногенных илов, а также резуль-

татом выделения из них растворенных соединений металла и последующей их сорбции коллоидами, взвесью и перифитоном, участвующим в образовании эпифитовзвеси. Так, предыдущие участки реки отличаются развитием массового скопления илов с высоким содержанием ртути, что находит отражение на графике распределения в них данного химического элемента. Значение техногенных илов как вторичного источника поставки ртути в водную толщу, эпифитовзвесь и водные растения в определенной мере иллюстрируется табл. 2. Как видим, наблюдается прямая зависимость уровня общего содержания ртути в ряске малой от концентрации металла в техногенных илах (и их вертикальной мощности, вернее, массы, определяющей интенсивность потока выделяющей ртути). Ряска малая – свободно плавающее водное растение, и поэтому способна поглощать ртуть только лишь непосредственно из водной массы и(или) из эпифитовзвеси. Это указывает на то, что именно техногенные илы являются вторичными поставщиками ртути в водную фазу и в эпифитовзвесь, что, в свою очередь, определяет вероятность активного поглощения металла плавающей на поверхности воды ряской.

Таблица 2. Интенсивность накопления в ряске малой (*Lemna minor L.*) ртути в зависимости от уровня ее содержания в техногенных илах р. Нуры [11]

Расстояние от Главной канавы стоков, км	Ртуть, мг/кг сухой массы		Максимальная мощность техногенных илов, м
	В ряске	В илах	
8 км, небольшая затонина	0,49	4	0,8
30 км, то же самое	21	200	2,5
Фоновый участок реки	0,05	0,044	Отсутствуют

Отмеченная выше тенденция увеличения доли относительно подвижных форм ртути в ходе ее миграции и участия в седиментационных процессах, судя по всему, достаточно универсальна для условий техногенеза. В частности, об этом свидетельствуют результаты изучения распределения ртути в пробах различных техногенных и техногенно преобразованных отложений, отобранных в своеобразной миграционной цепи, типичной для промышленно-урбанизированных территорий. Так, в ходе очистки сточных вод, при последующей миграции и перераспределении ртути в окружающей среде происходит трансформация ее форм нахождения, как правило, в сторону увеличения относительного содержания геохимически активных соединений (табл. 3). Например, в шламах полей усреднения (здесь смешиваются бытовые и производственные сточные воды) значительная доля ртути связана с устойчивыми и относительно устойчивыми формами (в сумме – около 43%); доля мобильных соединений составляет 53,5%. В осадках сточных вод доля мобильных и очень мобильных форм ртути заметно возрастает (> 63%) и резко снижается количество ее устойчивых и очень устойчивых соединений. В эпифитовзвеси относительные содержания мобильных и очень мобильных соединений ртути еще более увеличиваются (в сумме составляющих более 93%). Аналогичное явление фиксируется для техногенных илов, в которых наблюдается значительный рост доли очень мобильных форм металла.

Таблица 3. Распределение ртути в различных осадочных образованиях [16]

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

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

Техногенные илы отличаются и меньшим относительным содержанием устойчивых и очень устойчивых соединений ртути. В загрязненных (в результате орошения сельскохозяйственных угодий водой из р. Нуры или ее разливов во время половодий и паводков) пойменных почвах доля очень мобильных форм снижается до 1,6%; здесь доминируют мобильные формы ртути (около 81%) и заметно возрастает относительное количество ее устойчивых и очень устойчивых соединений.

Заключение

Таким образом, сопряженное изучение распределения ртути в различных компонентах водной среды, основанное на применении термического атомно-абсорбционного метода, позволяет установить особенности ее поведения в речной системе. В ходе миграции и перераспределения в окружающей среде ртути, поступающей от техногенных источников загрязнения, происходит трансформация ее форм нахождения. Для эпифитовзвеси и техногенных илов наиболее четко проявлены два противоположных с геохимической точки зрения процесса – более выраженное увеличение относительного

содержания очень мобильных соединений и менее проявленное увеличение доли очень устойчивых форм ртути. Это свидетельствует, с одной стороны, о возрастании экологической опасности металла, о возможности его перехода из илов и эпифитовзвеси в раствор речных вод и включения в водные пищевые цепи, с другой – о формировании в руслах рек устойчивых во времени и пространстве зон ртутного загрязнения, фиксируемых техногенными илами. Основным концентратором ртути в загрязненных реках являются техногенные илы. Тем не менее речная эпифитовзвесь, интенсивно накапливая этот металл, играет определенную роль в процессах перераспределения и трансформации его соединений в речной среде. Возможность накопления в эпифитовзвеси ртути следует учитывать при оценках путей поступления ее в водные растения и при изучении распределения поллютанта в пищевых цепях. После отмирания растений эпифитовзвесь служит вторичным источником загрязнения водной массы и участвует в формировании химического состава донных отложений.

Литература

1. Волох А.А., Колесов А.А., Чернова А.Е. Определение термоформ ртути методом атомной абсорбции // Геохимические исследования городских агломераций. - М., ИМГРЭ, 1998, с.126-132.
2. Жеребцов Ю.Д., Политиков М.И., Сикорский В.Ю. Технология ртутOMETрических поисков рудных месторождений. - М.: Недра, 1992. - 176 с.
3. Карасик М.А., Кирикилица С.И., Герасимова Л.И. Атмогеохимические методы поисков рудных месторождений. - М., Недра, 1986. - 247 с.
4. Новокрещёнов А.П., Волох А.А. Возможности применения термоформ ртути в экологическом мониторинге // Эколого-геохимические проблемы ртути. – М.: ИМГРЭ, 2000, с. 125-129.

5. *Пашкевич В.Ю., Юдин Б.С.* Водные растения и жизнь животных. - Новосибирск, Наука, 1978. - 128 с.
6. *Разенкова Н.И., Волох А.А.* Виды и формы ртути в природных и антропогенных объектах // Эколого-геохимические проблемы ртути. – М.: ИМГРЭ, 2000, с. 99-108.
7. *Саэт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др.* Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
8. *Таусон В.Л., Гелетий В.Ф., Меньшиков В.И.* Уровни содержания, характер распределения и формы нахождения ртути как индикаторы источников ртутного загрязнения природной среды // Химия в интересах устойчивого развития, 1995, т. 3, № 1-2, с. 151-159.
9. *Фурсов В.З.* Газортутный метод поисков месторождений полезных ископаемых. - М.: Наука, 1983. - 205 с.
10. *Фурсов В.З., Степанов И.И.* О возможности определения формы нахождения ртути в горных породах и рудах путем возгонки при разных температурах // Изв. АН КазССР, сер. геол., 1967, № 2, с. 90-92.
11. *Янин Е.П.* Биогеохимическая индикация загрязнения водных систем ртутью // Биогеохимические методы при изучении окружающей среды. – М.: ИМГРЭ, 1989, с. 35-37.
12. *Янин Е.П.* Ртуть в окружающей среде промышленного города. - М.: ИМГРЭ, 1992. - 169 с.
13. *Янин Е.П.* Эпифитовзвесь – индикатор загрязнения речных систем тяжелыми металлами // Водные ресурсы, 1999, 26, № 6, с. 731-734.
14. *Янин Е.П.* Введение в экологическую геохимию. – М.: ИМГРЭ, 1999. – 68 с.
15. *Янин Е.П.* Ртуть в эпифитовзвеси реки Нуры (Казахстан) как индикатор техногенного загрязнения // Геология и геофизика, 2000, 41. № 7, с. 1074-1077.
16. *Янин Е.П.* Ртуть в осадках городских сточных вод // Эколого-геохимические проблемы ртути. – М.: ИМГРЭ, 2000, с. 143-152.
17. *Янин Е.П.* Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 52 с.
18. *Янин Е.П.* Эпифитовзвесь – новый индикатор загрязнения речных систем тяжелыми металлами. – М.: ИМГРЭ, 2002. – 51 с.