

РТУТЬ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

^{1,2}Ляпина Е.Е., ³Крицков И.В.

¹Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

³Томский государственный университет, Томск
eeldv@mail.ru

Ртуть – уникальный химический элемент, содержащийся во всех сферах окружающей среды: атмо-, гидро-, лито-, а также биосфере. Распространение Hg происходит в основном с атмосферным и водным переносом, а также по трофическим цепочкам [1, 2, 3]. Ртуть характеризуется высоким коэффициентом водной миграции, что относит ее к гидрофильным элементам. Основной путь попадания ртути в водные экосистемы – сбросы сточных вод в виде гомогенных и коллоидных растворов и взвесей. Ртуть и ее органические и неорганические соединения – чрезвычайно токсичны и относятся к I классу опасности, и поэтому очень строго нормируются во всех компонентах окружающей среды. Важной и основной особенностью Hg является рассеянная форма ее нахождения в природе, повышенная миграционная способность, высокая биодоступность, а также широкий спектр негативного влияния на живые организмы, что является ключевыми моментами интереса экологов при изучении данного элемента в окружающей среде [4].

Целью данной работы является количественная оценка содержания ртути в природных водах (малых реках) Западной Сибири по данным исследования проб воды.

В работе представлены результаты по изучению концентрации ртути в природных водах малых рек Западной Сибири. Отбор проб воды проводился в конце зимнего периода 2014 г. сотрудниками лаборатории BIO-GEO-CLIM в малых реках Томской области, Ханты-Мансийского и Ямало-Ненецкого автономного округов (табл. 1), всего 40 проб. Работа выполнена в рамках темы «Биогеохимические циклы арктических болотно-озерных ландшафтов Западной Сибири как индикатор климатических изменений глобального масштаба и основа для рационального природопользования региона» (в рамках договора №14.B25.31.0001 от 24 июня 2013 г.). Пробы отобраны в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05.-85 [5].

Изучение проб осуществляли в учебно-научной лаборатории Международного инновационного научно-образовательного центра «Урановая геология» кафедры геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета. Содержание ртути в пробах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре РА-915⁺ с зеемановской коррекцией. Пробы природной воды изучали с помощью приставки РП-91 (метод «холодного пара»; предел обнаружения ртути – 0,005 мкг/дм³).

По результатам аналитических исследований проб природных вод малых рек Томской области следует отметить минимальные концентрации ртути во всех исследованных реках, точнее меньше предела обнаружения прибора (< 6 нг/г), в среднем составляет 3 нг/г (табл. 1). Исключение составляет только проба, отобранная в р. Обь (рис. 1), где содержание ртути составит 47 нг/г, что, однако, в 10 раз меньше ПДК для питьевых вод, но в 5 раз превышает ПДК для водоемов, используемых для рыбохозяйственных целей.

В природных водах малых рек Ханты-Мансийского автономного округа среднее содержание ртути составляет 9 нг/г, при максимальном значении 52 нг/г и минимальном 7 нг/г. Максимальное содержание ртути отмечается в точке отбора проб примерно в 40 км северо-восточнее г. Когалыма. Кроме того, повышенные концентрации ртути отмечаются в точках отбора проб северо-западнее примерно на 60 км от г. Нижневартовска и примерно на 60 км севернее Сургута и на 30 км западнее Когалыма. Следует отметить, что концентрации ртути во всех исследованных пробах не превышают ПДК для питьевых вод, однако от 1,4 до 5,2 раз превышают ПДК для водоемов, используемых для рыбохозяйственных целей.

Среднее содержание валовой ртути в пробах воды малых рек Ямало-Ненецкого автономного округа составляет 43 нг/г, при максимальном значении в 684 нг/г и минимальном – в 7 нг/г. Максимальная концентрация ртути превышает ПДК для питьевых вод в 1,4 раза, а ПДК для водоемов, используемых для рыбохозяйственных целей в 68,4 раза. Точка с максимальным содержанием ртути в оде расположена примерно в 100 км севернее от

г. Ноябрьск. Кроме того, повышенные концентрации ртути отмечаются в точках отбора проб северо-западнее примерно на 80 км от г. Ноябрьска и примерно на 30 км севернее г. Уренгой.

Таблица 1. Точки отбора проб воды и содержание ртути в природных водах малых рек Западной Сибири

№	Название реки	Содержание ртути, нг/г	№	Название реки	Содержание ртути, нг/г
Ямало-Ненецкий автономный округ					
14	Люх-Ягун	< 6*	33	Серяха	8
15	Обская губа	7	34	Харвь-Яха	< 6
21	Хадуттэ	5	35	Етуяха	18
25	Юде-Яха	2	36	Нгарка-Варкьяха	< 6
26	Тадым-Яха	24	37	Харучейяха-Тарка	26
27	Ай-Малъяха	34	38	Камгаяха	< 6
28	Ямсовей	22	39	Хатыяха	29
29	Паннэяха	10	40	Пульпуяха	684
30	Тыдеотта	15	44	Лумбатъяха	7
31	Тыдыльяха	< 6	45	Пыря-яха	< 6
32	Пурпе	< 6			
Ханты-Мансийский автономный округ					
46	Ай-Кирилл-Высъягун	52	52	Вачингурий ягун	8
47	Кирилл-Высъягун	7	53	Моховая	< 6
48	Петриягун	< 6	54	Сэгут-ягун	< 6
49	Пеинтогръ ягун	< 6	55	Котымъеган	< 6
50	Тромъеган	< 6	56	Аган	< 6
51	Лимпас	14	57	Ватинский Еган	18
Томская область					
58	Соснинский Енган	< 6	62	Корниловская	< 6
59	Грузинка	< 6	63	Васюган	< 6
60	Колтогорская	< 6	64	Парабель	< 6
61	Лев. Ильяк	< 6	65	Вяловка	< 6
1	Обь	47			

Примечание:

* – меньше предела определения прибора

Таблица 2. Содержание ртути в природных водах на территории России

Район исследований	Содержание ртути, нг/г	Источник
р. Катунь	5–150	Лапердина, 2000
Забайкалье	5–15	Лапердина, 2000
Бассейн нижнего Амура	5–75	Лапердина, 2000
р. Лена, эстуарий	5	Лапердина, 2000
р. Обь, эстуарий	3	Лапердина, 2000
р. Енисей, эстуарий	2	Лапердина, 2000
Р. Нура	40–160	Лапердина, 2000
Малые реки Московской области	66	Янин, 1992
Томская область	3	Ляпина, 2014
Ханты-Мансийский автономный округ	9–52	Ляпина, 2014
Ямало-Ненецкий автономный округ	7–684	Ляпина, 2014

Сравнивая полученные концентрации ртути с литературными данными для рек России следует отметить сопоставимость полученных данных (табл. 2). Среднее фоновое содержание растворенной ртути в реках и озерах составляет 0,09 мкг/л и взвешенной ртути – 0,23 мкг/л, в донных отложениях рек и пресноводных озер – 0,05-0,1 мг/кг; в пресноводных растениях – 0,04–0,06 мг/кг сухой массы. Обычно там, где нет указаний на загрязнение ртутью, ее уровни в питьевых водах редко превышают 0,1 мкг/л [5, 7].

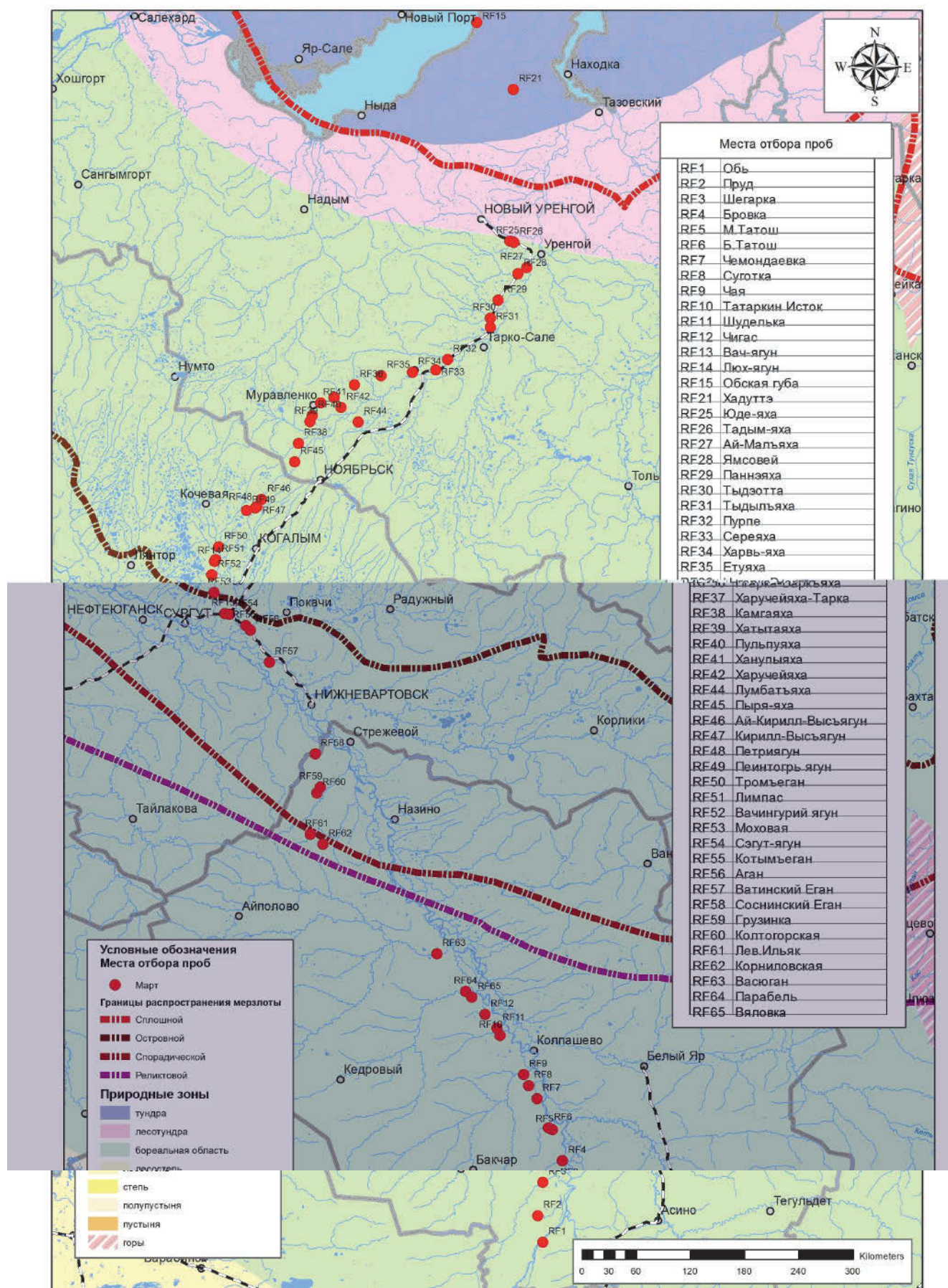


Рис. 1. Карта расположения точек отбора проб воды в малых реках Западной Сибири

Все исследованные реки находятся на севере Западной Сибири на заболоченных территориях, откуда и берут свои истоки. Воды исследованных малых рек содержат значительные количества органического вещества, что естественно для такого типа рек. Но именно от количества органики зависит содержание ртути в водных объектах [1, 6, 7] Hg может находиться в воде в трех окисленных состояниях – Hg(0), Hg(I) и Hg(II), последняя образует гидрокомплексы даже при низких pH. Ртуть образует стабильные комплексы с органическими лигандами, особенно с высокомолекулярными органическими веществами (ОВ) типа фульво- и гуминовых кислот. Значительная часть ртути находится в составе взвешенных частиц и в виде метилированной ртути, последняя форма может формироваться как химическим, так и микробиологическим путем. Значительная роль в водной миграции ртути принадлежит сложным органическим комплексам, в основном гидрокарбонатной форме. В условиях низких температур и давления и стандартных для поверхностных зон условиях Eh-pH главное значение для содержания ртути в водах имеют галогениды и сульфаты. Из водных растворов ртуть выводится сорбцией глинистыми осадками с периодом полувыведения $n \cdot 10^{-4}$ лет [8, 9].

Количество антропогенной ртути, поступающей в поверхностные водные экосистемы, составляет 0,6–8,8 тыс.т/г (2000 г.), что в 10 раз превышает поступление из природных источников. В водных экосистемах катионы ртути образуют большое количество устойчивых комплексных соединений с различными органическими и неорганическими лигандами [7, 9].

На исследованных территориях расположены промышленные объекты, являющиеся источниками поступления ртути в окружающую среду, такие как предприятия по добыче и переработке нефти и газа. Известно, что ртуть сопровождает в повышенных концентрациях месторождения углеводородного сырья (1). При добыче, хранении, транспортировке и переработке углеводородов значительные количества ртути поступают как в атмосферный воздух, так и в поверхностные воды и почву. Кроме того, существуют данные о более высоких содержаниях ртути в торфах Ханты-Манского автономного округа по сравнению с торфяными залежами вдали от месторождений нефти и газа [8], что также может являться источником поступления ртути в воды малых рек в результате физических и химических процессов.

В заключении можно сказать, что содержание ртути во всех исследованных малых реках севера Западной Сибири в основном ниже ПДК для питьевых вод, но превышает норматив для водоемов, используемых для рыбохозяйственных целей. Концентрации ртути в Ямало-Ненецком автономном округе значительно превышают не только нормативы ПДК, но и литературные данные о содержании Hg в природных водах для других территорий России. Повышенные концентрации ртути отмечаются в местах отбора проб, находящихся вблизи крупных городов, а также месторождений и предприятий по добыче и переработке нефти и газа. Другим источником поступления ртути в воды малых рек исследованных территорий следует считать болотные экосистемы и торфяные залежи, являющиеся истоками и берегами северных рек.

1. Иванов В.В. «Экологическая геохимия элементов». Справочник. М «Экология», кн. 5, 1997. с. 576.
2. Популярная библиотека химических элементов. Кн. 2, М.: Наука, 1983. с. 574.
3. Моисеенко В.Г., Радомская В.И., Радомский С.М. и др. Интоксикация человеческого организма металлической ртутью. / Вестник ДВО РАН, № 3, 2004. с. 100–110.
4. Ермаков В.В. Биогенная миграция и детоксикация ртути // Материала международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». М.: ГЕОХИ РАН, 2010. с. 5–14.
5. ГОСТ 17.1.5.05.-85. «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков», М., Гидрометеиздат, 1985.
6. Белеванцев В.И., Гущина Л.В., Оболенский А.А. и др. Химико-термодинамические аспекты состояния ртути в пресных поверхностных водах и атмосфере / Химия в интересах устойчивого развития, т.3, № 1/2, январь-май 1995. с. 3–10.
7. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. Новосибирск «Наука», 2000, с. 222.
8. Дорожкова С.Л., Янин Е.П., Волох А.А. Природные уровни ртути в некоторых типах почв нефтегазовых районов Тюменской области // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. Вып. 1. Тюмень: Изд-во ИПОС СО РАН, 2000. С. 157–161.
9. Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. М: Наука, 1974. с. 228.
10. Леонова Г.А. Биогеохимическая индикация природных и техногенных концентраций химических элементов в компонентах водных экосистем (на примере водоемов Сибири) // Электронный журнал «Исследовано в России», с. 2196–2210, <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/197.pdf>

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ МИНИ-КОМПЛЕКС ПО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЮ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЛАМП «ЭКОТРОМ-2У»

¹Макарченко Г.В., ²Тимошин В.Н., ³Тимошин И.В., ²Тиняков К.М., ³Янин Е.П.

¹ООО «НПП «Экотром Технологии»

²ООО «НПП «Экотром»

³Ассоциация предприятий по обращению с ртутьсодержащими
и другими опасными отходами (НП «АРСО»)

arso-nts@mail.ru

В России использованные ртутные лампы включены в «Федеральный классификационный каталог отходов» как отходы, обладающие 1-м классом опасности для окружающей среды и подлежащие утилизации или обезвреживанию с использованием соответствующих технологий. Постановлениями Правительства РФ от 3.09.2010 г. № 681 и от 1.10.2013 г. № 860 утверждены «Правила обращения с отходами производства и потребления в части осветительных устройств, электрических ламп, ненадлежащие сбор, накопление, использование, обезвреживание, транспортирование и размещение которых может повлечь причинение вреда жизни, здоровью граждан, вреда животным, растениям и окружающей среде». Согласно Правилам, обезвреживание отработанных ртутных ламп должно производиться методами, обеспечивающими выполнение санитарно-гигиенических, экологических и иных требований. Это обуславливает необходимость разработки и практического внедрения экономически эффективных и экологически безопасных технологий и соответствующих установок по обезвреживанию ртутных ламп как в крупных промышленно-селитебных центрах, так и в малонаселенных районах нашей страны.

В свое время в ООО «НПП «Экотром» был разработан и внедрен в практику так называемый «холодный и сухой» пневмовибрационный метод переработки люминесцентных ламп (ЛЛ), реализованный в установке «Экотром-2» [1]. Позднее, на основе указанного метода, были разработаны различные модификации этой установки, позволяющие перерабатывать практически все типы ныне используемых люминесцентных ламп. Принцип действия установок серии «Экотром-2» основан на разделении ламп на основные составляющие: стекло, металлические цоколи и люминофор, который в отработанных лампах является основным концентратором и носителем ртути [2]. Очищенные от ртути стекломой и металлические цоколи используются в качестве вторичного сырья. Люминофор также может быть сырьем для получения ртути на специализированных предприятиях.

Сейчас в нашей стране широкое применение получают компактные люминесцентные лампы (КЛЛ), требующие особого подхода к их обезвреживанию, поскольку как совместная (в едином потоке с другими видами ртутных ламп), так и отдельная (например, известными термическими и гидрометаллургическими методами) переработка их не всегда экологически оправдана и, в большинстве случаев, экономически неэффективна. Во многом это обусловлено тем, что содержание ртути в КЛЛ не превышает 3–5 мг, т. е. существенно ниже, чем в стандартных ЛЛ (на порядок) и в ртутных лампах высокого и сверхвысокого давления (на один-два порядка) [3]. Малый диаметр трубок КЛЛ и кривизна поверхности не позволяют применить к ним традиционные способы измельчения и выдувания люминофора из измельченных движущихся, вращающихся, вибрирующих масс стекла, как это происходит, например, в установках типа «Экотром-2». Тонкое измельчение ламп приводит к невозможности разделения люминофора и стеклянной пыли. Указанную выше проблему позволяет эффективно разрешить универсальный технологический мини-комплекс «Экотром-2У» (ТМК «Экотром-2У»), состоящий из аппарата измельчения ЛЛ и нейтрализации (сульфидирования) ртути, измельчителя КЛЛ, сборников-накопителей сырья, узла очистки технологического воздуха (рис. 1). Площадь основного рабочего помещения, необходимого для размещения ТМК, составляет 20–25 м². ТМК «Экотром-2У» способен обезвреживать КЛЛ и их бой, другие разновидности ЛЛ и их бой, горелки ртутных ламп высокого давления, колбы

и капилляры ртутных термометров, из которых удалена металлическая ртуть, а также образующиеся в ходе эксплуатации мини-комплекса различные материалы: сорбенты, пыль аспирационных установок, пыль, собранную при уборке рабочих помещений, оборудования и тары (табл. 1).



Рис. 1. Общий вид ТМК «Экотром-2У».

- 1 – аппарат измельчения ЛЛ и нейтрализации ртути;
2 – узел очистки технологического воздуха;
3 – сборники-накопители сырья;
4 – измельчитель КЛЛ

В основу технологии обезвреживания ламп и других материалов положен способ, сущность которого состоит в том, что непосредственно в аппарате измельчения на поверхность измельчаемых ламп (и других сыпучих материалов) распылением, смачиванием или капельным путем наносится (из расчета 4 мл/лампа) тонкий слой демеркуризационного препарата Э-2000Т (Рисол), основу которого составляют полисульфид и тиосульфат кальция. При разложении составляющих его химических соединений выделяется высокоактивная сера, сероводород, оксид кальция и тепло, интенсифицирующее дальнейшее разложение препарата и сушку смоченных поверхностей, что в конечном итоге приводит к образованию на смоченной поверхности сульфида ртути. Обезвреженные измельченная стекломасса и другие материалы затем включаются в цементную матрицу, из которой получают искусственный щебень. Алюминиевые цоколи выходят без посторонних включений, готовыми к непосредственной сдаче в пункты приема лома цветных металлов.

Таблица 1. Среднесменная производительность МТК «Экотром-2У» *

Наименование сырья, материалов	шт./час
Компактные люминесцентные лампы	200
Линейные трубчатые люминесцентные лампы	500
U-образные и фигурные люминесцентные лампы	300
Бой ламп и приборов, сыпучие и измельченные материалы, пыль, кг/час	30
Сорбенты, кг/час	20

* Среднесменная производительность учитывает все промежуточные технологические операции: подготовку сырья, смену контейнеров, продувку, удаление готовых продуктов и т. д. Общее количество рабочих часов в году – 1500.

Аппарат измельчения ламп и нейтрализации ртути предназначен для измельчения линейных ЛЛ и стабилизации содержащейся в них ртути в сульфидной форме (1 – см. рис. 1). Поступающие в аппарат через загрузочную трубу и получающие при этом ускорение лампы на выходе из трубы измельчаются вращающимися со скоростью 3000 об/мин ударными элементами до фракции 0,1–4 мм. Одновременно из емкости в воронку через открытый кран и капельное устройство поступает подогретый до температуры 40–80°C раствор препарата Рисол. На дне воронки размещен пористый гидрофобный материал, препятствующий свободному поступлению препарата через отверстия в воронке в аппарат. Определенное количество его (1–3 мл) всегда находится на поверхности гидрофобного материала, просасываясь через него при вводе в трубу очередной лампы за счет увеличивающегося при этом разряжения в аппарате. Возникающие при вращении ударных элементов горизонтальные

и вертикальные вихри интенсивно перемешивают измельчаемые части ламп с поступающим горячим раствором и выбрасывают смесь через сепарационную решетку в сборник обезвреженных отходов (3 – рис. 1), в котором они продолжают находиться в интенсивном вращательном движении. Влажный теплый воздух поднимается из сборника отходов и поступает через конус, сваренный в сепарационную решетку, в зону повышенного разряжения в центральной части вращающихся ударных элементов, перемещаясь затем к их периферии за счет центробежных сил (процесс осуществляется непрерывно). Металлические цоколи ламп, не имея возможности пройти через сепарационную решетку, освобождаются ударными элементами от электроизоляционных материалов и мастики и накапливаются в обечайке аппарата. На поверхности измельченного стекла и других материалов в вихревых потоках влажного теплого воздуха происходят процессы разложения полисульфида и тиосульфата кальция с высвобождением высокоактивной дисперсной серы, а так же высокоактивного в этих условиях сероводорода (до 2 мг/м^3), которые, взаимодействуя с сорбированной люминофором ртутью, находящейся в атомарном состоянии, переводят ее в сульфидную форму, а за счет тепла, высвобождаемого в процессе гидролиза полисульфидов в паровой фазе, все находящиеся в сборнике обезвреживаемые отходы высушиваются.

С целью предотвращения конденсации водяного пара на поверхности обезвреживаемых материалов каждые 1–2 мин. осуществляется проветривание аппарата и удаление влажного воздуха. Это происходит в момент вывода из аппарата обезвреженных цоколей (за 1–2 мин. работы в аппарате их накаливается до 20–40 шт.), что производится путем открытия выпускающей заслонки, расположенной на боковой поверхности обечайки аппарата над сепарационной решеткой. Цоколи за счет центробежной силы выбрасываются из аппарата в спецприемник, а воздух помещения через открытую заслонку засасывается в аппарат и, проходя по загрузочной трубе, поступает в узел газоочистки (2 – рис. 1). Здесь воздух очищается в циклоне от частиц $> 5 \text{ мкм}$, а затем поступает в адсорбер, где наряду с химической очисткой от паров ртути из него удаляются частицы размером $< 5 \text{ мкм}$. В качестве сорбента используются активированные угли марок АГ-5 (мелкая фракция) и АГ-3. В процессе работы уголь сорбирует содержащиеся в технологическом воздухе дисперсную серу и сероводород и тем самым самоочищается, т. е. эффективность адсорбера в процессе работы возрастает. Собранная в расположенном под аппаратом накопителе (3 – рис. 1) измельченная и стабилизированная стекломасса при помощи пневмотранспорта перегружается в сборник большего размера, из которого затем используется для солидификации (включением в цементную матрицу). Очистка воздуха при перегрузке сырья осуществляется теми же аппаратами узла очистки технологического воздуха.

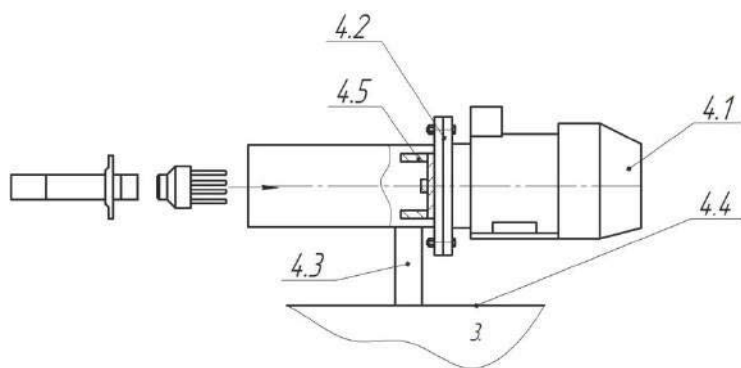


Рис. 2. Схема устройства измельчителя КЛЛ (см. текст).

Измельчитель КЛЛ предназначен для измельчения ламп и горелок всех типов (кроме прямых) и стабилизации Hg в сульфидной форме (4 – рис. 1, рис. 2). Измельчитель КЛЛ состоит из фланцевого электродвигателя (4.1 – рис. 2), сочлененного при помощи болтового соединения с ответным фланцем трубы (4.2) диаметром 129 мм и длиной 600 мм. На вал электродвигателя насажена ступица, выходящая в трубное пространство. Диаметр ступицы позволяет ей вращаться в трубе. По диаметру ступицы перпендикулярно к плоскости ее вращения при помощи резьбовых соединений установлены пальцы (4.5), выполненные из высо-

коуглеродной стали. На поверхность ступицы при помощи сварки нанесены выпуклые борозды, предназначенные для первичного разрушения стекла ламп и отбрасывания его на пальцы для более тонкого измельчения. Для выпуска измельченного стекла в трубу перпендикулярно вварен патрубок (4.3), второй конец которого приварен к крышке (4.4), устанавливаемой на сборник-накопитель (3). Измельчитель размещается на сборнике-накопителе конической формы емкостью 40–60 л или на обечайке аппарата измельчения ламп и стабилизации Hg и подключается к узлу очистки технологического воздуха. Диаметр загрузочной трубы измельчителя КЛЛ – 114 мм, что позволяет измельчать U-образные и фигурные лампы, КЛЛ и горелки. Лампы вводятся в измельчитель поштучно, горелки предварительно освобождаются от арматуры; КЛЛ подаются в измельчитель при помощи специального приспособления, позволяющего защитить от разрушения их цоколь, который после измельчения стеклянной части лампы изымается для утилизации. Перед вводом лампы в измельчитель она окунается в раствор препарата Рисол, разбавленного (1:1) водой ($\text{pH} \geq 9$). В целях интенсификации процесса и снижения расхода препарата, он должен быть нагрет в расходной емкости до 40–60°C, желательно так же доводить до температуры 30–40°C поверхность сборника-накопителя. Одновременно протекающие процессы измельчения ламп, выделения серы в наиболее реакционноспособной форме и сероводорода, наличие теплой влажной среды приводят к преобразованию Hg, содержащейся в лампах, в сульфидную форму. Бой ламп и горелок обезвреживается в измельчителе или (при наличии цоколей) в аппарате стабилизации (сульфидирования). При наполнении сборника-накопителя примерно на 2/3 измельчитель снимается, в сборник добавляются (при наличии) сыпучие материалы: пыль аспирационной системы, пыль и сметы, собранные при уборке территории предприятия, помещений цеха, оборудования, тары, сорбенты, загрязненный грунт и песок ($\text{Hg} < 0,026\%$), нейтрализованная в сборниках под циклоном люминофоро-стеклянная пыль. Все сыпучие материалы предварительно, в местах сбора, должны быть обработаны раствором препарата Рисол и при загрузке в сборник находиться во влажном состоянии. Раствор при обработке сыпучих материалов должен иметь температуру 40–60°C. Если не предполагается немедленная засыпка обработанных материалов в сборник для солидификации, то они должны быть помещены в плотные полиэтиленовые мешки, которые размещаются в теплом ($> 20^\circ\text{C}$) месте (для завершения процессов нейтрализации).

Составной частью ТМК является узел очистки технологического воздуха (2 – рис. 1), предназначенный для его очистки от взвешенных частиц (с эффективностью для частиц $> 0,5$ мкм – 99,99%) и от паров Hg (с эффективностью 95–99% при начальной ее концентрации не более 0,05 мг/м³ и относительной влажности отходящего воздуха $\leq 95\%$). Он включает циклон и адсорбер. Для сбора уловленной пыли стекла и люминофора под циклоном (эффективность 95% при сопротивлении 6 кПа) размещается бутыл (объем 20 л), в которую предварительно заливается 5 л раствора препарата Рисол, разбавленного водой ($\text{pH} \geq 9$) в соотношении (препарат:вода) 1:1. Поскольку воздух, удаляемый из аппарата измельчения ламп и стабилизации Hg, содержит последнюю в небольших количествах ($< 0,05$ мг/м³), что в 10–20 раз ниже ее концентрации в воздухе, выходящем из аппаратов измельчения ламп или отдувки люминофора, в качестве второй «тонкой» ступени очистки воздуха от аэрозолей используется адсорбер (эффективность очистки от Hg $> 95\%$). Использование адсорбера диктуется так же тем, что из аппарата удаляется воздух с возможной относительной влажностью до 90% и более, что затрудняет использование волокнистых, рукавных, тканевых и т.п. фильтров. Адсорбер снаряжается простым активированным углем марок АГ-3 и АГ-5, который импрегнируется серой и сероводородом, поступающими в адсорбер совместно с парами Hg в процессе работы. В первых (по ходу воздуха) слоях адсорбера можно использовать отработанные угли серного и йодного производств, другие сорбенты или более дешевые угли с размером частиц < 3 мм. Сопротивление адсорбера в случае применения мелких фракций угля высокое (до 10 кПа); скорость фильтрации 0,4 м/сек; высота слоя до 900 мм; объем очищаемого воздуха < 100 м³/час; единовременный объем засыпки адсорбера ≈ 40 кг. Очищенный от Hg (до уровня ниже ПДК населенных мест или рабочей зоны) технологический воздух удаляется в аспирационную систему цеха или атмосферу через тягодутьевое

устройство, снабженное шумоглушителем. Содержание сульфида Hg в обезвреженном (стабилизированном) стеклобое не превышает 0,01% (Hg – не более 0,026%). Исследования, выполненные НИИ ЭЧ и ГОС им. А.Н. Сысина, показали, что обезвреженная масса стеклобоя соответствует IV классу опасности. Стекломасса, выгружаемая из установки, не пылит. Содержание паров Hg на высоте 0,5 м над ней обычно составляет 0,001 мг/м³. Важно отметить, что получаемое при высоких скоростях дробления измельченное стекло включается в цементную матрицу без добавления песка. В процессе высыхания и включения стекломассы в цементную матрицу выделение паров Hg из готовых материалов прекращается.

Стабилизированные материалы либо накапливаются для последующего включения в цементную матрицу в емкостях, либо подвергаются включению в нее непосредственно в сборниках. При получении стеклянно-цементной массы (искусственного щебня) смесь в сборниках перемешивается мешалкой, затем (в соответствующих пропорциях) добавляются цемент, вода, препарат Рисол. Для получения специальных свойств вводятся добавки, меняются пропорции материалов в зависимости от того для какой цели будет применен изготовленный щебень. На сборник устанавливается крышка с отверстием (диаметр 50 мм) в центре, в которое вводится небольшой глубинный вибратор, с помощью которого смесь подвергается вибрационному воздействию в течение 2–3 мин. Полученной смесью наполняются формы (пластиковые), которые подбираются в зависимости от конечного предназначения продукта. Для мелкого щебня это могут быть формы для тротуарной плитки, для более крупного щебня – формы для получения полублоков и т. п. Готовый продукт после высыхания дробится или используется целиком (табл. 2). При больших объемах переработки ламп нейтрализованное стекло и другие Hg-содержащие материалы перемешиваются и включаются в цементную матрицу в бетоно- или растворомешалках. Полученный искусственный щебень может найти применение на полигонах и свалках отходов при их обустройстве, строительстве подъездных и внутренних дорог, бетонных площадок и бункеров для временного и постоянного складирования отходов и т. п. Образцы полученного указанным способом искусственного щебня были размещены в течение года на открытой площадке на решетках с поддонами для периодического сбора атмосферных осадков. Было установлено, что уровни ртути в атмосферных осадках, собранных под решетками, никогда не превышали ее ПДК, установленной для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения. Нагрев бетонного щебня до температуры 200°C так же не приводил к значимому росту концентрации паров ртути над нагреваемыми изделиями. Все это свидетельствует о прочной связи ртути с основной матрицей стабилизирующего материала.

Таблица 2. Состав искусственного щебня

Стекло с включениями	1000	67,4
Уголь активированный, известь, летучая зола (при наличии)	100	6,7
Портландцемент	300	20,2
Вода	< 80 л	< 5,4
Демеркуризационный препарат Рисол	4 л	0,3
Сульфид ртути, HgS	0,1	0,007
Итого	1484	100

По нашему мнению, технологический мини-комплекс «Экотром-2У» по обезвреживанию ЛЛ и образующихся при их переработке материалов может найти широкое применение как в областных центрах, так и в других населенных пунктах нашей страны, особенно в отдаленных ее районах, где объемы ежегодно выходящих из строя ламп относительно невелики.

1. Тимошин В.Н., Макаренченко Г.В. Установка «Экотром-2» – эффективное решение проблем утилизации ртутных ламп // Экологические системы и приборы. 2006. № 3. С. 16–19.

2. Doughty D.A. Wilson R.N., Thaler E.G. Mercury-glass interaction in fluorescent lamps // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. № 10. P. 3542–3551.

3. Янин Е.П. Состояние и проблемы утилизации ртутных ламп в России // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. 2010. № 2. С. 25–84.

РТУТЬ КАК ПЕРСИСТЕНТНЫЙ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ЭКОТОКСИКАНТ

Малов А.М., Степанов И.Ю.

*ФГБУН «Институт токсикологии Федерального медико-биологического агентства»,
Санкт-Петербург
malexmish@rambler.ru*

Необычные по сравнению с другими металлами свойства ртути делают ее не только незаменимым в ряде случаев продуктом в индустрии, приборостроении, химической промышленности и других сферах хозяйства, но и необычным токсикантом. Достаточно значительная распространенность, летучесть самого металла и некоторых его соединений, высокая степень сродства к некоторым лигандам живой материи, активные процессы биотрансформации ее соединений ставят ртуть на первое место в ряду неорганических экотоксикантов. Ртуть и ее соединения относятся к веществам первого класса опасности.

По-видимому, одно из важнейших свойств ртути как токсиканта состоит в том, что она действует как элемент Периодической системы, не трансформируется, т.о. будет всегда в форме тех или иных соединений в окружающей нас среде.

Человечество постепенно сокращает использование ртути в приборостроении, в медицине, в сельском хозяйстве и промышленности, но полностью отказаться от использования этого металла удастся не везде. Одним из значительных источников поступления ртути в окружающую среду является сжигание некоторых сортов каменного угля. Таким образом, ртуть так или иначе «обречена» быть вечным спутником цивилизации.

Токсическое действие ртути на системном уровне достаточно хорошо изучено, основными органами-мишенями этого токсиканта являются почки, печень и ЦНС. Имеется обширная литература по влиянию ртути на другие системы и органы, так же как данные об эффектах ртути на клеточном, субклеточном и молекулярном уровне.

Взросшие за последние годы аналитические возможности, обнаружение новых эффектов воздействия ртути на различные механизмы жизнедеятельности, понимание беспорядочного действия токсиканта имеют результатом определенные успехи в этой области и возрастающее внимание к действию ртути в относительно небольших концентрациях.

Продолжительный опыт работы консультативно-диагностической поликлиники (КДП) ФГБУН ИТ ФМБА России свидетельствует о том, что острых случаев воздействия ртути на человека в СЗФО в последние годы зарегистрировано очень мало. Актуальность проблемы токсичности ртути переместилась в не менее важную проблему по масштабности и последствиям – в изучение явления мекркурриализма и микромеркурриализма, как действия относительно низких и очень низких доз ртути на организм в течение длительного времени [1]. Диагностирование этих состояний достаточно трудная задача, т.к. помимо понимания сути проблемы и определенного опыта, наличие чувствительной аппаратуры для надежного обнаружения токсиканта в организме, так же как требуется стандартизация аналитического процесса.

Понимание этих обстоятельств и оценка возможной реальной опасности ртути для здоровья человека являются предметом изучения разного рода специалистов. Некоторым аспектам современного состояния этого вопроса посвящено настоящее исследование.

Аналитическая часть настоящей работы выполнена на усовершенствованном атомно-абсорбционном спектрометре «Юлия-2». В основу пробоподготовки материала положены стандартные методики разложения материала на основе кислотного гидролиза. Кровь и другие биоматериалы были получены в результате информированного согласия пациентов КДП ФГБУН ИТ ФМБА России, пробы грунта поступали из испытательной лаборатории аналитической экотоксикологии ФГБУН ИТ ФМБА «Аналэкт».

При исследовании крови пациентов КДП ФГБУН ИТ ФМБА России на носительство ртути, было установлено, что этот показатель сопоставим по величине с зарубежными. В таблице 1 представлены данные о содержании ртути в крови некоторых половозрастных

групп жителей второго мегаполиса России – Санкт-Петербурга. Для сравнения в таблице 2 представлены данные двух сопоставимых популяционных групп – женщин детородного возраста, проживающих в центральной части города и в пригороде. В последнем столбце таблицы 2 представлены данные содержания ртути в крови петербургских детей и детей Германии и США.

Таблица 1. Содержание ртути в крови жителей Санкт-Петербурга, пос. Семеновский (РФ), США и Германии

Страна (город)	Содержание ртути в крови (мкг/дм ³)	
	взрослые	дети
РФ, Санкт-Петербург	1,79±0,32 (n = 53)	1,82 ± 0,42 (n = 31) (< 18 лет)
	1,25±0,33 (n=47)	
РФ, пос. Семеновский,[2]	0,5 * (1997 г)	
	5,1** (1999 г)	
США [3]	1,35	0,34 (< 5лет)
	1,02 (женщины 16–49 лет)	
Германия [4], [5]	0,58–0,78	0,33–0,46 (6–14 лет)
Примечание: * – 1997 г. – до пуска золотоперерабатывающего предприятия ** – 1999 г. – после пуска золотоперерабатывающего предприятия		

В крови петербуржцев ртути оказалось больше, чем у американцев или немцев. У женщин в крови меньше ртути чем в среднем по выборке, что можно объяснить, наверно, особенностями профессиональной занятости этой популяционной группы в сферах, где теоретически контакты с ртутью менее вероятны. Повышенное относительно зарубежной выборки носительство ртути в крови питерских детей, по-видимому, следует объяснять достаточно высокой загрязненностью атмосферы города ртутью. Уровень воздухозабора у детей гораздо ниже чем у взрослых людей (паров ртути у поверхности земли больше), удельные (на массу тела) обменные процессы – например, потребление воздуха выше чем у взрослых, что приводит к ассимиляции ртутных паров, которые превращаются в метилртуть, остаются в организме ребенка [6].

Принимая во внимание, что отечественные СанПиНы не менее жестко регламентируют содержание ртути в продуктах питания, чем зарубежные органы контроля, следует сделать вывод, что ртуть в крови российских детей, точнее ее превышение над соответствующими зарубежными показателями обусловлено более высоким содержанием ртути в воздухе, т.е. источником ртути является воздушная среда, а не продукты питания, ртуть поступает ингаляторно, а не алиментарно.

О том, что источником ртути является окружающая среда, свидетельствуют данные таблицы 2, относящиеся к жительницам пригорода Санкт-Петербурга. Содержание ртути в их крови значительно и достоверно ниже, чем у представительниц аналогичной выборки из центральной части мегаполиса. О важной роли экологической обстановки в носительстве ртути в крови человека свидетельствуют данные таблицы 1, где представлены результаты анализа содержания ртути у жителей пос. Семеновский до и после пуска золотоперерабатывающего завода, где в технологическом процессе используется ртуть [2].

Существенным аргументом в пользу экологической природы источника ртути в крови человека являются данные по анализу ртути в грунтах Санкт-Петербурга и пригородов. В таблице 2 представлены данные измерения содержания ртути в грунтах метрового (цивилизационного) горизонта [7].

Отмечается достаточно высокое содержание ртути на городских территориях и более низкое в пригородных и удаленных от города местах. В качестве яркого примера загрязненности городских грунтов ртутью можно привести данные содержания ртути в грунтах, взятых в самом центре Северной столицы, в районе Дворцовой площади – до 1,5 мг/кг, что

в десятки раз превышает допустимое содержание ртути для селитебных территорий и среднерегиональные значения. Вполне объяснимо столь высокое содержание ртути, Санкт-Петербург – город с многовековой индустриальной историей, мощный транспортный узел, обладающий развитой научно-технической базой и широкой сетью ЛПУ, где до последнего времени использовались ртутьсодержащие приборы.

Таблица 2. Содержание ртути в почве, грибах и крови жителей некоторых районов Санкт-Петербурга и пригородов

Обследованная территория	Содержание ртути в горизонте 0,0 – 1,0 м	Содержание ртути в грибах	Содержание ртути в крови жителей *
	мг/кг	мг/кг	мкг/дм ³
I	0,272±0,127 (n = 14)	0,550–1,29	1,25±0,33 (n=47)
II	0,073±0,034 (n = 14)	0,130–0,420	
III	0,039±0,026 (n = 11)	0,011–0,050	0,36±0,10 (n = 29)
Примечание: I – центральная индустриальная часть города, II – спальные районы, III – пригородные районы. * – обследование выполнено на женщинах детородного возраста.			

Ртуть антропогенного происхождения в горизонтах от 1 до 2-х метров, по-видимому, можно считать депонированной. Она слабо мигрирует вглубь глинистых грунтов Северо-Запада.

Как показывают измерения, самыми чистыми в отношении ртути оказываются пески и песчаники, самыми грязными – глинистые почвы с содержанием органики.

Вокруг разрастающихся городов непременно имеются свалки, куда в прошлые десятилетия и столетия, горожане, не особенно утруждая себя экологическими заботами, свозили отходы в т.ч. и ртутные. Теперь в этих местах происходит жилищное строительство. При землеустроительных работах (прокладка дорог, рытье траншей, сооружение фундаментов и пр.) скрытая в грунтах ртуть испаряется, особенно во время лучшего для строительства сезона – летом, когда ртутные испарения особенно велики [6].

Учитывая реалии отечественного бизнеса, представляется маловероятным, чтобы должная рекультивация мест бывших свалок была произведена перед началом строительных работ. Есть подозрение, что строители не очень утруждают себя рекультивацией земли, в частности демеркуриализацией грунта, что значительно удорожило бы строительство. В лучшем случае, как показывают измерения, эти загрязненные территории присыпаются песком. Впоследствии такой подход к делу предполагал бы постоянный и длительный мониторинг ртути в окружающей среде этих микрорайонов, так же как наблюдение за состоянием здоровья новоселов, обследование их на носительство ртути.

Верхний слой грунта, почвенный слой, какместилище антропогенных и естественных отходов, поступающих в этот слой грунта в виде стоков, осадков и других процессов, богатый органикой, микроорганизмами, простейшими и другими организмами является экологическим хранилищем ртути, местом активной трансформации ее соединений. Практически облигатным компонентом почвы являются грибы, в немалом числе случаев это высшие грибы, т.е. обладающие плодовыми телами. Исключительно эффективным способом оценки загрязненности окружающей среды ртутью стало исследование плодовых тел высших грибов на содержание в них ртути. Будучи сапрофитами грибы потребляют для своей жизнедеятельности органические вещества почвы, в т.ч. органические формы ртути. В теплое время года грибы можно обнаружить в садах, парках, на газонах, практически везде, где есть слой почвы. Существенно отметить, что если исследование грунта производится в значительной мере точно, то благодаря значительной площади занимаемой грибницей, результат анализа плодового тела является интегральным, отражает загрязненность значительной поверхности [8].

В таблице 2 также представлены данные о содержании ртути в плодовых телах грибов, собранных на территории Санкт-Петербурга и его пригородов. Видно, что концентрация ртути значительно выше в грибах, собранных в центральной части города, по сравнению с грибами пригородных территорий. Использованный способ позволил обнаружить значительные локальные ртутные загрязнения, например, рядом с больницей в относительно благополучном с экологической точки зрения пригороде Санкт-Петербурга. Многолетнее использование ртутных термометров, сфигмоманометров и возможно других ртутьсодержащих приборов, и устройств отразилось в указанных последствиях. Метод настолько эффективен, что позволяет различить по содержанию ртути грибы, выросшие около автомобильной дороги и в глубине одного и того же лесного массива.

Анализируя грибы на содержание ртути, выросшие в Германии (Baden Wurtemberg), в жилом массиве, городском районе, было установлено что, содержание ртути в грибах находилось в диапазоне от 0,082 мг/кг до 0,149, самое низкое значение было получено для грибов с кладбища городка Baiertal – 0,024 мг/кг.

Предполагалось, что содержание токсиканта в немецких грибах будет незначительным по сравнению с аналогичными отечественными экземплярами. К такому выводу нас подталкивало представление о высокой производственной и бытовой культуре в ФРГ, наличие мощного экологического движения. Но, по-видимому, многовековое использование ртути и ее соединений в индустриальной Европе не прошло бесследно и проявляется до сих пор. Персистентность ртути в окружающей среде это фактор, с которым следует считаться сегодня и который предстоит учитывать в будущем.

Таблица 3. Содержание ртути в овощах, выращенных на обычном грунте и с использованием продуктов переработки ТБО

Овощи	Содержание ртути в овощах (мкг/кг)	
	Грунт с продуктами переработки ТБО	Обычный грунт
Огурцы	602–618 *	6,3–0,6
Капуста	59,3	4,9
Свекла	47,0	1,4
Редис		6,1–4,9
Картофель		2,4
Петрушка		6,1
Кабачок		1,3–0,65
Тыква		2,0
Чеснок		6,6
Примечание: * – культура, выращенная в парнике на грунте, содержание ртути в котором за счет добавки продуктов переработки ТБО составляло 235–400 мкг/кг.		

Существенным информационным дополнением в исследовании круговорота ртути стало исследование на содержание этого металла в продуктах переработки твердых бытовых отходов (ТБО), в которых нередко попадают ртутьсодержащие устройства и предметы бытового назначения (люминисцентные лампы, термометры, ртутные источники тока и пр.). В таблице 3 представлены соответствующие данные, где также имеются данные о содержании ртути в овощах, выращенных на грунтах с добавлением этих продуктов переработки ТБО. Корнеплоды усваивают ртуть, в огурцах ее меньше [9].

Дополнительный интерес к изучению относительно невысоких концентраций ртути в организме (крови) женщин детородного возраста и беременных женщин придает обнару-

женный относительно недавно эффект увеличения концентрации ртути в крови беременных в последнем триместре и мультипликационный и связанный с этим мультипликационный эффект по отношению к новорожденным [10]. Концентрация ртути в крови беременной, относительно низкая в первом и втором триместрах, может увеличиваться к концу беременности в три раза. У плода, растущего исключительно за счет организма матери и питающегося только через ее кровь (своего рода звено пищевой цепи) содержание ртути в крови может быть в несколько раз выше, чем в материнской крови – более чем в два раза. В крови новорожденного ртути может быть больше, чем в шесть раз по сравнению с содержанием ртути в крови его матери на момент зачатия. Опасность этого явления не только в высокой концентрации ртути, но и в том, что она сильнее воздействует на развивающиеся, ювенильные, особенно чувствительные к токсиканту структуры плода и мозга прежде всего.

Заключение

По-видимому, абсолютно исключить действие ртути как персистентного экотоксиканта на организм человека не удастся. В то же время путем комплексного подхода к проблеме – ограниченного и грамотного использования ртути и ее соединений, мероприятий по утилизации отходов, контроля технологических процессов с использованием ртути, экологического мониторинга содержания ртути в окружающей среде, особенно в местах нахождения детей, изучения поступления, распределения и механизмов действия ртути и поиска паллиативной терапии, следует добиваться минимизации токсического действия ртути на организм человека.

1. Соболев М.Б. Методы оценки и снижения токсического действия ртути в дозах малой интенсивности у детей. Автореф. соиск. уч. ст. к.м.н. СПб., 1999. 25 с.
2. Ларионова Т.К. Ртуть в организме людей в условиях загрязнения окружающей среды ртутьсодержащими промышленными отходами. /Гигиена труда и профзаболевания 200, № 6. С. 8–10.
3. Guidance For Identifying Populations At Risk From Mercury Exposure/ United Nations Environment Programme// DTIE Chemicals Branch. Issued by UNEP DTIE Chemicals Branch and WHO Department of Food Safety, Zoonoses and Foodborne Diseases Geneva, Switzerland, 2008. 176 pp.
4. Benes B., Spevackova V., Smid J., Cejchanova M., Cerna M., Subrt P. et al. The concentration levels of Cd, Pb, Hg, Cu, Zn, and Se in blood of the population in the Czech Republic. Cent. Eur. J. Public. Health. 2000, 8(2). P. 117–9.
5. Becker K. et al. German Environmental Survey 1998 (GerES III): environmental pollutants in blood of the German population. Int. J. Hyg. Environ. Health. 2002, 205. P. 297–308.
6. Малов А.М., Александрова М.Л. Ртуть всегда рядом с нами. Твердые бытовые отходы (Научно-практический журнал). № 9, 2010. С. 48–51.
7. Малов А.М. и др. Ртуть как фактор риска для здоровья человека. Известия Самарского научного центра РАН. Т.16, № 5(2) 2014. С. 907–910.
8. Malov A.M., Petrov A.N., Semenov E.V. Mushrooms as indicators of mercury pollution. The Complete Works of Int. Ecologic Forum. 2003, S-Pb., Russia. P. 626.
9. Малов А.М. и др. Ртуть как компонент бытовых отходов. // Здоровье и окружающая среда. Сб. научных трудов. Минск. Вып. 9, 2007. С. 414-419.
10. Малов А.М., и др. Содержание ртути в крови женщин с различными сроками беременности г. Санкт-Петербурга. Токсикологический вестник. 2001, № 5. С. 5–11.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ РТУТИ В УГОЛЬНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

¹Машьянов Н.Р., ¹Погарев С.Е., ¹Рыжов В.В., ¹Шолупов С.Е., ²Siperstein J.

¹ООО «Люмэкс-маркетинг» С.-Петербург, Россия

²Огайо Люмэкс, Твинсбург, США

По оценке ЮНЕП основными источниками выбросов ртути в атмосферный воздух являются кустарная и мелкомасштабная добыча золота, сжигание угля, цветная металлургия и производство цемента [1]. Проблема снижения выбросов ртути промышленными предприятиями, прежде всего предприятиями угольной энергетики (около четверти антропогенных выбросов ртути), является одной из наиболее актуальных и обсуждаемых в последние годы экологических проблем. За счет сжигания угля в атмосферу ежегодно выбрасывается 474 (304–678) т ртути, что составляет 24% от суммарных антропогенных выбросов.

Содержание ртути в ископаемых углях может изменяться в широких пределах в зависимости от геолого-геохимических особенностей формирования угольных залежей и в среднем по миру составляет около 0,1 ppm (0,1 г/т) [2, 3]. Контроль содержания ртути на всех стадиях подготовки и сжигания угля необходим для оптимизации технологий снижения выбросов этого токсичного элемента в атмосферу и сбросов со сточными водами. Это требует измерений концентрации ртути в газовых, жидких и твердых средах.

В газовой фазе ртуть измеряется в дымовых газах для расчета выбросов ртути в атмосферу, в воздухе рабочей зоны; при попутном сжигании отходов – для экспрессного выявления контейнеров с ртутьсодержащими отходами. Для оптимизации технологии очистки дымовых газов от ртути требуется измерение форм нахождения ртути в дымовых газах, прежде всего, соотношения ионной и элементной ртути. В жидких средах содержание ртути контролируется в воде скрубберов, конденсате, сточных водах до и после их очистки, в жидком топливе. Содержание ртути определяется в угле, других видах топлива, золе, сорбентах, шламе, гипсе и других видах твердых проб.

Разнообразие объектов анализа в сочетании с огромным диапазоном возможной концентрации ртути в объектах, от ppm до процентов, ставит непростые задачи перед аналитиками. Одним из наиболее универсальных решений в практике обеспечения контроля содержания ртути на предприятиях энергетики стало использование атомно-абсорбционной спектроскопии с зеемановской коррекцией неселективного поглощения [4, 5]. На базе этого физического принципа компанией Люмэкс (г. Санкт-Петербург) разработана линейка приборов, позволяющая решать практически любые задачи определения содержания ртути на объектах энергетики. В линейку серийно выпускаемых приборов входят, портативные, лабораторные и онлайн-системы. Многофункциональный анализатор РА-915М позволяет проводить непрерывное определение содержания ртути в воздухе и газовых средах, а также, в сочетании с приставками для метода «холодного пара» и прямого пиролиза, экспрессный анализ жидких и твердых проб любого состава (Рис. 1).

Определение содержания ртути в газовой фазе производится в режиме реального времени с частотой измерения 1 с. Динамический диапазон измерения содержания ртути в воздухе составляет от 0,5 до 20000 нг/м³ (0,1 до 2000 мкг/м³ для модификации «Лайт»). Методика измерений соответствует стандарту EN 15852:2010.

Для определения ртути в дымовых газах US EPA (Агентством по охране окружающей среды США) аттестованы методы, предусматривающие прямые измерения содержания ртути в дымовом газе (метод 30А) и метод отбора пробы на сорбционные трубки и последующим лабораторным анализом (метод 30В) [7]. Оба метода предназначены для определения валового содержания ртути в дымовых газах. Различия между этими двумя методами демонстрируются рисунком 2.

Достоинством метода 30А является получение данных в реальном времени, недостатками – высокая сложность и стоимость оборудования и обслуживания, необходимость внешнего контроля референтными методами.



Рис. 1. Линейка зеемановских ртутных спектрометров, выпускаемых группой компаний Люмэкс: 1) – система отбора проб дымовых газов OLM 30B, 2) – он-лайнный монитор дымовых газов RA-915J, 3) – комплекс для анализа ртути методом «холодного пара» RA-915W, 4) – автоматический монитор – RA-915AM для непрерывного определения ртути в атмосферном воздухе и природных газах, 5) – Лайт-915 – портативный прибор для измерения содержания ртути в воздухе, 6) – многофункциональный комплекс для определения ртути в воздухе, газовых, жидких и твердых пробах.

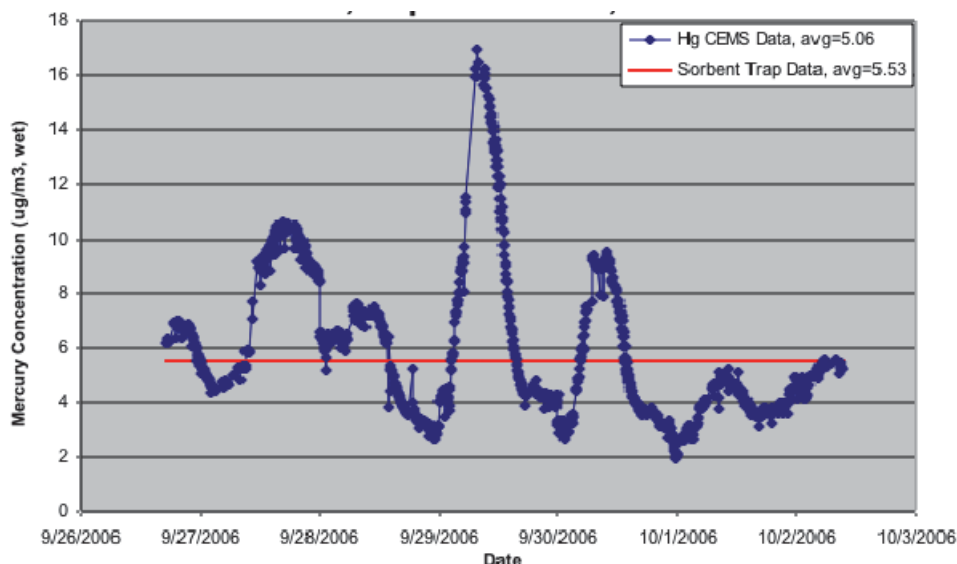


Рис. 2. Параллельные измерения содержания ртути в дымовом газе угольной электростанции (США). Непрерывная запись (метод 30А) и среднее значение за период (метод 30В).

Достоинствами метода 30В являются гораздо более низкая стоимость оборудования и обслуживания по сравнению с непрерывным мониторингом, высокая надежность данных: в методе предусмотрена методология встроенного контроля качества данных, что позволяет использовать его в качестве референтного метода, в том числе для внешнего контроля оборудования и данных получаемых методом 30А. Единственным недостатком метода является получение данных не в реальном времени, что накладывает ограничения на область его применения. Метод 30В применяется для долговременного контроля выбросов, метод 30А может быть использован при отработке и оптимизации технологий очистки дымовых выбросов от ртути. Для решения этих задач разработаны сорбентные трубки, позволяющие определять формы нахождения ртути в дымовых газах: ионную и атомарную ртуть.

Метод 30В, реализованный в виде т.н. US EPA's Mercury Measurement Toolkit («инструмента US EPA для измерения содержания ртути»), широко используется для контроля выбросов ртути в США угольными тепло- и электростанциями, цементными заводами и другими стационарными источниками выбросов. US EPA Toolkit используется для измере-

ния выбросов ртути в пилотном проекте ЮНЕП по демонстрации и внедрению ВАТ/ВЕР – Best Available Techniques/Best Environmental Practices (Наилучших доступных технологий/Наилучшей экологической практики) в КНР, России, Индии, ЮАР и других стран. Аналитической основой US EPA Toolkit является многофункциональный ртутный спектрометр РА-915М [6, 7].

Жидкие пробы сточные воды электростанций, вода охлаждающих контуров анализируются с помощью многофункционального анализатора РА-915М и соответствующих приставок методом «холодного пара» с пределом обнаружения 0,5 нг/л в соответствии с методиками ГОСТ 31950-2012, ISO 12846-2012, USEPA 1631, или методом пиролиза с пределом обнаружения 1 мкг/л. Время анализа пробы – около 1–2 минут.

Твердые пробы и жидкие пробы с концентрацией ртути более 5 мкг/кг анализируются без пробоподготовки методом прямого пиролиза с использованием комплекса РА-915М и приставки ПИРО-915+. Методика анализа соответствует нормативным документам ПНД Ф 16.1:2.23-2000, ГОСТ Р 51768-2001, USEPA 7473, USEPA 30В, ASTM D7622-10, ASTM D6722-11. Программируемая температура пиролизатора ПИРО-915+ позволяет выбрать оптимальные условия термодеструкции проб и расширить динамический диапазон измерений. Время анализа «рядовых» проб в диапазоне концентрации 5–5000 мкг/кг составляет 1–3 мин., проб с более высокой концентрацией – до 5–7 мин. Возможность определения большого содержания важна для анализа сорбционных трубок при большом времени экспозиции (1 неделя), предусмотренном правилами мониторинга дымовых газов PS12В [8].

Характеристики многофункционального ртутного спектрометра РА-915М и специализированных систем для анализа дымовых газов, позволяют решать многочисленные задачи определения содержания ртути, необходимые для контроля и оптимизации процессов сжигания ископаемого топлива, повышения эффективности систем очистки дымовых газов и стоков, что в итоге ведет к снижению выбросов ртути предприятиями энергетического сектора и других отраслей промышленности.

1. Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland. UNEP, 2013. 32 p.
2. Озерова Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование. М.: Наука, 1986. 270 с.
3. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ртуть в углях – серьезная экологическая проблема // Биосфера. 2010. Т. 1. № 2. С. 237–247.
4. S. Sholupov, S. Pogarev, V. Ryzhov, N. Mashyanov, A. Stroganov. Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915 for direct determination of mercury in air and complex matrix samples// Fuel Processing Technology. 2004. V. 85, pp. 473–485.
5. Sholupov S., Pogarev S., Ryzhov V. et al. Multifunctional Zeeman mercury analytical system RA-915+: practical experience and future trends. RMZ – Materials and Geoenvironment. 2004. V. 51, #3, pp. 2019–2021.
6. Siperstein J., Wright J.E., Schmidt V., Mashyanov N., Sholupov S. U.S. EPA Compliance Mercury Monitoring at Coal – Fired Power, Cement producing Plants and Industrial Boilers. Proc 11-th International Conference “Mercury as a Global Pollutant” Edinburgh, 28 July – 2 August, 2013. <http://www.mercury2013.com/index>
7. Forte R., Ryan J.V., Johnson T.P., Kariher P.H. The United States Environmental Protection Agency’s Mercury Measurement Toolkit: An Introduction // Energy&Fuels, ACS. 2012. 26. pp. 4643–4646.
8. Performance specification 12B – specifications and test procedures for monitoring total vapor phase mercury emissions from stationary sources using a sorbent trap monitoring system: <http://www.epa.gov/ttnemc01/perfspec/ps-12B.pdf> 15 p.

ПРОЕКТ GMOS (GLOBAL MERCURY OBSERVATION SYSTEM). МОНИТОРИНГ АТМОСФЕРНОЙ РТУТИ НА СТАНЦИИ ЛИСТВЯНКА

Машьянов Н.Р., Оболкин В.А., Ходжер Т.В., Шолупов С.Е., Рыжов В.В., Погарев С.Е.

Санкт-Петербургский государственный университет

nrm@lumex.ru

Лимнологический институт СО РАН

ООО Люмэкс-маркетинг

Проект GMOS (Global Mercury Observation System – Глобальная система мониторинга ртути) www.gmos.eu, финансируемый 7-й Рамочной Программой ЕС, направлен на создание глобальной сети мониторинга атмосферной ртути и ртути в атмосферных выпадениях (Рис. 1). Проектом предусмотрено создание сети стационарных наземных мониторинговых станций, изучение пространственного распределения ртути в тропосфере в ходе самолетных съемок и океанских круизов.

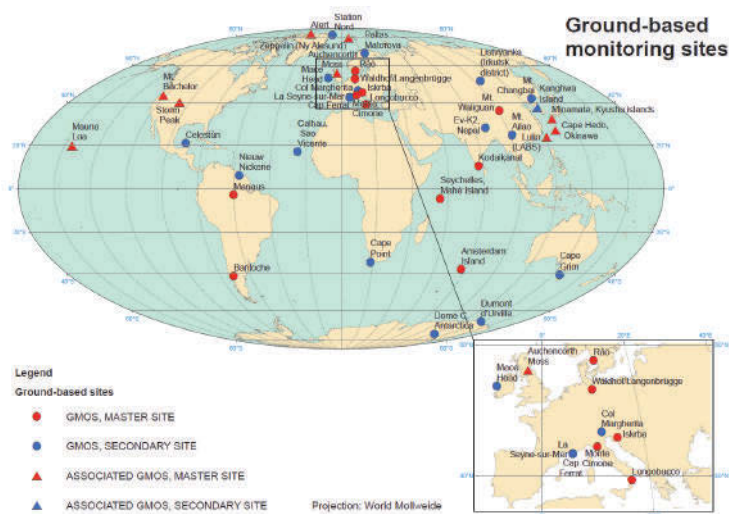


Рис.1. Сеть наземных станций глобальной системы мониторинга GMOS.

В рамках проекта фоновый мониторинг атмосферной ртути организован на станции Лимнологического института СО РАН в районе пос. Листвянка Иркутской обл. Это единственная станция в пределах огромной территории Сибири, на которой проводятся подобные наблюдения.

Для станций сети GMOS предусмотрено использование единых стандартов измерений. Атмосферная ртуть измеряется в соответствии со стандартом EN 15852 [1, 2] при помощи автоматического анализатора РА-915АМ (Рис. 2), серийно выпускаемого компанией Люмэкс (г. С.-Петербург) с 2006г. В данном приборе реализован метод прямых атомно-абсорбционных определений содержания ртути с зеемановской коррекцией неселективного поглощения [3, 4].

Измерение ртути производится непрерывно в потоке воздуха без предварительного накопления ртути на сорбенте. Данные регистрируются на встроенный панельный компьютер и могут усредняться по любому заранее заданному интервалу. В проекте GMOS установлен 5-минутный интервал усреднения, при этом предел обнаружения ртути по критерию утроенной среднеквадратичной ошибки составляет 0,6 нг/м³. Монитор имеет встроенную автоматическую систему калибровки и коррекции дрейфа сигнала. Важной особенностью является функция автозапуска и самотестирования после перебоев в энергоснабжении.

На станции Листвянка в рамках программы ЕАНЕТ Лимнологическим институтом ведется мониторинг атмосферных газов и примесей: SO₂, HNO₃, HCl, NH₃; растворимой

фракции аэрозолей: SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+), а также метеорологических параметров. Мониторинг ртути на станции начат 25 октября 2011 г.

Средняя концентрация ртути в атмосферном воздухе за весь период наблюдений с ноября 2011 по февраль 2015 г. составляет $1,39 \text{ нг/м}^3$, при этом отчетливо выявляются сезонные изменения за счет глобального увеличения выбросов ртути в холодный период и кратковременные вариации, связанные с локальными источниками.



Рис. 2. Автоматический монитор RA-915AM для непрерывного измерения содержания ртути в атмосферном воздухе.

Сезонное увеличение выбросов ртути за счет увеличения сжигания ископаемого топлива (прежде всего, угля) отчетливо отмечается общим увеличением фоновой концентрации ртути в атмосферном воздухе в холодный период. На Рис. 3 приведены средние значения концентрации ртути за период наблюдений.

Hg, нг/м^3

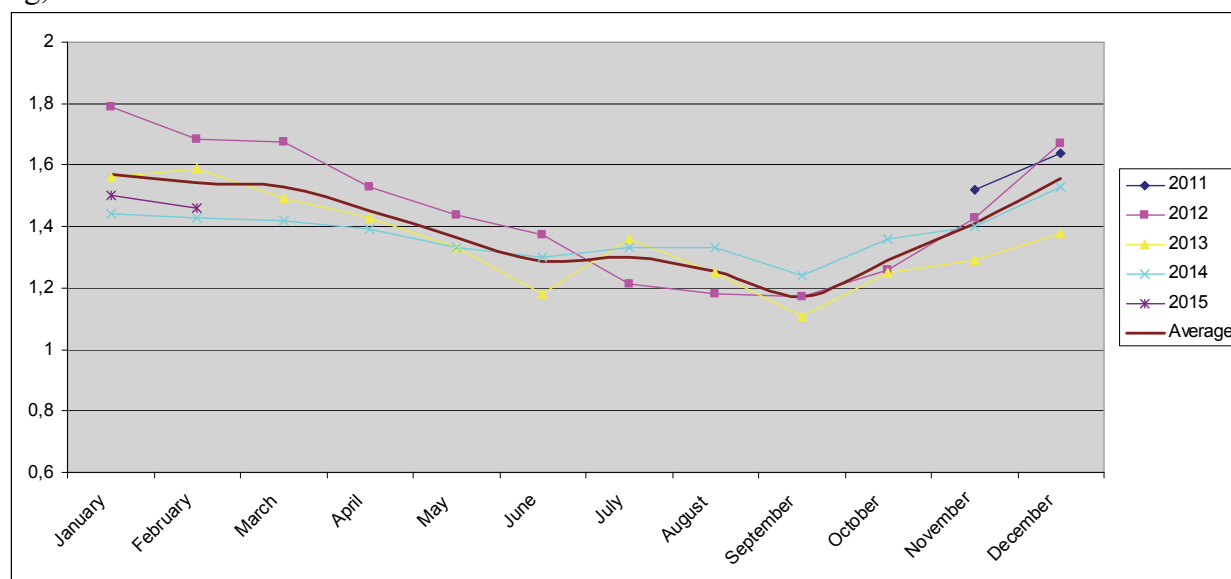


Рис. 3. Сезонные вариации фоновой концентрации ртути в атмосферном воздухе. Станция Листвянка, средние значения 11.2011–02.2015 гг.

Средние значения фоновой концентрации ртути в воздухе в холодный период (ноябрь–февраль) составляют $1,60 - 1,8 \text{ нг/м}^3$, уменьшаясь в теплый период (июнь–сентябрь) до минимума $1,1-1,2 \text{ нг/м}^3$ в августе–сентябре.

Короткопериодные увеличения содержания ртути в воздухе, как правило, связаны с ССЗ направлением ветра, переносающего воздушные массы со стороны урбанизированных территорий Иркутска и Ангарска (70 и 100 км от точки мониторинга соответственно), где расположены пять крупных ТЭЦ, работающих на угле. Эти ТЭЦ являются основными источниками выбросов ртути в регионе, что подтверждается положительной корреляцией

ртути, SO_2 и NO_x . Связь между содержанием ртути и SO_2 выявляется как для кратковременных повышений, так и для среднемесячных значений (Рис. 4).

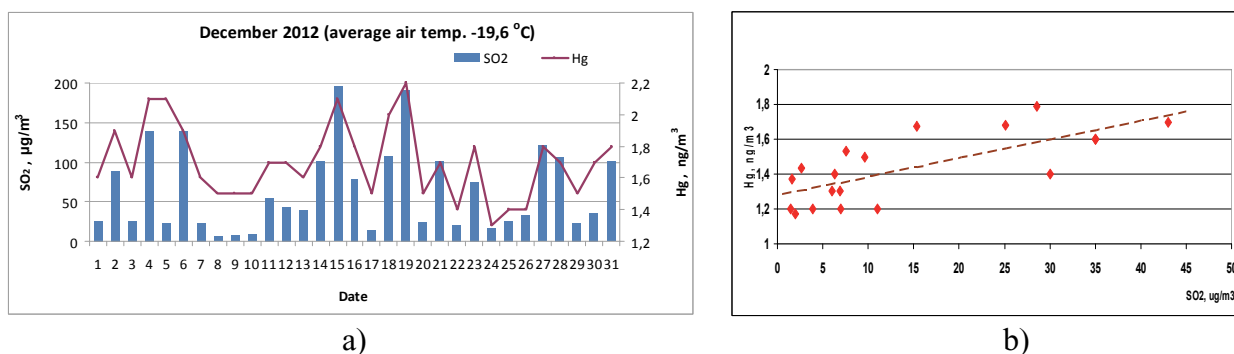


Рис. 4. Корреляция между Hg и SO_2 в атмосферном воздухе:
а) – среднесуточные (декабрь 2012 г.) и б) – среднемесячные (2012-2014 гг.) значения.
Станция Листвянка.

Дымовые шлейфы удаленных источников промышленных зон Иркутска и Ангарска достигают Байкала благодаря так называемым «струйным течениям низкого уровня» ("low level jets"), образующихся обычно в ночные и утренние часы на высотах 300-600 метров и характеризующихся повышенными скоростями переноса и слабым рассеиванием [5].

Подтверждением переноса ртути дымовыми шлейфами угольных ТЭЦ является четкая положительная корреляция содержаний ртути и NO_2 и отрицательная корреляция ртути и озона (Рис. 5), концентрация которого в дымовом шлейфе падает вследствие протекающей там быстрой реакции окисления озоном оксида азота [6].

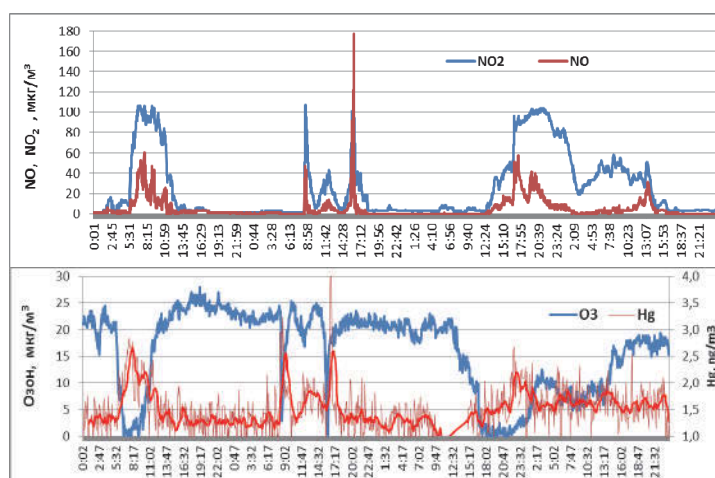


Рис. 5. Корреляция между ртутью, озоном, NO и NO_2 в атмосферном воздухе. Станция Листвянка, 16-19.01.2014, пятиминутное осреднение.

Заключение

- Непрерывный мониторинг атмосферной ртути в рамках проекта GMOS проводится на станции Листвянка с 24 октября 2011 г.
- Среднее содержание ртути в атмосферном воздухе за весь период наблюдений составил 1,39 ng/m^3 .
- Среднесуточная концентрация ртути изменяется в диапазоне 1,2–1,7 ng/m^3 в теплый и холодный сезоны соответственно, что свидетельствует об увеличении антропогенных выбросов ртути в течение холодного сезона.
- Угольные теплоэлектростанции являются основным источником повышенного содержания ртути в атмосфере. Ртуть переносится на значительное расстояние в составе

шлейфов угольных ТЭЦ, что подтверждается четкой корреляцией между концентрацией в воздухе ртути, диоксида серы, оксидов азота и озона.

Работа выполнена в рамках проекта «Global Mercury Observation System», грант 7-й рамочной программы ЕС № 265113.

1. EUROPEAN STANDARD EN 15852:2010 Ambient air quality – Standard method for the determination of total gaseous mercury. 45 p.
2. Brown, R.J.C., Pirrone, N. van Hoek, C. Sprovieri, F., Fernandez, R. and Tote, K. Standardization of a European measurement method for the determination of total gaseous mercury: results of the field trial campaign and determination of a measurement uncertainty and working range// J. of Environmental Monitoring. 2010. 12, p. 689–695.
3. Автоматический анализатор для непрерывного определения содержания ртути в воздухе РА-915АМ. <http://www.lumex.ru/catalog/ra-915-am.php>.
4. Рыжов В.В., Шолупов С.Е., Погарев С.Е., Машьянов Н.Р., Ernst J., Moeseler R., Siperstein J. Опыт и перспективы применения мониторов при длительных измерениях ртути в воздухе, природном и дымовых газах. Материалы Международного Симпозиума Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. М.: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 380–385.
5. V.A. Obolkin, V.L. Potemkin, V.L. Makukhin, E.V. Chipanina, I.I. Marinayte. Low-level atmospheric jets as main mechanism of long-range transport of power plant plumes in the Lake Baikal Region. Intern. J. of Environ. Studies, 2014, Vol. 71, N 3, p. 391–397.
6. A.T. Cocks, A.S. Kallend, A.R.W. Marsh. Dispersion limitations of oxidation in power plant plumes during long-range transport. Nature, 1983. 305, p. 122–123.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ И ТЕРМОФОРМ РТУТИ В ИСКОПАЕМОМ УГЛЕ

Машьянов Н.Р., Погарев С.Е., Рыжов В.В., Алампиева Е.В., Панова Е.Г.,
Паничев Н.А., Калумба М.М.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
nrm@lumex.ru

ООО Люмэкс-маркетинг, Технологический университет Тсване, Претория, ЮАР

Метод атомно-абсорбционного определения ртути с использованием пиролиза проб (здесь под пиролизом понимаем процесс прямой термодеструкции вещества) широко используется при определении валового содержания ртути в твердых и жидких матрицах. Метод особенно эффективен при использовании зеемановской коррекции неселективного поглощения. В данном варианте метод позволяет практически отказаться от пробоподготовки, при этом устраняется возможность загрязнения пробы и потерь ртути, снижаются пределы обнаружения, существенно увеличивается производительность анализа. Возможности и особенности метода пиролиза при анализе проб со сложной матрицей (нефть, уголь и т.д.) на валовое содержание ртути при использовании анализатора РА-915М подробно рассмотрены в работах [1–3]. Зеемановский атомно-абсорбционный спектрометр РА-915М серийно выпускается компанией Люмэкс (С.-Петербург, Россия, <http://www.lumex.ru>). Для ископаемого угля рутинный предел обнаружения (ПО) составляет 1 мкг/кг, что, при величине угольного кларка ртути 100 мкг/кг [4], позволяет надежно и быстро (за 2–3 минуты) измерять валовое содержание ртути в углях.

Идея постепенного нагрева пробы с целью изучения процесса выхода ртути в зависимости от температуры, впервые реализованная В.П. Федорчуком в 1958 г., с середины 1980-х годов начала применяться для изучения возможности идентификации форм нахождения ртути в горных породах, рудах, почвах и донных отложениях [5–10]. В углях термоформы ртути практически не изучались, хотя это представляет большой интерес как для понимания геохимии процессов миграции и накопления ртути, так и для улучшения технологий сокращения выбросов ртути при сжигании угля.

В рамках проекта РФФИ-NRF авторы доклада разработали эффективную методику получения термоспектров углей на базе комплекса РА-915М и ПИРО-915+ и применили ее для различных типов углей ряда месторождений. Блок-схема экспериментальной установки представлена на Рис. 1.

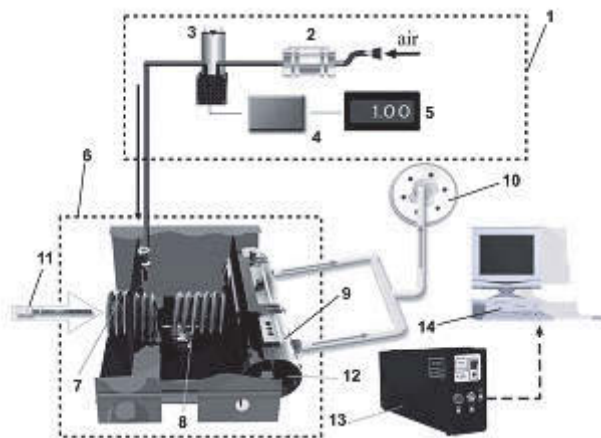


Рис. 1. Блок-схема установки для термосканирования твердых проб.
Пояснения в тексте.

Побудитель расхода воздуха (3), входящий в блок питания и прокачки приставки ПИРО-915+ (1), создает поток газа-носителя (воздуха), очищенного от ртути фильтром (2) и направляемого через двухсекционный атомизатор (7 и 8) в аналитическую кювету (9).

Навеску пробы массой 50-300 мг помещают в лодочку дозатора со встроенной термopарой (11), которую вводят в первую секцию (испаритель) атомизатора (7), где происходит нагревание пробы по заданной процессором приставки программе. Температура пробы меняется от комнатной до 800°C в зависимости от выбранного режима работы (т.н. «моды») и ежесекундно регистрируется компьютером (14). Соединения ртути испаряются и частично диссоциируют с образованием элементарной ртути и вместе с газом-носителем поступают во вторую секцию (каталитический конвертер) атомизатора (8). Во второй секции при температуре 700°C происходит полная диссоциация соединений ртути и дожигание летучих органической компонент, выделяющихся из матрицы пробы. Из атомизатора газовый поток поступает в нагреваемую до 700°C внешнюю аналитическую кювету (9). Селективная регистрация ртути осуществляется анализатором РА-915М (13) в реальном времени. Аналитический сигнал, пропорциональный концентрации атомов ртути в аналитической кювете, выводится на компьютер каждую секунду. С таким же интервалом компьютером регистрируется температура пробы. Зеемановская коррекция неселективного поглощения обеспечивает возможность прямого анализа содержания ртути в образце без какой-либо пробоподготовки и без использования промежуточного накопления ртути на золотом сорбенте. Это дает уникальную возможность регистрации в реальном времени динамики выхода ртути из пробы.

В результате серии экспериментов с образцами разного состава выбрана программа термосканирования с линейным увеличением температуры нагрева образца от комнатной до максимальной температуры в течение 15 мин. Для удобства сравнения термоспектров образцов с разным содержанием ртути графики аналитического сигнала строились в зависимости от температуры пробы и нормировались на максимальное значение аналитического сигнала (S/S_{max}).

В ходе разработки методики измерений было изучено влияние скорости температурной развертки, массы навески, гранулометрического состава и состава газа-носителя на динамику выделения ртути из проб угля и форму термоспектров.

Одним из ключевых методических вопросов является выбор режима термосканирования. Стандартные температурные режимы комплекса РА-915М/ПИРО-915+ («моды» измерений) используются для экспрессного измерения валовой концентрации ртути в образцах и не предполагают выявления отдельных форм ртути, имеющих различную энергию связи с матрицей. Для изучения термоформ ртути необходим подбор оптимального режима постепенного нагрева пробы, обеспечивающего максимальное разрешение температурного спектра выделения ртути из образцов при минимальном времени единичного анализа.

В результате экспериментов по оптимизации скорости развертки для образцов угля различного состава найдена программа управления температурой атомизатора, обеспечивающая наиболее эффективное разделение пиков выхода ртути при нагреве углей. Эта программа, названная нами «Мода 10», обеспечивает практически линейное увеличение температуры пробы от комнатной до 850°C в течение 15 мин. со средним градиентом 0,8 град/сек.

Данные измерений текущего значения концентрации ртути в аналитической кювете и температуры пробы регистрируются компьютером в реальном времени с интервалом 1 сек. Это позволяет с помощью специально разработанной программы строить графики развертки аналитического сигнала как по времени, так и по температуре.

Повторные измерения показывают хорошую повторяемость формы температурных спектров выделения ртути из проб угля при использовании режима линейного нагрева (Мода 10).

Например, на Рис. 2 приведены результаты повторного термосканирования бурого угля Ушумунского месторождения

Состав газа-носителя может изменять температурный профиль атомизации в области высоких температур: для жирного угля начиная с 390°C, а для тощего угля и антрацита – с 650°C. Однако использование азота в качестве газа-носителя имеет существенные ограничения. Так,

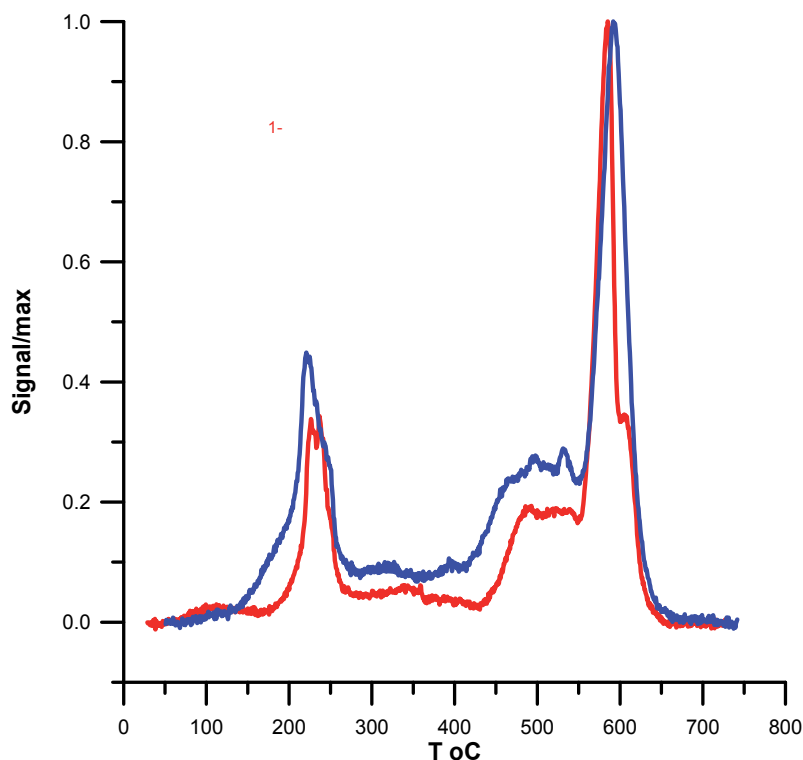


Рис. 2. Термоспектры ртути бурого угля Ушумунского месторождения (проба У-09, скв. 1090), результаты двух повторных измерений.

при нагреве жирного угля в токе азота происходит выделение большого количества частиц сажи, которые в атмосфере без кислорода не сгорают и, поступая в аналитическую кювету, полностью поглощают аналитическое излучение, что делает анализ невозможным.

Масса навески может влиять на скорость прогрева образца и потому на время выхода ртути из внутреннего объема пробы в поток газа-носителя. В результате экспериментов с разными типами угля выбрана оптимальная навеска пробы угля в диапазоне 170–230 мг, в котором при достаточном пределе обнаружения ртути обеспечивается воспроизводимость формы термоспектров с хорошим разрешением пиков.

Для изучения влияния гранулометрического состава пробы на форму термоспектров пробы размельчались на шаровой мельнице и ситовались для получения шести фракций: < 0,056; 0,056–0,094; 0,094–0,25; 0,25–0,5; 0,5–1,0 и > 1,0 мм. Полученные фракции анализировались в режиме термосканирования (Мода 10). Выполненные анализы показали, что в случае низкой дисперсии содержания ртути в угле форма термоспектров ртути практически не зависит от размера зерен.

Таким образом, в результате проведенных исследований проведена оптимизация параметров термосканирования для углей разного состава. Основные выводы сводятся к следующему:

1. Режим линейного увеличения температуры атомизации с градиентом 0,8 град/сек (Мода 10) выбран в качестве стандартного для термосканирования углей. Данная мода использована для изучения термоспектров ртути в лабораториях СПбГУ и TUT.

2. Состав газа-носителя может влиять на высокотемпературную часть спектра. В общем случае термосканирование нужно проводить с использованием воздуха. При необходимости лучшего разрешения высокотемпературных форм ртути в антраците в качестве газа-носителя можно использовать азот.

3. Оптимальная масса навески угля для термосканирования составляет 200 ± 30 мг.

4. Гранулометрический состав пробы не оказывает заметного влияния на форму термоспектров ртути; возможно использование фракций крупностью зерен до 1 мм.

С помощью комплекса РА-915М/ПИРО+ начато изучение особенностей термодиссоциации ртутных соединений в типовых углях с целью выявления геохимических закономерностей распределения термоформ ртути в различных угольных месторождениях и бассейнах.

Очевидное различие термоспектров отмечается для углей трех различных марок: антрацита, газового и тощего, имеющих повышенное, близкое по величине валовое содержание ртути (Рис. 3).

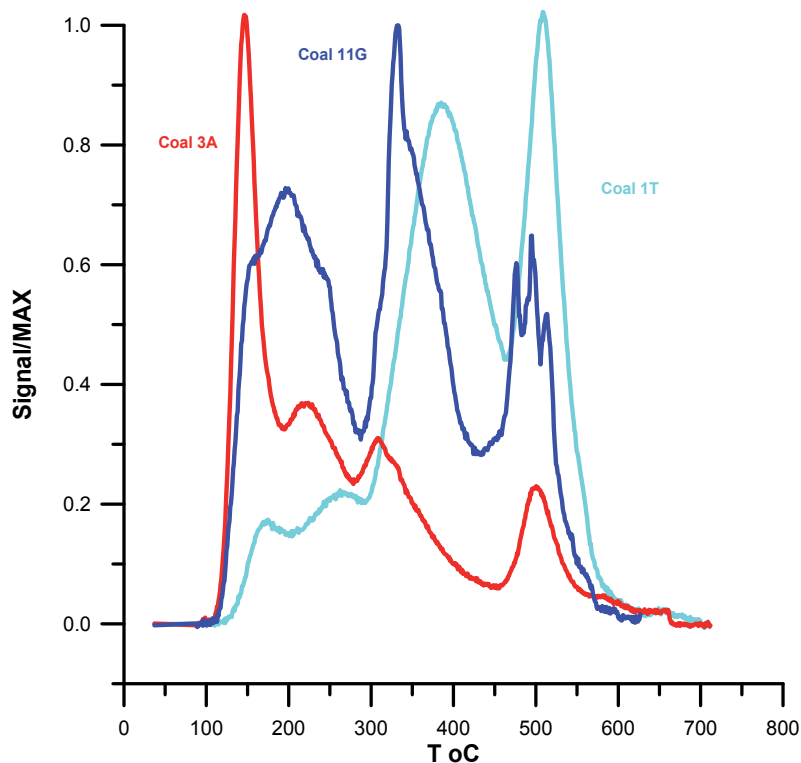


Рис. 3. Термоспектры ртути антрацита – 3А (Ровеньки, валовая концентрация ртути 470 мкг/кг), газового – 11G (Междуреченск, 580 мкг/кг) и тощего – 1Т (Макеевка, 620 мкг/кг) угля.

Для всех типов углей отмечается высокотемпературный максимум в интервале 480–580°C. Основное количество ртути выделяется из антрацита до температуры 450°C, причем наиболее острый пик находится в интервале 120–180°C, что связано с выделением сорбированной формы ртути Hg(0). Для тощего угля выделение основной части ртути сдвинуто в высокотемпературную область с двумя максимумами при 350 и 500°C. Термоспектр ртути для газового угля имеет три максимума при температурах 180, 330 и 480°C.

Работы выполнены в рамках гранта РФФИ № 14-05-93961 «Разработка методологии определения термоформ ртути и изучение геохимии ртути в углях РФ и ЮАР».

1. Машьянов Н.Р., Погарев С.Е., Рыжов В.В., Шолупов С.Е. Возможности атомно-абсорбционного спектрометра РА-915+ с зеемановской коррекцией для определения ртути в различных средах// Аналитика и контроль, 2001, Т.5, № 4. С. 375–378.

2. Sholupov S., Pogarev S., Ryzhov V., Mashyanov N., Stroganov A. Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915 for direct determination of mercury in air and complex matrix samples// Fuel Processing Technology, V. 85, 2004. P. 473–485.

3. Погарев С.Е., Рыжов В.В., Шолупов С.Е., Питиримов П.В., Машьянов Н.Р. Особенности метода пиролиза при определении ртути в пробах разного состава. Материалы Международного Симпозиума Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. М.: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 376–380.

4. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Проблема ртути в углях. Вестник Института Коми НЦ УРО РАН, № 10, 2004. с. 6–12.

5. Жеребцов Ю.Д., Политиков М.И., Сикорский В.Ю. Технология ртутнометрических поисков рудных месторождений. Под ред. В.П. Федорчука. Москва: Недра, 1992. 177 с.

6. Таусон В.Л., Гелетий В.Ф., Меньшиков В.И. Уровни содержания, характер распределения и формы нахождения ртути как индикаторы источников ртутного загрязнения природной среды // *Химия в интересах устойчивого развития*, 1995, т. 3, № 1/2, с. 151–159.
7. Волох А.А., Янин Е.П. Использование термического атомно-абсорбционного анализа для оценки техногенных аномалий ртути в реках// *Прикладная геохимия. Вып. 4: Аналитические исследования*. М., 2003. с. 279–288.
8. Mashyanov N., Pogarev S., Ryzhov V., Matsuyama A., Akagi H. Mercury thermo-speciation in contaminated soils and sediments. *RMZ – Materials and Geoenvironment*. V. 51, #3, 2004. p. 1980–1983.
9. Shuvaeva O.V., Gustaytis M.A., Anoshin G.N. Mercury speciation in environmental solid samples using thermal release technique with atomic absorption detection. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 621. p. 148–154.
10. Таций Ю.Г. Метод термодесорбции как способ определения твердофазных форм ртути. Реальные возможности. Материалы Международного Симпозиума Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. М.: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 31–37.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РТУТИ ИЗ ГРУНТОВ И ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ

¹Минин В.А., ²Бабушкин А.В., ³Левченко Л.М., ⁴Афанасенко С.И., ⁴Парубов А.Г.,
⁴Лизарида А.Н., ³Галицкий А.А., ³Сагидуллин А.К., ⁵Белозеров И.М., ⁶Косенко В.В.

¹ ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
minin@igm.nsc.ru

²ОАО «Новосибирский завод химконцентратов», Новосибирск

³ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
luda@niic.nsc.ru

⁴ЗАО «ИТОМАК», Новосибирск

⁵НФ ОАО «ГСПИ» – Новосибирский «ВНИПИЭТ»

⁶ООО «СибРтуть», Новосибирск

Накопленные к настоящему времени ртутьсодержащие отходы в подавляющем большинстве случаев сконцентрированы вокруг городских агломераций, что накладывает серьезные ограничения и в первую очередь экологические на технологические схемы их переработки и обеззараживания. Пирометаллургические и химические технологии демеркуризации в создавшихся условиях априори уступают место схемам механического экстрагирования.

Сущность метода механического извлечения ртути заключается в перемешивании загрязненных материалов (грунт, строительные отходы, производственные шламы) с водой. При этом за счет большой разницы в плотностях материала и ртути происходит отстаивание последней из образовавшейся пульпы. Такой способ демеркуризации, получивший название «отбивка», позволяет извлекать металлическую ртуть, присутствующую в материале в виде достаточно крупных капель, тогда как мелкие капли, особенно с налипшими на их поверхность глинистыми частицами, остаются в пульпе. Кроме того, процесс сепарации по такой схеме сильно растянут во времени. Для преодоления отмеченных недостатков была разработана схема извлечения ртути из различных материалов с использованием серийного горнообогачительного оборудования, основным конструктивным элементом которой является гравитационный концентратор типа «ИТОМАК» [1].

Серия лабораторных экспериментов показала, что концентраторы «ИТОМАК» способны с высокой эффективностью извлекать ртуть из загрязненных материалов. Доля извлекаемой металлической ртути составила для грунтов не менее 30%, для строительных отходов не менее 85% [1]. В модельных смесях (кварцевый песок + ртуть) процент извлекаемости достигал 99%. Остаточная, не извлекаемая гравитационными концентраторами ртуть находится в хвостах обогащения в виде соединений с йодом, в виде оксида и в так называемой сорбированной форме. Для минимизации воздействия этих форм ртути на окружающую среду хвосты обогащения подвергались реагентной обработке. Сущностью реагентного метода или метода иммобилизации остаточной ртути является ее перевод в труднорастворимые соединения [2]. Использование в качестве демеркуризатора раствора полисульфида кальция позволило на стадии лабораторного эксперимента снизить класс опасности грунтов и строительных до четвертого – неопасного.

В 2014 году на основе перечисленных разработок была создана опытно-промышленная установка для извлечения металлической ртути из твердых отходов и иммобилизации остаточной ртути в хвостах обогащения, принципиальная схема которой приведена на рисунке 1.

Установка состоит из следующих модулей: модуль пробоподготовки, модуль обогащения, модуль обезвреживания хвостов обогащения и модуль иммобилизации.

Цель предварительных операций, осуществляемых в модуле пробоподготовки, превратить перерабатываемый материал в пульпу для обогащения в центробежном концентраторе. Максимальная крупность зёрен материала в пульпе, подаваемой на обогащение в центробежные концентраторы, не должна превышать 2 мм. Это предусматривает в зависимости от типа

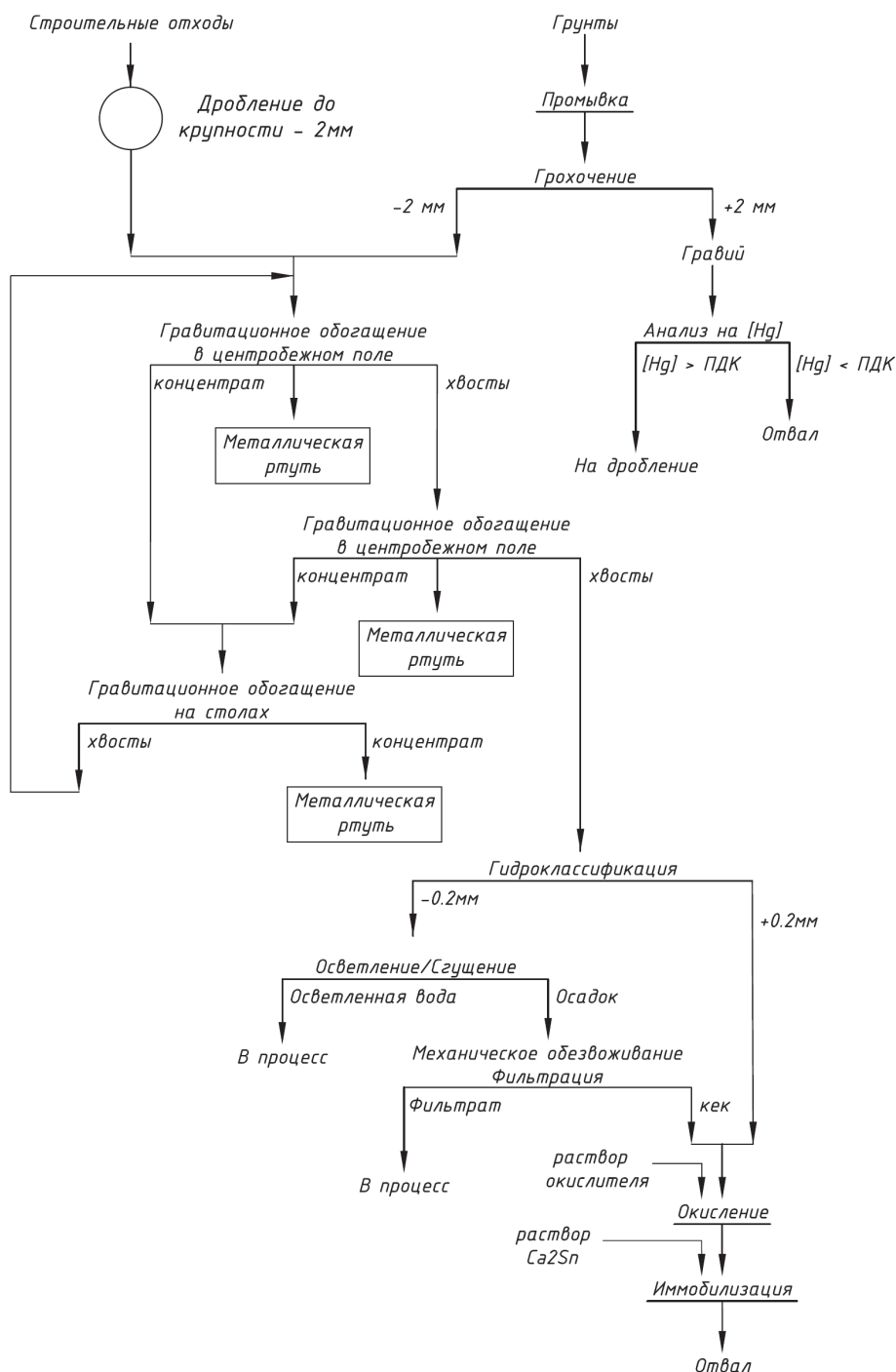


Рис. 1. Принципиальная схема установки демеркуризации строительных отходов и грунтов.

материала операции дробления, измельчения или промывку. Если предполагается демеркуризация всех возможных типов материалов (твердые, сыпучие, пастообразные), то все эти операции с соответствующим аппаратным оформлением должны быть включены в технологическую схему пробоподготовки.

После предварительной подготовки материал в виде пульпы подаётся на основную операцию обогащения в модифицированный центробежный концентратор «Итомак». Центробежный концентратор представляет собой цилиндрический ротор, внутри которого установлен конус с рифленой поверхностью. Конус выполнен из износостойчивого материала, имеет горизонтальное рифление и вращается с частотой около 700 об/мин. Конус окружен водяной рубашкой под давлением, по окружности рифель имеются флюидизационные отвер-

ствия через которые в концентрационный конус поступает вода и приводит во взвешенное состояние твёрдую фазу пульпы, поступающей в аппарат, создавая среду и условия для разделения и предотвращая заиливание материала между рифлями. Зёрна минералов находятся во взвешенном состоянии, что улучшает расслоение их по плотности. В ходе процесса обогащения более лёгкие частицы вытесняются тяжелыми до тех пор, пока в концентрате не останутся преимущественно самые тяжелые. Пульпа вводится через центральную трубу в нижнюю часть вращающегося конуса и распределяется по его основанию. Хвосты постоянно вымываются и уносятся потоком, тогда как концентрат остаётся в конической чаше и периодически разгружается и проверяется на наличие свободной ртути и амальгамы. Ртуть под действием центробежной силы просаживается сквозь флюидизационные отверстия и попадает в узел подачи воды, для ее разгрузки в концентрате предусмотрено сливное отверстие с вентилем.

Хвосты концентрата поступают во второй центробежный концентратор – на контрольную операцию обогащения. Концентраты гравитационных сепараторов перечищаются на концентрационном столе. Хвосты обогащения на столе возвращаются в сепараторы для повторного обогащения. Выделенная ртуть собирается и складывается.

Последовательное расположение в технологической цепи двух концентраторов полностью исключает проскоки ртути в хвосты в случае возникновения мгновенного превышения расчётной концентрации ртути в пульпе, что связано неравномерностью распределения ртути в перерабатываемом материале, а также с её свойствами накапливаться в застойных зонах аппаратов, трубопроводов, зумпфах и т.п.

Хвосты центробежной сепарации подвергаются классификации в механическом спиральном классификаторе по граничному классу крупности 0,1 мм. Пески классификатора подаются на операцию иммобилизации остаточной ртути, слив – на отстаивание. В процессе отстаивания получают осветлённую воду, которая является источником оборотного водоснабжения, и сгущённый продукт хвостов, который должен быть обезвожен до влажности не более 30 %. Максимальная влажность регламентируется условиями проведения процесса иммобилизации. Тип оборудования для механического обезвоживания выбирается в зависимости от физико-химических свойств материала.

Иммобилизация остаточной ртути осуществляется химическим способом путем перело окислителем, содержащим активный хлор в ионную форму Hg^{2+} и раствором полисульфида кальция в малорастворимое и малолетучее соединение неопасное для окружающей среды – сульфид ртути HgS(II) . Процесс химической иммобилизации ртути протекает в установке утилизации ртутьсодержащих отходов, представляющей собой открытый вертикальный цилиндрический аппарат с перемешивающим устройством.

Система оборотного водоснабжения и система аспирации с использованием адсорбционных фильтров исключают попадание ртути и ее паров в рабочую зону и окружающую среду.

Схема цепи аппаратов опытно-промышленной установки изображена на рисунке 2.

На установке было переработано партия зараженных строительных отходов (~1000 кг) и грунтов (~500 кг). Строительные отходы представляли собой обломки различной крупности, образовавшиеся при разборке бетонных и кирпичных конструкций производственных помещений, а также их оштукатуренных поверхностей. Сильнозагрязнённые ртутью грунты были представлены разным по крупности материалом, в котором ртуть находится в капельном виде. Крупнообломочная фракция состояла из щебня и обломков строительных отходов, содержание ртути в ней не значительно превышает ПДК. Мелкозернистая фракция представлена почвенно-глинисто-песчаным материалом, в котором и аккумулируется основное количество ртути.

Насыпной вес в зависимости от состава отходов варьировал от 1,5 т/м³ (штукатурка, грунты) до 3,0 т/м³ (железобетон). После дробления и усреднения строительные отходы представляли собой порошок от кирпичного до темно-коричневого цвета, содержание ртути в котором составило $0,045 \pm 0,015$ мас. %. Исходное содержание ртути в грунтах превышает ПДК в 30000 раз, составляя $7,38 \pm 1,06$ мас. %.

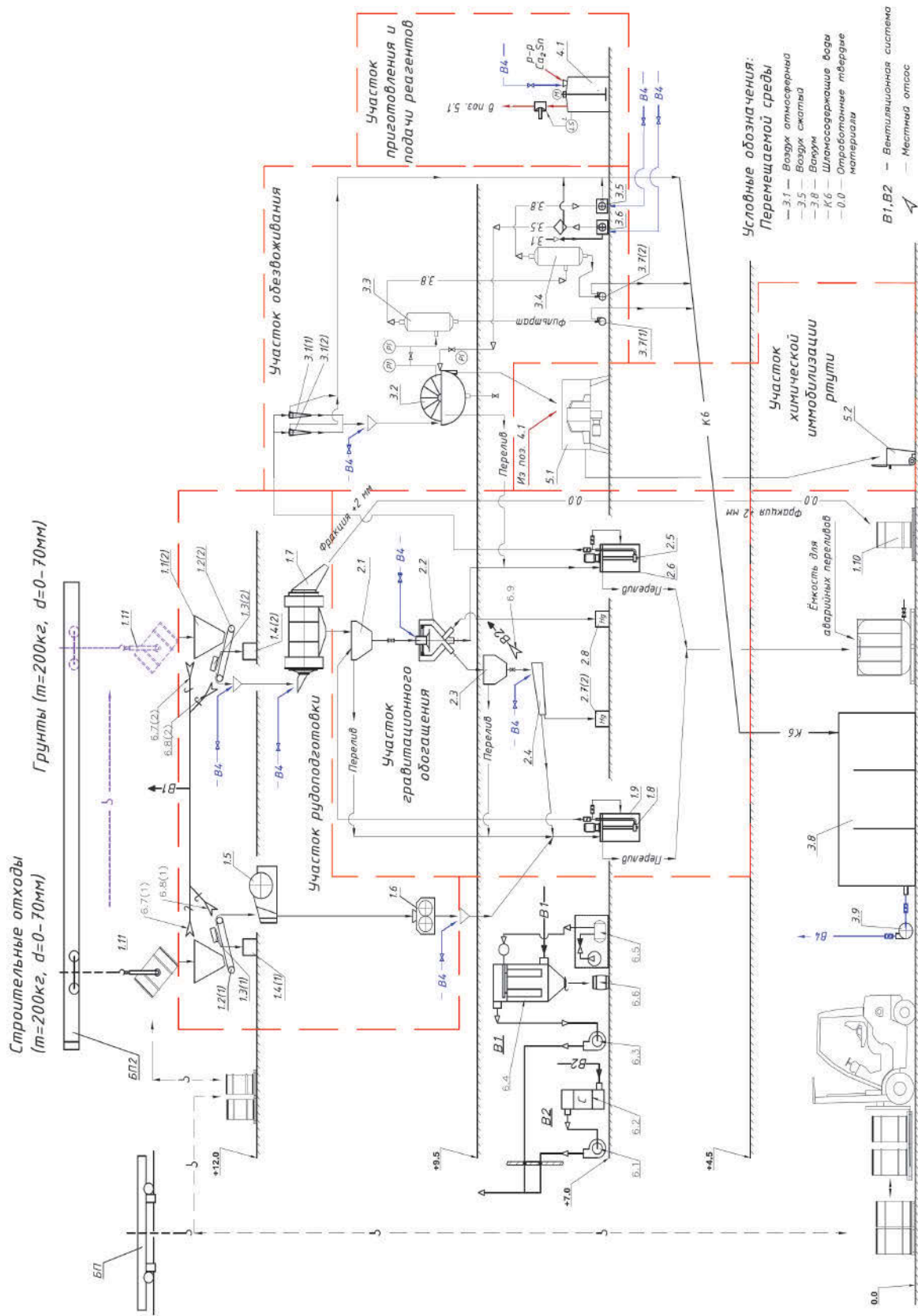


Рис. 2. Схема цепи аппаратов опытно-промышленной установки

После гравитационной сепарации и обезвреживания содержание ртути в хвостах обогащения строительных отходов снизилось до 0,009%, грунтов 0,141%. Степень извлечения металлической ртути в итоге для строительных отходов составила 80%, для грунтов – 98%. Иммобилизация остаточной ртути в грунтах и строительных отходах позволила снизить их класс опасности (по данным биотестирования) до четвертого безопасного. Подчеркнем, что отбор проб, анализ и определение класса опасности токсичных отходов производили в соответствии с действующими правилами [3] согласно ГОСТ Р 51768, ПНД. Ф 14.1:2. 20, М 03-06-2000.

Полученные результаты, таким образом, позволяют утверждать, что предложенная технология демеркуризации является высокоэффективной, экологически безопасной. А ее реализация на разработанной и смонтированной опытно-промышленной установке открывает широкие внедренческие перспективы.

1. Владимиров А.Г., Бабушкин А.В., Белозеров И.М., Островский Ю.В., Владимиров В.Г., Подлипский М.Ю., Минин В.А. Экогеохимия ртути и способы демеркуризации твёрдых ртутьсодержащих отходов в условиях Южной Сибири (на примере промплощадки ОАО «Новосибирский завод Химконцентратов») // Химия в интересах устойчивого развития, 2012. Т.20, № 5. С. 531–542.

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

3. СП 2.1.7.1386-03 «Определение класса опасности токсичных отходов производства и потребления».

КРАТКИЙ ОБЗОР ПРОБЛЕМЫ ЛИКВИДАЦИИ РТУТНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЗАВОДА Y-12 (США)

¹Митькин В.Н., ²Минин В.А., ³Бабушкин А.В., ⁴Белозеров И.М., ¹Левченко Л.М.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,

²ООО «Сибирские Геотехнологии», Новосибирск

³ПАО «Новосибирский завод химконцентратов», Новосибирск

⁴Новосибирский филиал ОАО «ГСПИ-Новосибирский «ВНИПИЭТ», Новосибирск
mit48@mail.ru

В докладе представлен краткий отчет по истории и текущему состоянию проблемы ликвидации ртутных загрязнений в зданиях, почвах и окружающих территориях, возникших в 1953-1983 гг. в результате производственной деятельности завода Y-12, Ок-Ридж, Теннесси, США, а также общий обзор существующих в настоящее время технологий иммобилизации ртути и подходов к демеркуризации и ремедиации зараженных территорий возле завода Y-12 и других аналогичных производств.

Был проведен поиск информации по теме «Тополиный Ручей» в открытых базах данных (более 300 ссылок). Наиболее цитируемая литература [1-5]. В период гонки вооружений между СССР и США и последовавшей за ней «холодной войной» основное внимание этих двух сверхдержав было приковано к расширенному производству, совершенствованию и накоплению ядерного и термоядерного оружия. Как было известно еще с 1951 г. [1], для создания и производства водородных бомб необходим дейтерид лития-6 (${}^6\text{LiD}$). Производство ${}^6\text{Li}$ в США было запущено по методу амальгамного обогащения на заводе Y-12 в г. Ок-Ридже штата Теннесси (Oak Ridge, Tennessee, USA) в 1948 г [1-2]. Наибольшей производительности по амальгамному обогащению лития-6 завод Y-12 достиг к 1962 г. и далее производство было в основном стабилизировано [2-3]. Спутниковые и аэрофотографии Y-12 и карты-схемы с привязкой к Y-12 местности показаны на рис. 1-3.

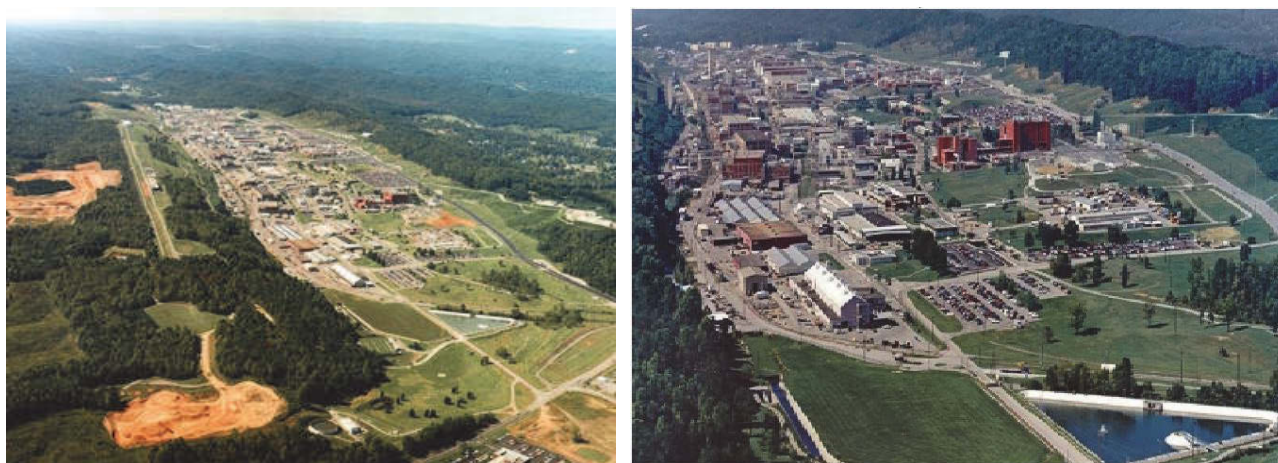


Рис. 1. Спутниковые и аэрофотографии завода Y-12 в разных ракурсах

За период 1953-1983 гг. в технологиях завода Y-12 и связанных с ним других предприятий по производству компонентов ядерного оружия (заводы X-10, K-25, S-50 и др.), было использовано 24 млн. фунтов ртути [5]. При этом в окружающую среду было сброшено и потеряно, по разным оценкам от 240 тыс. [2-3] до 2 млн. фунтов ртути (Hg) [4-5], причем вся эта ртуть (от 110 до 900 тонн) разными путями попала в близлежащие экосистемы Тополиного Ручья, Медвежьего Ручья и Клинч-Ривер, расположенных в непосредственной близости к заводу Y-12, причем наибольшие ртутные заражения были зафиксированы в восточной развилке гидросистемы Тополиного Ручья (East Fork Poplar Creek) и вверх по его течению на расстояниях до 16 миль и более [2-4].

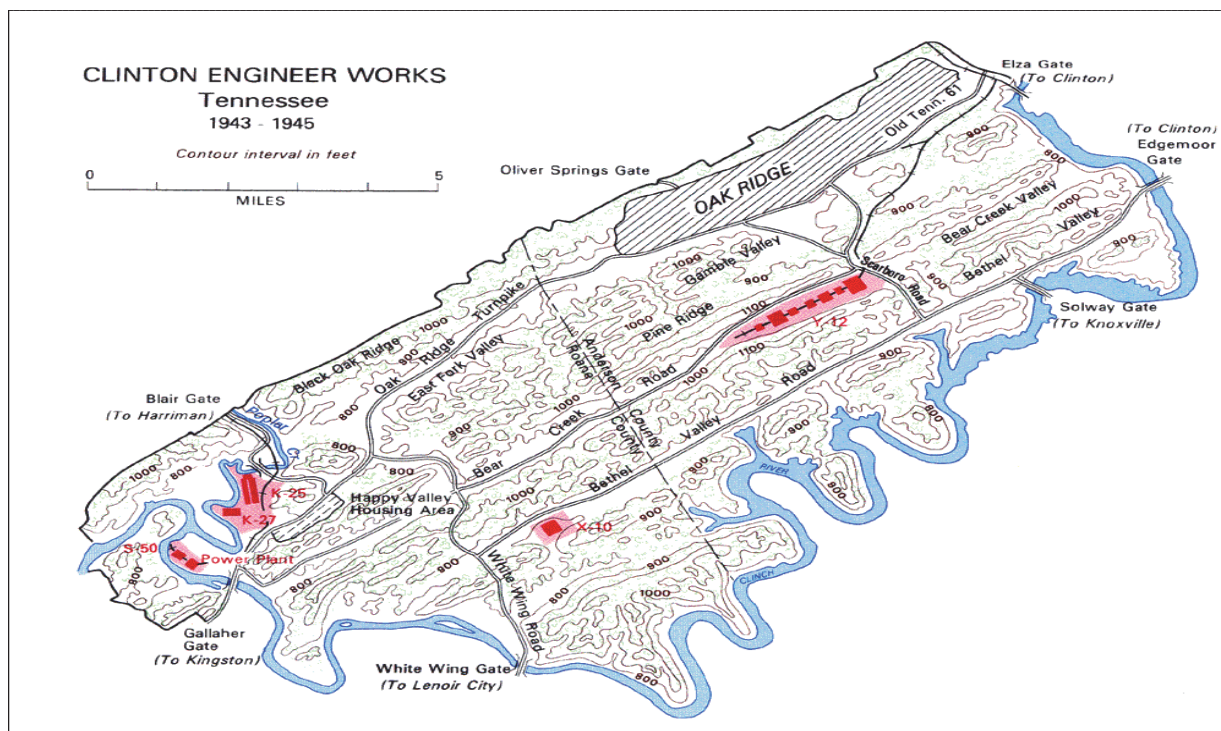


Рис. 2. Карта района Ок-Риджа (Теннесси, США) и размещение заводов по производству компонентов ядерного оружия Y-12, X-10, K-25 и др.

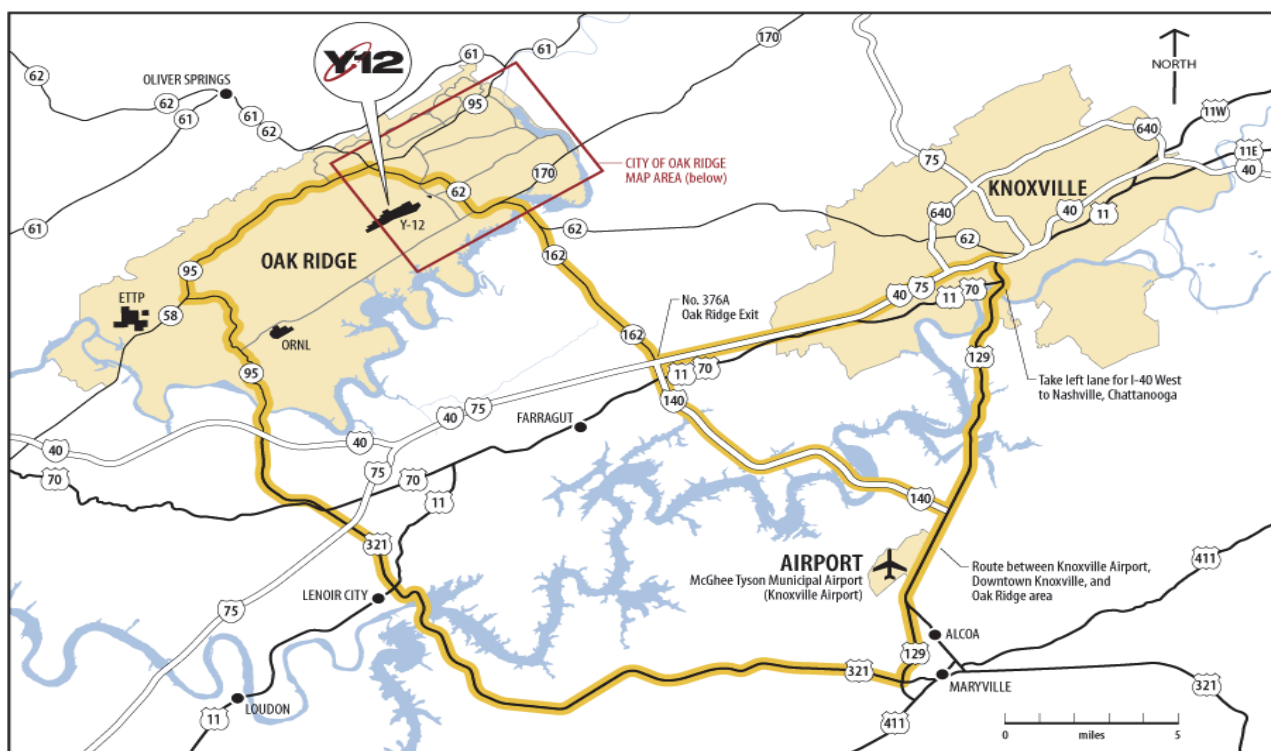


Рис. 3. Карта района Ок-Риджа и размещение завода Y-12.

С 1983 г. систематические сбросы ртути в экосистему Тополиного Ручья были заводом Y-12 прекращены, однако ртуть до сих пор продолжает поступать в систему Тополиного Ручья из разных источников ртутных загрязнений всего комплекса Y-12 [5]. Общий вид на восточную развилку Тополиного Ручья показан на фото рис. 4 [3].

Суммарный выброс ртути в восточную вилку Тополиного Ручья (рис. 5 [4]) за 1950–1983 гг., по данным отчетов [2–4], оценивался до 2005 г. суммарной величиной около 110–120 тонн (260 тыс. фунтов).



Рис. 4. Тополиный Ручей, 2005 (восточная развилка, до завода Y-12 – 1 миля).

Работы управления экологической безопасности (US DOE-EM) по ремедиации территории Ок-Риджа в районе Y-12, начатые в 1983 г. и, в основном, завершённые к 1992 г. привели к весьма сильному сокращению сброса ртути в окружающую среду – со 150 г/день в 1983 г. до 15 г/день в 1992 г., однако поставленная в 1983 г. главная цель – добиться уменьшения сбросов в экосистемы Тополиного Ручья и других прилегающие к Y-12 территорий до 5 г Hg в день (и менее) все же не была достигнута и она до настоящего времени еще не решена [3-4].

В почве большинства участков в районе Тополиного Ручья находили содержания ртути на уровне 400 мг/кг. Общая расчетная площадь ртутного заражения около 9000 км² на площадке 30x30 км в районе Ок-Риджа привела к цифрам ртутных выбросов в десятки раз большим, чем 260 тыс. фунтов за 30 лет деятельности комплекса заводов Y-12, S-50, K-25, K-27, X-10 и электростанций.

Данные серии исследований ртутных заражений почвенных образцов из поймы Тополиного Ручья (взятых на удалении 10–16 миль от завода Y-12), выполненных правительственными организациями США (было проанализировано более 1000 проб) достоверно дали средний уровень загрязнений около 424 мг Hg/кг. В сборнике трудов октябрьской рабочей встречи Mercurysummit-09 был опубликован доклад Э. Филипс (USDOE), в котором были приведены уточненные данные USDOE по общим ртутным выбросам от деятельности комплекса заводов Y-12, S-50, K-25, K-27 и X-10 в период 1950-1983 гг. [5]. Из этих «обновленных данных» [5] следует, что в процессах изотопного обогащения литья амальгамными методами Ogeх и Elex за период 1955-1966 гг. только на заводе Y-12 были использованы совсем другие количества металлической ртути, чем те, которые упоминаются в отчетах [2-3], а именно, в размере до 22 млн. фунтов (т.е. около 22 тыс. тонн). В докладе [5] сказано, что некоторое количество ртути, а именно 2 млн. фунтов (около одной тысячи тонн) «было потеряно» в технологических процессах.

Структура потерь ртути в 1955-66 гг. выглядела в материалах доклада [5] уже следующим образом – рассеяно в атмосферу работающей вентиляцией – 51 тыс. фунтов; – слито в верхнюю вилку Тополиного Ручья – 239 тыс. фунтов; – в почвах поймы местности – 428 тыс. фунтов; – в донных илах и осадках хвостохранилища New Hope Pond – 15 тыс. фунтов. Общая площадь ртутных заражений ORR официально определена величиной 14260 га (или 142.6 км²). Среднее заражение почв ртутью на этой территории составляет – 6.36 г/м².

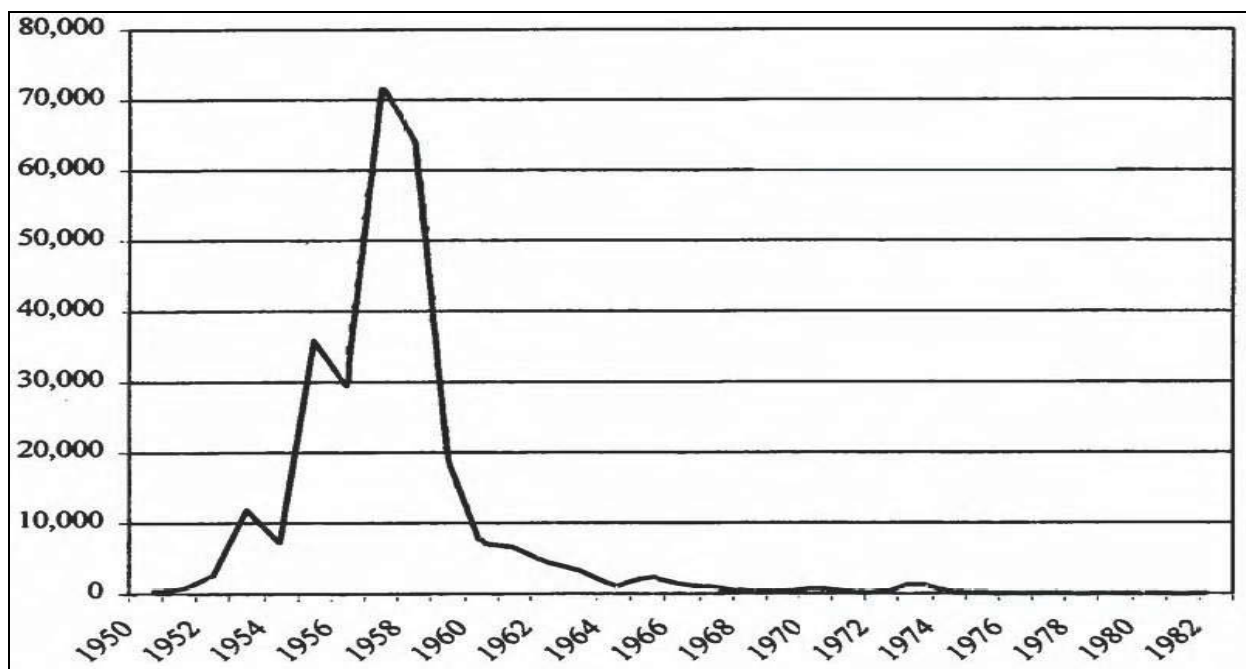


Рис. 5. Годовая динамика минимально оцененных сбросов ртути (в фунтах) заводом Y-12 в восточную развилку Тополиного Ручья (Ок-Ридж).
Оценки группы экспертов Задачи 2 по реконструкции полученной дозы ртути, сделанные в 1999 г. [4].

В период с 1984 по 1994 г. было проведено несколько официальных исследований (протокол Revis, 1984; протокол ESML (Environmental Monitoring Systems Laboratory USEPA - Лаборатория Системно-Экологического Контроля правительственного Агентства по загрязнению Окружающей Среды США, 1993; протокол Отделения Экологических Наук ORNL, 1994; протокол Sakamoto, 1994; протокол лаборатории Brooks Rand, 1994)) и попыток идентифицировать распределение ртутьсодержащих форм в образцах почвы (>500), отобранных в трех разрезах поймы Восточной Вилки Тополиного Ручья (EFPC - East Fork Poplar Creek).

Было официально установлено распределение форм ртути в 500 образцах почв поймы Тополиного Ручья:

- 57-98 % от общей ртути в почвах находится в виде сульфида ртути (HgS),
- 3-9 % от общей ртути в почвах находится в виде металла,
- 1- 10 % от общей ртути в почвах находится в виде оксида ртути (HgO),
- от 0.1 до 8 % от общей ртути находится в формах, растворимых в воде или слабых минеральных кислотах,
- наибольшие ртутные заражения почвы (до 2.4 г общей Hg на 1 кг почвы) были зафиксированы в восточной развилке гидросистемы Тополиного Ручья (East Fork Poplar Creek) и вверх по его течению на расстояниях 10-16 миль и более;
- еще более высокие уровни ртутных загрязнений ожидаются в WEMA (West End Mercury Area) - западной части ртутного загрязнения (в области бывших ртутных зданий заводов K-25, K-27, S-50 и X-10) и в области здания 81-10 (Revis и др.(1989).

Открытых данных по ртутным загрязнениям илов и поверхностных вод реки Клинтч-Ривер, в которую стекают Тополиный и Медвежий Ручей, не было обнаружено.

В период с 1983 по 2007 г. в US DOE и аффилированными с ним организациями было разработано и испытано 12 пилотных технологий извлечения ртути, специализированных под все виды твердых отходов (почвы, грунты, выломки стен зданий) и для демеркуризации жидких стоков и водоемов, а также созданы 2 технологии аналитического мониторинга.

Выше отмеченные 14 технологий были рассмотрены группой экспертов на специальной рабочей встрече EM-20/EM-22 (EM-20 - US DOE Office of Environmental Management Engineering and Management; EM-22 - Department of Energy Office of Environmental Management EM Center for Sustainable Groundwater and Soil Solutions) (US DOE Environmental Man-

agement) по проблемам ликвидации ртутных загрязнений завода Y-12 и Тополиного Ручья, организованной US DOE 21 апреля 2008 г. в Ок-Ридже (*External Technical Review of the Mitigation and Remediation of Mercury Contamination at the Y-12 Plant, Oak Ridge, TN; US Department of Energy Office of Environmental Management (DOE-EM), April 2008*). По результатам этой рабочей встречи был подготовлен общий обзор и сформулированы рекомендации группы внешних экспертов ETR-13 по параметрам их реальной эффективности и стоимости.

Экспертами ETR-13 были сформулированы рекомендации и оценки по четырем наиболее важным зонам воздействия, как то: здания и щебень, зонированные источники почвы, сток Outfall 200, а также верхние и более низкие пределы Тополиного Ручья. Первые две зоны ртутного загрязнения, с точки зрения экспертов ETR-13, имеют даже меньшую прямую важность, чем сток Outfall 200, а также верхние и более низкие пределы Тополиного ручья в их экологической значимости для завода Y-12 и ORR в целом.

При этом большая часть уже испытанных на Y-12 и ORR технологий, классифицированных экспертами как зрелые технологии по ремедиации почв, остатков зданий и щебня, не получила одобрения и рекомендаций экспертов ETR-13 к их массовому использованию по экологическим причинам.

Основой критики параметров уже существующих технологий демеркуризации почв и ремедиации территорий было сомнение экспертов ETR-13 в том, что их внедрение сможет обеспечить резкое снижение концентраций ртути в окружающих водоемах и, как следствие, не сможет обеспечить снижение концентраций ртути в рыбе ниже достигнутого к 1999 г. уровня 0.3-0.5 мг/кг.

С учетом требований «зеленых» и основных выводов внешних экспертных рекомендаций ETR-13 были проанализированы и отобраны четыре основные технологии ремедиации зараженных ртутью территорий, с основной перспективой иммобилизации ртути в виде сульфида ртути, как наиболее нерастворимого природного минерала ртути. В пользу данного подхода говорит небольшое ожидаемое энергопотребление, отсутствие добавок вредных химикалий, и, в целом, низкая ожидаемая стоимость таких технологий. Именно эти показатели были самыми важными для определения стратегий НИОКР и разработки рекомендаций для проведения полевых испытаний пилотного масштаба. Уже с 2009 г. Office of Environmental Management Office of Science and Technology US DOE стал подчеркивать, что создание новых технологий ремедиации загрязненных ртутью почв будет акцентироваться на применении созданных технологий для почв глинистого типа, характерных для ORR, в которых ртуть является главным загрязнителем и предметом растущего общественного беспокойства о деятельности Комплекса Национальной безопасности Y-12, причем основным акцентом новых технологических решений стала ориентация на фиксацию ртути в сульфидной форме.

1. Химическая энциклопедия, том. 2, стр. 16-17 (статья Дейтерий, колонка 25), Изд-во «Советская энциклопедия», Москва, 1990, см. также Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. / Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике, Москва, Атомиздат, 1987.

2. Reports of the Oak Ridge dose reconstruction, Vol. 2A, The Report of Project Task 2, July 1999 // Mercury releases from lithium enrichment at the Oak Ridge Y-12 Plant – a reconstruction of historical releases and Off-Site Doses and Health Risks, Appendices in 596 pp. (Submitted to the Tennessee Department of Health by ChemRisk Co.), 1999, Authors: Gretchen M. Bruce, Susan M. Flack, Thomas R. Morgan, Thomas E. Widner [PDF] [Mercury Releases from Lithium Enrichment at the Oak Ridge Y-12 Plant](http://www.health.state.tn.us/ceds/oakridge/Mercury1.pdf) <http://www.health.state.tn.us/ceds/oakridge/Mercury1.pdf>

3. ETR-13; External Technical Review of the Mitigation and Remediation of Mercury Contamination at the Y-12 Plant, Oak Ridge, TN; US Department of Energy Office of Environmental Management (DOE-EM), April 2008, http://www.em.doe.gov/Pages/External_TechReviews.aspx

4. IMPACTS ON OAK RIDGE LANDOWNERS OF OFF-SITE RELEASES TO THE ENVIRONMENT FROM THE Y-12 PLANT AND ASSOCIATED LONG-TERM STEWARDSHIP ISSUES // PERFORMED FOR INSTITUTE FOR TECHNOLOGY, SOCIAL, AND POLICY AWARENESS, INC. PERFORMED BY KAPLINE ENTERPRISES, INC. SUSAN ARNOLD KAPLAN - PRINCIPLE INVESTIGATOR, MARCH 31, 2005, 4121 Guinn Road, Knoxville, TN 37931 – 235 pp. http://www.clarku.edu/mtafund/prodlib/itspa/final_report.pdf

5. Elizabeth Phillips / MERCURY REMEDIATION STRATEGY // Mercurysummit-09, October 22, 2009, OAK RIDGE, 15 pp. <http://www.em.doe.gov/PDFs/Mercurysummit09/02Phillips-%20Y-12%20Mercury%20Remediation%20Strategy%20Goals.pdf>

УГЛЕАДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ РТУТИ

Мухин В.М., Курилкин А.А.

ОАО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика»
neorg.el@mail.ru

Защита атмосферы от ртути

Одним из наиболее важных нерешенных вопросов защиты окружающей среды от загрязнений является обезвреживание быстро увеличивающегося выброса в атмосферу с отходящими газами различных соединений ртути.

Состав отходящих промышленных газов, в частности, содержание в них ртути, может колебаться в самых широких пределах. Изменение состава наблюдается не только на разных заводах, но и на одном и том же металлургическом агрегате. Это связано с условиями протекания процессов обжига, пылеулавливания и т.п. В значительной степени при прочих равных условиях на состав газов оказывает влияние разбавление технологических потоков за счет подсосов в систему. При обжиге бедных ртутных руд потери с технологическими газами увеличиваются обратно пропорционально содержанию ртути в руде:

Содержание ртути в руде, %	0,5	0,2	0,1
Потери ртути, %	0,56	1,4	2,8

Необходимо учитывать также потери ртути с вентиляционными газами, количество которых можно оценивать в 15–20% от объема технологических газов. Общие потери ртути с технологическими и вентиляционными газами составляют примерно 40 г/т руды.

Проблема очистки таких газов приобрела особое значение не только из-за увеличения безвозвратных потерь ртути, но и в связи с необходимостью защиты воздушного бассейна вокруг ртутных предприятий. Вопросами обезвреживания и очистки технологических и вентиляционных газов от соединений ртути занимаются давно. Разработанные способы очистки газов от ртути основаны, главным образом, на контакте их с материалами, способными удерживать ртуть в химически связанном или сорбированном состоянии. Такой контакт обеспечивается либо путем орошения потока газов раствором или суспензией реагента.

Сухие способы очистки основаны на улавливании ртути из газов соответствующими адсорбентами. Сущность их заключается в пропускании газовой смеси через адсорбционную колонну, в которой происходит избирательное улавливание ртути. В последнее время получила развитие адсорбционная очистка газов от паров ртути с применением углеродных и кремнийсодержащих адсорбентов, адсорбентов на основе соединений металлов, а также различных ионообменных смол. Многие из этих сорбентов обладают высокими показателями термостойкости, химической устойчивости, хорошими деформационно-прочностными характеристиками и т.п.

Для очистки газов от ртути активный уголь обычно подвергают предварительной обработке химическими реагентами.

Так, в работе [1] представлены результаты испытания активного угля, содержащего 3–5% хлорирующего агента (от массы угля), в процессе поглощения ртути из отходящих газов химического производства.

Равновесная адсорбционная способность активного угля при содержании ртути в исходном воздухе 0,11; 0,94; 3,5 и 8,2 мг/м³ видно, что в порах угля физическая адсорбция паров ртути сопровождается химической реакцией, в результате которой образуются менее летучие и более прочно удерживаемые углем соединения: сулема (HgCl₂) и каломель (Hg₂Cl₂).

Адсорбционный метод успешно применен для очистки отходящих газов производств винилхлорида, хлора и каустической соды.

Процесс адсорбции паров ртути углеродными адсорбентами был испытан также без применения химических реагентов [1]. Технологические газы переработки сульфидных

ртутных руд кроме соединений ртути, представленных в виде металлической, оксидной и сульфидной форм, содержат пары воды, оксиды серы, кислород, диоксид углерода и азот.

При очистке сухой газовой смеси активные центры (микропоры) блокируются в первую очередь диоксидом серы. Поэтому пары ртути из газовой смеси извлекаются плохо. Степень очистки сухой газовой смеси невелика. Однако в присутствии паров воды в адсорбированной фазе с высокой скоростью протекает реакция

$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$. Образовавшаяся кислота химически связывает ртуть и ее соединения, обеспечивая высокую степень очистки от этих компонентов.

Испытание метода проводили на производственной установке для очистки сбросных газов печей кипящего слоя. Производительность установки по газу 1000 м³/ч. Основной частью установки является адсорбер сечением 0,98 x 1,16 и высотой 2 м с пятью полками. Так как исходный газ в системе конденсации ртути насыщен парами воды, для предотвращения конденсации паров воды его подогревали. Установка снабжена системой контроля основных параметров процесса: скорости, расхода, температуры и влажности газов, концентрации паров ртути и оксидов серы на входе в систему и на выходе из нее.

На первую полку по ходу газов загружали огарок в виде частиц 10–20 мм с высотой слоя до 20 см. Слой огарка улавливал пыль, а также капли воды. На каждые последующие полки загружали по 70 кг активного угля марки СКТ с размером частиц 1,5–3,0 мм; высота слоя на каждой полке была 10 см. Очистку проводили при следующих условиях:

Температура газа, °С	60–80
Содержание ртути в газе, мг/м ³	
минимальное	0,32
максимальное	7,65
среднее	2,75
Содержание диоксида серы (среднее), г/м ³	0,7
Относительная влажность, %	85

В течение первых пяти суток пары ртути полностью поглощались активным углем. Концентрация ртути в газе, соответствующая нормам, после второго слоя была зарегистрирована лишь спустя 30 сут непрерывной работы.

Вакуумтермическая десорбция (остаточное давление в системе менее 0,05 МПа) при 450°С в течение 1 ч обеспечивает восстановление адсорбционной способности активного угля. Влияние остаточного давления в системе на степень десорбции невелико: при остаточном давлении 0,07 и 0,05 МПа степень десорбции ртути составляет соответственно 93 и 96,7%.

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд. М., Химия, 1984. 592 с.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ РТУТИ В ТВЁРДЫХ И ЖИДКИХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОТХОДАХ

¹Островский Ю.В., ¹Белозёров И.М., ²Заборцев Г.М., ³Бабушкин А.В.,

³Островский Д.Ю., ⁴Минин В.А.

¹Новосибирский филиал ОАО «ГСПИ-Новосибирский «ВНИПИЭТ»

ost@vnipiet-nsk.ru

²ООО НПЦ «ЭЙДОС»

³ОАО «НЗХК»

⁴ИГМ СО РАН

Введение. Металлическая ртуть из-за её высокой летучести способна к проникновению в строительные материалы (бетон, кирпич, штукатурка) [1]. При разборке строительных конструкций это приводит к появлению большого объема твердых промышленных отходов различного класса опасности, загрязненных ртутью и ее соединениями.

В настоящее время существует две группы методов, способных осуществлять снижение класса опасности ртутьсодержащих отходов перед их захоронением. Первая группа – методы термической переработки. Однако из-за их больших объемов отходов они являются энергозатратными и требуют высокоэффективной газоочистки, что приводит к усложнению аппаратурной схемы. Вторая группа – методы химической переработки отходов, когда ртуть переводится в нерастворимые в воде соединения, что приводит к общему снижению класса опасности отходов. Используемые для этого реагенты могут быть как неорганического, так и органического происхождения.

В данной работе рассмотрены методы химической переработки ртутьсодержащих отходов – иммобилизация твердых промышленных ртутьсодержащих отходов путем перевода металлической ртути и ее других соединений в нерастворимое соединение – основной карбонат ртути II ($\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$) (технологии солидификации) [2], а также использование углегуминовых препаратов для детоксикации ртути в твердых отходах.

Материалы и методы исследования. Материалом для исследований являлись измельченные твердые строительные отходы (кирпичи, обломков бетона, штукатурки, кафельной плитки), образующиеся в результате вывода из эксплуатации зданий предприятий, использующих в своих технологиях металлическую ртуть. Строительные отходы содержали до 90 мг/кг ртути и относились к 3-ому классу опасности.

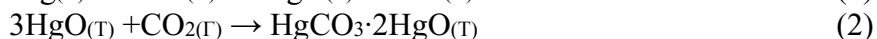
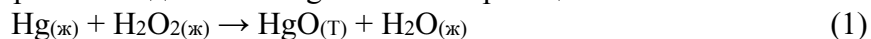
Концентрацию ионов ртути определяли титрованием раствором роданида [3], для высокоточных анализов использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивной связанной плазмой iCAP 6300 Duo.

Рентгенографическое исследование образцов отходов производили на дифрактометре D8 Advance Bruker (Германия) (база данных JCPDS PDF-4 2011 г. выпуска).

Определение класса опасности отходов проводили в ФБУ «Центр лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу» (г. Новосибирск). Выход гуминовых кислот в буром угле определяли согласно ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85) «Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот».

Газохимическая иммобилизация ртути. Метод газохимической иммобилизации ртути основан на переводе ртути в нерастворимое соединение – основной карбонат ртути (II) ($\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$) при обработке ртутьсодержащих отходов углекислым газом в автоклаве при повышенном давлении.

Поскольку основным соединением ртути в составе ртутьсодержащих отходов при окислении металлической ртути пероксидом водорода является оксид ртути HgO [4], были проведены термодинамические расчёты реакции образования основного карбоната двухвалентной ртути ($\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$) при взаимодействии HgO и CO_2 по реакциям:



Установлено, что в диапазоне температур 273-373 К равновесие реакции (2) необратимо смещено в сторону образования основного карбоната двухвалентной ртути ($\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$).

На эффективность процесса газохимической иммобилизации ртути влияют: время протекания процесса, давление углекислого газа и температура, при которой ведется химическое взаимодействие.

При газохимической иммобилизации порошкообразного образца оксида ртути(II) при температуре $t = 20^\circ\text{C}$ и давлении углекислого газа $P = 25$ атм. в течение 5-ти часов в результате рентгенографического исследования установлено 3–4 кратное снижение концентрации оксида ртути(II) за счет образования на поверхности частиц оксида ртути(II) основного карбоната ртути(II). Рост давления углекислого газа и температуры положительно сказывается на эффективности иммобилизации ртути в твердых отходах.

Технологическая схема процесса газохимической иммобилизации ртутьсодержащих отходов [5] представлена на рис. 1.

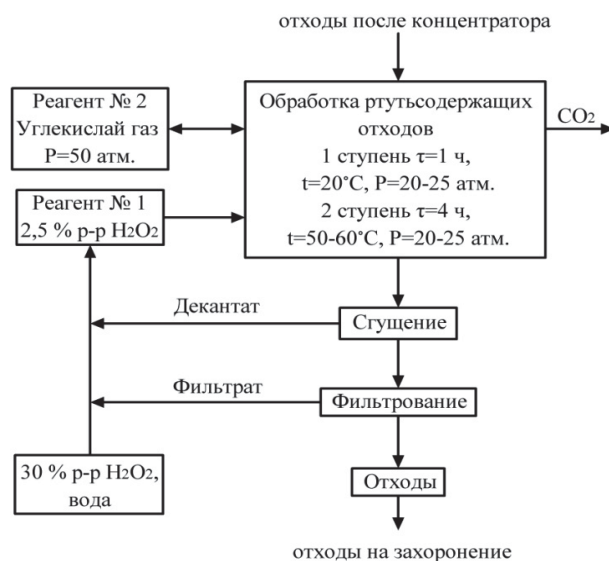


Рис. 1. Технологическая схема переработки твердых ртутьсодержащих отходов.

В автоклав загружают ртутьсодержащие отходы после концентратора, затем в него подают одновременно два реагента. Реагент № 1 – 2,5% раствор перекиси водорода и реагент № 2 – углекислый газ под давлением $P = 20-25$ атм. Автоклав выдерживают при температуре 20°C в течение 1 часа (время разложения перекиси водорода в грунтах).

После чего производят, нагрев пульпы до температуры $t = 50-60^\circ\text{C}$ и выдерживают в течение 4-х часов. Далее суспензия разделяется сгущением, фильтруется, в результате чего твердый осадок отправляется на захоронение, а реагент № 1 в промежуточную ёмкость и снова вовлекается в процесс. По мере убывания перекиси водорода ее количество корректируется.

Отработанный углекислый газ сбрасывается в атмосферу или используется повторно. Технология газохимической иммобилизации ртутьсодержащих строительных отходов позволяет снизить их класс опасности с 3-го – умеренно опасные отходы, до 4-го – малоопасные отходы.

Детоксикация ртути углегуминовыми препаратами. В настоящее время много работ посвящены использованию гуминовых препаратов для детоксикации почв, грунтов, загрязненных тяжелыми металлами. Гуминовые кислоты содержат большое количество карбоксильных ($-\text{COOH}$) и гидроксильных ($-\text{OH}$) групп, которые активно взаимодействуют с ионами металлов как в растворе, так и в почве, образуя соли. Такие металлы, как свинец, ртуть, кадмий, цинк, медь, хром, уран и другие, за счет дополнительных координационных связей образуют очень прочные комплексы с гуминовыми кислотами [6]. В основе процесса

детоксикации заложена ионообменная реакция, в которой ионы Na^+ замещаются на ионы тяжелых металлов.

Одним из щелочно-окислительных реагентов, который способствует образованию новых карбоксильных и гидроксильных групп в процессе механохимической активации углей, может быть перкарбонат натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$) [7].

Углегуминовые препараты (УГП) получали путем механохимической активации бурого угля Канско-Ачинского угольного бассейна подгруппы 2БВ (ГОСТ 25543-88) на планетарной мельнице-активаторе АГО-2 с добавлением перкарбоната натрия (7,5% масс.) при ускорении мелющих шагов до 1000 м/с^2 . Полученные УГП содержат до 55% гуминовых кислот.

Ключевыми факторами процесса детоксикации ртути содержащих строительных отходов является количество и концентрация УГП, а также время взаимодействия УГП с отходами.

На рис. 2 видно, что при добавлении 10 г/кг УГП (содержание гуминовых кислот 50%) концентрация подвижной ртути снижается в 5–10 раз от исходного значения. Это ведёт к снижению класса опасности отходов.

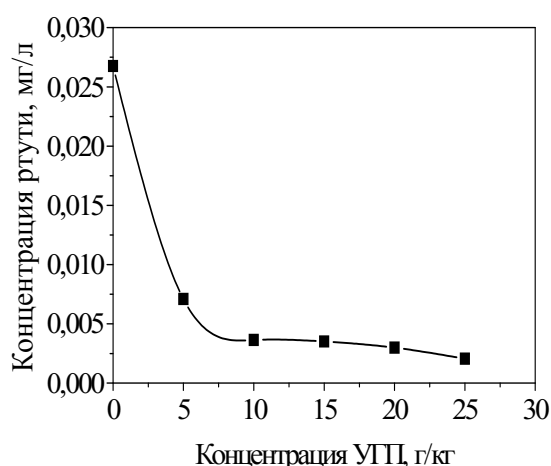


Рис. 2. Влияние добавки УГП на концентрацию подвижной ртути в строительных отходах.

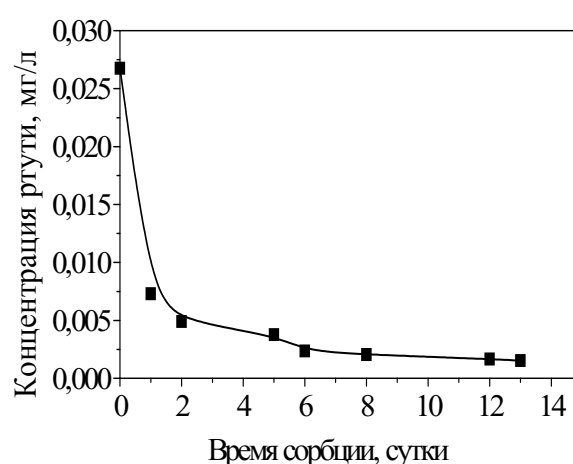


Рис. 3. Временная зависимость сорбции ионов ртути на УГП.

Результаты оценки времени, за которое происходит сорбция ртути УГП при температуре $t = 20^\circ \text{C}$ представлены на рис. 3.

Оптимальное время, за которое достигается сорбционное равновесие при данной температуре в системе ртутьсодержащие отходы – углегуминовый препарат, составляет 10–12 суток.

Выводы

1. Детоксикация ртутьсодержащих отходов посредством газохимической иммобилизации углекислым газом в автоклаве позволяет снизить класс опасности ртутьсодержащих с 3-го – умеренно опасные отходы, до 4-го – малоопасные отходы,
2. Применение углегуминовых препаратов (УГП) для детоксикации ртутьсодержащих твёрдых отходов также приводит к снижению класса опасности отходов.
3. Оба предложенных метода могут быть успешно использованы для безопасного обращения с ртутьсодержащими отходами.

1. Владимиров А.Г., Бабушкин А.В., Белозеров И.М., Островский Ю.В. и др. Экогеохимия ртути и способы демеркуризации твердых ртутьсодержащих отходов в условиях Южной Сибири (на примере промплощадки ОАО "Новосибирский завод химконцентратов // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. № 5. С. 531–542.

2. Treatment Technologies for Mercury in Soil, Waste and Water. US EPA. August 2007. P.262–265.

3. Резников А.А., Муликовская Е.Г., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод, М.: Недра. 1970. 488 с.
4. Патент № 2342449 РФ. МПК C22B43/00, C22B3/04. Способ обезвреживания металлической ртути иммобилизацией / Чапаев И.Г., Бабушкин А.В., Белозеров И.М., и др./ Заявл. 21.12.2006; опубл. 27.12.2008. Бюл. 36.
5. Патент РФ № 2541258, МПК C22B43/00, C22B3/04. Способ иммобилизации ртути в твердых отходах / Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Белозеров И.М., Бабушкин А.В., Островский Д.Ю., Минин В.А. / Заявл. 18.07.2013.
6. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М: Изд-во МГУ. 1990. 323 с.
7. Уразова Т.С., Бычков А.Л., Ломовский О.И. Гуминовые кислоты бурых углей: механохимическая модификация структуры, сорбционные свойства и влияние на биомассу очищаемых водоемов // Сб. тез. докл. III Всероссийский симпозиум с международным участием «УГЛЕХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ КУЗБАССА». Новосибирск, ИК СО РАН. 2013. С.37.

ФОНОВЫЙ МОНИТОРИНГ АТМОСФЕРНОЙ РТУТИ В РОССИЙСКОЙ АРКТИКЕ И РЕГИОНА ОЗЕРА БАЙКАЛ

^{1,2}Панкратов Ф.Ф., ³Махура А.Г., ⁴Корпусова Ю.В., ⁵Милюков В.В.

¹ФГБУ «НПО «Тайфун» (Росгидромет), Обнинск, Россия
pankratov@rpatyphoon.ru

²ИППЭС Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

²Danish Meteorological Institute, DMI, Lyngbyvej 100, DK-2100, Copenhagen, Denmark

³ЦГЛ ФГБУЗ ЦГиЭ №8 ФМБА России, Обнинск, Россия

⁴Таврический Национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия

ВВЕДЕНИЕ

Ртуть – один из наиболее токсичных тяжелых металлов, загрязнение которыми представляет серьезную угрозу для природной среды Арктики и Байкальского региона. Процессы циркуляции атмосферы определяют длительность и направление переноса воздушных масс, а также источники и осаждение переносимых ими примесей, что в свою очередь в значительной степени отражается на экологическом состоянии среды в каждом конкретном регионе [2]. Атмосферный перенос в высокоширотную область полярных регионов является основным каналом поступления ртути из средних и южных широт, где источниками ртути могут быть как антропогенные, так и природные объекты. Вторым по величине каналом поступления ртути в Арктику являются реки бассейна Северного Ледовитого океана. Обладая уникальными свойствами, ртуть способна перемещаться на большие расстояния, осаждаться на подстилающую поверхность и трансформироваться в более токсичные соединения. В 1998 г. на полярной станции «Алерт» (Канада) был зафиксирован эффект «истощения» атмосферной ртути в воздухе – события истощения атмосферной ртути (AMDEs – Atmospheric Mercury Depletion Events) [6]. Это событие, когда в весенний период времени происходит резкое уменьшение концентрации ртути в приземном слое атмосферы. Этот процесс является основным фактором стока ртути из атмосферы, что приводит к интенсивному осаждению ртути на поверхность снега и льда в прибрежной зоне арктических морей. Отсутствие антропогенных источников поступления ртути позволяет экосистемам Байкала оставаться менее загрязненными, чем остальные области в северном полушарии [1].

1. Результаты измерения ртути в российской Арктике (на примере полярной станции Амдерма)

Многолетний мониторинг проводился в приземном слое атмосферы с 2001 г. на базе полярной станции «Амдерма» (69,45° с.ш., 61,39° в.д., 53 м над уровнем моря; Ненецкий Автономный Округ (НАО), Югорский п-ов, Россия). На основе массива данных долговременного мониторинга были проведены расчеты трендов многолетнего хода среднегодовых значений концентрации элементарной газообразной ртути (далее ЭГР) для каждого периода с применением нормального и логнормального распределения в точках, где был установлен анализатор «Tekran 2537A» относительно береговой зоны Карского моря. На основе обработки эмпирических данных была проведена оценка динамики атмосферной ртути в российской Арктике.

В практике мониторинга тяжелых металлов в приземном слое атмосферы на российской полярной станции «Амдерма» данный эксперимент был проведен впервые. Для обозначения случаев, когда в течение длительного времени (не менее 2 часов) в приземном слое атмосферы регистрируются повышенные значения концентрации ртути ($> 1,81 \text{ нг/м}^3$) аналогично термину «истощения» используется термин «увеличения» ртути (AMEEs – Atmospheric Mercury Enhancement Events – события увеличения атмосферной ртути) [4]. Пространственное распределение концентрации ЭГР в Северном полушарии, для периода времени с 2001 по 2005 г. представлено в таблице № 1. Согласно проведенным измерениям, установлено, что концентрация ртути в северном полушарии составляет $1,5\text{--}1,7 \text{ нг/м}^3$, а в южном полушарии $\approx 1,3 \text{ нг/м}^3$ [7].

Таблица 1. Среднегодовые концентрации (нг/м^3) общей газообразной ртути в Северном полушарии, (А.Н. – доклады Академии Наук, т. 322, 2002 г.).

Район измерения	Координаты	2001	2002	2003	2004	2005	Источник
Andoya, Norway	69°N, 16°E				1,64		IVL, 2010
Pallas, Finland	68°N, 24°E	1,41	1,48	1,57	1,49	1,63	IVL, 2010
Ny-Alessund, Norway	79°N, 12°E	1,61	1,63	1,63	1,52	1,61	IVL, 2010
Амдерма, Россия	69°N, 61°E	1,65	1,73	1,71	1,52	1,54	Панкратов Ф.Ф., 2013
Севморпуть	58°N - 173°E	0,32					А.Н., т.322, 2002
Карское море			0,89				А.Н., т.322, 2002
Баренцево море		0,61					А.Н., т.322, 2002

Анализ полученных данных в точке № 1 показал, что в 2001–2004 г.г. среднее значение концентрации ртути составило $1,65 \pm 1,91 \text{ нг/м}^3$, (макс. – $75,51 \text{ нг/м}^3$ и мин. – $0,11 \text{ нг/м}^3$, соответствующее пределу обнаружения) (рис.5, А-В) [5].

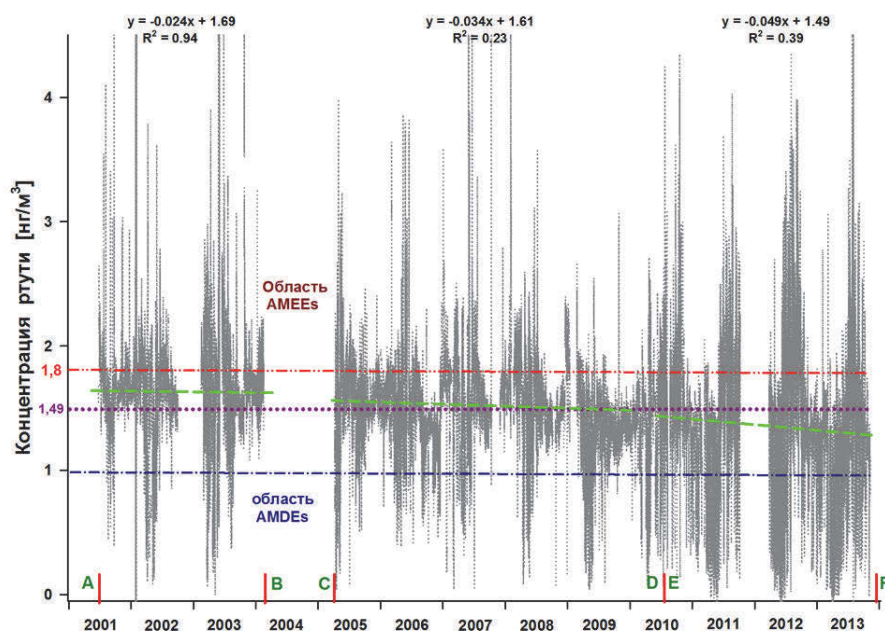


Рис. 1. Долговременный ряд значений концентрации атмосферной ртути за период 2001–2004 г.г. (А,В), 2005–2010 г.г.(С,Д) и 2010–2013 г.г. (Е,Ф) для полярной станции «Амдерма»; для периода 2001–2013 г.г.: область «увеличения» ртути (красная штрихпунктирная линия с двумя точками – АМЕЕs); линейная аппроксимация среднегодовых значений (зеленая штриховая линия); область «истощения» ртути (штрихпунктирная линия – АМДЕs).

Для временного интервала (2001–2004 г.г.) рассчитано изменение среднего значения – $\Delta C_{\text{Hg}} = +0,31 \text{ нг/м}^3$, и отмечается высокая вариабельность значений ЭГР относительно всего периода мониторинга. Максимальная изменчивость концентрации ртути в приземном слое атмосферы зафиксирована в 2002 г. и расчетное значение стандартного отклонения (s) составило $\pm 1,91 \text{ нг/м}^3$. На основе полученных результатов можно предположить, что точка № 1 находится на границе области, где случаи истощения ртути проявляются, не столь интенсивно (около 9 км от побережья Карского моря (рис. 1, А-В)) как для береговой зоны арктических морей, точки мониторинга № 2 и № 3 (рис. 1, С-Ф).

Для точки № 2 (2005–2010 г.г.) было рассчитано среднее значение концентрации ртути – $1,48 \pm 0,42 \text{ нг/м}^3$, макс. – $14,53 \text{ нг/м}^3$ и был зафиксирован понижающий тренд (рис. 1, С-Д). Однако, для данного временного отрезка впервые во время полярной ночи 2006–2007 г.г.

отмечаются продолжительные случаи истощения ртути при полном отсутствии суммарной солнечной радиации. В то же время, в весенне-летний сезон 2010 г. зафиксированы значения с повышенной концентрацией ртути, что не характерно для этого временного периода, с учетом общей динамики уменьшения её концентрации в северном полушарии.

В июне 2010 г. анализатор был установлен в точке № 3 (около 200 м от береговой линии Карского моря). Анализ данных показал, что с июня 2010 г. по октябрь 2013 г. среднее значение концентрации ЭГР составило $1,38 \pm 0,84$ нг/м³, макс. – 94,35 нг/м³, и зафиксирован понижающий тренд (рис. 1, Е–F). Следует отметить, что наименьшее из средних значений ($1,23$ нг/м³) рассчитано для 2013 г. Сравнительный анализ динамики ЭГР для 4 летнего периода мониторинга (2010–2013 г.г.) показал, что наблюдается понижение концентрации ЭГР, начиная с 2005 г., особенно это заметно для весенних и зимних сезонов (рис. 2) [4].

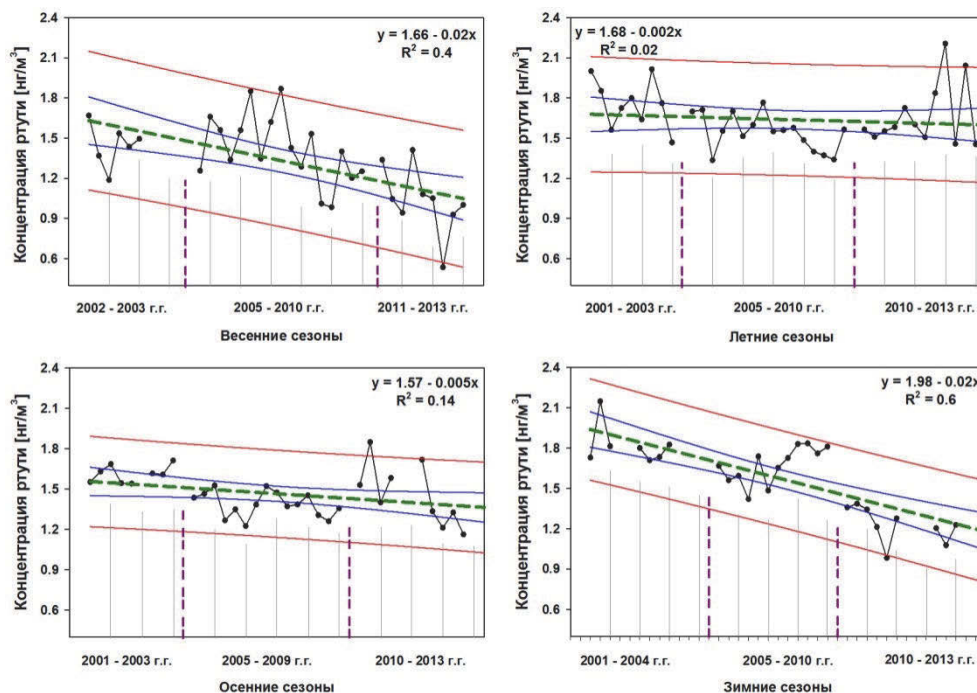


Рис. 2. Сезонная изменчивость концентрации ЭГР в период долговременного мониторинга (2001–2013 г.г.); линейная аппроксимация тренда среднемесячных значений ЭГР (зеленая штриховая линия) для всех сезонов.

2. Результаты измерения ртути в регионе озера Байкал (на примере метеостанций «исток Ангары» и «Танхой»)

Байкальский регион и прилежащие к нему территории на сегодняшний день являются наименее загрязненными в связи с незначительным присутствием промышленных объектов на этой природной территории [3]. В связи с этим основной целью проведения измерений атмосферной ртути в приземном слое была оценка распределения фоновых концентраций ЭГР с последующим прогнозированием её динамики на основе эмпирических данных, полученных в результате двух этапов мониторинга. Проведенный мониторинг проходил в два этапа. Первый этап предусматривал установку ртутного анализатора RA-915AM на базе метеорологической станции «исток Ангары», расположенной в юго-западной части оз. Байкал, вблизи п. Листвянка. Второй этап был реализован с установкой анализатора RA-915AM на базе метеорологической станции «Танхой», в юго-восточной части оз. Байкал.

Суточная вариабельность для двух точек измерения ЭГР выявила характерные закономерности. Наблюдается явно выраженное увеличение концентрации ЭГР на временном отрезке от 09:00 до 16:00 часов для метеостанции «исток Ангары», среднее значение $C_{Hg} = 1,41 \pm 0,22$ (макс. – 2,51 нг/м³), что при возрастающей солнечной радиации вызывает интенсивное испарение ртути (Рис. 4). Выбросы при интенсивном автомобильном движении

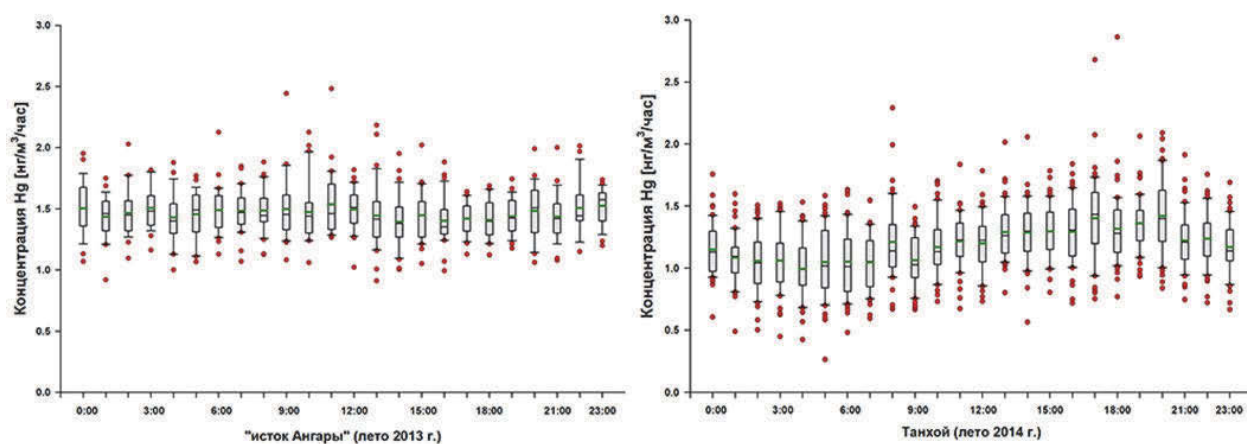


Рис. 4. Суточная вариация концентрации ЭГР для двух точек мониторинга: «исток Ангара» (лето 2013 г.); «Танхой» (лето 2014 г.).

в этом районе могут быть возможной причиной возрастающей эмиссии ртути, с последующим осаждением на подстилающую поверхность.

Характерное увеличение концентрации ЭГР в период времени 17:00 до 21:00 зафиксировано для метеорологической станции «Танхой», среднее значение $C_{Hg} = 1,26 \pm 0,25$ (макс. – $2,96 \text{ нг/м}^3$). Вероятно, это обусловлено интенсивным сжиганием угля для отопления домов в поселке (Рис. 4).

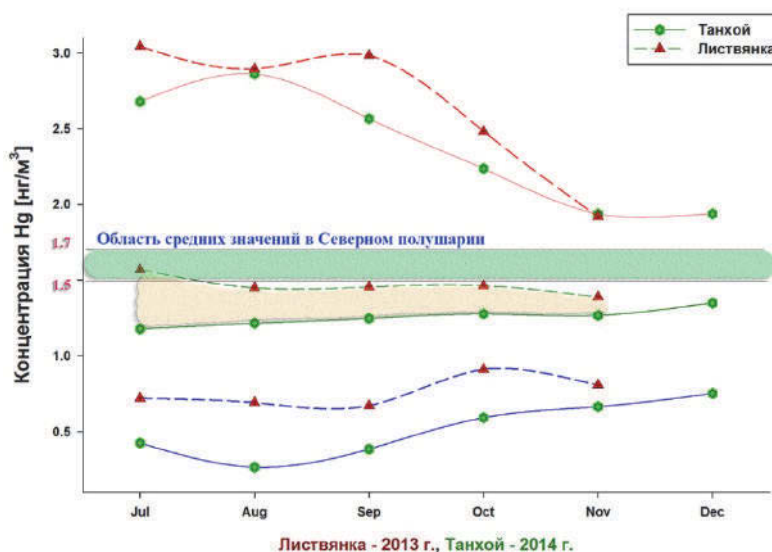


Рис. 3. Сезонные вариации концентрации ЭГР (среднемесячные): минимальные (синие сплошная и штриховая линии); средние (зеленые сплошная и штриховая линии); максимальные (красные сплошная и штриховая линии) для двух точек мониторинга.

На основе диаграмм видно, что средние значения концентрации ЭГР для двух точек мониторинга не превышают нижний предел средних значений (менее $1,5\text{--}1,7 \text{ нг/м}^3$) (Рис. 3). Полученные результаты свидетельствуют о том, что в южной части оз. Байкал наблюдаются самые низкие значения концентрации ЭГР в северном полушарии, таким образом, природная территория оз. Байкал может служить основным регионом с фоновым уровнем особо чистых районов для проведения мониторинга тяжелых металлов и СОЗ.

По данным многолетнего мониторинга (2001–2013 г.г.) в российской Арктике зафиксирована устойчивая тенденция к понижению концентрации ртути в приземном слое атмосферы с $C_{Hg} = 1,65 \pm 1,91 \text{ нг/м}^3$ до $C_{Hg} = 1,38 \pm 0,84 \text{ нг/м}^3$.

Установлено, что процессы истощения ртути активно протекают в ограниченной области вдоль береговой линии арктических морей. Наиболее интенсивные процессы вывода ртути из приземного слоя атмосферы наблюдаются вблизи береговой черты Карского моря (порядка 200 м, для периода мониторинга 2010–2013 г.г.). Зафиксировано двукратное увеличение количества случаев с пониженными значениями концентрации для весенних сезонов с 23,2% до 40,4%, а для зимних сезонов отмечено 10 кратное увеличение случаев истощения – с 0,2% до 26,9%.

Впервые получены сезонные, наиболее низкие значения ЭГР в приземном слое атмосферы в северном полушарии (менее 1,5–1,7 нг/м³), для двух точек мониторинга в южной части оз. Байкал. Результаты исследования могут быть использованы для совершенствования системы мониторинга, анализа и прогнозирования состояния экосистем оз. Байкал.

1. Ветров В.А., Кузнецова А.И. Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал // Новосибирск: СО РАН, НИЦ ОИГТМ, 1997. 234 с.
2. Виноградова А.А., Иванова Ю.А. Антропогенная нагрузка на экосистемы Костомукшского природного заповедника // М.: Физматлит, 2013.
3. Оболкин В.А., Нецветаева О.Г., Голобокова Л.П., Потёмкин В.Л., Зимник Е.А., Филиппова У.Г., Ходжер Т.В. Результаты многолетних исследований кислотных выпадений в районе южного Байкала // География и природные ресурсы, 2013, № 2 с. 66–73, УДК 551.510.42.
4. Pankratov F., Mahura A., Popov V., Katz O. Long-term continuous monitoring of mercury in the Russian arctic: winter increase of atmospheric mercury depletion events. // Synopsis and Poster, Atmospheric Sciences, Pan Eurasian Experiment (PEEX). European Geosciences Union, General Assembly 2014. April 27 – 02 May, 2014, Vienna, Austria: Abstract. <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2014/EGU2014-16608.pdf>.
5. Pankratov F.F., Mahura A., Korpusova J.V., Katz O.V. Dynamics of atmospheric mercury in the Russian Arctic depending on the measurement position versus coastline. // Extended abstract and Poster, Atmospheric Sciences, The 1st Pan-Eurasian Experiment (PEEX) Science Conference & The 5th PEEX Meeting Helsinki, Finland 10–13 February 2015; <http://www.atm.helsinki.fi/FAAR/reportseries/rs-163.pdf>, (pp. 324–329).
6. Schroeder W.H., Anlauf K.G., Barrie L.A., Lu J.Y., Steen A., Schneeberger D.R., and Berg T. Arctic spring-time depletion of mercury, *Nature*, 1998, 394, pp. 331–332.
7. Steffen A., Douglas T., Amyot M., Ariya P., Aspmo K., Berg T., Bottenheim J., Brooks S., Cobbett F., Dastoor A., Dommergue A., Ebinghaus R., Ferrari C., Gardfeldt K., Goodsite M. E., Lean D., Poulain A., Scherz C., Skov H., Sommar J., and Temme C. A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry linking atmosphere, snow and water. *Atmos. Chem. Phys.*, 2008, 8, 1445–1482.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УЛЬТРАНИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ РТУТИ ПРИ АНАЛИЗЕ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ И ЛЕДНИКОВЫХ КЕРНОВ

Папина Т.С., Эйрих С.С.

Институт водных и экологических проблем СО РАН, Барнаул

papina@iwer.ru

Атмосферные осадки являются важной интегральной характеристикой загрязнения атмосферы и показателем качества окружающей среды в целом [1]. Поступление, распределение и транспорт ртути в атмосфере зависит как от источников ее поступления, так и от природно-климатических условий, определяющих возможность ее регионального и глобального переноса. При этом атмосферные осадки являются одним из основных механизмов выведения ртути из атмосферы за счет выпадения на подстилающую поверхность (водные объекты, почва) или захоронения в природных накопителях – полярных и высокогорных ледниках. В этом случае достоверность оценки уровня загрязнения атмосферы ртутью сводится к аналитическим проблемам ее послойного определения в ледниковых кернах и сезонных атмосферных осадках.

При анализе ртути особое внимание необходимо уделять условиям проведения химико-аналитических работ (от отбора пробы до ее инструментального анализа), которые влияют на достоверность получаемых результатов и достигаемый предел обнаружения. Общая последовательность стадий при определении Hg в ледниковом керне и атмосферных осадках имеет следующий вид: 1) подготовка посуды, контейнеров и оборудования к отбору проб; 2) процедура ультрачистого отбора; 3) консервация и хранение образцов; 4) подготовка образцов к анализу; 5) инструментальное определение. Методические особенности первых трех стадий этой схемы при определении ультранизких концентраций, как правило, не зависят от инструментального окончания и определяемого микрокомпонента. Эти стадии довольно хорошо изучены в литературе и подробно прописаны в общепринятом “протоколе ультрачистого отбора” [2–5]. Поэтому на них мы останавливаться не будем, а рассмотрим те характерные особенности двух последних стадий схемы, которые могут существенно влиять на правильность результатов анализа, и устранение которых позволит проводить достоверное определение ультранизких концентраций ртути.

Обоснованная в нашей работе последовательность действий на стадии подготовки образцов ледникового керна к анализу представлена на рисунке 1. Было показано, что загрязнение образца при резке керна полностью удаляется процедурой его промывки водой качества MQ и позволяет достигать предел обнаружения (3σ от 10 бланков) для метода ICP-MS, равный 0,05 нг/л (бланк $0,220 \pm 0,016$, воспроизводимость 7–9%), для метода AFS – 0,025 нг/л (бланк $0,153 \pm 0,008$ нг/л; воспроизводимость 1–6%).

Материал контейнеров для хранения и плавления нарезанных кусочков льда и снега может оказывать существенное влияние как на загрязнение пробы, так и на сорбцию ртути на стенке посуды при хранении. Для выбора оптимального материала контейнеров, исключающего как сорбцию ртути, так и загрязнение пробы на стадиях плавления и хранения, нами были изучены материалы, хорошо зарекомендовавшие себя при проведении анализа ультрачистых веществ, а именно: боросиликатное стекло марки Duran, перфтор-алкилокси пластик, полиэтилен высокого давления, полипропилен и полиэтилен тетрафталат гликоль.

На рисунке 2 представлен разброс получаемых значений определения Hg в образцах снега и льда при их хранении и пробоподготовке в различных типах контейнеров, отмытых смесью кислот, а затем заполненных 0,1 N HCl до начала эксперимента. Дополнительно полипропиленовые контейнеры (PP) были подготовлены разными способами: 1) после обработки кислотами контейнеры были заполнены 0,1 N HCl (s.tube PP); 2) неотмытые кислотами контейнеры за сутки до отбора проб были заполнены 0,1 N HCl (s.tube PP, unwashed); 3) после обработки кислотами контейнеры были высушены (s.tube PP, dried). Из рисунка

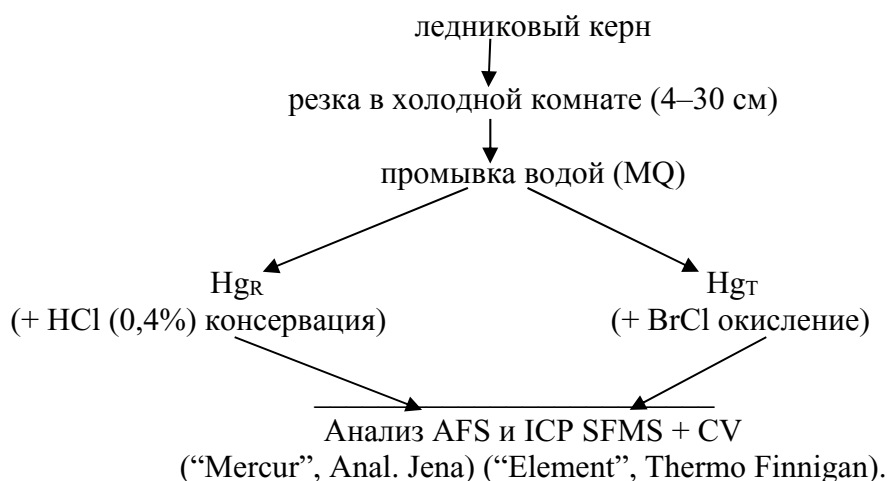


Рис. 1. Последовательность действий при подготовке ледникового керна к анализу (Hg_R – реактивная (подвижная) форма ртути; Hg_T – суммарная ртуть).

видно, что не отмытая кислотами поверхность полипропиленового контейнера, который был замочен кислым раствором за сутки до использования, вносит меньший вклад в загрязнение пробы при ее плавлении, чем хорошо отмытый, но затем высушенный на воздухе контейнер из этого же материала. Таким образом, наибольшую стабильность показывают полипропилен (PP) и полиэтилен высокого давления (HDPE) при условии, что после тщательной обработки поверхности контейнеров кислотами не допускается высушивание посуды, а до отбора пробы контейнеры хранятся наполненными 0,1 N HCl (MQ-вода).

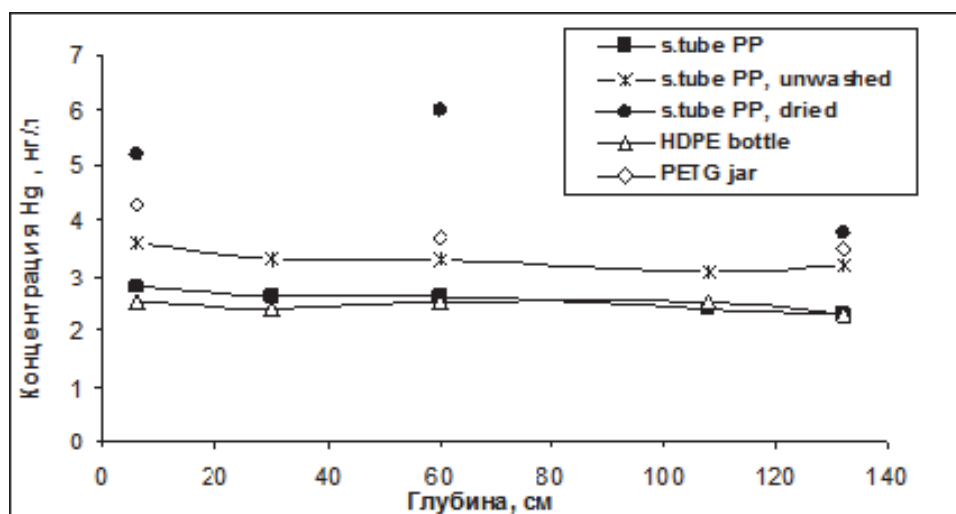


Рис. 2. Влияние материала посуды, используемой при хранении, таянии и окислении образцов, на результат анализа (PP – полипропилен, HDPE – полиэтилен высокого давления, PETG – полиэтилентерефталат-гликоль).

Для выбора оптимального типа контейнера (по качеству материала) все исследуемые контейнеры тестировались по следующим показателям: стабильность содержания ртути в анализируемой пробе при хранении и плавлении образцов льда и снега, оценка инертности поверхности материала к кислотам, простота и длительность процедуры очистки материала, а также удобство использования в полевых условиях. Результаты тестовой проверки и ранжирование материалов контейнеров по пригодности их использования при проведении анализа на ртуть сведены в Таблице 1. Так как количественно показатели пригодности оценить достаточно сложно, то мы ограничились их оценкой следующим образом:

(+) – практически нет никаких проблем (например, поверхность при хранении не взаимодействует с кислотным раствором, и нет поступления каких-либо веществ из материала стенок посуды);

(±) – есть проблемы, но они решаемые (например, требуется более тщательная механическая очистка поверхности или невозможно использовать горячие растворы кислот, что удлиняет процедуру подготовки посуды);

(–) – материал не пригоден для работы, т.к. в любом случае влияет на результаты анализа.

Наши исследования показали, что наиболее оптимальным материалом по основным показателям (инертность поверхности, простота очистки, стабильность при хранении) является боросиликатное стекло, затем следует тефлон и полиэтилен, а вот широко распространенные в аналитической практике PETG-контейнеры не пригодны для этих целей.

Таблица 1. Сравнение свойств материала стенок контейнеров для хранения и подготовки проб к анализу при определении ртути

	Удобство в полевых условиях	Инертность поверхности	Процедура очистки		Стабильность при хранении
			простота	длительность	
Duran®	±	+	+	+	+
PFA	+	±	±	+	+
HDPE	+	±	±	±	±
PP	+	–	±	±	±
PETG	+	–	–	–	–

обозначения:

Duran® – боросиликатное стекло марки Duran; PFA – перфтор-алкилокси пластик; HDPE – полиэтилен высокого давления; PP – полипропилен; PETG – полиэтилен тетрафталат гликоль; (+) – положительная, (±) – удовлетворительная, (–) – отрицательная оценка свойств материала.

Определенную проблему при подготовке ледниковых и фирновых кернов представляет их загрязнение при стратиграфических исследованиях и резке. Для устранения загрязнения льда при стратиграфических измерениях и во время резки было предложено обмывать нарезанные кусочки льда суперчистой MQ-водой, т.к. было показано, что данная процедура полностью устраняет загрязнение, связанное с измерениями и резкой (рис. 3а). Радиальный эксперимент на реальном образце льда (рис. 3б) указывает на существование невысокого остаточного загрязнения внешнего слоя ледникового керна, в то время как средний и внутренний слои статистически значимо между собой не отличаются.

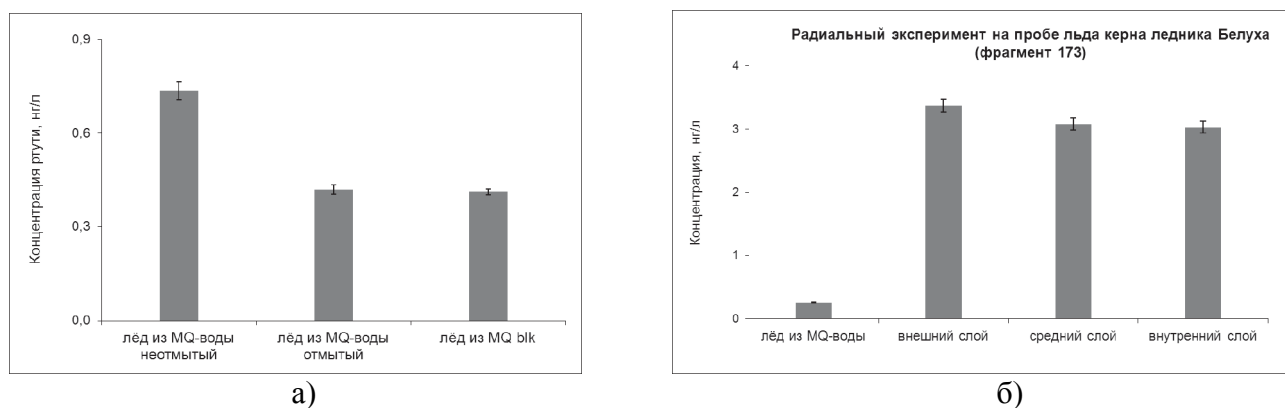


Рис. 3. Влияние процедуры резки на загрязнение образца льда: а) исследования на пробе льда, полученного замораживанием MQ-воды; б) анализ радиальных слоев льда керна ледника Белуха.

Для проверки правильности разработанной методики был использован стандартный сертифицированный образец природной воды ORMS-2 производства Канады. Среди существующих в мире стандартных образцов природных вод этот образец содержит минимальное количество ртути (30,6 нг/л). Проверку правильности методики в рабочем диапазоне концентраций (реальные концентрации ртути в пробах снега и льда) проводили как с помощью не разбавленного, так и разбавленного в 10 раз стандартного образца ORMS-2. Для этого разбавленный стандартный образец замораживали, а затем проводили через последовательность всех стадий анализа реальных проб. Полученные результаты (Табл.2.) показывают, что измеренные значения концентраций ртути в талой воде хорошо согласуются с исходными концентрациями, указанными для стандартного образца природных вод.

Таблица 2. Оценка правильности методики определения ртути с помощью стандартного образца природных вод ORMS-2.

CRM	Сертифицированная концентрация Hg, нг/л	Определенная концентрация Hg, нг/л	RSD, %
ORMS-2 (1)	30,6 ± 2,3	30,42	0,58
ORMS-2 (2)		29,78	1,52
ORMS-2 (3)		30,37	0.43
Разбавленный ORMS-2	3,06	3,12	

Заключение:

Изучена и обоснована последовательность действий на стадии подготовки образцов ледникового керна и атмосферных осадков к анализу при определении в них ультранизких концентраций ртути. Показано, что лучшим материалом контейнера для хранения и пробоподготовки ледового керна (или снега) являются боросиликатное стекло марки Duran® и перфтор-алкилокси пластик (тефлон), а загрязнение образца льда при стратиграфических измерениях и резке полностью удаляется процедурой его промывки водой качества MQ. Использование разработанной методики пробоподготовки и оптимизация инструментальных параметров атомно-флуоресцентного определения ртути в атмосферных осадках и ледниковых пробах позволили достичь предела обнаружения 0,025 нг/кг, воспроизводимость 1–6 %.

1. Wolff E.W. Review Signals of atmospheric pollution in polar snow and ice // Antarctic Science, 1990. P. 189–205.
2. Boutron C.F. A clean laboratory for ultra-low concentration heavy metal analysis. – Fresenius J. Anal. Chem., 1990, v. 337, pp. 462–491.
3. Boutron C.F., Vandal G.M., Fitzgerald W.F. and Ferrari C.P. A forty year record of mercury in central Greenland snow. - Geophys. Res. Lett., 1998, v. 25, pp. 3315–3318.
4. Ferrari C.P., Moreau A.L. and Boutron C.F. Clean conditions for the determination of ultra-low levels of mercury in ice and snow samples. – Fresenius J. Anal. Chem., 2000, v. 366, pp. 433–437.
5. US EPA Method 1631, Revision E, August 2002 Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division (4303), Washington, D.C. US EPA...; 2002.

ОЧЕРК ИСТОРИИ ОСВОЕНИЯ ЮЖНО-ФЕРГАНСКОГО СУРЬМЯНО-РТУТНОГО ПОЯСА

Печенкин И.Г.

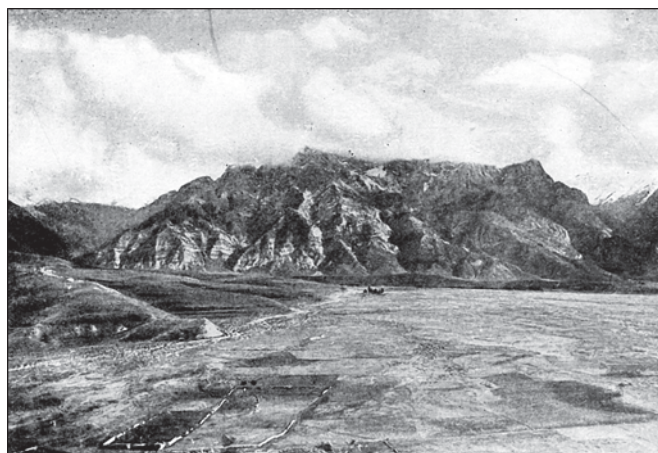
*Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья
им. Н.М. Федоровского (ВИМС)
pechenkin@vims-geo.ru*

Средняя Азия была постоянным связующим звеном между Месопотамией и Ираном с одной стороны, Китаем и Индией – с другой. Цветущие оазисы Ферганской долины и ее горного обрамления – настоящая природная жемчужина этого края.

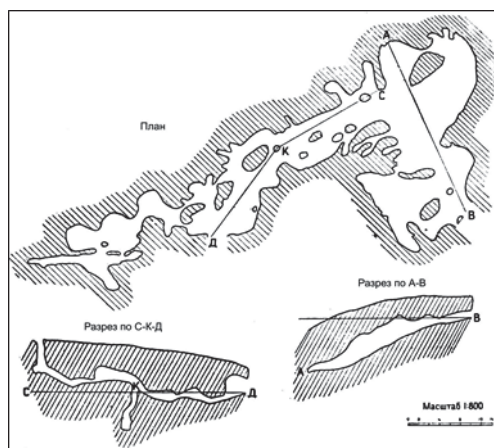
С VI в. до н. э. здесь разворачиваются крупнейшие исторические события, и территория Ферганской долины постоянно переходила из рук в руки разных завоевателей. За Аму-Дарьей, по преданию, кончает свою жизнь основатель персидского могущества Кир. Александр Македонский значительную часть времени проводит на территории Средней Азии. Он основал Александрию Дальнюю – самую восточную точку его походов в поисках края света. В III до н. э. в Бактрии возникает греко-бактрийское эллинистическое государство, в котором смешиваются влияния Греции и Индии. Одновременно формируется парфянское государство, подчиняющее Иран и Месопотамию до границ Римской империи. В конце II в. до н.э. к среднеазиатским областям через Фергану прокладывает себе дорогу Китай, совершивший своего рода открытие Запада. Уже в эти далекие времена в регионе интенсивно развивался горный промысел [1].

Это была эпоха становления основной торговой магистрали древнего мира – Великого шелкового пути, проходившего через территорию Ферганской долины. Китайская экспансия на запад приводит к расширению познаний о дальних странах, захвату части из них или установлению дипломатических отношений и широких торговых связей. Из Ферганы в Китае появляются виноград, люцерна, ферганские "небесные кони". Интенсивно растет ввоз необходимых товаров: нефрита, золота, киноvari и уже готовых чужеземных снадобий, например, "серебряного жира" включающего серебро, олово и ртуть. Некоторые исследователи считают, что основная часть киноvari поступала на Восток из месторождений Римской империи. Однако это было весьма затруднительно из-за ее "натянутых" отношений с Парфией, противодействующей прямым контактам Рима и Чанъаня – древней столицы Поднебесной.

Вероятнее всего китайцы самостоятельно разрабатывали в это время объекты Южной Ферганы, входившие в страну Давань (Хайдаркан, Симан, Чаувай и др.). Здесь обнаружены и изучены многочисленные древние горные выработки. А.А. Сауков выделял два их вида: неглубокие разведочные копушки и эксплуатационные карьеры и подземные проходки, часто представляющие собой сложные комбинации больших залов и коридоров. На рисунке приведен вид одной из наиболее крупных выработок [2].



Хайдарканская долина (1929 г.)



Выработка № 19. Главное рудное поле

По мнению А.А. Саукова древние горняки прекрасно уловили брекчиевидный характер руд. Ими хорошо различался кремнистый и кальцитовый тип руд. Предпочтение при отработке, по причине большей легкости добычи, отдавался последней. Кремнистые руды они разрабатывали вдоль линий пострудных тектонических трещин, раздробивших рудные тела. Это объясняется слабой технической вооруженностью того времени [2].

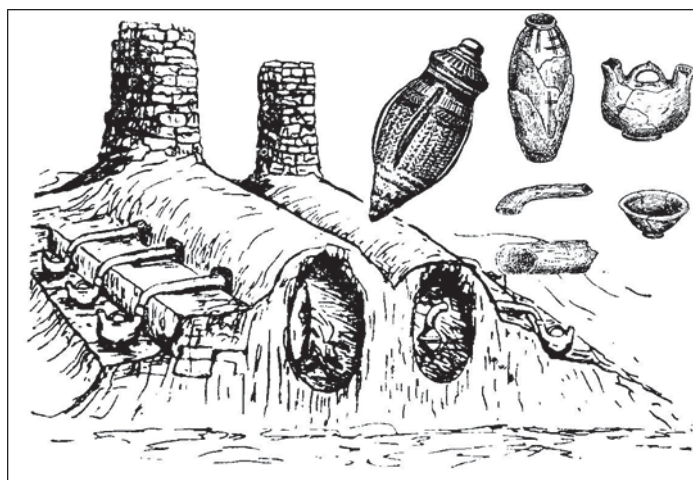
Форма выработки зависит от распределения оруденения (киновари), которое добывалось не только как ртутная руда, но и в качестве краски. Наличие обломков каменных отбойных молотков, из материала чуждого для района, позволяет отнести начало разработки месторождений не позднее эпохи бронзы. Появление инструментов из бронзы и железа возможно связано с периодом второго-первого тысячелетия до н.э., а из железа – со временем китайской экспансии [3].

В арабском халифате до XI в. было только два основных района добычи ртути. Самый крупный находился на юге Испании. Очевидец Мариса писал, что на руднике Альмаден работало более 1000 человек. Они добывали ртутную руду, доставляли дрова для обжига, изготавливали тигли для плавки, сосуды для дистилляции, обслуживали печи. Глубина выработок достигала, по его мнению, 250 человеческих ростов [4].

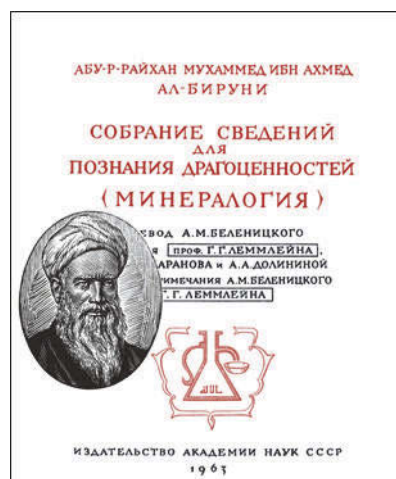
В X в. по данным Ал-Истахри ("Книга путей государства") Фергана становится важным центром добычи полезных ископаемых и металлургического производства. Добывавшийся металл вывозился во многие районы халифата. Места, где осуществлялась перегонка металла из киновари, характеризуются многочисленными фрагментами специальных глиняных реторт с сильно оттянутыми трубчатыми носиками. Здесь же обнаружены "симоб-кузача" (ртутный сосуд), используемый для хранения и перевозки ртути, именуемой "симоб" – серебряная вода.

Археологические раскопки позволили восстановить не только условия отработки рудных тел, и их металлургической переработки. В.Т. Сургаем была восстановлена технологическая схема передела ртутных руд, основанная на реконструкции металлургических печей, производственной посуды и изучении шлаков [5].

Ртуть в это время использовалась главным образом при добыче золота. Процесс хорошо изложил Абу Райхан Бируни в своей знаменитой "Минералогии"[6].



*Металлургические печи и производственная посуда X–XI вв.
в южной Фергане*



*Абу Райхан Бируни (973-1048?)
на фоне издания "Минералогии" 1963 г.*

Он писал, что иногда золото как будто сплавлено с камнем. Его размалывают на мельничных жерновах. Когда руда истолчена или перемолота ее промывают и собирают золото с помощью ртути. После этого амальгама отжимается, и оставшаяся ртуть удаляется выпариванием на огне. В ремесленной мастерской средневекового Абрлыка обнаружен стеклянный сосуд – колпачок с длинным носиком. Химик IX в. ар-Рази писал, что такими приспособлениями "ал-анбик" накрывались сосуды для улавливания легко испаряемых веществ. При

нагревании смеси ртуть испарялась в другой сосуд, где вновь охлаждалась. На месте возгонки оставалось золото. Далее оно очищалось многократным прокаливанием.

Относительная стабилизация на просторах арабского халифата способствовала возрождению Великого шелкового пути. Он действовал в Средние века до Монгольского нашествия. Возможно, это было время, когда новые страны Европы, появившиеся после падения Священной Римской империи, нуждались и в минералах ртути для быстро развивающейся алхимии.

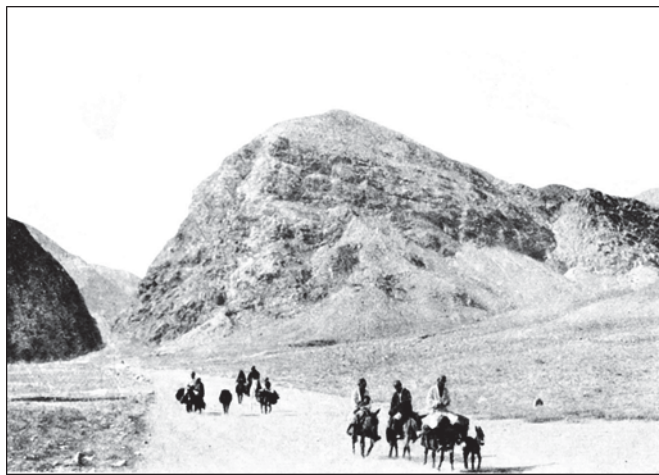
Конец XIV и начало XV вв. совпали с вторжением кочевников в пределы восточных провинций арабского халифата. В это же время европейцы открывают для себя Америку и морской путь в Индию, что создало предпосылки для постепенного затухания действия главной артерии международной торговли – Великого шелкового пути. Он надолго прекращает свое существование. Замирает жизнь на рудниках Ферганы, Мавераннахра, Афганистана. С тех пор в памяти местного населения стерлись всякие следы о существовании мощной ртутной промышленности и к нашему времени только отдельные географические названия указывают на нее – Хайдаркан – «великий рудник», Симоб – «Серебряная вода» (ртуть) и др. [7]. Центры мировой науки смещаются с мусульманского востока в бурно развивающиеся страны Западной и Центральной Европы.

Южно-Ферганский ртутно-сурьмяный пояс известный с древности вытянут в субширотном направлении вдоль горных цепей Туркестано-Алайской системы, образующих южное обрамление Ферганской долины. Наиболее важными из средневековых ртутных рудников видимо были Хайдаркан, Симоб и Чаувай [8]. Их второе рождение приходится на начало XX в.

Хайдаркан находится в пределах одноименного рудного поля, расположенного на северном склоне Алайского хребта. Месторождение разрабатывалось, вероятно, с эпохи бронзы, о чем говорят немногочисленные археологические данные. Работы на руднике велись и в средние века. Честь современного открытия месторождения Хайдаркан (1926 г.) принадлежит тогда еще студентам В.И. Попову и В.Э. Пояркову.



Д.И. Щербаков в Средней Азии (1928 г.)



Сурьмяная гора на левом берегу р. Шехимардан (1930 г.)

Д.И. Щербаков, работавший в этом регионе еще в 1914 г. в Радиевой экспедиции под руководством В.И. Вернадского, стал участником открытия Кадамжайского месторождения сурьмы. Оно расположено в 30 км к югу от г. Ферганы. Потребность в сурьме в те годы покрывалась импортом из-за границы. Посетив это месторождение, Н.М. Федоровский отдавал предпочтение Хайдаркану, как комплексному объекту. Однако впоследствии именно на базе Кадамжы был создан крупный горно-металлургический комплекс, где перерабатывались почти все сурьмяные руды страны.

На основе первых успехов геологоразведочных работ 1930–1932 гг. (А.А. Сауков, А.Ф. Соседко, Н.А. Смольянинов, А.И. Сулоев, В.Э. Поярков и др.) Хайдаркан был оценен

как чрезвычайно крупное и богатое месторождение. Необычайно радужные оценки его промышленных перспектив немедленно нашли отражение в планах промышленности. Однако после резко отрицательной оценки перспектив месторождения в 1933 г. наступил период разочарования. И до начала Великой отечественной войны работы на объекте практически не велись. И это, не смотря на исследования Д.И. Щербакова, еще в 1920–1930-е гг. выделившему ртутно-сурьмяный пояс и давшему высокую оценку его потенциала [9].

А.Е. Ферсман, Д.И. Щербаков и Н.М. Федоровский посетили объект на этапе предварительной разведки. Они отметили комплексность руд объекта (ртуть, сурьма, флюорит) и считали, что отнесение его к резервным дело временное. Это подтвердилось в годы Великой отечественной войны, когда была утрачена ртутная база Украины.

Изучение месторождений Ферганского ртутно-сурьмяного пояса позволило создать высоко рентабельное производство комплексных ртутно-сурьмяно-флюоритовых руд. Попутное исследование археологических материалов и литературных источников показало историю освоения региона на протяжении веков. Установлены как взлеты, так и падения в развитии горного промысла региона.

1. Древние авторы о Средней Азии (VI в. до н. э. – III в. н. э.) / Под ред. Л.В. Бажанова. Ташкент: Гос. изд. науч.-тех. и соц.-эконом. литературы УзССР, 1940. 171 с.
2. Сауков А.А. Хайдарканское ртутно-сурьмяное месторождение // Памирская экспедиция, 1930 г. Тр. Экспедиции Вып. III (13). Полезные ископаемые. Л.: АН СССР. С. 33–86.
3. Исламов О.И. Из истории геологических знаний в Средней Азии. Ч. II. Ташкент: “ФАН” УзССР, 1977. 136 с.
4. Мец А. Мусульманский Ренессанс. М.: Наука, Восточная литература, 1973. 473 с.
5. Сургай В.Т. Геологические закономерности локализации сурьмяно-ртутного оруденения Киргизии // Тр. Ин-та геологии АН КиргССР. Фрунзе: АН КиргССР, 1951. Вып. 1. С. 28.
6. Бируни Абу Рейхан. Собрание сведений для познания драгоценностей (Минералогия): Пер. А.М. Беленицкого. Л.: Изд-во АН СССР, 1963.
7. Поярков В.Э. Хайдаркан. Геология и рудоносность. Труды ТПЭ, вып. 62. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1937, 279 с.
8. Массон М.Е. К истории горного дела на территории Узбекистана. Ташкент, 1953. 74 с.
9. Щербаков Д.И. Избранные труды, т. I. Металлогения и геохимия Средней Азии. М.: “Наука”, 1969. 318 с.

ВЫЯВЛЕНИЕ ФОРМ СВЯЗЫВАНИЯ РТУТИ В РАСТЕНИЯХ В ПРОЦЕССЕ БИОАККУМУЛЯЦИИ МЕТОДОМ ВЭЖХ-ИСП-АЭС

^{1,2}Романова Т.Е., ^{1,2}Шуваева О.В.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

romanova-toma@mail.ru

В результате хозяйственной деятельности человека нередко происходит загрязнение окружающей среды. Среди загрязнителей особую опасность представляет ртуть, которая обладает высокой токсичностью. Высшие растения без особого вреда для себя могут накапливать опасные для животных и человека концентрации ртути. Существуют виды растений-гипераккумуляторов, которые способны аккумулировать ртуть в концентрациях, во много раз превосходящих их содержание в субстрате [1, 2]. Исследования реакций растений на присутствие ртути в среде выращивания, а также динамики содержания элемента в системе субстрат-растение немногочисленны, что связано с трудностями в постановке опытов и интерпретации результатов за счет высокой летучести некоторых форм ртути и способности к взаимопревращениям.

В настоящее время слабоизученными остаются вопросы, касающиеся механизма проникновения ртути в клетки живых организмов и ее последующего распределения и накопления. Известно, что ионы ртути и метилртути способны связываться с тиолами и образовывать устойчивые связи Hg—S. Так, комплексное соединение ртути с цистеином способно проникать через клеточные мембраны, активируя клеточный транспорт за счет своей схожести с аминокислотой [3]. Хотя теория молекулярной мимикрии была поставлена под сомнение при помощи сравнения спектров рентгеновского поглощения соответствующих соединений, в настоящее время появляются доказательства того, что ртуть и метилртуть вероятнее всего связываются и транспортируются в форме соединений с биотиолами, широко распространенными в клетках живых организмов [4]. Стоит отметить, что даже применение современных аналитических методов не позволяет получить всю необходимую информацию для изучения полной молекулярной структуры соединений ртути, образующихся в тканях организмов.

В настоящей работе предложен подход для идентификации форм связывания тяжелых металлов (на примере ртути) в водянном гиацинте, применяемом для очистки загрязненных водоемов, с использованием комплекса аналитических методов, а именно: высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ (Милихром А-02, Эконова, Новосибирск) и элемент-селективным детектированием, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС, iCap 6500 Duo, Thermo Scientific, USA), инверсионной вольтамперометрии. Изучена способность водяного гиацинта, рогоза и рдеста к аккумуляции ртути в условиях произрастания в ореоле рассеяния сульфидного хвостохранилища.

Суть применяемого подхода состоит в выделении водорастворимых соединений ртути с последующим разделением компонентов экстракта и определением основных зон, содержащих исследуемый элемент с применением метода ВЭЖХ с УФ и ИСП-АЭС детектированием. Подобраны оптимальные параметры работы приборов, обеспечивающие стабильное функционирование и максимальную чувствительность ВЭЖХ-ИСП-АЭС системы в режиме online. На примере синтезированных модельных соединений ртути с цистеином и глутатионом, которые могут образовываться в растениях, были изучены возможности метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС (рис. 1). Разделение проводилось в градиентном режиме элюирования. Параметры разделения: элюент А – 0,04% ТБАГ, 20 мМ NH₄Ac; элюент В – 0,04% ТБАГ, 20 мМ NH₄Ac; 50% ACN; скорость элюирования – 400 мкл/мин; объем пробы – 10 мкл. Параметры детектирования: скорость работы перистальтического насоса – 10 об/мин, скорость распылительного потока аргона – 0,5 л/мин, скорость охлаждающего потока аргона – 12 л/мин, мощность источника – 1350 Вт.

Выделение соединений ртути из растений проводили по модифицированной методике, с учетом литературных и собственных экспериментальных данных. Для идентификации основных форм связывания ртути проводили разделение компонентов экстракта с последующим определением основных зон, содержащих ртуть с применением методов ВЭЖХ и ИСП-АЭС. Для снижения пределов обнаружения пневматический распылитель спектрометра был заменен на гидридную приставку; система включает в себя хроматографическое разделение компонентов экстракта с восстановлением соединений до элементной ртути в режиме online и детектированием методом ИСП-АЭС. На следующем этапе исследования в выделенных из экстракта фракциях, содержащих исследуемые элементы, определяли аминокислотный состав и содержание сульфгидрильных групп.

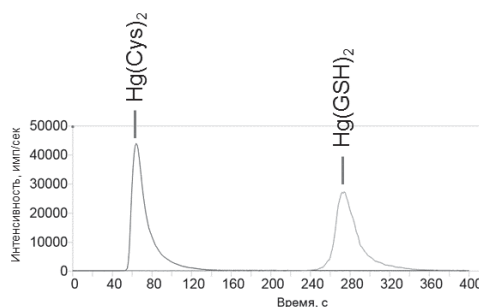


Рис. 1. Разделение соединений ртути с цистеином и глутатионом методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС. $\text{Hg}(\text{Cys})_2$ – цистеинат ртути, $\text{Hg}(\text{GSH})_2$ – глутатионат ртути.

При изучении способности растений, произрастающих в зоне сульфидного хвостохранилища, к аккумуляции элементов особое внимание уделялось ртути. Урское хвостохранилище (п. Урск, Кемеровская область, Россия) содержит отходы цианирования первичных полиметаллических медно-цинковых серноколчеданных руд и руд зоны окисления Урского месторождения, для которых характерно повышенное содержание ртути. Отходы складированы в виде отдельных куч, по логу, где располагается хвостохранилище, протекает естественный ручей, воды которого в процессе взаимодействия с сульфидным веществом подкисляются до pH 2, а состав меняется с кальций-магний-гидрокарбонатного до железо-алюминий-сульфатного [5]. Известно, что при хранении материала отходов формируются кислые дренажные растворы с высокими концентрациями элементов широкого спектра. Высвобождение и миграция этих элементов приводит к их распространению и последующему концентрированию в различных объектах окружающей среды.

В настоящей работе была изучена способность водяного гиацинта, рдеста и рогоза к аккумуляции ртути в условиях хвостохранилища, а именно, в зоне впадения дренажного ручья в реку Ур ($C_{\text{Hg}} = 0,35 \pm 0,04$ мкг/л). В качестве фоновой точки использовали искусственный пруд ($C_{\text{Hg}} < 0,01$ мкг/л). В эксперименте использовался рогоз и рдест, исконно произрастающий на данной территории. Завезенные из теплиц ИЦиГ СО РАН растения водяного гиацинта перед проведением эксперимента выдерживались на открытой воде озера течение недели для адаптации к условиям естественного водоема. Для оценки способности живых организмов к аккумуляции тех или иных элементов используют коэффициент биологического концентрирования (BCF – bioconcentration factor) [6]. $\text{BCF} = (C_t - C_0)/C_w$, где C_t – концентрация металла в ткани растения после эксперимента (мг/кг сухой массы), C_0 – концентрация металла в ткани растения до эксперимента (мг/кг сухой массы), C_w – исходная концентрация металла в среде (мг/л). Критерием высокой способности растения к аккумуляции металла является $\text{BCF} > 1000$. Наибольшие значения BCF (5600 ± 700) характерны для почвенного растения – рогоза, произрастающего на данной территории. Водные растения, водяной гиацинт и рдест, также характеризуются высокой способностью к аккумуляции ртути, $\text{BCF} = 1350 \pm 150$ и 1500 ± 170 соответственно.

Предложен подход, позволяющий получать информацию о соединениях ртути, образующихся в растениях, в процессе биоаккумуляции. Оптимизированы условия разделения и детектирования соединений ртути методами ВЭЖХ-УФ и ВЭЖХ-ИСП-АЭС. В условиях произрастания в зоне сульфидного хвостохранилища водные растения (водяной гиацинт и рдест) и почвенное растение рдест проявляют высокую способность к накоплению ртути. Подобные исследования могут способствовать увеличению эффективности очистки загрязненных территорий при применении фиторемедиации на практике.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-31971.

1. Baker A.J.M. Accumulators and excluders strategies in the response of plants to heavy metals // J. of Plant Nutrit. 1981. № 3. P. 643–654.
2. Baker A.J.M., Brooks R.R. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements: A review of their distribution, ecology and phytochemistry // Bio-recovery. 1989. № 1. P. 81–126.
3. Zalups R.K. Molecular interactions with mercury in the kidney // Pharmacol. Rev. 2000. №52. P. 113–143.
4. Krupp E.M., Mestrot A., Wielgus J., Meharg A.A., Feldmann J. The molecular form of mercury in biota: identification of novel mercury peptide complexes in plants // Chem. Commun. 2009. № 28. P. 4257–4259.
5. Густайтис М.А., Лазарева Е.В., Богуш А.А., Шуваева О.В., Щербакова И.Н., Полякова Е.В., Бадмаева Ж.О., Аношин Г.Н. Распределение ртути и ее химических форм в зоне сульфидного хвостохранилища // Доклады академии наук. 2010. № 432(5). С. 655–659.
- [6] Lu X., Kruatrachue M., Pokethitiyook P., Homyok K. Removal of cadmium and zinc by water hyacinth, *Eichhornia crassipes* // Science Asia. 2004. №. 30. P. 93–103.

СОВРЕМЕННАЯ МЕТАНОВО-РТУТНАЯ ЭМИССИЯ В ВОСТОЧНОМ ДОНБАССЕ

Рылов В.Г., Федоров Ю.А.
Институт наук о Земле, ЮФУ
fed29@mail.ru

Ртутная минерализация весьма характерна для древних рифтогенных палеоструктур, к которым относится Восточный Донбасс [1–3]. Отличительной особенностью строения и металлогении угленосных осадочно-породных бассейнов, приуроченных к таким структурам, является ограничение их зонами долгоживущих глубинных разломов, по которым могла происходить инфильтрация минерализованных гидротермальных флюидов сначала в бассейн седиментации и торфонакопления, а на последующих этапах тектоно-магматической активизации (P_2 – T_1 , J_{2-3}), совместно с золотом и полиметаллами – в дислоцированную угленосную толщу [4].

Среди приоритетных индикаторов загрязнения окружающей природной среды в углепромышленных районах Донбасса важнейшими являются такие оценочные параметры как обогащённость горно-породного массива ртутью, токсичным элементом 1-го класса опасности, и аномальный характер газоносности угольных пластов [5]. По имеющимся сведениям, [6, 7], ртуть остаётся единственным из тяжелых металлов, чьи концентрации в атмосферных осадках, природных водах и донных отложениях региона, по крайней мере, до 2006 г., не имели тенденции к снижению. В свою очередь метан, как и углекислый газ, является парниковым газом, негативное воздействие которого на атмосферу в региональном и глобальном масштабах хорошо известно. Эти обстоятельства, а также часто регистрируемая связь концентраций и потоков ртути и метана в окружающей природной среде [8–10], предопределили необходимость данного исследования.

Изучение ртути в пробах угля, отобранных из промышленных шахтопластов Восточного Донбасса, проведено на приборе АРП-1 атомно-абсорбционным методом без предварительного озоления проб. В качестве опорных были выбраны продуктивные угленосные толщи свит C_2^3 – C_2^7 , разрабатываемые шахтами в пределах Шахтинско-Несветаевского, Сулино-Садкинского, Гуково-Зверевского, Краснодонецкого и Каменско-Гундоровского районов Восточного Донбасса, а также разведанные буровыми скважинами до глубины от 300 до 1000 м на участках – Сулинский № 1 и Садкинский – Северный. По результатам исследования 378 проб, построены гистограммы распределения элемента, сгруппированные по выделенным геоэкологическим районам Восточного Донбасса – Северному, Центальному (с двумя подрайонами – Садкинскому – Северному и Гуково-Зверевскому) и Южному – Шахтинско-Несветаевскому. В связи с тем, что распределение ртути в проанализированных пробах характеризовалось высокой дисперсией (от 0 до 40,96 г/т или мкг/г), гистограммы были построены в логарифмическом масштабе (рис.1).

На графике распределения ртути в углях Восточного Донбасса имеют отчетливый 2–3 вершинный характер, что обусловлено полихронным и полигенным характером накопления элемента в угленосных отложениях. Известно, что наиболее высокие концентрации ртути установлены для угленосных осадочно-породных бассейнов, которые приурочены к ртутным поясам земли [6, 11]. К одному из таких поясов приурочен и Донецкий угольный бассейн, в палеозойских отложениях которого выделяется 3 основные формы нахождения ртути: металлическая (самородная), ртуть в виде органно-минеральных соединений и сульфидная, в ассоциации с осадочно-диагенетическим пиритом (рис. 2). Наличие элементной ртути определяет естественное «ртутное дыхание»

угленосных толщ. Эпигенетическое перераспределение ртути, приводящее к её локальному накоплению в отдельных угольных пластах по зонам трещиноватости в виде киновари, может быть обусловлено протеканием низкотемпературного гидротермального процесса, по типу углеводородной флюидизации [12].

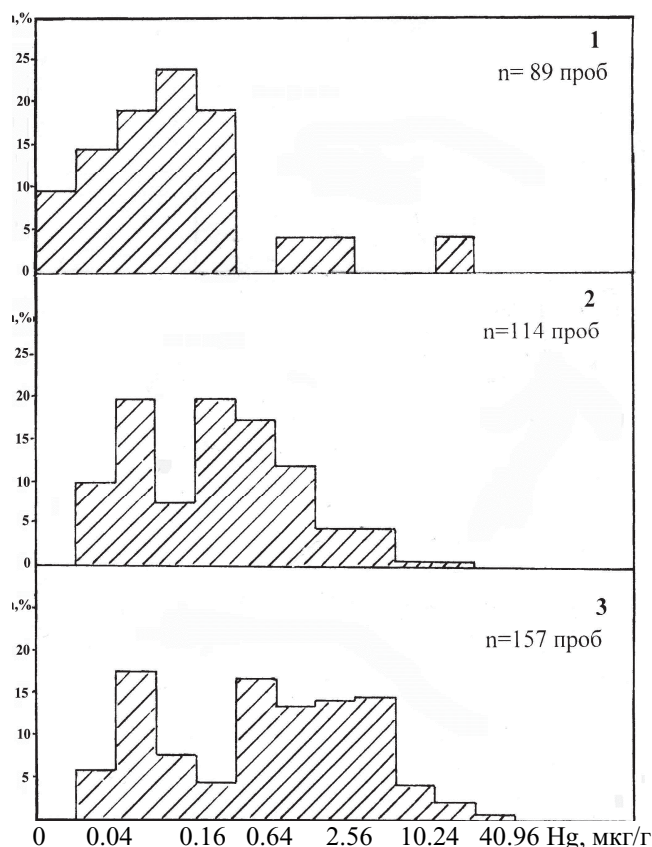


Рис. 1. Гистограммы распределения ртути в углях газоносных пластов по горнопромышленным районам Восточного Донбасса: 1 – Каменско-Гундоровскому, 2 – Сулино-Садкинскому, 3 – Шахтино-Несветаевскому.

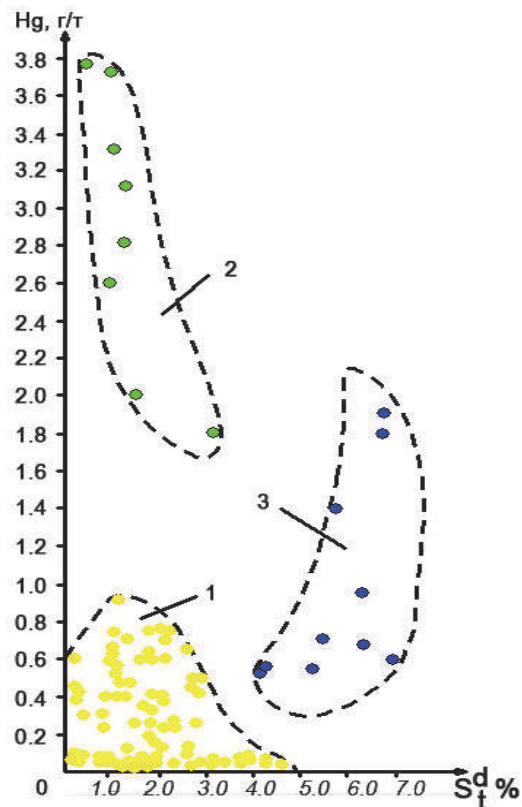


Рис. 2. Зависимость содержания ртути от серы в углях Восточного Донбасса. Формы ртути: 1 – в виде органических соединений (фоновые); 2 – металлическая (резко аномальные); 3 – сульфидная (аномальные).

В процессе ранее проведенных поисковых работ, высокие концентрации ртути обнаружены в песчаниках и жильных образованиях, локализованных вдоль трех линейно вытянутых в широтном направлении структурно-тектонических зон: Марьевско-Северодонецкой купольной структуры, Северной зоны мелкой складчатости, а также приосевой части Главной антиклинали, приуроченной к Сулино-Константиновскому глубинному разлому.

Аномально высокие содержания ртути (1,0–11,0 г/т) были обнаружены также в шахтах Свердловского района (сопредельной с Ростовской областью части Украины), в породах непосредственной кровли и почвы угольного пласта. Сходные данные по разрабатываемым угольным пластам Шахтинско-Несветаевского района, полученные методом нейтронно-активационного анализа, приводятся в работе Л.Я. Кизильштейна [13].

Таким образом, выявленный высокодисперсный характер распределения ртути в проанализированных пробах, подтверждает ранее сделанное предположение о том, что её накопление в углепородных формациях карбона Восточного Донбасса генетически связано, по меньшей мере с двумя самостоятельными процессами. Первый – осадочно-диагенетический, обусловил площадной характер распределения элемента в пределах палеозойского бассейна седиментации. Особенностью его проявления является закономерное снижение значений «фоновых» концентраций ртути в углях выделенных районов, в направлении от Главной антиклинали к Северной зоне мелкой складчатости (в среднем от 2,0 мкг/г до 0,12 мкг/г). Со вторым процессом – наложенным, связано перераспределение и локальное накопление ртути в отдельных структурно-тектонических зонах, пересекающих угольные пласты. Содержания элемента в этом случае достигало более высоких – аномальных и резко аномальных значений, составляя в среднем по отдельным зонам от 2,5–5,0 до 40,9 (и более) мкг/г.

С учетом изложенного выше материала, нами произведена предварительная оценка степени опасности загрязнения прилегающих к отвалам земель по отношению к ртути, в пределах нормативно-установленных границ санитарно-защитной зоны терриконика (радиус СЗЗ - 500 м, площадь СЗЗ – 0,785 км²).

В выполненных расчетах, в качестве исходных, использованы следующие данные:

- Результаты объемного моделирования внутреннего строения отвалов конической и хребтовидно-конической формы, по гранулометрическому и вещественному составу отходов;
- Основные геотехнологические параметры терриконов, различающихся по физико-химическому состоянию складированных пород (горящий, не горящий, перегоревший) и распределению ресурсов горючих материалов по зонам отвала, снизу-вверх: крупно-блоковой, средне-блоковой и мелко-блоковой;
- Обобщенные результаты инвентаризации 337 не горящих и перегоревших отвалов Ростовской области.

Как видно из ниже приведенных материалов, содержания ртути в изученных пробах угля и вмещающих пород, значительно варьируют для изученных геоэкологических районов и шахтных полей. Так, в углях Северного района, установлены самые низкие содержания этого элемента, изменяющиеся от нулевых значений до 0,38 мкг/г (в среднем 0,12 мкг/г). В локальных зонах субмеридионального и диагонального простираения содержание ртути в пробах угля достигало 10,0 мкг/г и более.

В пределах Центрального района распределение ртути оказалось крайне неравномерным. В Гуково-Зверевском подрайоне её содержание изменялось от 0,02 до 5,12 мкг/г (в среднем 0,32 мкг/г при частоте встречаемости проб с вышекларковыми значениями 73%). В углях разведочного участка Садкинский-Северный были установлены более высокие концентрации ртути – от 0,16 до 20,48 мкг/г (в среднем 4,9 мкг/г, при частоте встречаемости значимых проб около 50%). Обращает на себя внимание тот факт, что в пробах с аномально высокими значениями содержаний ртути, совершенно отсутствовали фоновые концентрации элемента, находящиеся на гистограмме в области значений 0,02–0,16 мкг/г, что, по-видимому, связано с эпигенетическим характером её перераспределения в локальных зонах угленосного массива, под воздействием гидротермально-метасоматических процессов.

Угли Южного района характеризуются площадным характером распределения повышенных содержаний ртути на уровне 2 мкг/г, при широкой дисперсии её значений в проанализированных пробах (от 0,2 до 40,96 мкг/г).

С учетом приведенных результатов, осуществлена оценка потенциальной опасности загрязнения техногенных ландшафтов по отношению к ртути вблизи перегоревших терриконов. Расчеты выполнены отдельно для трех геоэкологических районов Восточного Донбасса – Северного, Центрального и Южного, которые как установлено [5] совпадают с тремя одноименными структурно-тектоническими блоками.

Северный район. В процессе эксплуатации шахт в отвалах было накоплено 8,3 млн. тонн горючих материалов (угольных частиц и колчедана); в настоящее время оцененный объем складированных отходов угледобычи – 89,4 млн. тонн (перегоревших пород – 75,1 млн. тонн, термически не преобразованных – 14,3 млн. тонн); первоначальный объем ртути разных форм, связанных с органикой и колчеданом – 1000 кг; предполагаемая эмиссия ртути в результате горения отвалов при коэффициенте перехода элемента в газовую фазу ($K_{пгф.} = 0,9$) – 900 кг (1000 кг*0,9), осталось в не горящих отвалах – 160 кг; интенсивность загрязнения территории – 21,8 г/км² (420 г: 4130 км²/10 лет).

Центральный район: в процессе эксплуатации шахт в отвалах было накоплено 10,3 млн. тонн горючих материалов (угольных частиц и колчедана); в настоящее время оцененный объем складированных отходов угледобычи – 110,8 млн. тонн (перегоревших пород – 42,5 млн. тонн, термически не преобразованных – 68,3 млн. тонн); первоначальный объем ртути разных форм, связанных с органикой и колчеданом – 3300 кг; предполагаемая эмиссия ртути в результате горения отвалов при коэффициенте перехода элемента в газовую фазу

(Кпгф. = 0,9) – 2970 кг ($3300\text{кг} \cdot 0,9$), осталось в не горящих отвалах – 2030 кг; интенсивность загрязнения территории – $87,1 \text{ г/км}^2/\text{год}$ ($2970 \text{ кг} : 3410 \text{ км}^2/10 \text{ лет}$).

Южный район: в процессе эксплуатации шахт в отвалах было накоплено 13–6 млн. тонн горючих материалов (угольных частиц и колчедана); в настоящее время оцененный объем складированных отходов угледобычи – 146,6 млн. тонн (перегоревших пород – 51,9 млн. тонн, термически не преобразованных – 94,7 млн. тонн); первоначальный объем ртути разных форм, связанных с органикой и колчеданом – 27200 кг; предполагаемая эмиссия ртути в результате горения отвалов при коэффициенте перехода элемента в газовую фазу (Кпгф.=0,9) – 8721 кг ($9690 \text{ кг} \cdot 0,5$), осталось в не горящих отвалах – 17510 кг; интенсивность загрязнения территории – $476,5 \text{ г/км}^2$ ($9690 \text{ кг} : 1830 \text{ км}^2/10 \text{ лет}$).

По результатам проведенных исследований, потенциальная опасность загрязнения ландшафтов ртутью, обусловленная процессами угледобычи, углепереработки, отсыпки и последующей трансформации шахтных отвалов, может быть оценена для Северного, Центрального и Южного геоэкологических районов Восточного Донбасса, соответственно, как: низкая, низкая – средняя (локально) и высокая. Анализ материалов также показал, что зоны повышенных (до аномальных) концентраций ртути, установленные в виде локальных пятнисто-полосовых аномалий в пределах угленосных территорий Восточного Донбасса, зачастую пространственно совпадают с зонами аномально высокой метаноносности угольных пластов (от 18 до $25 \text{ м}^3/\text{т}$ с.б.м. и более), что наиболее отчетливо проявлено в антрацитовых углях Сулино-Садкинской котловины и Краснодонецкого углепромышленного района. Установление такой закономерности предполагает возможность стационарной природной эмиссии угольного метана и ртути, которая усиливается техногенным вмешательством человека в процессе разведки, добычи и переработки угля, а также в результате угле- и породно-газовых выбросов, взрыва шахтного метана и горения террикоников.

Выводы

1. На основании приведенных данных опробования углей и вмещающих пород допускается универсальный механизм формирования ртутной минерализации в угленосных свитах за счет мобилизации глубинными растворами различного происхождения собственных минерагенических ресурсов Восточно-Донбасского осадочно-породного бассейна.

2. Выявленная пространственная связь между аномальными значениями природной газоносности углей и содержанием в них ртути, свидетельствует о существовании активизированных разработкой угольных месторождений локальных участков природной метанортутной эмиссии, что особенно актуально сейчас, когда возникла потребность в оперативном проведении инвентаризации метана, как парникового газа и квотирования его выбросов в атмосферу

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов НШ-5548.2014.5 и № 5.1848.2014/К.

1. Дворников А.Г., Кирикилица С.И. Ртутоносность углей Донецкого бассейна. М.: Недра, 1987. 158с.
2. Угольная база России. Т. 1. Угольные бассейны и месторождения Европейской части России. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. 483 с.
3. Mercury in coal: a review. Part 1. Geochemistry/International Journal of Coal Geology. 62 (2005) / 107–134.
4. Давыденко Д.Б., Зеленщиков Г.В., Бекезина А.Г. Вопросы глубинной тектоники и магматизма в связи с перспективами золотоносности западных площадей Восточного Донбасса // Труды ЮНЦ РАН.
5. Рылов В.Г., Федоров Ю.А., Гамов М.И. Геолого-структурное районирование Восточного Донбасса с привлечением данных по содержаниям ртути и метана в угольных пластах. Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки, 2012, № 2, с. 107–111.
6. Фёдоров Ю.А., Березан О.А., Величко М.Л. и др. Распределение и уровни концентрации ртути в атмосфере и водоемах Азовского моря. В кн.: Экосистемные исследования Азовского моря и побережья. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2002. С.150–166.
7. Фёдоров Ю.А. Ртуть и метан: особенности образования и распределения в поверхностных водах // Проблемы гидрометеорологии и геоэкологии. Ростов – н/Д: СКНЦ ВШ, 2004. С. 200–213.

8. Федоров Ю.А., Рылов В.Г. Геоэкологическое районирование техногенной нарушенности Восточного Донбасса с привлечением данных по концентрациям и эмиссионным потокам ртути и метана // Дегазация Земли: геофлюиды, нефть и газ. Парагенезисы в системе горючих ископаемых. М.: Геос, 2006. С. 269–272.
9. Фёдоров Ю.А. Стабильные изотопы и эволюция гидросферы. М.: МО РФ Центр «Истина», 1999. 370 с.
10. Фёдоров Ю.А., Рылов В.Г., Чумаченко Ю.А. и др. Метаново-ртутная эмиссия и её влияние на окружающую среду // Тез. докл. «Экологические проблемы. Взгляд в будущее». Ростов н/Д: ООО «ЦВВР», 2004. С. 152–154.
11. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Проблема ртути в углях. Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН № 10, 2004, С. 6–12.
12. Труфанов В.Н., Гамов М.И., Рылов В.Г. и др. Углеродная флюидизация ископаемых углей Восточного Донбасса. Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 2004. 270 с.
13. Кизильштейн Л.Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях. Ростов н/Д: СКНЦ ВШ, 2002. 295 с.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТРАНСПОРТА РТУТИ В СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ (ЮЖНАЯ КАМЧАТКА)

¹Рычагов С.Н., ¹Нуждаев А.А., ²Степанов И.И.

¹Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский
rychsn@kscnet.ru, envi@kscnet.ru

²ОАО «Александровская опытно-методическая экспедиция»
stepanovvi@mail.ru

Исследование поведения ртути в природных системах остается одним из наиболее актуальных направлений фундаментальной науки. В областях современного и четвертичного вулканизма значительная часть ртути, поступающей к дневной поверхности, связана с островными дугами, как наиболее проницаемыми структурами земной коры, в пределах которых Hg создает положительные аномалии в гидротермальных системах [1–3]. На высокую подвижность соединений ртути в гидротермальном процессе обращал внимание еще А.А. Сауков с коллегами [4]. Гидротермальным системам посвящено много исследований, в т.ч. касающихся геохимии ртути [5–8]. Но вопросов не становится меньше, несмотря на общее понимание большой роли Hg как индикатора магматических, структурных, геодинамических, геотермальных, минералорудообразующих и др. процессов; ее влияния на биосферу и экологию регионов. Ключевую роль в расшифровке причин высокой подвижности ртути может иметь изучение ее поведения в гидротермальных системах [3, 8, 9]. В настоящем докладе представлена модель транспорта (геохимического цикла) ртути на примере гидротермальных систем Паужетско-Камбально-Кошелевского геотермального (рудного) района Южной Камчатки (рис. 1). Детальная характеристика объектов исследований (вулканических массивов, основных гидротермальных систем, эксплуатируемых и разведанных геотермальных месторождений, термоаномалий и термальных полей) приведена в [9, 10].

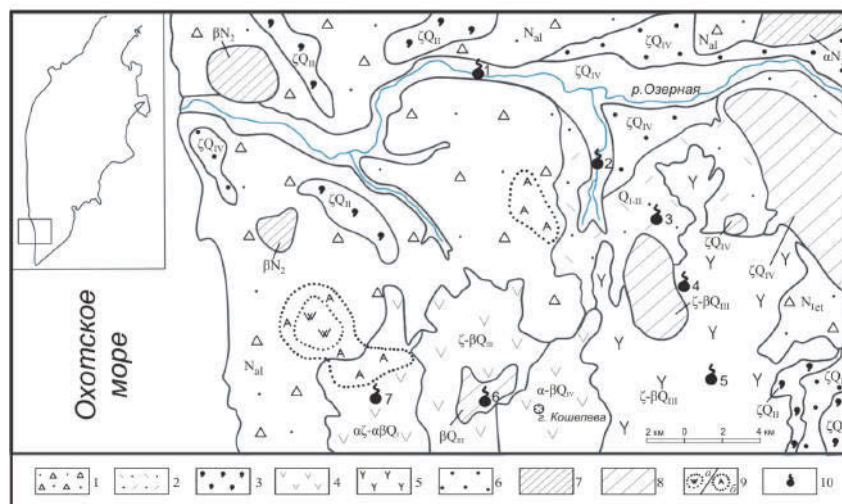


Рис. 1. Геологическая схема Паужетско-Камбально-Кошелевского геотермального (рудного) района, Южная Камчатка. 1 – лаво-пирокластические и вулканогенно-осадочные нерасчлененные отложения фундамента неогенового возраста; 2 – вулканогенно-осадочные отложения паужетской свиты; 3 – игнимбриты, дациты и риодациты среднечетвертичного возраста; 4 – лавовые комплексы Кошелевского вулканического массива; 5 – вулканииты Камбального хребта; 6 – пемзовые отложения дацитов верхнечетвертичного возраста; 7 – субвулканические и экструзивные тела базальтов и андезитов неогенового возраста; 8 – экструзивно-субвулканические тела средне- и верхнечетвертичного возраста от основного до кислого состава; 9 – поля гидротермально измененных пород: а – вторичных кварцитов, б – аргиллизитов; 10 – основные современные термоаномалии района: 1 – Первые Горячие Ключи, 2 – Вторые Горячие Ключи (Паужетское эксплуатируемое геотермальное месторождение), 3 – Северо-Камбальная, 4 – Центрально-Камбальная, 5 – Южно-Камбальная, 6 – Верхне-Кошелевская, 7 – Нижне-Кошелевская (одноименное разведанное геотермальное месторождение).

Методика исследований включала: 1) проведение полевых работ (изучение опорных геологических разрезов, отбор керн глубоких и картировочных скважин, проходку шурфов и скважин на термальных полях с послойным отбором материала, систематическое опробование солевых и др. твердых отложений; отбор всех типов природных вод, конденсата пара и поровых растворов), 2) пробоподготовку по стандартным методикам [3, 9] (консервирование водных проб и паро-газовой смеси выполнено согласно методике, разработанной Л.Д. Андрулайтис в ИГХ СО РАН), 3) аналитические исследования в ИВиС ДВО РАН (И.И. Степанов) и в ИГХ СО РАН (Л.Д. Андрулайтис и О.С. Рязанцева).

Фактические данные комплексных исследований свидетельствуют о том, что исходные горные породы (распространенные за пределами гидротермальных систем) характеризуются самым низким (фоновым) уровнем концентраций Hg (рис. 2). Наиболее высокими, до ураганных, значениями выделяются гидротермальные глины современных термоаномалий и мономинеральные фракции пирита, выделенного из глин и донных осадков. Солевые отложения отмечаются резко неоднородным распределением Hg, повышенные значения характерны для солей сложного состава, включающих сульфиды.

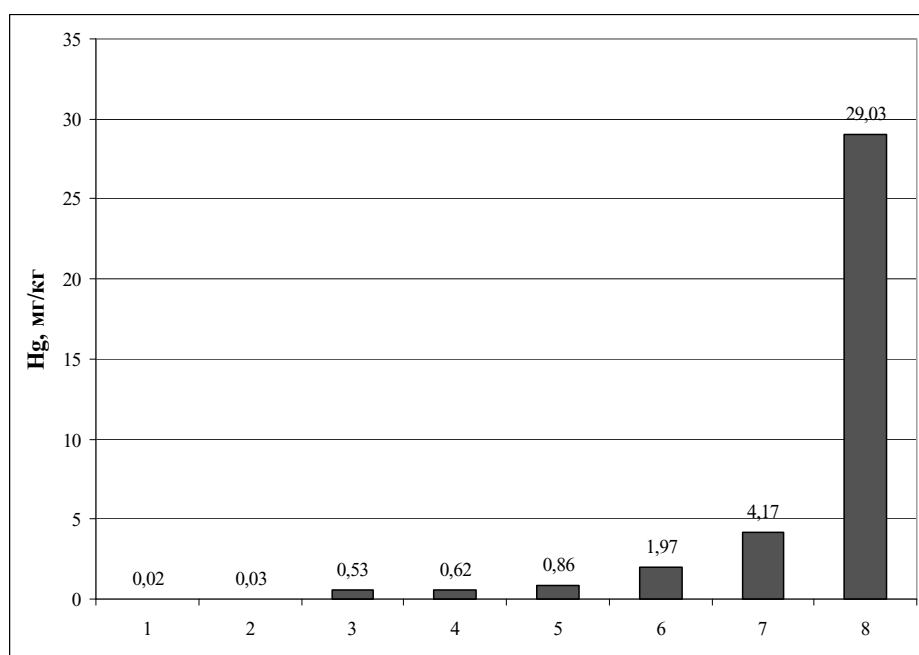


Рис. 2. Средние значения содержания ртути в различных типах твердых отложений. 1 – неизменные горные породы; 2 – лимонит-гематитовые образования («плащи» на поверхности термальных полей); 3 – солевые отложения; 4 – монокварциты; 5 – опалиты и вторичные кварциты; 6 – кремнисто-сульфидные корки на устьях паро-газовых струй; 7 – гидротермальные глины; 8 – мономинеральная фракция пирита.

Гидротермально измененные породы, образовавшиеся на начальных этапах эволюции гидротермальных систем (пропилиты, вторичные кварциты и монокварциты) содержат, в среднем, повышенные концентрации Hg. При существенном объеме этих пород в структуре гидротермальной системы ($> 10 \text{ км}^3$) запасы ртути в них составляют тысячи тонн [9]. Таким образом, гидротермально измененные породы могут служить вторичным источником ртути в современном гидротермальном процессе (см. Заключение). Распределение ртути в природных водах и конденсате пара показывает закономерное увеличение концентраций от фоновых вод (снеговых и речных) к смешанным термальным водам и растворам, которые формируются в грязе-водных котлах (рис. 3). Высокие содержания Hg в конденсате пара подтверждают представления о ведущей роли паро-газовой фазы, как агента в переносе атомарной ртути [2]. Обращают на себя внимание ураганные значения Hg в поровых растворах из гидротермальных глин, что характерно, прежде всего, для начальных этапов аргиллизации

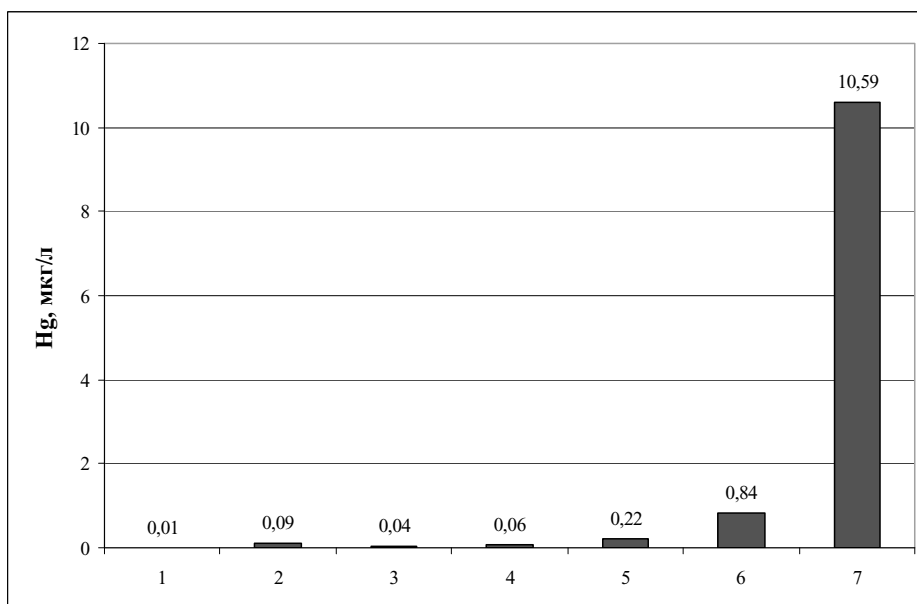


Рис. 3. Средние значения содержания ртути в природных водах. 1 – снеговая вода; 2 – морская вода; 3 – речная вода; 4 – смешанные воды; 5 – гидротермальные растворы из грязе-водных котлов; 6 – пароконденсат; 7 – поровые растворы из гидротермальных глин.

пород [11]. Показательно распределение Hg по разрезу кремнистых осадков, образующихся вследствие излива термальных вод на дневную поверхность (рис. 4). Ртуть высаживается из нейтральных (щелочных) хлоридно-гидрокарбонатных растворов сложного катионного состава практически на фоновом уровне. Но основание толщи таких осадков накапливает ртуть, вероятно, за счет высокой сорбционной емкости илестого и захораниваемого здесь органического материала.

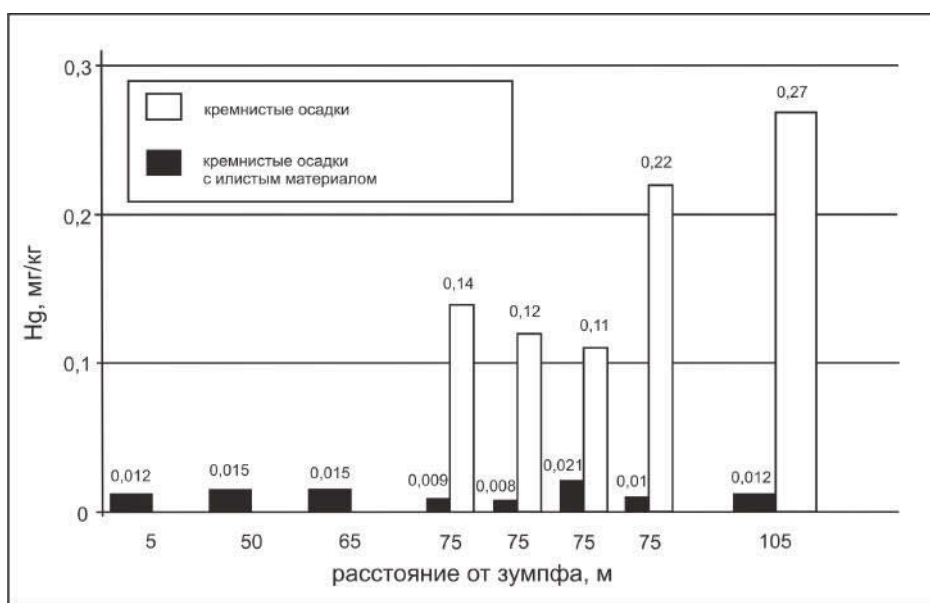


Рис. 4. Распределение ртути в кремнистых отложениях, образующих «плащ» на изливе парогидротерм из скважины ГК-3 (Паужетское геотермальное месторождение). Пробы отобраны последовательно от зумпфа скважины до фронтальной части «плаща». На расстоянии 75 м выполнен профиль из 4-х разрезов вкрест простирания отложений.

В свете изложенного, представляется следующая концептуальная модель транспорта (геохимического цикла) ртути в структуре современной гидротермальной системы (рис. 5).

Hg переносится из нижних высокотемпературных горизонтов системы (от источника тепла, которым чаще всего служит горячее магматическое тело) в составе некоего флюида. Поднимаясь к дневной поверхности, флюид влияет на состав глубинных термальных вод и, соответственно, обогащает их соединениями ртути. Таким образом, в вышележащей области формируются перегретые хлоридно-гидрокарбонатные сложного катионного состава газонасыщенные воды; в транспорте ртути, как и других металлов, широкое участие могут принимать хлоридные комплексы, что отмечают многие исследователи. В зоне активного смешения восходящих термальных и инфильтрационных метеорных вод (зоне гипергенеза) основным агентом переноса ртути к дневной поверхности служит парогазовая смесь. Hg экстрагируется также из вмещающих гидротермально-метасоматических пород за счет циркуляции трещинно-поровых гидротермальных растворов и постепенно (?) отгоняется из недр гидротермальных систем в зону гипергенеза. Зона гипергенеза гидротермальных систем прогрес-

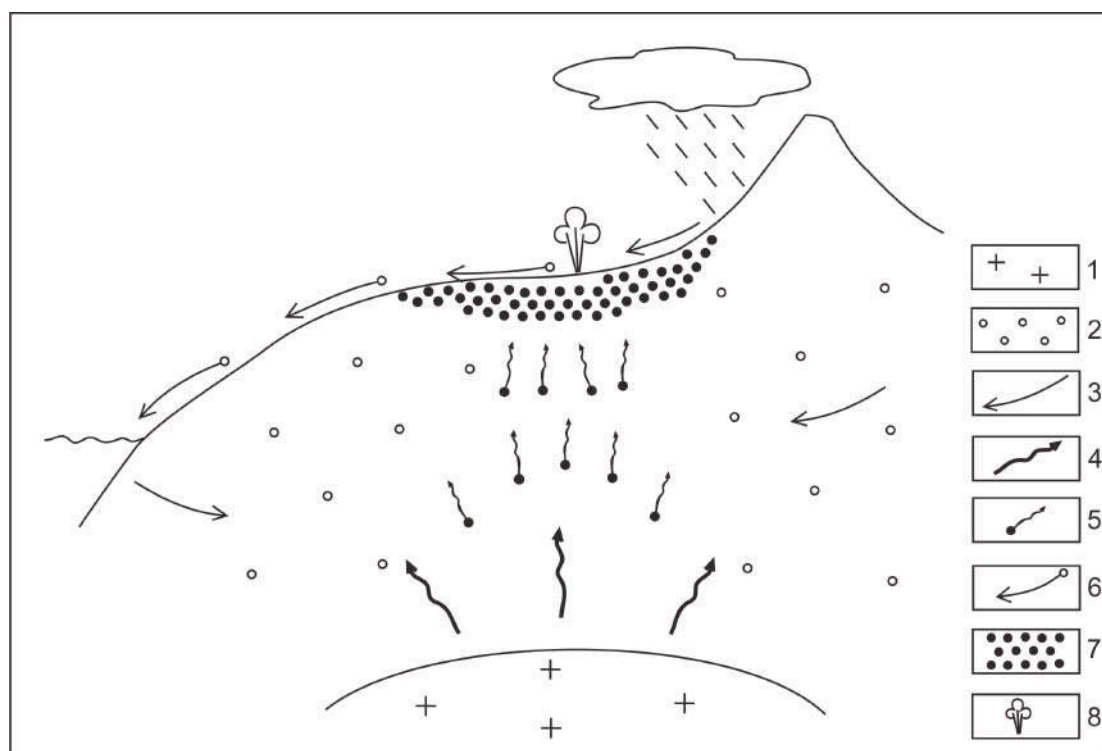


Рис. 5. Модель геохимического цикла ртути в современной гидротермальной системе Южной Камчатки. 1 – глубинный источник тепла; 2 – вмещающие породы, содержащие ртуть; 3 – движение метеорных и морских вод, питающих гидротермальную систему; 4 – глубинный флюид; 5 – транспорт ртути гидротермальными растворами; 6 – транспорт ртути метеорными водами; 7 – области накопления ртути в верхней части зоны гипергенеза гидротермальной системы; 8 – разгрузка парагидротерм на дневной поверхности.

сивного (первого, высокотемпературного) этапа развития служит эффективным геохимическим барьером ртути за счет широкого распространения аргиллизированных пород. При остывании системы значительная часть объема Hg, находящейся в породах и в парогазовой фазе, отгоняется из ее недр. Отгонка происходит даже из нижних слоев близповерхностной толщи гидротермальных глин – вплоть до фоновых значений. На дневной поверхности происходит «вымывание» Hg из глин, кремнистых и др. осадков: таким образом осуществляется механический и химический транспорт ртути разгружающимися термальными и метеорными водами к границам гидротермальных систем. Далее, определенная часть ртути, по-видимому, поступает с инфильтрационными водами в недра гидротермальной системы. Образуется конвективная саморегулирующаяся система, в которой Hg служит элементом-индикатором температуры, динамики, физико-химических свойств теплоносителя и относительного возраста (зрелости) гидротермальной системы и термальных полей. Результаты исследований

могут представлять интерес для оценки влияния гидротермальных систем, как правило, обогащенных ртутью, на биосферу и экологию областей современного и древнего вулканизма.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ (13-05-00262, 14-05-31158, 14-05-31263).

1. Озерова Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование. М.: Наука. 1986. 232 с.
2. Трухин Ю.П., Степанов И.И., Шувалов Р.А. Ртуть в современном гидротермальном процессе. М.: Наука. 1986. 199 с.
3. Рычагов С.Н., Степанов И.И. Гидротермальная система вулкана Баранского, о-в Итуруп: особенности поведения ртути в недрах // Вулканология и сейсмология. 1994. № 2. С. 41–52.
4. Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А. Очерки геохимии ртути. М.: Наука. 1972. 336 с.
5. Сугробов В.М. Геотермальные ресурсы Камчатки, классификация и прогнозная оценка // Изучение и использование геотермальных ресурсов в вулканических областях. М.: Наука. 1979. С. 26–35.
6. Кононов В.И. Геохимия термальных вод областей современного вулканизма (рифтовых зон и островных дуг) // Труды ГИН, вып. 379. М.: Наука. 1983. 216 с.
7. Структура гидротермальной системы. М.: Наука. 1993. 298 с.
8. Рычагов С.Н., Нуждаев А.А., Степанов И.И. Поведение ртути в зоне гипергенеза геотермальных месторождений (Южная Камчатка) // Геохимия. 2009. № 5. С. 533–542.
9. Рычагов С.Н., Нуждаев А.А., Степанов И.И. Ртуть как индикатор современной рудообразующей газо-гидротермальной системы (Камчатка) // Геохимия. 2014. № 2. С. 145–157.
10. Белоусов В.И. Геология геотермальных полей. М.: Наука. 1978. 176 с.
11. Нуждаев А.А., Рычагов С.Н. Особенности поведения ртути в зоне гипергенеза Нижне-Кошелевской геотермальной системы (Южная Камчатка) // Материалы региональной конференции «Вулканизм и связанные с ним процессы», посвященной Дню вулканолога. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН. 2014.

РТУТЬ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ АРМЕНИИ

Сагателян А.К., Саакян Л.В., Беляева О.А.

*Центр эколого-ноосферных исследований Национальной Академии наук Армении,
Ереван, Армения*

Ртуть не является экзотическим элементом для территории республики – здесь известны рудопрооявления и пункты минерализации киновари, последняя также устанавливается в потоках рассеяния ряда речных бассейнов [1].

В то же время, до последних лет, каких-либо целевых исследований по загрязнению ртутью окружающей среды не проводилось и в международных публикациях можно найти лишь расчетные данные [2], согласно которым в 2009 г. суммарная эмиссия ртути на территории Республики Армения составила 222,723 кг, из которых большая часть приходится на производство меди – 88,057 кг, цемента – 57,094 кг, извлечение золота на крупных рудниках – 46,728 кг, отходы и другие выбросы, а также размещение на мусорных свалках негодного оборудования и материалов. Помимо этого, некоторое количество ртути образуется от амальгам, сжигания различных типов топлива и мусора и пр. Необходимо отметить, что это расчетные статистические данные, которые не отражают ни реальной перечень источников загрязнения, ни уровень загрязнения ртутью различных объектов окружающей среды.

Для оценки проблемы загрязнения окружающей среды ртутью в работе дано обобщение данных комплексных эколого-геохимических исследований, выполненных в последние годы подразделениями Центра в ряде горнорудных районов и столице республики – г. Ереване [3, 4, 5].

В целом, для территории республики характерно наличие в отдельных районах повышенных содержаний тяжелых металлов (Mo, Pb, Cu, Zn) – так называемые биохимические провинции [6, 7]. В пределах последних локализованы рудные месторождения, часть которых активно эксплуатируется. В геохимическом ландшафте преобладают главные рудные элементы, и экосистемы эволюционно адаптированы к их высоким естественным концентрациям. Однако руда содержит незначительные концентрации элементов-примесей, не имеющих экономического значения и, как правило, не фиксирующиеся в природных субстратах до начала освоения месторождений.

В процессе добычи и переработки руды эти извлеченные из недр элементы поступают в отвалы и отходы (хвосты) производства, где в новых условиях мобилизуются и вовлекаются в биогеохимические миграционные процессы, становясь по причине своих биоаккумуляционных свойств, значительным фактором экологического риска.

Как показали исследования, ртуть является одним из таких элементов-примесей для некоторых месторождений, где, по ряду причин, наличие ртути не учитывалось при разработке технико-экономического обоснования эксплуатации месторождения, и поэтому не выполнялся мониторинг ртутного загрязнения.

Характерным примером является крупное медно-молибденовое месторождение Каджаран, на базе которого с 1959 г. действует горно-обогатительный комбинат. В течение десятилетий отходы комбината аккумулировались в хвостохранилищах (Пхрут, Даразами, Вохчи), поверхность которых (в общей сложности 125 га) в начале 80-х годов прошлого века была рекультивирована насыпными почвогрунтами.

После распада СССР, в новых социально-экономических условиях, хвостохранилища остались без должного внимания, и местное население начало активно развивать здесь сельскохозяйственную деятельность: выпас скота, огородничество.

Исследование покрывающих хвостохранилища почвогрунтов показало превышения в них ПДК главных рудных элементов: меди, молибдена и одновременно наличие элементов первого класса опасности: ртути и мышьяка в концентрациях, превышающих норму в 1,7–2,5 раза (рис. 1).

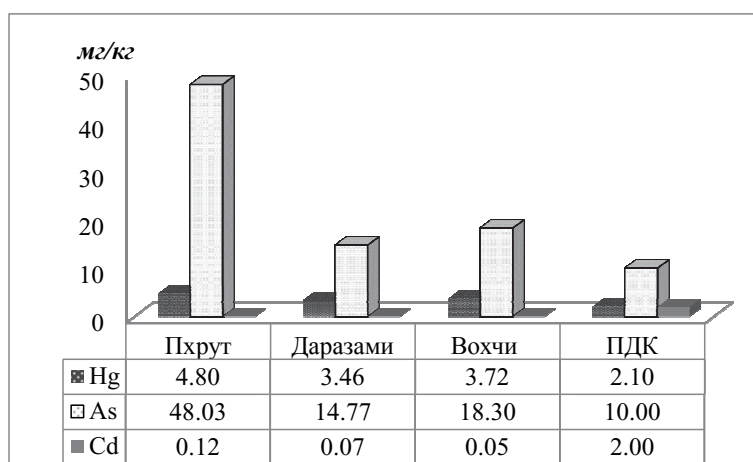


Рис. 1. Содержания элементов первого класса опасности в почвогрунтах рекультивированных хвостохранилищ.

Прослеживание миграции элементов по цепи почва – растение выявило повышенные концентрации ртути практически во всей сельхозпродукции, выращиваемой на загрязнённых почвах. На рисунке 2 показаны содержания ртути в картофеле, выращиваемом на территории рекультивированных хвостохранилищ.

Аналогичная картина установлена для кормовых трав (рис. 2). Дальнейшее прослеживание по пищевой цепи выявило наличие ртути в молоке коров (рис. 3).

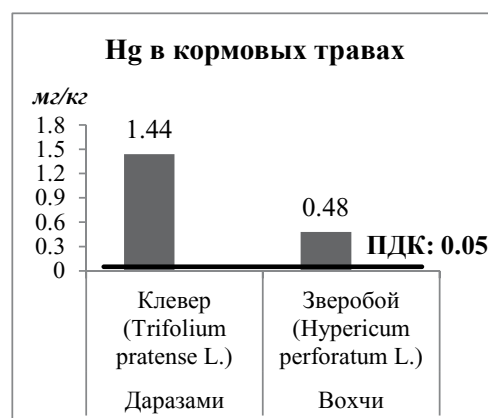
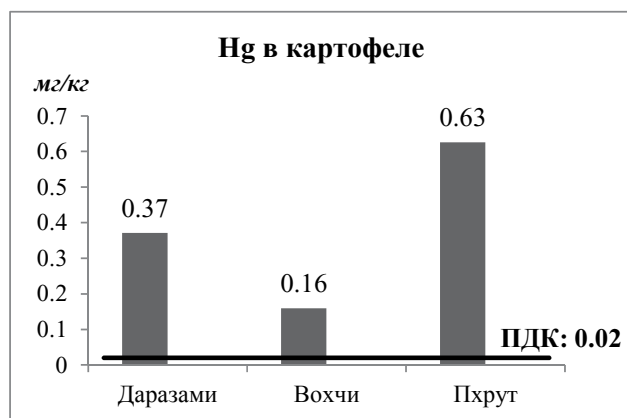


Рис. 2. Содержание ртути в картофеле и кормовых травах на территории рекультивированных хвостохранилищ.

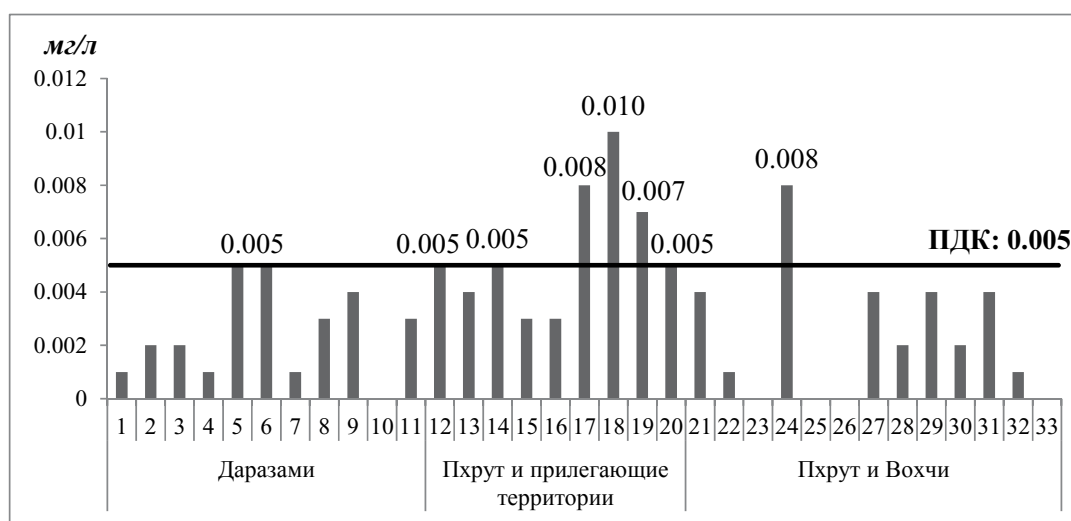


Рис. 3. Содержание ртути в молоке коров, пасущихся на территории рекультивированных хвостохранилищ.

Помимо старых хвостохранилищ, загрязнение ртутью установлено на действующем хвостохранилище, на расстоянии около 30 км от комбината. Анализ условно чистой воды, вытекающей из хвостохранилища, показал более чем шестикратное превышение содержаний ртути над ПДК (рис. 4). Данная вода беспрепятственно примешивается к ирригационной сети и, как результат, наличие высоких содержаний ртути в овощах, выращиваемых на орошаемых этой водой почвах (рис. 4).

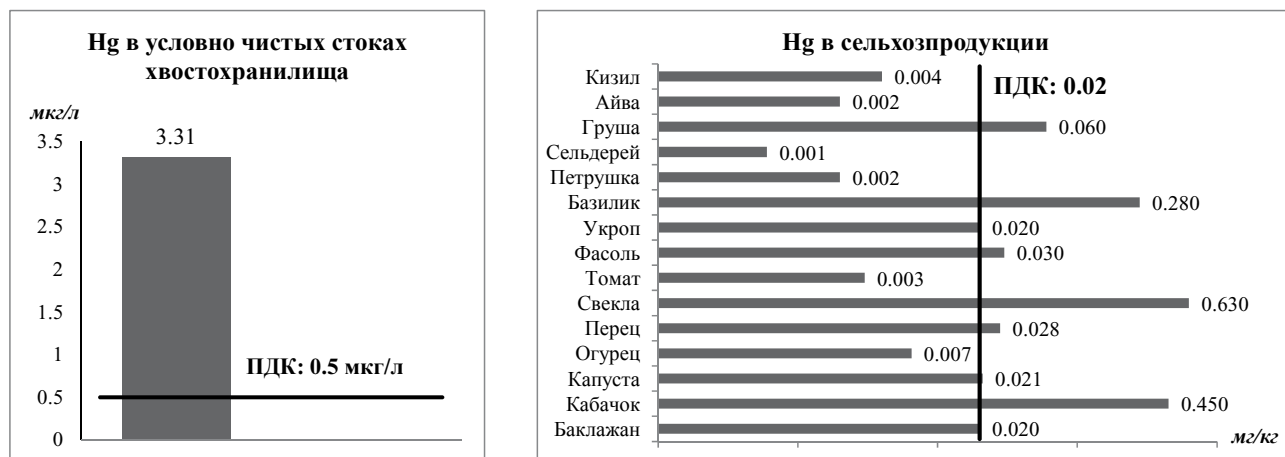


Рис. 4. Содержание ртути в условно чистых стоках действующего хвостохранилища и сельхозпродукции, выращиваемой на орошаемых загрязненными водами почвах.

Интересен факт установления ртути в меде, получаемом на пасеке вблизи хвостохранилища (рис. 5).

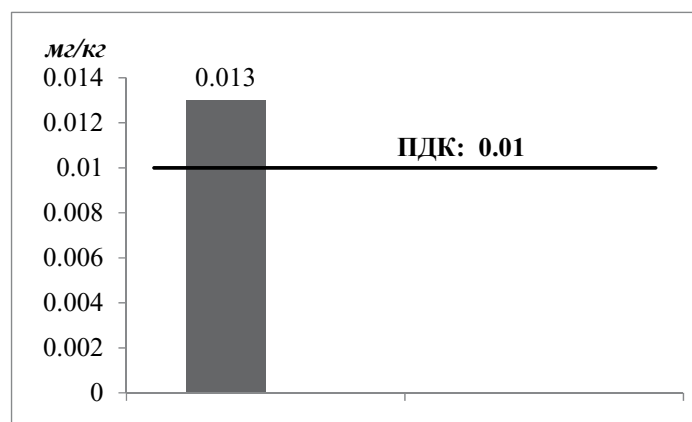


Рис. 5. Содержание ртути в меде.

Таким образом, вследствие загрязнения окружающей среды ртутью, последняя проникла в пищевые цепи, что является значительным фактором риска для здоровья населения.

В 2012 г. в рамках многоцелевой педогеохимической съемки (М: 1:25000) исследовано содержание ртути в почвах г. Еревана. Концентрации ртути в почвах колеблются от количеств ниже предела обнаружения ($< 0,005$ мг/кг) до 0,27 мг/кг; среднее содержание ртути составляет 0,128 мг/кг, что в 6,8 раз превышает геохимический фон (0,017 мг/кг), однако ниже установленной в РА ПДК для почв (2,1 мг/кг) (рис. 6).

Загрязнение ртутью сформировало поле высокого и чрезвычайно высокого экологического риска, которое охватывает 94,8% территории города. В интегральном индексе потенциального экологического риска [8] доля ртути, наряду со свинцом доминирующая. Однако расчет коэффициента опасности [9] показал, что обусловленного ртутным загрязнением риска для здоровья не фиксируется.

Результаты исследования атмосферной пыли на территории г. Еревана [5], осуществленные в период 2011–2012 гг., выявили наличие ртути в пыли как зимой (снеговая съемка), так и летом (исследования пыли на поверхности листы древесных растений), причем максимальное содержание ртути зимой на уровне ПДК, а летом чуть выше ПДК (рис. 6). Максимальные содержания ртути в пыли как зимой, так и летом зафиксированы в южной – индустриальной части города, где расположено большое количество предприятий тяжелой промышленности, в том числе ряд металлургических заводов.

Исследования главной водной артерии г. Еревана – р. Раздан не выявили содержания ртути в воде, однако в донных отложениях ртуть обнаружена от следов (ниже предела обнаружения) до 0,313 мг/кг (рис. 6).

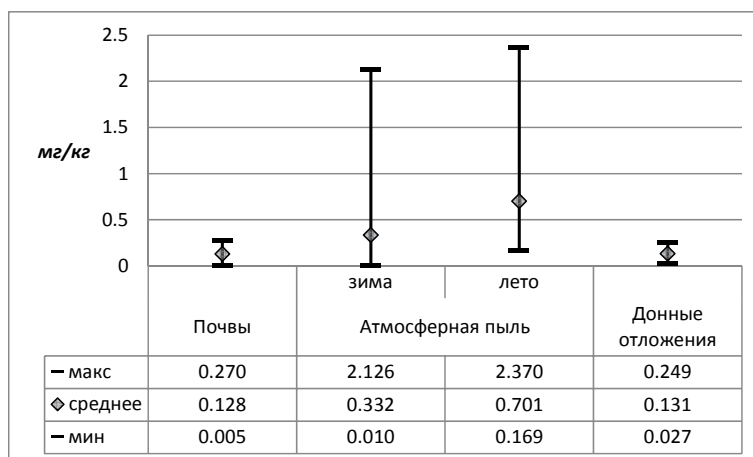


Рис 6. Минимальные, максимальные и средние содержания ртути в компонентах окружающей среды г. Еревана.

На территории г. Еревана проведено также пилотное исследование плодов шелковицы белой (*Morus alba* L.), широко используемой в системе озеленения города. Выбор данного растения обоснован также способностью аккумулировать тяжелые металлы (в том числе и ртуть) в плодах: излюбленным лакомством населения Еревана, и главным образом – детей. В 50% образцов плодов обнаружена ртуть, причем в концентрациях, превышающих ПДК в 2,8–43 раза.

Заключение

Приведенные факты свидетельствуют о наличии ртутного загрязнения в различных районах республики, что диктует необходимость проведения целевых, детальных исследований по оценке масштабов и степени риска загрязнения ртутью объектов окружающей среды.

Данные, представленные в статье, получены в рамках следующих проектов: “Оценка воздействия хвостохранилищ горнорудного производства на окружающую среду территории г. Каджаран (Сюникский марз)” (при финансовой поддержке ереванского офиса ОБСЕ, 2005г.); “Оценка экологического состояния г. Каджарана” (контракт с мэрией г. Каджарана, 2005–2007 гг.); “Исследования геохимического потока элементов в атмосфере г. Еревана” (грант Государственного комитета по науке Министерства образования и науки РА, № 11-1e054, 2011-2013 гг.).

1. Геология Армянской ССР. Том VI. Металлические полезные ископаемые. Ер.: Изд-во АН Армянской ССР. 540 с.

2. AMAP Technical background report for the global mercury assessment// Arctic monitoring Assessment Programme. Oslo, Norway/ UNEP Chemicals Branch Geneva, Switzerland, 2013, 263 p.

3. Сагателян А.К., Геворкян В.Ш., Аревшатын С.Г., Саакян Л.В. Эколого-геохимическая оценка состояния окружающей среды города Каджарана. Ер.: Изд-во Центра эколого-ноосферных исследований НАН РА. 2008, 200 с.

4. Saghatelyan A.K., Sahakyan L.V., Menchinskaya O.V., Zangiyeva T.D. et al. Medical Geology in Russia and the NIS// Medical Geology: A Regional Synthesis. Editors O. Selinus, R.B. Finkelman, J.A. Centeno Heidelberg, London, New York: Springer. 2010. P. 242–247.
5. Saghatelyan A.K., Sahakyan L.V., Belyaeva O.A., Tepanosyan G.H., Maghakyan N.R., Kafyan M.H. Dust and Stream of Heavy Metals in the Atmosphere of the City of Yerevan // Electronic Journal of Natural Sciences. 2013. Vol. 1, N 20. P. 38–44.
6. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 420 с.
7. Сагателян А.К. Особенности распределения тяжелых металлов на территории Армении. Монография. Ер.: изд-во Центра эколого-ноосферных исследований НАН РА, 2004. 157 с.
8. Ogunkunle C.O., Fatoba P.O. Pollution loads and the ecological risk assessment of soil heavy metals around a Mega Cement factory in southwest Nigeria. Polish Journal of Environmental Studies. 2013. Vol. 22, N 2. P. 487–493.
9. RAIS (The Risk Assessment Information System) Risk Exposure Models for Chemicals User's Guide http://rais.ornl.gov/tools/rais_chemical_risk_guide.html.

ПРОБЛЕМА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПИТЬЕВЫХ ВОД СОЕДИНЕНИЯМИ РТУТИ

Скогорев И.А.

Генеральный директор ООО «ПримТехнополис»

Алданов В.А.

*Заместитель генерального директора – руководитель
Испытательной лаборатории (центра) ООО «ПримТехнополис»*

Павлюшкевич К.Е.

Инженер-химик ООО «ПримТехнополис»

Значимость воды для живой природы невозможно переоценить. Как известно, человек состоит на 70% из воды. Соответственно, крайне важно иметь полную информацию о том, какую воду мы пьем. К сожалению, мониторинг состояния питьевых вод на предмет содержания ртути остается пока ещё на достаточно низком уровне. Статистика показывает, что плановые исследования проб питьевой воды не выявляют «зартученных» вод, однако, количество чрезвычайных ситуаций, связанных с обнаружением ртути в источниках питьевой воды говорит об обратном. Нижние границы содержания ртути в питьевой воде, при которых она бы не накапливалась в организме, до сих пор не установлены, а запредельные загрязнения питьевых вод наносят непоправимый вред. Актуальность проблемы безопасности здоровья человека будет предметом рассмотрения в нашем докладе.

Современная история Владивостока насчитывает несколько случаев загрязнения ртутью питьевых вод, которые, не будь своевременно замечены, нанесли бы значительный вред здоровью многих людей.

Так, например, в 2004 году в поселке на острове Попова, являющимся административной составляющей г. Владивостока, в одной из скважин, питающих населенный пункт, была обнаружена ртуть. Произошло это случайно. Одним из сотрудников ДВО РАН в рамках исследования грунтовых вод, для статистического разнообразия, была отобрана проба воды из водозаборной колонки рядом с домом по адресу: г. Владивосток, о. Попова, ул. Калининская, д. 12. В результате исследования пробы было обнаружено значительное превышение концентрации ртути.

Экстренно прибывшие сотрудники Приморского ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии» не смогли идентифицировать ртуть, имеющимися у них в арсенале, анализатором газортутным АГП-01 со встроенным блоком выделения ртути. Это связано с тем, что метод, на котором основан принцип работы данного прибора, а именно атомно-абсорбционный, делающим невозможным определение ртути в соединениях неорганической и органической природы.

Было установлено, что снабжение питьевой водой поселка осуществлялось из трех скважин, расположенных по территории острова. Были отобраны пробы из них и направлены в исследовательскую лабораторию ДВО РАН, имеющую в своем арсенале атомный масс-спектрометр. На нем был установлен поэлементный состав проб. Вода из скважины «Новая» показала семнадцатикратное превышение концентрации ртути для питьевых вод. Трудно сказать, как долго жители поселка употребляли отравленную воду.

Для решения вопроса об источнике поступления ртути в питьевую воду острова Попова, были подключены ученые самых разнообразных направлений: геологи, химики, биологи. Были предложены несколько возможных ответов.

Проведенный геологический анализ показал, что в районе скважины расположен кварцевый пласт с вкраплениями киновари HgS , самого распространенного ртутного минерала, основного сырья для промышленного получения ртути. Таким образом, происходило длительное вымывание минералов грунтовыми водами, мелкие частицы которых с током воды, попадали в краны жителей острова.

Специалистами института Биологии моря ДВО РАН были проведены микробиологические исследования скважины. Были выделены анаэробные бактерии рода *Enterobacter*. Согласно расхожему среди ученых биологов мнению у этих микроорганизмов биохимическое метилирование идет по механизму переноса аниона CH_3^- и катализируется энзимом метилтрансферазой с метилированной формой витамина B_{12} в качестве простетической группы. В результате метилирования образуется монометилртуть CH_3Hg^+ , которая очень

хорошо растворима в воде. По своей токсичности метилртуть в разы опаснее металлической ртути за счет более активного взаимодействия с сульфидными группами ферментов.

Ввиду невозможности демеркуризации скважины и опасности употребления воды из нее, администрацией поселка было принято решение о её консервации и блокировании.

В **2005** году в г. Владивостоке, в резервном подземном бункере, предназначенном для накопления питьевой воды, диггерами обнаружен разлив ртути. Порядка 11 килограмм этого жидкого металла было разлито на дне пустующего резервуара. Безусловно, это загрязнение является техногенным и сейчас уже не представляется возможным выяснить причины и главного злоумышленника этого происшествия. Но в случае возникновения чрезвычайной ситуации, эта емкость была бы наполнена резервной водой без предварительного обследования, что, в конечном итоге, пагубно сказалось бы на здоровье людей, которые бы пользовались этой водой, не зная какой опасности они подвергают свое здоровье.

К сожалению, к демеркуризации были привлечены бывшие военные тихоокеанского флота, и резервуар так и не был очищен, администрация КГУП «Приморский водоканал» приняла решение о консервировании подземного хранилища питьевой воды. Но пройдут годы, всё забудется, и возможно, чья-то незнающая рука примет решение о его возможном использовании.

В **2011** году в поселке Зима-Южная, близ Владивостока, в ходе работ по углублению дна колодца, гражданами была обнаружена ртуть. По словам местных жителей, колодец до этого не углублялся 15 лет. Можно себе только представить, как долго жители употребляли ядовитую воду. Сотрудниками компании ООО «ПримТехнополис», были отобраны пробы воды из этого колодца и отданы в исследовательский центр ДВФУ. Исследования показали двадцатикратное превышение ПДК по ртути в питьевой воде. Экстренно администрацией был организован подвоз чистой воды для жителей поселка.

Специалисты ООО «ПримТехнополис» произвели выемку загрязненного ртутью грунта из колодца с последующей утилизацией. Выемка была произведена на глубину 1 метра от первоначального уровня. Одновременно была проведена химическая демеркуризация для удаления микрочастиц ртути.

В **2009** году при осуществлении работ по замене изношенных канализационных труб между 1-м и 2-м этажами филиала КГУП «Приморский водоканал», ремонтной бригадой в коленях трубопровода была обнаружена ртуть в количестве 7,5 кг. Прибывшие на место происшествия специалисты ООО «ПримТехнополис» изъяли ртуть и все загрязненные трубы для дальнейшей демеркуризации. Сотрудники водоканала затруднились ответить, каким образом ртуть оказалась в канализационной сети. Либо ртуть поступила в канализацию из водопровода, либо кто-то, забыв правила техники безопасности и правила работы с опасными веществами намеренно вылил опасный металл.

Рассмотренные выше случаи, как показывает практика, не являются столь уж редкими. Согласно имеющимся данным, превышение гигиенических норм ртути выявлялось в Белгородской, Московской и Вологодской областях.

Объединяющим все эти происшествия свойством является их латентность (скрытость). О скрытых случаях пока еще никто не знает. Мы перечислили несколько событий, с которыми так или иначе тесно соприкасается проблема установления истинных размеров количества происшествий, связанных с обнаружением ртути в питьевой воде. Однако уже и по ним можно судить, насколько важные проблемные ситуации были при этом вскрыты, а они, в свою очередь, согласуются с потребностями сегодняшнего дня, требующими активизации работы с этим явлением. То есть, все другие скрытые случаи не стали достоянием органов и учреждений, регистрирующих их и осуществляющих поиск виновных, соответственно не учтенных в статистике, и в отношении которых не приняты предусмотренные законом меры реагирования. Таким образом, для своевременного выявления зартученных источников питьевой воды определяющее значение имеет своевременное и компетентное проведение углубленных и дорогостоящих лабораторных исследований.

Эти примеры, наглядно иллюстрирует необходимость мониторинга источников питьевой воды на содержание ртути, а, что самое важное, на содержание ее органических соединений, идентификация которых, часто бывает невозможна средствами, имеющимися у контролирующих органов.

ОСОБЕННОСТИ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ РТУТИ В ПОЧВАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗ. БОЛЬШОЕ ЯРОВОЕ

Страховенко В.Д., Маликова И.Н.

Институт геологии и минералогии, Новосибирск
strahova@igm.nsc.ru

Повышенное внимание исследователей к оз. Большое Яровое связано с нахождением на его берегу химического предприятия АО «Алтайхимпром» по производству оксида ртути. Было выявлено, что отходы химического комбината являются источником загрязнения ртутью взвеси из снеговой и озерной воды, зоопланктона, а также локального загрязнения почв и донных отложений [1, 2, 3, 4, 5, 6 и др].

Озеро Большое Яровое находится в Центральной Кулундинской впадине и является бессточным. Ландшафтно-климатические условия с повышенным испарением и малым количеством осадков (250–300 мм в год) являются причиной высокой степени засоления вод озера и почв его водосбора. Водное питание озера происходит за счет снеговых и грунтовых вод, многочисленных родников. Почвы большей частью представлены солонцами и солончаками, образовавшимися за счет черноземов обыкновенных и черноземов выщелоченных среднесуглинистых.

Микроэлементный состав почв сформировался на основе особенностей гранулометрического, минералогического и элементного состава почвообразующих покровных лессовидных суглинков. Согласно данным рентгенофазового анализа донные отложения озера представлены песчанистыми илами (кварц, плагиоклаз, калиевые полевые шпаты) с кальцитом и – иногда с прослоями мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), примесью галита (NaCl) (табл. 1).

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа почв
и донных осадков (оз. Большое Яровое).

№ п/п		Фазовый состав
1	Почвы	Доминирует кварц, присутствуют плагиоклаз (~15–25%), калиевый полевой шпат (~10–15%), кальцит (~5–7%), малая примесь иллита (~10%), хлорита, следы амфибола, гематита, сидерита, высоко (2,97 Å) Mg-кальцит (~10%), низко – (3,028 Å) Mg-кальцит (~10%), каолинит (~10%), смектит (~5%),
2	Донные отложения	Доминирует кварц, присутствуют плагиоклаз (~25–30%), калиевый полевой шпат (~10–15%), кальцит (~5–7%), малая примесь NaCl, иллита, хлорита, следы амфибола, следы гематита, сидерита?

Опробование почв проводилось по генетическим горизонтам до исходных пород. На площади водосбора в 14 разрезах (75 проб). Керны донных осадков опробованы на глубину до 90 см через каждые 3 см. специальными пробоотборниками с катамарана в 15 скважинах (73 пробы). В некоторых почвенных разрезах и кернах донных осадков проведен гранулометрический анализ методом отмучивания и выделены фракции для анализа ($> 0,25$, $0,25-0,16$, $0,16-0,02$ и $< 0,02$ мм).

Инструментальное атомно-абсорбционное определение ртути выполнялось на ртутно-гидридной приставке MHS-20 к прибору фирмы Perkin-Elmer в ИГМ СО РАН (аналитики Ж.О. Бадмаева, Н.В. Андросова) по аккредитованной методике. Кроме анализа на ртуть, атомно-абсорбционным (АА) методом проведен анализ еще на ряд макро- и микроэлементов.

Все полученные результаты статистически обработаны с помощью программ Statistica 12 и кластерного анализа. С использованием ГИС-технологий были построены изолинейные карты распределения микроэлементов в почвах и донных отложениях, которые выявили локальные зоны повышенных содержаний ртути, приуроченные к району сброса сточных

вод химкомбината г. Яровое [7]. Распределение элементов по акватории озера в донных осадках и в почвах по водосборной площади сложное, так как их формирование обусловлено действием многих разнообразных факторов (причин), что особенно существенно в условиях засоления. Исследование таких многопараметрических объектов всегда является сложной задачей. Поэтому для выявления влияния отдельных параметров на распределение ртути в донных отложениях озера и почвах водосборной площади использован факторный анализ [Бахтин и др., 2007].

Согласно факторному анализу, выполненному по валовым содержаниям в почвах (рисунок 1), значимое взаимовлияние на распределение ртути наблюдается с двумя группами элементов – 1 (Mn, Cu, Zn, Cr и 2) Ba, Al, и др., то есть с ассоциацией обломочной фракции почвообразующих пород. Отрицательная связь выявлена между содержанием ртути и концентрациями элементов Mg, Ca, Sr карбонатной группы (R около -0,4). Вероятно, хром присутствует в форме Cr^{6+} в слабощелочных условиях за счет окисляющей способности соединений марганца. Более высокие содержания Mn в верхнем горизонте почвенных разрезов, также как и Hg, свидетельствуют, очевидно, об их фиксации органическим веществом. Это совпадает с поведением в почвах Ba, который малоподвижен, осаждаясь в виде сульфатных и карбонатных солей, которые адсорбируются глинами и в марганцевых конкрециях.

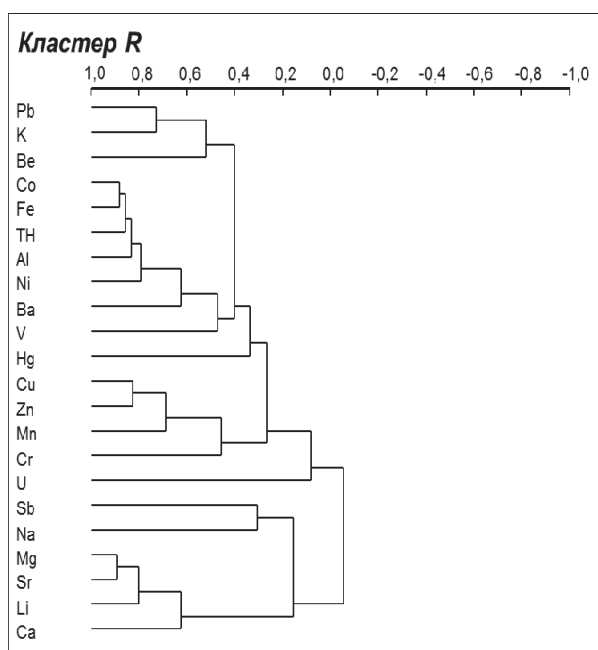


Рис. 1. Дендрограмма кластер-анализа R-типа содержаний макро- и микроэлементов в почвенных разрезах.

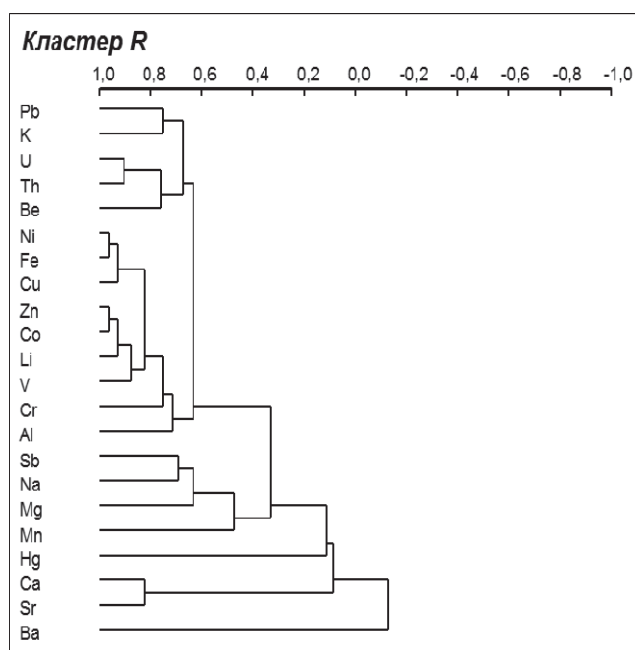


Рис. 2. Дендрограмма кластер-анализа R-типа содержаний макро- и микроэлементов в колонках донных отложений.

Факторный анализ, выполненный по валовым содержаниям элементов в разрезах донных отложений, показал, что ртуть находится обособленно и на её распределение имеет влияние как слабоположительная связь с большой группой элементов обломочной фракции, так и с Ca—Sr (карбонатная группа), и очень слабая отрицательная связь с Ba (рисунок 2).

Эти данные выявляют геохимические изменения, которые сопровождают перенос почвенного материала в озеро, его превращение в донный осадок и слабую связь ртути с аутигенными минералами осадконакопления. Характеристики валовых составов отражают общий результат этого процесса.

Для более детального понимания перераспределения концентраций ртути в процессе седиментогенеза озера Б. Ярового применен метод парной корреляции для аналитических данных по содержаниям элементов полученных методом АА по отдельным фракциям почв и донных осадков. Так, по результатам этого метода в почвах в гранулометрических фракци-

ях > 0,25 и 0,25–0,16 мм у ртути нет значимых корреляционных связей, как и по данным факторного анализа (таблица 2). Она, возможно, в основном присутствует в форме Hg⁰. Во фракции > 0,25 мм обособляются следующие группы элементов с положительными связями: 1) группа Fe (Fe, Ni, Li, Zn, Mn, Co, V); 2) «полевошпатовая» группа (Al, Na, K, Ca, Be); 3) «карбонатная» группа (Ca, Mg, Sr), которая примыкает ко второй группе связью с Ca. Во фракции 0,25–0,16 мм изменяется состав «полевошпатовой» группы (Al, Na, K, Be, Ba, Pb) и нарушается связь с «карбонатной» группой: она сменяется отрицательной. Фракция 0,16–0,02 мм характеризуется значительным расширением значимых положительных связей между элементами. В единую цепочку с положительными значимыми связями объединены группа Fe и «полевошпатовая» группа. Они представляют основной состав терригенной составляющей. Сюда входит и ртуть, которая дополнительно имеет положительные связи с Zn, Mn, Cu, Cd и через них связана с группами Zn, Li, Mg и Mn Cd, Sb. Таким образом, ртуть полностью не отделена от «карбонатной» группы, которая включает Li. Во фракции < 0,02 мм ртуть имеет наиболее сильные положительные связи с Cu, Pb, V, Na и более слабые с Mn и Al. Она, вероятно, распределена между «алюмосиликатной» и марганцевой составляющими. «Карбонатная» группа Ca, Mg, Sr отделяется от других элементов отрицательной связью. Такое разделение дает основание полагать, что основное влияние процесса карбонатизации в почвах на содержание элементов происходит за счет тонкой фракции.

Таблица 2. Коэффициенты корреляции Hg в почвах и донных отложениях

Элементы	Hg									
	Почвы					Донные отложения				
	Валовые	Гранулометрические фракции				Валовые	Гранулометрические фракции			
		> 0,25	0,25–0,16	0,16–0,02	< 0,02		> 0,25	0,25–0,16	0,16–0,02	< 0,02
Li	–0,3	–0,2	0,0	0,1	–0,1	0,0	0,3	0,4	0,2	–0,2
Be	0,3	–0,1	0,0	0,7	0,5	0,1	0,2	–0,0	0,4	0,5
Na	–0,2	0,1	–0,0	–0,0	0,5	0,2	–0,7	–0,3	–0,0	–0,5
Mg	–0,3	–0,1	–0,0	–0,2	–0,3	0,1	0,3	0,3	–0,0	–0,2
Al	0,3	–0,1	0,2	0,6	0,5	0,1	0,4	0,6	0,4	0,2
Sb	–0,3	0,1	0,0	0,3	0,3	0,4	0,1	0,7	0,7	0,6
K	0,4	0,0	0,1	0,6	0,4	0,1	0,2	0,2	0,3	–0,1
Ca	–0,4	–0,0	–0,1	–0,5	–0,6	0,1	0,8	0,3	–0,1	–0,2
V	0,2	–0,2	0,2	0,6	0,6	0,0	0,4	0,4	0,3	0,2
Cr	0,2	–0,4	–0,6	0,2	0,1	0,0	0,4	0,5	0,4	–0,1
Mn	0,5	–0,1	0,3	0,6	0,5	0,4	0,6	0,1	0,5	0,4
Fe	0,3	–0,1	0,2	0,6	–0,1	0,0	0,4	0,4	0,3	0,0
Co	0,4	–0,1	0,1	0,5	0,4	0,0	0,7	0,5	0,4	0,3
Ni	0,5	–0,2	0,1	0,7	0,3	0,1	0,5	0,6	0,5	0,6
Cu	0,4	–0,1	0,2	0,7	0,7	0,1	0,5	0,5	0,3	–0,2
Zn	0,4	–0,2	0,3	0,7	0,4	0,0	0,4	0,5	0,4	0,5
Sr	–0,4	–0,1	–0,0	–0,4	–0,5	0,1	0,3	0,1	–0,1	–0,2
Cd	0,5	–0,3	0,4	0,8	0,3	0,1	0,5	0,5	0,9	0,8
Ba	0,4	–0,1	–0,0	0,4	0,2	0,3	0,3	0,5	0,2	0,2
Hg	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Pb	0,4	0,0	0,1	0,5	0,6	0,2	0,5	0,5	0,2	0,5
Th	0,5	н/о	н/о	н/о	н/о	0,0	н/о	н/о	н/о	н/о
U	0,1	н/о	н/о	н/о	н/о	0,1	н/о	н/о	н/о	н/о

Примечание:

н/о – не анализировался; **0,6** – значимые значения; 0,3 – не значимые значения.

Выявленные особенности корреляционных связей элементов во фракциях вносят свой вклад в общую картину их распределения в почвах. По валовым содержаниям положитель-

ными связями между собой характеризуется объединенный ряд основных элементов «полевошпатовой» группы и группы Fe. В этот ряд входит и ртуть, которая дополнительно имеет сильные связи с Mg, Cd, Zn. К группе ртути можно также отнести Cu, Be, Na. «Карбонатная» группа с Li, а также Sb имеют с ртутью значимые отрицательные связи. Сравнение этих результатов с результатами по фракциям показывает, что максимальный вклад в общие закономерности распределения вносит фракция 0,16–0,02 мм (таблица 2).

В донных отложениях во фракции > 0,25 мм очень широкий круг элементов имеет положительные связи друг с другом. В отличие от почв, с рудными элементами здесь связан и Al, который имеет с Li и K дополнительные положительные связи. Учитывая положительную связь Li с Mg и Fe можно полагать, что эта группа в основном представлена измененным биотитом. Ртуть имеет очень мало значимых корреляционных связей: положительные – с Ca, Co и Mn, и отрицательную – с Na, как и большинство элементов (кроме Li, Be, Sb, K, Sr, Ba). Многие элементы имеют положительные связи с Al, Ca, и Mg и, таким образом, видимо, находятся и в терригенной, и в карбонатной составляющих, как и ртуть. Отрицательные связи с Na отражают наличие засоления. Во фракции 0,25–0,16 мм у ртути имеется только одна слабая положительная связь – с Sb. В свою очередь у Sb наблюдается широкий круг положительных связей: кроме основной с Al–Fe группой также с Ba. Таким образом, ртуть тоже оказывается в этой группе. Наблюдается начальная стадия обособления «карбонатной» составляющей (Ca, Mg, Sr, Li). Во фракции 0,16–0,02 мм «полевошпатовая» составляющая (Al, K, Ba, Be, Pb) и «рудная» (Fe, Co, Ni, V, Pb, Zn) представляют терригенную часть фракции. «Карбонатная группа (Ca, Mg, Sr с положительной связью Mg–Li) имеет с ней отрицательную связь. У ртути, кроме связи с Sb, проявлена более сильная связь с Cd, а также положительные связи с Be и Ni. В целом группа представлена Sb, Cd, Zn, Hg, Be, Ni, Mn, Cr, Al. Таким образом, ртуть имеет связи с Al–Fe группой и – с Mn. Связь Cr с Mn, вероятно, свидетельствует о его окисной форме. В этой фракции по корреляционным связям геохимически полностью разделяются «алюмосиликатная» и «карбонатная» ассоциации. У ртути сохраняются связи с Cd, Sb, Ni. Во фракции < 0,02 выделяются две группы элементов с положительными связями: 1) Fe, Be, V, Al, Ni и 2) Li, Mg, Sr, Na. С элементами 1-ой группы дополнительные положительные связи имеют Pb, K, Cr, Co, Sb, Ba, Hg, Cd, Mn, а со 2-ой группой – Ca и Cu. Между собой эти группы связаны отрицательными корреляционными соотношениями. Ртуть остается в «алюмосиликатной» части в группе Ni, Ba, Sb, Hg, Cd, Mn (таблица 2).

По валовым содержаниям в донных отложениях значительно расширился круг элементов, между которыми отмечаются только положительные связи. Ртуть имеет положительные связи только с Mn и Sb и отрицательную – с Ba. В свою очередь Mn и Sb положительно коррелируют с Ca в группе Ca, Mg, Sr, и, таким образом, ртуть входит в карбонатную составляющую. С другой стороны, Sb имеет слабую положительную связь с Fe и Al и, видимо, частично сюда можно отнести и ртуть. Отрицательную связь со многими элементами имеет Sr, вероятно, из-за его перехода из осадков в водную фазу.

Таким образом, установлены различия в корреляционных связях ртути во фракциях почв и донных отложений. Так, в почвах во фракциях > 0,25 и 0,25–0,16 мм у ртути отсутствуют значимые связи с другими элементами. В донных отложениях в этих фракциях у нее очень мало значимых положительных связей: во фракции > 0,25 мм – Ca, Co, Mn, а во фракции 0,2–0,16 мм – только с Sb. Такая особенность в распределении ртути, возможно, связана с поступлением дополнительного ее количества с техногенным материалом, которое никак не зависит от природного состава. То есть с присутствием, кроме природной ртути, также и ртути из техногенного источника. Для большинства элементов в этих фракциях донных осадков характерна отрицательная связь с Na, что свидетельствует о засолении донных осадков. В более тонких фракциях наблюдается вхождение ртути (в основном, видимо за счет обменных процессов и сорбции, в том числе глинами и органическим веществом) в корреляционные связи с другими элементами. Во фракции 0,16–0,02 мм почв ртуть входит в корреляционную систему связей «терригенной» составляющей и наиболее сильные связи имеет

с Cd, Zn, Ni, Cu. Посредством связи Zn с группой Li, Sr, Mg, Ca она отчасти связана и с «карбонатной» составляющей. В донных отложениях в этой фракции характерны положительные связи ртути с Sb, Cd, Be, Ni, а за счет дополнительных связей Cd и Be они расширяются (Sb, Cd, Zn, Hg, Be, Ni, Mn, Cr, Al). И в почвах и в донных осадках отрицательными связями с большинством элементов «карбонатная» группа (Ca, Sr, Mg, Li) отделена от «терригенной». Во фракции < 0,02 мм ртуть и в почвах и в донных отложениях имеет значимые положительные связи с терригенной частью. Наиболее сильные связи в почвах с Si, Pb, V, Na и более слабые – с Mn и Al, а в донных осадках – с Sb, Cd, Be, Ni. Устанавливается, что от более крупных гранулометрических фракций к более тонким происходит все большее разделение состава «алюмосиликатной» и «рудной» ассоциаций от «карбонатной». Особенно резко это выражено во фракции < 0,02 мм в донных отложениях.

Обособление карбонатной группы наблюдается и в валовых составах. У ртути в почвах много значимых положительных связей с «алюмосиликатной» группой и отрицательные связи с «карбонатной». В донных отложениях главные связи ртути с Sb и Mn свидетельствуют о ее принадлежности к обломочной терригенной ассоциации, к которой примыкает группа Ca, Mg, Sr за счет связей с Sb, Cr, V, Mn, Li, Zn, Mg. Установлено обособление группы Ca, Mg, Sr, но отрицательные корреляционные связи с другими элементами характерны только для Sr из-за достаточно высокой растворимости его солей. Переход в жидкую фазу очень слаборастворимых Ca и Mg – карбонатов, очевидно, регулируется исключительно закономерностями гидрохимических процессов в озерной системе. Исходя из полученного материала можно утверждать, что в донных отложениях озера Б. Яровое кроме природной ртути, присутствует также и ртуть из техногенного источника.

1. Темерев С.В., Галахов В.П., Эйрих А.Н., Серых Т.Г. Особенности формирования химического состава снегового стока в бессточной области. Обь-Иртышского междуречья // Химия в интересах устойчивого развития, 2002, т. 10, № 4, с. 485–496.

2. Щербов Б.Л., Страховенко В.Д., Маликова И.Н. Природный и техногенный источники формирования элементного состава донных отложений в водоемах Алтайского края. // Геология и геофизика, 2003, т. 44, № 10, с. 1024–1035.

3. Леонова Г.А., Бобров В.А., Богущ А.А. и др. Геохимическая характеристика современного состояния соляных озер Алтайского края. // Геохимия, 2007, № 100, с. 1114–1128.

4. Маликова И.Н., Устинов М.Т., Аношин Г.Н., Бадмаева Ж.О., Маликов Ю.И. Ртуть в почвах и растениях в районе озера Большое Яровое (Алтайский край). // Геология и геофизика, 2008, т. 49, № 1, с. 59–66.

5. Маликова И.Н., Страховенко В.Д., Устинов М.Т., Маликов Ю.И., Бадмаева Ж.О. Микроэлементы в почвах водосбора озера Большое Яровое и его донных отложениях (Алтайский край). // Материалы VI Международной конф. «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде», Семей, Казахстан, 2010, т. 2, с. 123–128.

6. Страховенко В.Д., Маликова И.Н., Щербов Б.Л. Распределение ртути в компонентах окружающей среды Сибири. // Химия в интересах устойчивого развития, 2012, т. 20, № 1, с. 117–123.

7. Маликова И.Н., Страховенко В.Д., Восель Ю.С., Чупина Д.Ю., Устинов М.Т. Некоторые геохимические особенности озерной системы Большое Яровое (Алтайский край). // Современные проблемы геохимии: материалы Всероссийского совещания (с участием иностранных ученых), посвящ. 95-летию со дня рождения Л.В. Таусона. Т. 1, Иркутск: Изд. Института географии СО РАН, 2012, с. 179–183.

8. Бахтин А.И., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М., Нуриева Е.М. Б30 Факторный анализ в геологии: Учебное пособие. – Казань: Казанский государственный университет, 2007. 32 с.

ЭМИССИЯ РТУТИ В АТМОСФЕРУ ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЯ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Таций Ю.Г.

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

Добыча и использование каменных углей является одним из важнейших источников загрязнения окружающей среды химическими элементами и их соединениями, присутствующими в ископаемом топливе в качестве естественных примесей, в том числе ртути. Эмиссия ртути в атмосферу из различных источников в Российской Федерации в 2001/2002 гг была оценена в соответствии с Arctic Council Action Plan to Eliminate Pollution of the Arctic (АСАР) и составила 38 т. На долю угля приходилось 14,3 т, т.е. 38%. Основная часть ртути выбрасывается из точечных источников – ТЭС и ГРЭС, муниципальных и частных котельных, заводов по производству кокса. В структуре производства электроэнергии тепловые электростанции составляют 68%, причем доля угля среди других видов топлива (газ, мазут, биотопливо и т.д.) составляет 26%. В противоположность мировым тенденциям, в электроэнергетике России уголь играет намного меньшую роль. Страна занимает второе место в мире по запасам угля и пятое место по добыче, однако доля угля в производстве тепла и электроэнергии составляет чуть более 25%. Сегодня уголь в качестве основного вида топлива используют немногим более 90 ГРЭС и ТЭЦ и еще более 20 станций используют его наряду с газом и мазутом.

«Газовая пауза» в теплоэнергетике России, объявленная в середине 1990-х, сильно затянулась, но так и не достигла своих целей. Ее результатом стал перевод многих угольных тепловых электростанций с угля на газ, а сегодня, когда цена на газ стала сопоставимой с ценой на уголь, ситуация изменилась, и речь идет уже о расширении использования угля, обратном переводе некоторых станций на уголь и строительстве новых мощных угольных станций. Однако не достигнута основная цель газовой паузы – не разработаны и не внедрены отечественные экологически чистые технологии сжигания угля.

В предлагаемой работе предпринята попытка количественно оценить эмиссию ртути в атмосферу при сжигании каменного угля в России.

Динамика добычи и потребления угля с 2000 г., показывает, что наряду с ростом добычи возрос и экспорт. В результате внутреннее потребление оставалось примерно одинаковым – на уровне примерно 215 млн.т. За тот же период времени количество поставленного на внутренний рынок энергетического угля менялось в ту и другую сторону от 107 до 128 млн. т, а угля для коксования – от 38 до 44 млн.т. В 2013 г. на внутренний российский рынок (с учетом импорта) было поставлено 208,5 млн.т угля, из которого 115,8 млн.т на производство тепловой и электрической энергии, 39,9 млн.т – на производство кокса, 27,8 млн. т – на коммунальные нужды и в сельское хозяйство и 25 млн.т – в другие отрасли промышленности.

Для оценки эмиссии ртути в атмосферу можно использовать несколько способов:

1. По коэффициентам эмиссии. Это довольно грубая оценка по усредненным показателям, поскольку не позволяет учесть различные типы углей, различие в способах сжигания и очистки отходящих газов. Оценка по количеству выброшенной ртути на единицу выработанной электроэнергии или тепла (т.е. на кВт или кДж) был предложен в [2] для стран Евросоюза и составляла 1,6 г/ГДж для каменного угля и 3,5 г/ГДж для бурого угля. Можно также оценивать выбросы по количеству ртути на тонну сжигаемого угля. Pirrone и др. [3] предложили коэффициенты 0,05 г Hg/т угля для развитых стран и 0,12 г/т для развивающихся стран, а АМАР/UNEP [4] – 0,1–0,3 г Hg/т угля для теплоэлектростанций и 0,3 г/т для муниципальных котельных и бытовых котлов.

2. По количеству добытого угля, его потреблению и средней концентрации ртути.

3. Прямые инструментальные определения выбросов. Это самый надежный и точный, но самый сложный и дорогой путь. Применим только на крупных ТЭС и ГРЭС.

В нашей оценке мы использовали совместно первый и второй способы – определение средневзвешенной концентрации ртути в поставленном угле и коэффициенты эмиссии на ТЭС с учетом местных особенностей.

Повышенный интерес к эмиссии ртути при сжигании угля привел к резкому росту количества определений ртути в различных углях. В результате на основании большого количества экспериментальных данных была заново оценена кларковая концентрация ртути в угле [5], которая составила и для каменного и для бурого угля 0,1 г Hg на тонну угля. Кроме того, в 1988 г Клер с сотрудниками [6] определил значение фоновой концентрации в углях бывшего СССР – 0,05 г/т. Опубликованные данные по углям разных регионов [7] позволили оценить средние концентрации ртути для каждого региона. Они находятся в диапазоне от 0,02 до 0,85 г/т. Средневзвешенная концентрация для всего добытого в 2012 г. угля оказалась равной 0,082 г/т, т.е. общее количество ртути в добытом в 2012 г. угле составило 25,79 т.

Существенную часть добытых углей подвергают предварительной подготовке, в ходе которой может происходить определенное снижение уровней содержания в них ртути. В результате концентраты (обогащенный уголь) характеризуются более низкими концентрациями ртути, нежели рядовые угли. В настоящее время в нашей стране обогащается весь коксующийся уголь и только 28% энергетического угля. Практически весь обогащенный энергетический уголь уходит на экспорт.

В 2012 г. на электростанции российской Федерации было поставлено 125,8 млн.т угля, в которых по нашим оценкам содержалось 10,32 т ртути.

Коэффициенты эмиссии ртути для электростанций с различными методами очистки дымовых газов приведены в [8] для европейских электростанций и составляют для циклонов – 0,95, электростатических фильтров – 0,75, мокрых скрубберов – 0,75 и комбинации двух последних – 0,6.

Сегодня в России действует около 90 угольных тепловых электростанций и около 20 работают на смешанном топливе, где доля угля составляет от 5 до 50%. Общая электрическая мощность этих станций превышает 54 ГВт. Российские угольные электростанции значительно уступают лучшим зарубежным по степени улавливания золы, окислов серы и азота. Это объясняется не только более высоким КПД золоулавливания, но и тем, что на зарубежных электростанциях сжигается обогащенный уголь со значительно меньшей зольностью. В среднем обогащение угля может понижать содержание ртути почти на 40%. Большинство российских угольных станций имеют физически и морально устаревшее оборудование, не соответствующий современному технологическому уровню КПД. Более того, тепловые электростанции проектировали под конкретный тип угля и не всегда под качественный уголь и старались разместить недалеко от района угледобычи. Именно этим объясняется, что почти все станции расположены на Южном Урале, в Сибири и на Дальнем Востоке. Если в Европейской части России доля угля в производстве электроэнергии составляет 16%, то на Дальнем Востоке достигает 62%. Не очень хорошо обстоит дело и с системами золоочистки. Скрубберами оборудовано 46% котлов, электрофильтрами – 39%, циклонами – 10% и комбинированными системами только 5%. Учитывая вышесказанное, для расчета выбросов в российской теплоэнергетики был принят коэффициент эмиссии 0,8. Таким образом, в 2012 г в Российской Федерации станциями по производству тепла и электричества было выброшено в атмосферу 8,26 т ртути.

Еще одним из крупных источников эмиссии является производство кокса. В настоящее время в России действуют 12 коксохимических заводов, на которые в 2012 г было поставлено 39 млн.т угля. Основными поставщиками угля являются Кузнецкий и Печорский и Южно-Якутский угольные бассейны. Средневзвешенная концентрация ртути в угле этих бассейнов – 0,087 г/т, т.е с углем было поставлено 3,39 т. ртути. Ранее уже оценивали эмиссию ртути в окружающую среду при производстве металлургического кокса в России [9]. По результатам этой оценки общая эмиссия Hg в атмосферу коксохимической промышленностью страны в 2001 г. составила порядка 1,3 т, из которых около 1,2 т – непосредственно в ходе коксова-

ния углей. Для 2012 г. оценки, сделанные различными методами, дали величину выбросов ртути в пределах 1,36–1,56 т.

В муниципальные котельные, бытовые котлы и агропромышленный комплекс было поставлено 24 млн.т угля (11,1% от общей поставки), а другим потребителям, в основном промышленным предприятиям и НИИ, – 26,5 млн.т (12,3%).

Общие выбросы ртути в атмосферу от сжигания угля сведены в таблицу.

	Добыча/ потребление, млн.т	Всего Hg, т	Эмиссия в атмосферу	
			Коэффициент эмиссии, г/т	Hg, т
Общая добыча	354.8	25.79		
Теплоэнергетика	125.8	10.32	0.80*	8.26
ЖКХ и АПК	24.0	1.97	0.99	1.95
Другие потребители	26.5	2.17	0.90	1.95
Производство кокса	39.0	3.39	0.46	1.56
Всего	215.3	17.85	0.064	13.72

Проведенные расчеты содержит определенную погрешность, вытекающую из неопределенности содержания ртути в углях различных регионов, неопределенности коэффициента эмиссии ртути, распределения форм ртути в угле и в дымовых газах и т.д. Тем не менее, оценка общего объема выбросов является вполне реалистичной. При отсутствии прямых измерений эти данные хотя и являются условными, но они достаточно надежны и близки к значениям, полученным ранее. Обнадеживает также схожесть коэффициентов общей эмиссии. Для получения более точных данных по выбросам ртути в атмосферу необходимо контролировать содержание ртути в сжигаемом угле, а также непосредственно измерять ее концентрации в дымовых газах, по крайней мере, на наиболее крупных ТЭС и ГРЭС.

1. ACAP. 2005. Assessment of Mercury Releases from the Russian Federation // Arctic Council Action Plan to Eliminate Pollution of the Arctic (ACAP), Russian Federal Service for Environmental, Technological and Atomic Supervision & Danish Environmental Protection Agency. Danish EPA. Copenhagen. 2005. 332 p.

2. EMEP/EEA emission inventory guidebook 2009. Доступно на <http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-emission-inventory-guidebook-2009>.

3. Pirrone, N., Costa, P., Pacyna, J.M., and Ferrara, R. Mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources in the Mediterranean region // Atmos. Environ. 2001. V. 35. P. 2997–3006.

4. AMAP/UNEP: Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment, Tech. rep., Arctic Monitoring and Assessment Programme / UNEP Chemicals Branch. 2008.

5. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УРО РАН, 2005. 649 с.

6. Клер В.Р., Ненахова В.Ф., Сапрыкин Ф.Я. и др. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. М.: Наука, 1988. 256 с.

7. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник (Российская государственная компания «Росуголь»; Российский комитет по геологии и использованию недр). М.: Недра, 1996. 238 с.

8. Munthe J., Wängberg I., Chugaeva A.N., Kiseleva N.V., Smigol I.N., Bragina O.N., Anichkov S.N., Tumanovsky A.G. Emissions of mercury from coal fired power plants in Russia – final report to ACAP // IVL Swedish Environmental Research Institute, Sweden and VTI All Russia Thermal Engineering Institute. 2004.

9. Янин Е.П. Эмиссия ртути в окружающую среду при производстве кокса в России. М.: ИМГРЭ, 2004. 15 с.

БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ РТУТЬЮ В УСЛОВИЯХ ВОЗМОЖНОГО ЗАКИСЛЕНИЯ (НА ПРИМЕРЕ ВЛИЯНИЯ КРУПНОГО МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО КОМБИНАТА)

Таций Ю.Г., Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А.

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

Южный Урал относится к регионам, где развитие промышленности нанесло громадный вред окружающей среде. В зоне действия горнопромышленных и металлургических предприятий образовались локальные техногенные геохимические аномалии, которые можно рассматривать в качестве природно-техногенных полигонов для изучения процессов вовлечения химических веществ в миграционные потоки.

Одним из экологически неблагополучных является район г. Карабаш Челябинской области, где с начала века происходит добыча и переработка сульфидных медных руд и выплавка черновой меди. Несоблюдение экологических нормативов привело к образованию вокруг комбината геотехногенной зоны с интенсивным загрязнением окружающей среды тяжелыми металлами и металлоидами за счет выбросов и сбросов металлургического комбината. В результате проводимой с 2004 г. коренной реконструкции и модернизации комбината и изменения технологии выбросы загрязняющих веществ в атмосферу снизились в десятки раз, однако район продолжает подвергаться, хотя и в меньшей степени, воздействию газообразных и пылевых выбросов, и ситуация далека от идеальной.

По оценкам, сделанным на 2001/2002 гг. [1], величина эмиссии ртути в атмосферу при производстве меди и цинка составляла по официальным данным (с определенной долей неопределенности) 14%, уступая только сжиганию угля (38%). К сожалению, до настоящего времени ртуть не входит в число элементов, подлежащих обязательному контролю на медеплавильных предприятиях. Поэтому судить о присутствии ртути в выбросах можно только опосредованно, по степени загрязнения природных объектов – атмосферных осадков, почв, вод, донных отложений, рыбы.

Карабаш расположен в плоской долине, протянувшейся с юго-запада на северо-восток. Ориентировка горных гряд с высотами до 600 м и преобладание западных ветров создает сложную картину распределения выбросов, а в безветренную погоду приводит к их оседанию на городской территории. Восточное горное обрамление города, являясь орографическим барьером на господствующем направлении эмиссий, препятствует их быстрому оттоку и способствует возникновению в долине инверсионных (смоговых) ситуаций.

Отбор «фоновых» дождевых осадков проводили в 2007–2010 гг. на расстоянии 25–30 км от Карабаша [2]. Техногенные выпадения отбирали в августе 2013 г. примерно в 2 км от точки выбросов при неблагоприятных метеорологических условиях. Сразу после отбора измеряли pH. Отбор проб воды, донных отложений и почв проводили во время полевых сезонов 2011–2013 гг. Для оценки загрязнения почв за счет атмосферных выпадений использовали отбор поверхностных проб с глубины 0–10 см, при этом опробовали горизонты A₀ (подстилка) и A.

В качестве рыбы-биоиндикатора был выбран лещ (*Abramis brama* L.). Из каждого водоема обследовали по 5 особей, вес которых находился в диапазоне 300–500 г. На анализ отбирались жабры, печень, почки, мышцы и скелет. Биоаккумуляция элементов в организме рыб может служить индикатором загрязнения окружающей среды и более информативно отражать степень воздействия на организмы, нежели содержание элементов в воде [3]. Для ртути это особенно актуально, поскольку в организме рыб она накапливается в форме метилртути. Оценку биоаккумуляции в рыбах проводили в сравнении с биоаккумуляцией у рыб оз. Селигер, расположенного вдали от горно-металлургических комплексов и рассматриваемого в качестве «фоновых».

Концентрации ртути в жидких пробах и рыбах после соответствующей пробоподготовки определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, а в твердых пробах – атомно-абсорбционным методом с пиролитической отгонкой ртути и накоплением на золотом коллекторе.

Основным фактором техногенного воздействия на окружающую среду Карабашской геотехногенной системы, как и всей территории Южного Урала, являются пылегазовые выбросы предприятий металлургического комплекса (аэральный тип техногенеза). Атмосферные осадки являются основными концентраторами и временной депонирующей средой для выбросов металлургических предприятий, содержащих в больших количествах диоксид серы, что обуславливает формирование «кислых дождей» с рН 3.5–3.8 и аномальными концентрациями металлов в растворимой и нерастворимой (твердофазной) форме. Содержание растворимых форм ртути в дождевых осадках сильно варьирует и в большинстве проб, как фоновых, так и техногенных, находится в пределах 20 нг/л. Однако в отдельных пробах концентрация может достигать 1 мкг/л. Полученные результаты показали, что дождевые осадки не могут служить показателем аэротехногенных выбросов ртути. Даже в очевидно техногенных осадках, отобранных в первые минуты ливня при сильно загазованной выбросами атмосфере и показавших тысячекратные превышения концентрации по основным элементам-загрязнителям при рН около 3, концентрации ртути составила единицы нг/л.

Вместе с тем, в пробах почвогрунтов, отобранных на склоне горной гряды, подвергающейся интенсивному воздействию выбросов, отмечено значительное увеличение концентрации ртути вниз по склону. Можно предположить, что в условиях полного отсутствия верхнего почвенного слоя и интенсивного размывания склона в период дождей и снеготаяния, это может свидетельствовать о постепенном смыве выпадающей из атмосферы ртути. Характерно, что аналогично ведут себя и концентрации основных элементов-загрязнителей, присутствующие в выбросах комбината, – Cu, Zn, As и Pb.

Зональным типом почв в районе Карабаша являются серые лесные почвы, которые в естественном состоянии характеризуются субнейтральной или слабокислой реакцией почвенного профиля с рН от 5,8 до 6,7, низким содержанием гумуса, малой суммой обменных катионов и отсутствием карбонатов. Это определяет невысокую природную буферность почв и потенциально слабую комплексообразующую способность отдельных фракций почв для связывания поступающих с аэральным потоком тяжелых металлов.

Многолетняя деятельность медеплавильного комбината создала предпосылки для развития активных деградиационных процессов – эрозии почв и исчезновения растительного покрова, в результате чего сформировались две природно-техногенные зоны – импактная и буферная. Импактная зона представляет собой фактически техногенную пустошь, где почвы испытывают максимальную техногенную нагрузку, а средняя величина показателя рН – 4,8 (минимальное зафиксированное значение в водной вытяжке верхнего горизонта – 2,5). Буферная зона характеризуется мертвопокровным березняком, выделенным по морфологическим признакам состояния единственного представителя древесного яруса – березы (*Betula pendula*), наиболее устойчивого к дымам медеплавильного производства. Травяной (травяно-кустарничковый) и моховой ярусы отсутствуют. Сильное антропогенное загрязнение снижает скорость биохимических процессов и тормозит или полностью прекращает процесс деструкции органического вещества в подстилке. В этих условиях изменяется фракционный состав подстилки вплоть до отсутствия в ее составе следов живого напочвенного покрова. Подстилка, отобранная в зоне мертвопокровного березняка, состоит из березового опада с отсутствием следов разложения. Однако, если концентрации Cu, Zn, и Pb As в опаде многократно превышают концентрации в верхнем горизонте почв, то для ртути эта разница не столь значительна, а в некоторых случаях концентрации в опаде даже ниже.

Результаты анализа образцов, отобранных в различных частях города, показали, что концентрация ртути во всех пробах в той или иной степени превышает фоновую концентрацию (0,01 мг/кг [4]), а 30 % проб дали превышение ПДК (2,1 мкг/кг) от 1,6 до 6 раз. Содержание гумуса по городу довольно низкое и составляет 2–4 %. Наиболее высокие

содержания (4,1–4,5%) зафиксированы в южной части, что совпадает и с повышенными концентрациями ртути. Характерно, что даже на искусственно созданных привозных почвах приусадебных участков концентрации тяжелых металлов постепенно повышаются со временем. На обследованном участке концентрация ртути в почве за 10 лет повысилась примерно в 3 раза, хотя и не достигла уровня содержания в окружающей «родной» почве (2,5 мг/кг). Полученные результаты показывают, что по степени загрязнения почв ртутью территория города может быть отнесена к зоне «чрезвычайной экологической ситуации».

Из водных источников было обследовано озеро Серебры, которое является одним из источников водоснабжения г. Карабаш и прямо и опосредованно подвергается аэротехногенному влиянию. Озеро расположено примерно в 5 км к северу от комбината, куда, в соответствии с розой ветров, переносится лишь 15% воздушных масс. Однако вследствие особенностей рельефа при неблагоприятных метеорологических условиях и образовании температурных инверсий большая часть выбросов оседает в пределах межгорной долины.

Химический состав поверхностных вод в зоне деятельности комбината значительно отличается от природных и отражает характер техногенного загрязнения. Концентрации большинства элементов в воде оз. Серебры многократно превышают содержания этих элементов в оз. Селигер, рассматриваемого в качестве фонового. Если вода Селигера удовлетворяет требованиям, предъявляемым к питьевым водам по рассматриваемым элементам, то вода Серебров не удовлетворяет по мышьяку и сурьме, а нормативы для водоемов рыбохозяйственного назначения в превышены по 5 элементам, включая Hg (0,04 мкг/л), и превышают опасные для гидробионтов уровни. При этом рН озера остается нормальным – 6,5.

Содержания халькофильных элементов в донных отложениях оз. Серебры превосходят содержания в оз. Селигер уже на два порядка. Коэффициенты обогащения ртути в верхнем (0–2 см) слое донных отложений озера Серебры относительно их содержания в слое, соответствующем доиндустриальному периоду для разных колонок составляют от 150 до 250. В соответствии с [5] содержания Hg, Cd, Pb, Cu, Zn и As соответствуют IV классу загрязнения (опасно загрязненные).

Оценка биоаккумуляции элементов в физиологических системах рыб оз. Серебры как индикатора загрязнения окружающей среды является, в конечном счете, оценкой воздействия медеплавильного комбината на гидробионтов через цепочку выбросы – атмосферные осадки – почва – озеро (вода, донные отложения) – рыба. Рыбы, как и другие организмы, способны накапливать элементы в гораздо больших количествах, нежели их содержание в воде, а о степени их накопления можно судить по величине биоконцентрации – отношению содержания в том или ином органе или ткани к концентрации в воде.

Полученные результаты показали, что ртуть в рыбе накапливается в основном в мышцах и печени. Ни в Серебрах, ни в Селигере превышения нормативов содержаний ртути в рыбе обнаружено не было. Наибольшего накопления ртути следовало бы ожидать у лещей из озера Серебры, где и вода и в огромной степени донные отложения более загрязнены. Однако в Селигере содержание ртути во всех органах и тканях лещей озера в несколько раз больше, а биоконцентрация в печени и почках превышает 8000 (в Серебрах около 600) по отношению к концентрации в воде. Возможным объяснением может быть антагонистическое действие селена. Селен, обладая антиканцерогенными свойствами и антимуtagenным эффектом, способен противодействовать токсическому влиянию тяжелых металлов. И хотя концентрация Se в воде невелика, его содержания в органах и тканях рыб оз. Серебры значительны, а биоконцентрация в печени превышает 10000. Более чем достаточное накопление селена в организме лещей, вероятно, препятствует излишнему накоплению ртути, что не умаляет ее токсичных свойств. Кроме того, в виду повышенного содержания серы в атмосферных выпадениях, почве и донных отложениях и при нейтральных рН, ртуть в озере Серебры может быть в значительной мере связана с соединениями серы.

Полученные результаты показали, что хотя источник или причина обширного загрязнения ртутью почв городской территории и донных отложений озера Серебры не установлены, несомненно, что это прямо или косвенно связано с деятельностью медеплавильного

комбината. Из-за повышенных содержаний серы ртуть находится в основном в связанном состоянии, и ее содержания в продуктах растениеводства (картофеле, моркови, луке, свекле) и рыбе не превышают допустимых норм. Вместе с тем, депонирование больших количеств ртути в почвах и донных отложениях не отменяет ее токсических свойств, которые могут в полной мере проявиться при резком изменении условий окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 14-17-00460.

1. ACAP. 2005. Assessment of Mercury Releases from the Russian Federation. Arctic Council Action Plan to Eliminate Pollution of the Arctic (ACAP), Russian Federal Service for Environmental, Technological and Atomic Supervision & Danish Environmental Protection Agency. Danish EPA, Copenhagen. 2005. 335 p.
2. Удачин В.Н., Джейджи М., Аминов П.Г., Лонщикова Г.Ф., Филиппова К.А., Дерягин В.В., Удачина Л.Г. Химический состав атмосферных осадков Южного Урала // Естественные и технические науки. 2010. № 6. С. 304–311.
3. Moiseenko T. I., Kudryavtseva L.P. Trace metals accumulation and fish pathologies in areas affected by mining and metallurgical enterprises // Environmental Pollution, 2002, Vol. 114, N 2. P. 285–297.
4. Нестеренко В.С. Городские ассоциации элементов-загрязнителей окружающей среды в г. Карабаше Челябинской области как отражение рудно-химических характеристик минерального сырья // Известия Челябинского научного центра. 2006. Вып. 3. С. 58–62.
5. Нормы и критерии оценки загрязненности донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга. Региональный норматив. 1996.

РТУТЬ В ВОЛОСАХ КАК ИНДИКАТОР СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЕЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЧЕЛОВЕКА

Таций Ю.Г.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

tatsy@geokhi.ru

Окружающая человека среда является главным фактором, определяющим как здоровье отдельного человека, так и населения в целом. Анализ воздуха, поверхностных вод, почв хотя и дает представление об экологическом состоянии среды обитания, но не позволяет оценить влияние загрязнения на человеческий организм. Поэтому все большее значение начинает приобретать биомониторинг, как способ оценки результирующего воздействия загрязнения на человека на основе измерения концентраций химических веществ и их метаболитов в крови, моче, слюне, волосах или тканях. Мониторинг микроэлементов в организме человека имеет крайне важное значение, поскольку изменение их концентраций можно использовать как в качестве индикаторов избытка или недостатка конкретных питательных веществ в рационе, так и индикаторов воздействия элементов-токсикантов за счет неблагоприятного состояния окружающей среды.

В настоящее время накоплено большое количество данных о функциональной роли многих элементов в микроэлементном статусе человека. На основе многочисленных исследований оценены количественные значения физиологической нормы, а также дефицита и избытка как эссенциальных, так и неэссенциальных, в том числе токсичных, элементов. Уровни микроэлементов в организме человека чаще всего оценивают по их содержанию в крови, моче, волосах или других тканях. Хотя анализы крови и мочи являются наиболее традиционными, они могут меняться в течение дня в зависимости от физиологического состояния, питания, внешних условий. В отличие от них, волосы обеспечивают постоянную регистрацию микроэлементов, связанных метаболизмом и ассимиляцией из окружающей среды, а также сохраняют эту информацию достаточно длительное время.

Волосы являются второй по порядку метаболической активности тканью после костного мозга. Питательным источником растущих волос является кровь, которая содержит следы всего, что попадает в организм человека. Любой ксенобиотик и его метаболиты могут быть включены в матрицу растущих волос, образуя временной профиль. Вырастая на 0,2–0,5 мм в день, они накапливают и хранят информацию о состоянии человека и среды, в которой он находится. Если биологические жидкости дают представление о коротком промежутке – от часов до суток, то волосы, в зависимости от длины, могут представлять период от нескольких дней до нескольких месяцев или даже нескольких лет. Наконец, человеческий волос является хорошим примером ткани, которую легко отбирать, легко хранить и готовить для анализа, поскольку для этого не требуется специальных методов. Именно поэтому химический анализ волос в последние годы получил такое широкое распространение при определении микроэлементного статуса человека и оценки воздействия элементов – загрязнителей окружающей среды.

В результате многолетнего использования волос в качестве биоиндикатора были выбраны оптимальные процедуры отбора образцов, методы их очистки от внешних (экзогенных) загрязнений и установлены нормальные значения для большинства элементов. Эти вопросы довольно подробно рассмотрены в литературе. Вместе с тем, следует отметить, что на сегодняшний день нет, и возможно не будет, достоверных данных по общеприменимым пределам нормальных уровней для отдельных микроэлементов в волосах. Они, как правило, варьируют от одного географического региона к другому, в зависимости от условий естественного фона, включая состав почвы, концентрации в воде и пище и особенностей питания. Поэтому все выводы по наблюда-

емому району необходимо сравнивать со значениями из не подвергавшихся воздействию контрольных групп.

В данной работе сделан краткий обзор содержания ртути в волосах, их влияния на здоровье населения, а также зависимости концентраций от среды обитания.

Ртуть не является эссенциальным (жизненно необходимым) элементом и ее несомненная роль в физиологии все еще остается неясной. Влияние ртути на процессы жизнедеятельности до сих пор рассматривается исключительно с точки зрения токсикологии. Тем не менее, отсутствие знаний о биохимических механизмах действия ртути не является основанием для отрицания ее биологической роли. Известно, например, что ртуть и ее соли еще с древних времен применяли для лечения туберкулеза, сифилиса и ревматизма.

Существует несколько основных путей попадания ртути в организм человека – поступление с водой и продуктами питания, вдыхание загрязненного воздуха (в том числе курение), а также в результате выделения из зубных амальгам. Элементарная ртуть (Hg^0) является преобладающей формой в атмосфере, неорганические соли образуют основные химические формы в питьевой воде, а рыба и морепродукты являются основным источником органической ртути.

Мобильность, токсичность и накопление Hg зависит от ее формы. Если жидкая элементарная ртуть очень слабо поглощается в желудочно-кишечном тракте, то до 80% паров Hg^0 сорбируется в легких, а метилртуть почти полностью сорбируется в желудочно-кишечном тракте. Оказавшись в крови, ртуть примерно в течение 4 суток распределяется по всем тканям, накапливаясь в основном в головном мозге и почках.

Метилртуть легко включается в волосы во время их формирования и ее концентрация в волосах пропорциональна концентрации в крови. Соотношение уровней в крови и волосах составляет примерно 1:250 со значительными индивидуальными вариациями. При этом следует учитывать, что существует временной промежуток в 2–4 недели между нахождением ртути в крови и появлением соответствующего сегмента волос над поверхностью кожи. Появление пика MeHg в крови происходит через 4–14 часов после попадания в организм. Период полувыведения ртути составляет 35–100 суток (в среднем 65 суток) (WHO, 1991).

В отличие от MeHg включение неорганических форм Hg в период роста волос более ограничено. Это подтверждается случаями сильной интоксикации металлической ртутью и ее неорганическими солями, когда при высоких содержаниях ртути в крови, ее содержания в волосах были относительно невелики (см., например, [2]). Поэтому считается, что человеческие волосы являются наилучшим индикатором для оценки воздействия именно метилртути. В случае, когда в окружающей среде присутствуют летучие формы неорганической Hg , например, при наличии хлорно-щелочного производства или мелкомасштабной кустарной добычи ртути или золота, элементарная Hg может накапливаться в волосах за счет обычной сорбции из атмосферы. Обычная подготовка образцов волос к анализу включает их очистку от внешних загрязнений, однако такая очистка часто дает невоспроизводимых результатов. Поверхность волос не является однородной и имеет многочисленные повреждения и трещины, что делает степень проникновения экзогенной ртути трудно предсказуемой. Кроме того, чистка волос не исключает вероятности удаления и части эндогенной ртути, поступившей из крови в процессе роста.

Наиболее токсичными являются органические формы ртути. Известно, что MeHg способна нарушать деление нейронных клеток и их миграцию при развитии мозга. Из-за способности этого соединения пересекать плацентарный барьер, MeHg представляет особую опасность для развивающегося плода и с ее пренатальным воздействием связывают задержку развития и перестройку вегетативной нервной системы плода. Однако хроническое воздействие Hg и MeHg может иметь пагубные последствия для неврологической деятельности и взрослого человека. Большая часть ртути в волосах находится в виде метилртути, доля которой в некоторых регионах достигает до 90–100%.

Хроническое воздействие ртути на детей и взрослых может повредить нервную систему, вызывать сужение зрения, расстройства слуха и речи, атаксию (нарушение координации движений) и периферическую нейропатию. Метилртуть накапливается во многих тканях тела, включая центральную нервную систему, сердце, мышцы, печень и почки.

Для того чтобы волосы стали приемлемым индикатором воздействия ртути, должны быть установлены нормальные значения ее содержания. К сожалению, в настоящее время ученые и законодатели из международных и национальных организаций не достигли консенсуса по рекомендациям относительно поступления метилртути с пищей и, соответственно, о нормативах ее содержания в биосредах (крови, моче, волосах). Это связано с тем, что такие организации как Организация ООН по продовольствию и сельскому хозяйству (FAO), Всемирная организация здравоохранения (WHO) [3], американские Управление по контролю качества пищевых продуктов и лекарственных средств (FDA), Агентство по регистрации токсичных веществ и заболеваний (ATSDR) [4] и Агентство по охране окружающей среды (USEPA) [5] используют для выработки рекомендаций разные эпидемиологические исследования. FDA основывает свои рекомендации о поступлении MeHg с пищей по данным, полученным при изучении массовых отравлений в Минамате и Ниигате (Япония) и в Ираке; ATSDR и USEPA – из изучения групп на Сейшельских и Фарерских островах, соответственно, а WHO рассматривает группы и Сейшельских и Фарерских островов.

В РФ приняты фоновые уровни ртути в крови – 2 мкг/100 мл, моче – 2–5 мкг/л, волосах – 0,5–1 мкг/г. Биологически допустимыми считаются содержания ртути: в крови – 5 мкг/100 мл, моче – 10 мкг/л, волосах – 5,0 мкг/г [6].

В волосах, как правило, определяют общую ртуть, что в большинстве случаев считается достаточным, поскольку в большинстве исследований, посвященных MeHg, указывается, что большая часть ртути в волосах находится в метилированной форме. Основным источником поступления метилртути является рыба, поскольку из всех продуктов питания только рыба и морепродукты содержат MeHg. Вместе с тем, определение различных форм может дать дополнительную и важную информацию о характере поступления, эндогенном или экзогенном загрязнении волос.

Диапазон разброса содержаний ртути в волосах очень велик. Обычно уровень ртути в волосах человека, проживающего в экологически чистом регионе и не употребляющего в пищу рыбу, составляет менее 1 мг/кг, а у часто употребляющих рыбу может достигать 30 мг/кг. Самое высокое, упоминаемое в литературе содержание, составляло 2436 мг/кг [7].

На основании анализа обширной литературы по определению ртути в волосах можно сделать несколько выводов:

1. Содержание ртути в волосах часто не коррелирует с симптомами токсичности. Известны случаи высоких содержаний (более 300 мг/кг) при полном отсутствии симптомов.

2. Содержание ртути в волосах часто не коррелирует с концентрацией ртути в крови, поскольку кровь может содержать большие количества неорганической ртути, которая плохо передается в состав волос.

3. Волосы наиболее полезны при оценке воздействия ртутьорганических соединений (например, метилртути).

4. При анализе волос существует вероятность неправильной интерпретации результатов, особенно в случаях отклонения от «нормы». При решении вопроса, испытывал ли конкретный человек токсическое воздействие или нет, следует внимательно учитывать индивидуальные особенности, способные влиять на результат – возраст, пол, образ жизни, регион проживания, характер питания и т.д.

5. Определение ртути в волосах является неинвазивным, экспрессным и дешевым методом, позволяющим оперативно обследовать большие группы населения.

1. ВОЗ. Метиртуть. Гигиенические критерии состояния окружающей среды 101. Медицина. 1993. 124 с.
2. Моисеенко В.Г., Радомская В.И., Радомский С.М., Пискунов Ю.Г., Савинова Т.А., Леншин А.В. Интоксикация человеческого организма металлической ртутью // Вестник ДВО РАН. 2004. № 3. С. 100–110.
3. JECFA – Joint Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)/World Health Organization (WHO) Expert Committee on Food Additives. Summary and conclusions, sixty-first meeting, Rome, 10–19, June 2003. Доступно на: <http://www.chem.unep.ch/mercury/Report/JECFA-PTWI.htm>.
4. Toxicological Profile for Mercury. Department of Health and Human Services, ATSDR. Atlanta. 1999. 676 p.
5. USEPA (2001). Reference Dose for Methylmercury. Доступно на: <http://www.epa.gov/iris>.
6. Ориентировочные фоновые и допустимые биологические уровни некоторых тяжелых металлов в биосубстратах у населения, не имеющего с ними профессионального контакта. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия. Приложение 1. Утверждено МПР РФ 30.11.1992.
7. Pierce P.E., Thompson J.F., Likosky W.H., Nickey L.N., Barthel W.F., Hinman A.R. Alkyl mercury poisoning in humans // JAMA. 1972. Vol. 220. P. 1439–1442.

ПРОБЛЕМА РТУТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ АРКТИКИ НА ПРИМЕРЕ РЫБ ВОДОЕМОВ МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ

Терентьев П.М., Кашулин Н.А.

Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Анапиты
p_terentjev@inep.ksc.ru

Проблема загрязнения экосистем токсическими элементами антропогенного происхождения, как известно, не теряет своей значимости. Среди множества токсических агентов, в особенности чуждых природным системам, наибольшую опасность представляют соединения ртути [1–5]. Ртуть и ее соединения чрезвычайно токсичны для животных и человека. Известно, что ртуть способна проявлять свое токсическое воздействие для людей и в концентрации 0,005 мг/л, являясь кумулятивным ядом. Концентрация ртути в воде 0,008 мг/л способна оказывать токсическое действие на рыб [6]. Очевидность негативных последствий воздействия соединений ртути для организмов любого уровня организации делает токсикологические исследования в этой области весьма актуальными, в особенности в районах, где уровни нагрузки поллютанта на биологические системы чрезвычайно велика. Вместе с тем, для Арктики и субарктических широт, где отсутствуют значительные источники ртутного загрязнения, в последние десятилетия отмечается устойчивая тенденция к увеличению ее содержаний в природных средах [7].

Ежегодное поступление ртути в атмосферу от промышленных источников составляет более 2000 т. Основные источники ее поступления сосредоточены в Азии, где интенсивность выбросов соединений ртути в атмосферу имеет тенденцию к росту (рис. 1). Несмотря на значительную удаленность основных мировых источников поступления ртути в атмосферу, процессы глобального переноса загрязняющих веществ и изменения климата приводят к усилению нагрузки на экосистемы арктических широт [8].

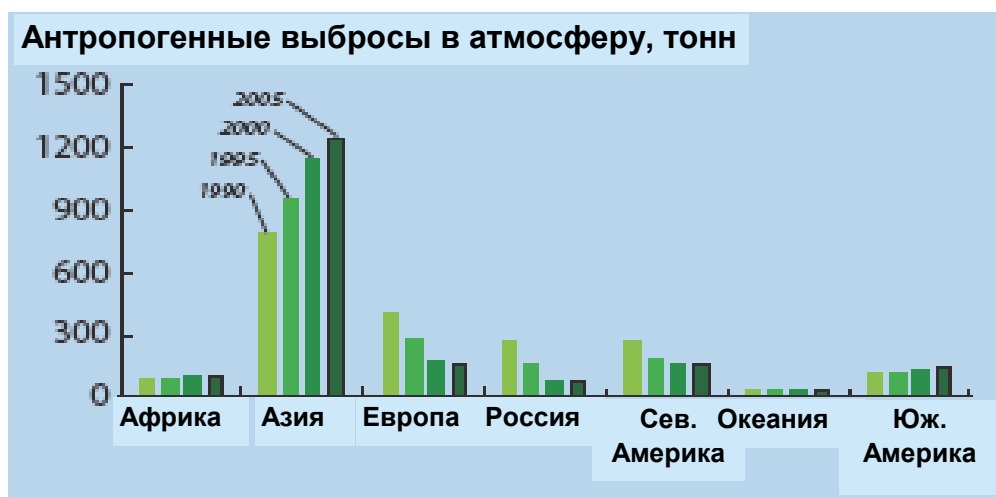


Рис. 1. Мировые выбросы ртути в атмосферу от промышленных источников.

Так, за последние 15 лет практически во всех водоемах Мурманской области отмечена тенденция к росту содержаний ртути. Это относится как к живым организмам (рыбам), так и к другим природным средам. В частности, аналогичные тенденции характерны и для донных отложений [9]. В рамках рассматриваемой работы приводятся результаты многолетних исследований по накоплению ртути в различных органах рыб водоемов приграничного района Норвегии, Финляндии и России (Мурманская область).

Результаты основаны на материалах исследований ИППЭС КНЦ РАН в ходе реализации международных программ мониторинга и оценки состояния пресноводных экосистем региона в 2002 по 2013 гг. Анализ содержания ртути проводили для сига, щуки, окуня,

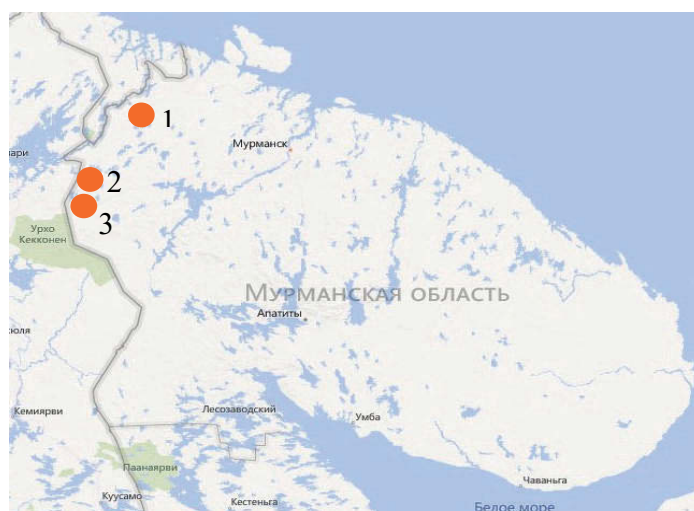


Рис. 2. Схема района исследований
(1 – оз. Шуонияур; 2 – оз. Виртуовошъяур; 3 – оз. Кочеяур).

а также арктического гольца и кумжи. В лаборатории навеску ткани высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105°C. Пробы разлагались в микроволновой печи Multiwave 3000 (Anton Paar, AUSTRIA) в тefлоновых автоклавах по программе разложения мягких тканей рыбы, указанной в руководстве: навеска 0,5–0,7 г, 2 мл воды, 4 мл HNO₃, 0,5 мл HCl; 13 мин при мощности 600 Вт, 10 мин при мощности 400, 20 мин – охлаждение. После разложения объем пробы доводили до 15 мл. Определение содержания ртути проводили с помощью атомной абсорбции методом холодного пара на FIMS (Perkin-Elmer) с разбавлением проб от 5 до 500 раз.

Согласно санитарно-гигиеническим нормативам РФ [10] содержание ртути в рыбе пресноводной нехищной не должно превышать 0,3 мг/кг; а хищной – 0,6 мг/кг. В системе нормативов ПДК эта величина для рыбопродуктов составляет 0,5 мкг/г сырого веса [11]. Таким образом, в пересчете на сухой вес с учетом высушивания пробы предельно допустимая концентрация ртути в тканях рыб определяется значением порядка 2,2–2,3 мкг/г сухого веса.

В ходе исследований было показано, что в органах гольца и кумжи оз. Шуонияур содержание ртути не превышает установленных нормативов. Отмечено, что в печени и мышцах кумжи концентрации ртути выше. Кроме того, в последнее десятилетие регистрируется рост концентрации токсиканта в органах гольца (рис. 3). Наиболее высокие содержания ртути в почках рыб достигали 1,26 мкг/г (голец) и 1,14 мкг/г (кумжа). Достоверные отличия в накоплении ртути выявлены в жабрах и печени гольца в 2005 и 2012 гг. ($t = 2,54$ – $4,99$, $p < 0,0001$).

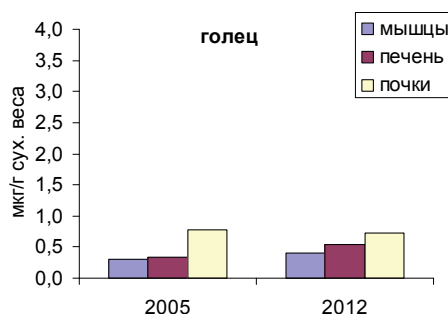


Рис. 3. Среднее содержание ртути в органах гольца оз. Шуонияур за различные периоды исследований.

Особенностям накопления ртути в организмах рыб оз. Виртуовошъяур и Кочеяур было уделено особое внимание, поскольку здесь ранее были зарегистрированы превышения предельно допустимых концентраций по ее содержанию в мышечной ткани окуня и щуки [12].

Как правило, концентрации ртути у рыб в мышцах ниже по сравнению с печенью и почками. В оз. Виртуовошъяур содержание металла в тканях окуня и щуки лежали в пределах 0,7–2,8 мкг/г. В почках и печени наиболее высокие содержания ртути зарегистрированы у сига (1,9 и 1,7 мкг/г, соответственно). Для данного вида характерны и более высокие пределы варьирования минимальных и максимальных значений концентраций токсиканта в организме. Общей закономерностью для данного элемента является тенденция к постоянному росту содержания в организмах рыб, отмечаемой ранее для малых озер приграничного района [13] (рис. 4). Содержания ртути в мышечной ткани рыб достоверно отличались между рассматриваемыми видами ($t = 2,77–15,34$, $p < 0,001$). В печени межвидовые различия статистически подтверждались для сига и окуня в 2005 и 2013 гг. ($t = 2,61$ и $2,87$, $p < 0,05$).

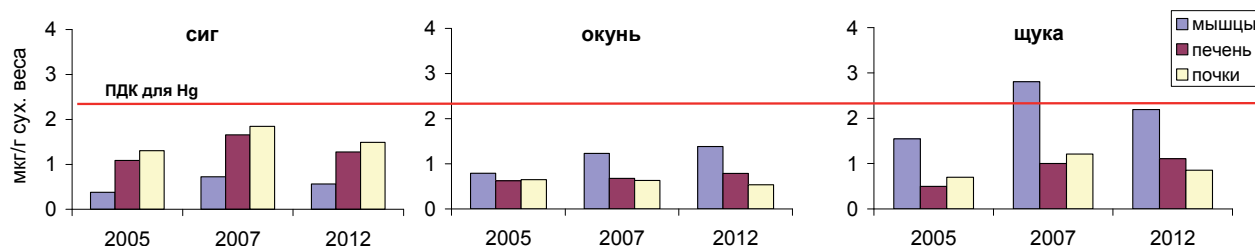


Рис. 4. Средние содержания ртути в органах рыб оз. Виртуовошъяур за различные периоды исследований.

Как и для оз. Виртуовошъяур в оз. Кочееур были зарегистрированы превышения ПДК по ртути в мышечной ткани окуня и щуки. Средние содержания с превышениями нормативов отмечены у окуня (2,5–3,2 мкг/г) за весь период наблюдений, а у щуки (2,4 мкг/г) в 2007. В остальных органах концентрации ртути не превышали 2 мкг/г сухого веса (рис. 5). Содержания ртути в органах рыб в выборке варьировали в значительных пределах, в особенности у окуня. В целом отмечена закономерность, связанная с ростом содержаний ртути в тканях рыб в период с 2002 по 2009 гг. Уровни накопления ртути достоверно отличались у окуня по отношению к сигу и щуке в мышечной ткани ($t = 2,63–19,37$, $p < 0,001$), в печени ($t = 2,80–3,58$, $p < 0,001$), почках ($t = 2,68–3,05$, $p < 0,01$).

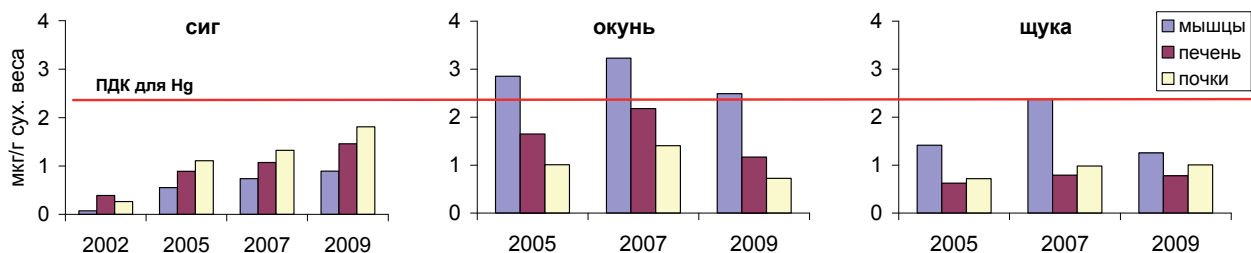


Рис. 5. Средние содержания ртути в органах рыб оз. Кочееур за различные периоды исследований.

Рассматриваемые водоемы расположены на значительном удалении от крупнейшего в северо-западной части источника промышленного загрязнения – предприятия цветной металлургии «Печенганикель», входящего в структуру Кольской ГМК. Основными загрязняющими веществами, поступающими в атмосферу от данного предприятия, являются медь и никель. Подтверждением глобального характера распространения ртути является отсутствие градиентной зависимости ее накопления в органах рыб и донных отложениях водоемов в районе влияния указанного комбината. Ранее, было показано, что никель, являющийся приоритетным загрязняющим веществом, определяет интенсивность накопления других тяжелых металлов [14], и, в частности, ртути (рис. 6).

Таким образом, уровни накопления ртути в организмах рыб исследованных водоемов могут отражать процессы глобального загрязнения природных экосистем, о чем свидетельствует отсутствие градиентных зависимостей, определяемых нагрузкой металла на водоемы от локальных источников промышленного загрязнения. Как правило, наиболее высокие содержания ртути зарегистрированы в органах и тканях хищных видов.

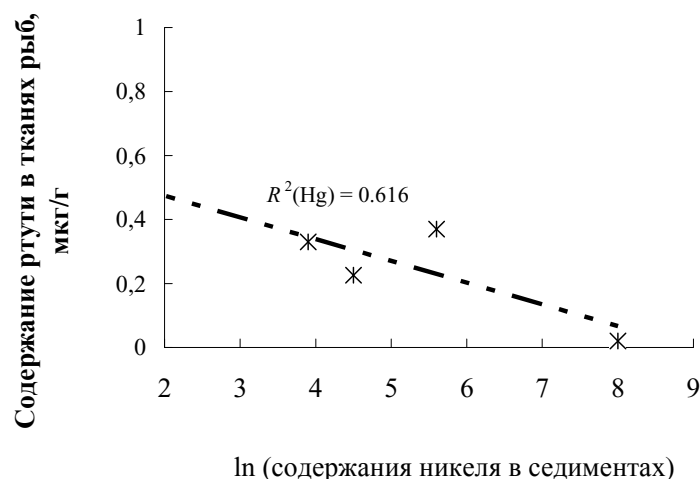


Рис. 6. Взаимосвязь между содержанием Hg в индикаторных органах сига и уровнем техногенной нагрузки на водоемы (натуральный логарифм концентрации Ni в поверхностном слое донных отложений).

Очевидно, что в будущем интенсивность нагрузки соединений ртути на экосистемы арктических и субарктических широт будет усиливаться, что требует более пристального внимания и решения на государственном и международном уровне. Необходим постоянный контроль уровней ее антропогенной нагрузки с периодичностью не реже одного раза в три года. Рыбы могут служить в качестве наиболее эффективных индикаторов ртутного загрязнения пресноводных экосистем Мурманской области.

1. Кочарян А.Г., Морковкина И.К., Сафонова К.И. Поведение ртути в водохранилищах и озерах // Поведение ртути и других ТМ в экосистемах Ч III. Новосибирск, 1989. с. 88–127.
2. Сухенко С.А. Ртуть в водохранилищах: новый аспект антропогенного загрязнения биосферы. Аналит. Обзор // СО РАН. Ин-т вод. и экол. Проблем. ГПНТБ. Новосибирск. 1995. 59с. (Сер. «Экология». Вып. 36).
3. Янин Е.П. Добыча и производство ртути в СНГ как источник загрязнения окружающей среды // Эколого-геохимические проблемы ртути (сборник научных статей). М., 2000, с. 38–59.
4. Воробьев В.И., Самилкин Н.С. Микроэлементы у растительноядных рыб // Роль микроэлементов в жизни водоемов. М. Наука, 1980. С.24–49.
5. Немова Н.Н. Биохимические эффекты накопления ртути у рыбы. М.: Наука, 2005. 168 с.
6. Шачнева Е.Ю. Воздействие тяжелых токсичных металлов на окружающую среду // Научный потенциал регионов на службу модернизации. Астрахань. АИСИ. №2 (3). 2012. С. 127–134.
7. AMAP Arctic Pollution (AMAP). Oslo, 2002. 212p.
8. <http://www.amap.no/mercury-emissions>
9. Кашулин Н.А., Даувальтер В.А., Сандимиров С.С., Терентьев П.М., Денисов Д.Б. Экологический каталог озер Мурманской области. Северо-западная часть Мурманской области и приграничные территории сопредельных стран. Апатиты Изд-во КНЦ РАН. Ч.1. 2009. 226 с.
10. Комов В.Т., Степанова И.К., Гремячих В.А. Содержание ртути в 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.
11. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V–VIII групп / А.Л. Бандман, Т.Д. Греков, В.И. Давыдова и др. – Л.: Химия. 1989. 592 с.
12. Терентьев П.М. Особенности накопления ртути в организмах рыб Кольского севера. Труды Всероссийской научной конференции с международным участием «Экологические проблемы пресноводных рыбохозяйственных водоемов России», посвященная 80летию Татарского отделения ФГНУ «ГосНИОРХ» г. Казань, 18–20 октября 2011 г. С. 352–356.
13. Kashulin N.A., Dauvalter V.A., Terentjev P.M., Sandimirov S.S., Koroleva I.M. Catalogue of lakes in the Russian, Finnish and Norwegian Border Area // Finland, Kuopio: Kopijyva Oy, 2008. 141 p.
14. Kashulin N.A., Terentyev P.M., Amundsen P.-A., Dauvalter V.A., Sandimirov S.S., Kashulin A.N. Specific features of accumulation of Cu, Ni, Zn, Cd, and Hg in two whitefish *Coregonus lavaretus* (L.) morphs inhabiting the Inari–Pasvik lacustrine–riverine system // Inland water biology. V. 4. № 3. 2011. P. 383–392.

СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОЁМОВ ПОЛЯРНОГО УРАЛА И ПРИЛЕГАЮЩЕЙ ЧАСТИ БОЛЬШЕЗЕМЕЛЬСКОЙ ТУНДРЫ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ МАГИСТРАЛЬНОГО ГАЗОПРОВОДА

¹Тикушева Л.Н., ²Патова Е.Н.

¹ФГБОУ ВПО Сыктывкарский государственный университет

²ФГБУН Институт биологии Коми НЦ УрО РАН

ist-lyudmila@yandex.ru

Одним из негативных и широкомасштабных видов воздействия на природные ландшафты является строительство и эксплуатация магистральных газопроводов [1]. Актуальность комплексного исследования трансформации водных экосистем Полярного Урала и прилегающей территории Большеземельской тундры обусловлена нарушениями природных комплексов в результате строительства и эксплуатации магистрального газопровода “Ямал-Центр”, и транспортных путей по его обслуживанию, пересекающих все основные водотоки и водосборы Полярного Урала. Серьезнейшей проблемой является загрязнение техногенными выбросами. При этом планомерного изучения изменений, происходящих в природных комплексах под влиянием этих объектов, не проводится в связи с удаленностью и труднодоступностью региона. Остается мало исследованной значительная часть фоновых территорий. Цель работы – определение содержания ртути в воде и донных отложениях водных объектов бассейна р. Кара в зоне влияния магистрального газопровода “Ямал-Центр”.

Материалы и методы.

Проведено обследование р. Кара (рис. 1), ее притоков Нярма (Нярма-Яха) и Большой Лядгей (Большая Лядгей-Яха), озер Манясейто, Коматы, безымянного термокарстового № 1, относящихся к бассейну р. Кара (рис. 1). Отбор проб природной поверхностной воды и донных отложений произведен с 20.07.2013 по 26.07.2013 в районе влияния на водотоки



Рис. 1. Карта-схема местоположения района исследования

и озера наиболее значимых источников загрязнения (магистрального газопровода “Ямал-Центр” и объектов, связанных с его обслуживанием и эксплуатацией, автомобильной дороги). Все реки исследованы в местах их пересечения газопроводом (проложен по дну

водного объекта), в непосредственной близости с которым проходит грунтовая автомобильная дорога с забетонированными мостовыми переходами через реки. Пробы природной поверхностной воды и донных отложений отобраны на расстоянии 500 м от дороги, выше по течению (верхний (фоновый) створ – условно чистый участок) и ниже по течению реки (нижний створ – загрязненный участок). Оз. Манясейто – межгорное озеро ледникового происхождения, с глубиной до 40 м, расположено через гору Большой Манясей на расстоянии около 8 км от газопровода и автомобильной дороги. Координаты: 68°28' с.ш., 66°21' в.д., 160 м над ур. моря, взято в качестве фонового. Оз. Коматы расположено в непосредственной близости от газопровода и дороги, подвержено постоянному пылевому загрязнению. Координаты: 68°08' с.ш., 65°21' в.д., 90 м над ур. моря. Безымянное термокарстовое оз. № 1 находится рядом с компрессорной станцией газопровода, в него осуществляется сброс сточных вод. Донные отложения представлены наилком с запахом нефти. Координаты: 68°01' с.ш., 65°11' в.д., 90 м над ур. моря.

Проведено описание водных объектов, измерены глубины водоемов, температура, прозрачность и pH воды по общепринятым методам [2], взяты пробы воды и донных отложений на химический анализ, который был выполнен в аккредитованной лаборатории “Экоаналит” Института биологии Коми НЦ УрО РАН. Массовая концентрация ртути (Hg) в пробах природной поверхностной воды определена методом “холодного пара” (атомная абсорбция по ПНД Ф 14.1:2.4.243-07), массовая доля ртути в донных отложениях – методом атомной абсорбции (по ПНД Ф 16.1:2.23-2000). Для оценки степени загрязнения приняты предельно-допустимые концентрации (ПДК), утвержденные для воды водных объектов рыбохозяйственного значения [3]. При анализе полученных результатов использованы методические указания по осуществлению государственного мониторинга водных объектов [4]. Для установления степени и характера загрязнения произведена оценка загрязненности донных отложений и воды по коэффициентам донной аккумуляции (КДА), которые рассчитаны по формуле:

$$КДА = \frac{C_{до}}{C_{вода}},$$

где $C_{до}$ – концентрация загрязняющего вещества в донных отложениях, мг/кг или мкг/кг; $C_{вода}$ – концентрация этого вещества в воде, отобранной одновременно в этом же створе, мг/л или мкг/л.

Результаты и обсуждение.

Проведенный анализ показал, что водные объекты в основном сохраняют свои природные особенности, при этом проявляется техногенное загрязнение вод и донных отложений. Значение pH исследованных водоемов находится на уровне 5,5–6,68. Значения электропроводности коррелируют с массовой концентрацией растворенных веществ и жесткостью воды: соответственно 41–42, 40 и 0,30–0,31 – для оз. Манясейто, 140, 120 и 0,99 – для термокарстового оз. № 1, в среднем – 85 мкСм/см, 77 мг/дм³ и 0,65 ммоль/дм³ для остальных обследованных водных объектов. Концентрация гидрокарбонат-иона наименьшая в оз. Манясейто (15,5–18,0 мг/дм³), наибольшая в термокарстовом озере № 1 (56,4 мг/дм³), в остальных водных объектах – на уровне 32,4–4,0 мг/дм³. Аналогичное распределение проявляет сульфат-ион: 2,5–2,6 в оз. Манясейто, 10,4 – в термокарстовом оз. № 1, 3,4–6,5 мг/дм³ – в других обследованных водных объектах. Содержание хлорид-иона отмечено на уровне 0,50–0,95 мг/дм³. Указанные показатели находятся в пределах природной нормы для данного района. Поверхностные воды Полярного Урала и прилегающей части Большеземельской тундры относятся к гидрокарбонатно-кальциевому типу, что является общей особенностью водных объектов севера европейской части России, Сибири и Дальнего Востока, подтверждается данными других авторов [5, 6, 7, 8, 9]. Наибольшее химическое потребление кислорода установлено для оз. Коматы (24), для остальных водных объектов – 6,8–7,7 мг/дм³, что соответствует природному уровню. Содержание нефтепродуктов наибольшее в р. Нярма (выше моста) – 0,022, термокарстовом оз. № 1 – 0,014, оз. Коматы – 0,011, р. Большой Лядгей (ниже моста) – 0,010, в остальных – менее 0,0050 мг/дм³. Массовая концентрация анионных

поверхностно-активных веществ во всех пробах менее 0,025 мг/дм³, фенола – менее 0,50 мкг/дм³, полициклических ароматических углеводородов – менее 1,0 нг/дм³.

Ореолы пылевых загрязнений от газопровода четко регистрируются в настоящее время по материалам космической съемки и достигают десятков километров [1]. При этом из всех обследованных водоемов по всем показателям наиболее чистым водным объектом является оз. Манясейто, расположенное на расстоянии 8 км от магистрального газопровода и грунтовой автомобильной дороги, закрытое от них горным массивом. Таким образом, горы являются естественным барьером, препятствующим техногенному пылевому загрязнению.

Исследованные нами водные объекты в зоне антропогенного воздействия имеют признаки загрязнения ртутью: наибольшие показатели в донных отложениях отмечены в термокарстовом оз. № 1 (46) и нижнем створе р. Нярма (52), в остальных – на уровне 6,0–23 мкг/кг, при этом во всех пробах воды содержание ртути менее 0,010 мкг/дм³ (ПДК для поверхностных вод 0,0005 мг/дм³). Опасность ртути обусловлена очень высокой степенью ее бионакопления, токсичными свойствами. Согласно методическим указаниям [4], значения КДА, равные от $n \times 10^3$ до $n \times 10^4$ при концентрациях загрязняющего вещества в воде, существенно превышающих величину ПДК, свидетельствуют о высоком уровне хронического загрязнения водного объекта. В результате проведенного исследования установлен высокий уровень хронического загрязнения ртутью всех обследованных водных объектов (табл. 1), в том числе оз. Манясейто, испытывающего наименьшее загрязнение. Исключение составило оз. Коматы – значение КДА ртути находится на уровне, характерном для свежего загрязнения.

Таблица 1. Коэффициенты донной аккумуляции ртути в исследованных водных объектах

Водный объект	Массовая концентрация ртути в пробе воды, мкг/кг	Массовая доля ртути в пробе донных отложений, мкг/кг	Коэффициент донной аккумуляции
Термокарстовое оз. № 1 (воздействие дороги и компрессорной станции)	<0.010	46	>4600
оз. Коматы (воздействие дороги)	<0.010	6	>600
р. Нярма, выше моста	<0.010	23	>2300
р. Нярма, ниже моста (воздействие дороги)	<0.010	52	>5200
р. Большой Лядгей, выше моста	<0.010	10	>1000
р. Большой Лядгей, ниже моста (воздействие дороги)	<0.010	13	>1300
р. Кара, выше моста	<0.010	11	>1100
р. Кара, ниже моста (воздействие дороги)	<0.010	9	>900
оз. Манясейто	<0.010	20	>2000

Источником загрязнения ртутью является сжигание автотранспортом топлива, а также технологические утечки природного газа из системы трубопровода. Наиболее значимые выбросы загрязняющих веществ в процессе эксплуатации газопроводов возникают за счет так называемого потребления газа на собственные нужды [10]. К естественным источникам ртути относится выветривание горных пород и почв. Данный процесс усиливает интенсивное использование автомобильной дороги, которая не имеет твердого покрытия, построена с использованием общераспространенных полезных ископаемых, строительных отходов. Загрязнение ртутью Арктики также связывают с влиянием относительно нового явления, которое называют истощением атмосферной ртути (ИАР). Расчеты показали, что загрязнение

в результате ИАР в два раза превышает количество выпадающей в Арктике ртути в результате других процессов [11, 12, 13].

Полученные результаты по загрязнению ртутью вызывают опасения. Ртуть является неспецифическим загрязнителем окружающей среды в зоне интенсивного антропогенного воздействия. Основной способ попадания ртути в водные экосистемы – со сточными водами в виде гомогенных и коллоидных растворов и взвесей. Количество антропогенной ртути, поступающей в водные экосистемы (в том числе при загрязнении других компонентов среды), в 10 раз превышает ее поступление из природных источников. В воде катионы ртути Hg^{2+} образуют большое количество устойчивых комплексных соединений с различными органическими и неорганическими лигандами. Водные организмы и абиотические факторы превращают ее в метилртуть – металлорганическое соединение, которое в малых дозах намного токсичнее элементарной ртути (в воде ртуть примерно на 85% присутствует в виде метилртути). Метилртуть попадает в пищевые цепи водных экосистем, подвергается биоаккумуляции и биоконцентрации. Особую роль играют комплексы неорганических солей ртути с природными гуминовыми веществами. Так как в природных водах ртуть интенсивно связывается с твердыми взвешенными частицами, то процессы сорбции-десорбции и седиментации являются ключевыми для ртути в водных экосистемах. Интенсивное связывание ртути с твердыми взвешенными частицами приводит к тому, что фактор концентрирования составляет величину порядка $1,3\text{--}1,8 \times 10^5$, то есть доля ртути, связанной со взвешенными частицами, в 10 тысяч раз больше, чем растворенная доля [14, 15], что соответствует полученным нами данным.

Результаты проведенного исследования подтверждают прогноз других авторов, осуществленный с применением методов экологического моделирования, относительно достижения критических нагрузок к 2010–2015 гг. в результате загрязнения, а также проявления аддитивных синергетических эффектов уже на начальных стадиях работы магистрального газопровода “Ямал-Центр” [16, 17], при этом являются первичными, носят рекогносцировочный характер. В дальнейшем требуется дополнительное исследование источников загрязнения природных вод, их инвентаризация, выявление компонентного состава загрязняющих веществ сточных вод, наиболее загрязненных участков водотоков и водоемов, масштабов и ареалов загрязнения. Также рекомендуется организация и проведение мониторинговых исследований в районе антропогенного воздействия магистрального газопровода “Ямал-Центр”.

Выводы

Исследованные водные объекты имеют признаки загрязнения ртутью, которое является результатом естественных процессов и антропогенного воздействия объектов магистрального газопровода. Значения КДА свидетельствуют о высоком уровне хронического загрязнения ртутью водных объектов.

Трансформация водных экосистем приведет к значительному ухудшению качества среды и в конечном итоге окажет негативное воздействие на здоровье населения, проживающего в зоне влияния объектов газового комплекса, в том числе малых народов Севера, повлечет изменение условий традиционного природопользования.

Выполнено при поддержке: проекта УрО РАН Фундаментальные исследования «Арктика» № 12-4-7-004-АРКТИКА.

1. Патова Е.Н., Кулюгина Е.Е., Елсаков В.В., Стенина А.С., Лоскутова О.А., Сивков М.Д., Тикушева Л.Н. Влияние строительства газопровода “Боваренково-Ухта” на прилегающие экосистемы Большеземельской тундры и Полярного Урала // Освоение Севера и проблемы природовосстановления: Доклады IX Всероссийской научной конференции (27-29 мая 2014 г., г. Сыктывкар, Республика Коми, Россия). Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 2014. С. 68–75.

2. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: Справочные материалы. М.: ВНИРО, 1999. 304 с.

3. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов

рыбохозяйственного значения: приказ Росрыболовства от 18.01.2010 № 20 (Зарегистрировано в Минюсте РФ 09.02.2010 № 16326) // Справочная правовая система КонсультантПлюс / www.consultant.ru Дата сохранения: 13.12.2014

4. Об утверждении методических указаний по осуществлению государственного мониторинга водных объектов в части организации и проведения наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов: приказ Минприроды России от 24.02.2014 № 112 // Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти. № 39. 29.09.2014.

5. Голдина Л.П. География озер Большеземельской тундры. Л.: Наука, Ленинградское отделение, 1972. 102 с.

6. Даувальтер В.А., Хлопцева Е.В. Гидрологические и гидрохимические особенности озер Большеземельской тундры // Вестник МГТУ. Том 11. № 3. 2008. С. 407–414.

7. Миронова Н.Я., Покровская Т.Н. Лимнологическая характеристика некоторых озер Полярного Урала // Накопление веществ в озерах. М.: Наука, 1964. С. 102–133.

8. Особенности структуры экосистем озер Крайнего Севера (на примере озер Большеземельской тундры). СПб.: Наука, 1994. 260 с.

9. Хохлова Л.Г. Гидрохимическая изученность поверхностных вод Большеземельской тундры // Тр. Коми науч. центра УрО РАН. 2002. С. 5–14.

10. Методические рекомендации по определению и обоснованию технологических потерь природного газа при транспортировке магистральным трубопроводным транспортом (утв. Министерством энергетики РФ 09.07.2012) // Справочная правовая система Гарант / <http://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/70118374/#ixzz3PP2GapJy> Дата сохранения: 20.01.2015.

11. Steffen A. et al., A Synthesis of Atmospheric Mercury Depletion Event Chemistry in the Atmosphere and Snow // Atmospheric Chemistry and Physics. 2008 / <http://www.atmos-chem-phys.org/8/1445/2008/acp-8-1445-2008.pdf> Дата сохранения: 20.01.2015.

12. Jens C. Hansen et al. Exposure of Arctic Populations to Methylmercury from Consumption of Marine Food: An Updated Risk-Benefit Assessment // International Journal of Circumpolar Health. 64:2. 2005. P. 121–136.

13. Laurier Poissant et al., Critical Review of Mercury Fates and Contamination in the Arctic Tundra Ecosystem // Science of the Total Environment. 400, 2008. P. 173–211.

14. Вайнберг Джек. Ртутное загрязнение – введение в проблему для НПО // Работаем вместе во имя будущего без токсичных веществ. Буклет IPEN (Международная сеть по ликвидации СОЗ). 2010. 146 с. / http://www.ecoaccord.org/pop/mercury/IPEN_Mercury_Intro_Booklet.pdf. Дата сохранения: 20.01.2015.

15. Петросян В.С. Глобальное загрязнение окружающей среды ртутью и ее соединениями // Россия в окружающем мире: 2006 (аналитический ежегодник). М.: МНЭПУ, Авант, 2007. С. 149–163.

16. Казак А.С. Оценка воздействия эмиссий магистральных газопроводов на экологическое состояние окружающей среды. Автореф. дис. докт. техн. наук. Москва, 2002. 27 с.

17. Самсонов Р.О., Башкин В.Н., Казак А.С., Горлов Д.В. Оценка экологического риска в зонах воздействия магистральных газопроводов // Проблемы анализа риска. 2006. № 3 / http://www.dex.ru/riskjournal/2006/2006_3_3/238-249.pdf Дата сохранения: 20.01.2015.

АССОЦИАЦИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ПО ОБРАЩЕНИЮ С РТУТЬСОДЕРЖАЩИМИ И ДРУГИМИ ОПАСНЫМИ ОТХОДАМИ И ЕЕ ВОЗМОЖНОСТИ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ РТУТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Тимошин И.В., Янин Е.П.

*Ассоциация предприятий по обращению с ртутьсодержащими отходами
и другими опасными отходами (НП «АРСО»)*
arso-nts@mail.ru

Некоммерческое партнерство «Ассоциация предприятий по обращению с ртутьсодержащими и другими опасными отходами» (НП «АРСО») учреждено в мае 2012 г. Его создание обусловлено давно назревшей необходимостью объединения отечественных предприятий, работающих, прежде всего, в сфере обращения с ртутьсодержащими отходами, в свой профессиональный союз, изменениями в законодательстве в сфере обращения с отходами, вступлением России в ВТО и принятием имеющего обязательную юридическую силу глобального документа по ртути (Конвенция Минамата), а также тем фактом, что именно ртутьсодержащие отходы в настоящее время являются одним из важнейших источников поступления токсичной ртути в среду обитания человека. Главной целью НП «АРСО» является объединение усилий и координация деятельности предприятий по обращению с ртутьсодержащими (РСО) и другими опасными отходами, по разработке и изготовлению демеркуризационного и другого природоохранного оборудования, демеркуризационных препаратов и ртутных анализаторов, а также организаций и физических лиц, занимающихся нормативно-техническим и научно-методическим обеспечением указанных видов деятельности, иных заинтересованных сторон в деле решения проблем и создания оптимальных условий для развития национальной индустрии утилизации РСО и других опасных отходов, предупреждения и ликвидации ртутного и иного загрязнения среды обитания, обеспечения экологической безопасности страны.

В настоящее время НП «АРСО» объединяет 41 предприятие из 27 городов (с филиалами – из 32 городов), которые расположены в 23 субъектах Российской Федерации (с филиалами – в 27 субъектах). Большая часть предприятий Партнерства имеет многолетний опыт работы в сфере обращения с РСО, а также в области демеркуризации различных помещений и объектов. Предприятиями Партнерства обрабатываются, обезвреживаются и утилизируются практически все виды РСО: ртутные лампы низкого давления (люминесцентные трубчатые линейные, фигурные, компактные, эритемные, бактерицидные, ультрафиолетового излучения, неоновые трубки и др.), ртутные лампы высокого и сверхвысокого давления (ДРЛ, ДРТ и т. п., натриевые, металлогалогенные, ртутно-ксеноновые, спектральные и др.), ртутные лампы задней подсветки (присутствуют в жидкокристаллических дисплеях и плазменных дисплеях мониторов и телевизоров, сканерах, ксероксах и т. п.), ртутьсодержащие приборы и устройства (ртутные термометры с неразрушенной колбой – медицинские, бытовые, промышленные и специальные, ртутные переключатели и датчики, ртутные вентили – игнитроны и экситроны, ртутные манометры и сфигмоманометры, ртутные барометры, порозиметры, гирокомпасы, газометры, ртутные насосы, гальванические элементы и др.), бой ртутных ламп и ртутных термометров, ртуть вторичная (некондиционная, «черновая») и ртуть товарная (с истекшим сроком), соединения ртути, а также загрязненные ртутью грунты, материалы и предметы, отработанные гальванические элементы, отходы производства винилхлорида (отработанный катализатор), графит-отходы, активированный уголь, ртутьсодержащие люминофор, пыль и шламы газоочистки, ртутьсодержащий осадок, ступпу и др. Все технологические и производственные операции осуществляются с соблюдением условий и требований нормативно-технических и санитарно-гигиенических документов, технологических инструкций и т. п. Все наши предприятия, занимающиеся обращением с РСО и другими опасными отходами, имеет лицензии на эти виды деятельности и другие необходимые разрешительные документы.

Входящие в Партнерство предприятия осуществляют, кроме того, сбор, транспортировку, обезвреживание и утилизацию медицинских и биологических отходов, отходов оргтехники, бытовой техники и электронного оборудования, полимерных отходов (с получением полимерпесчаной плитки и бордюрного камня), лакокрасочных отходов, твердых коммунальных отходов, лабораторных отходов, отработанных масел, аккумуляторов, автошин, регенерацию вторичного свинца, выполняют первичную переработку вторсырья, работы по ликвидации очагов загрязнений нефтепродуктами и др. Ряд предприятий, входящих в Ассоциацию, осуществляют разработку и изготовление демеркуризационных установок, контейнеров для отходов, демеркуризационных препаратов, производят вторичную ртуть, различные ртутные соединения, особо чистую ртуть, проводят экологическую оценку загрязнения окружающей среды, участвуют в разработке методических документов по ртутной безопасности, подготовке информационно-аналитических материалов по проблемам загрязнения окружающей среды и переработки отходов, разрабатывают природоохранную документацию и паспорта опасных отходов, выполняют экологическое проектирование и др. Одно из предприятий (ООО «ПримТехнополис», г. Владивосток), основным регионом деятельности которого является Дальневосточный округ России, оказывает также профессиональные услуги в обеспечении радиационной безопасности и в сфере обращения с радиоактивными отходами, занимается радиационным обследованием помещений и земельных участков и ликвидацией радиационных аварий, поставкой средств индивидуальной защиты, монтажом и ремонтом аппаратуры радиационного контроля и аппаратуры для ядерно-физических исследований и т. д. Как правило, в своих регионах предприятия – члены НП «АРСО» являются базовыми организациями формирующихся систем обращения с РСО.

Предприятия, входящие в НП «АРСО», обладают отечественными технологиями обезвреживания РСО, которые разработаны нашими Партнерами. Это, прежде всего, эффективная, энергоэкономичная и экологически безопасная технология вибропневматической переработки люминесцентных ламп, реализованная в установке «Экотром-2», в основу которой положен «сухой и холодный» способ сепарации изделий на три компонента: ртутьсодержащий люминофор (с последующим обезвреживанием), металлические цоколи и стеклобой [1, 2]. Установка «Экотром-2» отвечает российским экологическим и санитарно-гигиеническим требованиям, что подтверждено заключениями государственной экологической экспертизы и санитарно-эпидемиологической службы. Установки «Экотром-2» уже обеспечивают переработку и обезвреживание до 85% (более 10 млн. шт./год) отработанных люминесцентных ламп Московского региона, а также функционируют в других городах России и зарубежья (в Республике Беларусь, Польше, Украине). В настоящее время разрабатывается новый модельный ряд установок серии «Экотром» [3]. Хорошо известна также малогабаритная вакуумная термодемеркуризационная установка «УРЛ-2м» для переработки широкого спектра РСО, принцип действия которой основан на вакуумной дистилляции ртути с вымораживанием (конденсацией) ее паров на поверхности криогенной ловушки [4]. Эта установка нашла практическое применение во многих городах России и в ряде зарубежных стран (Колумбия, Латвия, Польша, Южная Корея). Указанными демеркуризационными установками («Экотром-2» и «УРЛ-2м») в основном оснащены не только предприятия нашего Партнерства, но и многие другие отечественные организации, декларирующие обращение с РСО (таких предприятий в стране насчитывает около 50). На некоторых предприятиях Партнерства (часто в качестве дополнительного оборудования) используются давние отечественные демеркуризационные термоустановки (типа УДЛ-100) [5]. Особый практический интерес представляет совместное использование установок «УРЛ-2м» и «Экотром-2», наличие и практическое использование которых полностью снимает зависимость от импортных технологий и импортного оборудования, которые нередко уступают отечественным разработкам по технологическим и технико-экономическим показателям и, к тому же, стоят существенно дороже (обычно на порядок).

В настоящее время предприятиями нашего Партнерства ежегодно обезвреживается несколько десятков миллионов вышедших из строя ртутных ламп, значительное количество

ртутных приборов, ртутьсодержащих изделий и других РСО. Например, ежегодно ООО «Мерком» (г. Лыткарино, Московская область) обезвреживает до 0,5 млн. ртутных ламп, ООО «Экоресикл» (г. Ногинск, Московская область) перерабатывает до 2 млн. ртутных ламп, 0,6–0,7 т ртутных термометров, 0,3–0,4 т ртутных приборов, собирает до 0,3 т черновой ртути; ООО «Экологическое предприятие «Меркурий» (г. Санкт-Петербург) обезвреживает до 2 млн. ртутных ламп, 1,1 т ртутных термометров, 0,3 т вторичной ртути, до 0,5–0,6 т прочих РСО и до 100–110 т отходов оргтехники; ООО «Научно-производственное предприятие «Экотром» (г. Москва) перерабатывает до 6,5–7 млн. люминесцентных (линейных) ламп, до 1–1,5 млн. компактных люминесцентных ламп, 4 т ртутных термометров и приборов, до 1,6 т вторичной ртути, порядка 500 т отходов оргтехники.

Для сбора, временного хранения и транспортировки различных видов РСО предприятиями НП «АРСО» разработаны, производятся и широко используются на практике специальные контейнеры. Транспортировка отходов к местам их обработки, обезвреживания и утилизации осуществляется специальным транспортом, полностью отвечающего требованиям существующих отечественных и международных нормативных документов (Правила перевозки грузов автомобильным транспортом, Правила перевозок опасных грузов по железным, Европейское соглашение о международной дорожной перевозке опасных грузов от 30 сентября 1957 г. (ДОПОГ), приложения А и В).

Химико-аналитические службы наших предприятий оснащены отечественными ртутными анализаторами, в том числе анализаторами известной группы компаний «Люмэкс», представитель которой является членом Научно-технического совета НП «АРСО». Отметим, что ежегодно членами нашего Партнерства в разных городах страны обследуются на ртутное загрязнение десятки тысяч кв. метров помещений и объектов. Например, в г. Санкт-Петербурге и Ленинградской области ежегодно обследуется порядка 2 тыс. м² различных помещений, в г. Москве – более 13 тыс. м².

Нельзя также не сказать об эффективных и экологически безопасных демеркуризационных препаратах и технологиях демеркуризации, разработанных предприятиями, входящими в НП «АРСО» [6]. Эти препараты и технологии находят практическое применение при ликвидации ртутного загрязнения в различных помещениях и на разных объектах. Площадь ежегодно демеркуризуемых в разных регионах России предприятиями нашего Партнерства помещений составляет тысячи кв. метров. Демеркуризационными комплектами, изготовленными на наших предприятиях, обеспечиваются поисково-спасательные отряды МЧС, медицинские, общеобразовательные учреждения, специальные лаборатории. Для населения разработаны специальные демеркуризационные комплекты, которые уже востребованы на практике (ежегодно реализуются тысячи таких комплектов). Они предназначены для устранения ртутного загрязнения в виде капельной ртути, возникающего при разрушении термометра, и/или для устранения ртутного загрязнения в виде люминофора с атомарной ртутью, образующегося при разрушении люминесцентной лампы в офисных, учебных, медицинских и жилых помещениях.

Металлургический завод нашего партнера ЗАО «НПП «Кубаньцветмет» (пос. Холмский, Краснодарский край) – единственный на территории России, способный перерабатывать практически все виды ртутьсодержащих отходов производства (мощностью до 10 тыс. т в год) с извлечением металла в товарную продукцию до 98,89%. До недавнего времени на заводе, основу которого составляет трубчатая вращающаяся печь (ТБГ-1), из отходов ежегодно получали более 20 т товарной ртути. Регенерированная и очищенная до 99,99999% в цехе высокой чистоты ртуть шла, при необходимости, на производство химических соединений. На предприятие освоен выпуск нитрата и сульфата, хлорида и роданида, сульфида и диiodида ртути и др. соединений [7]. Производственные мощности другого нашего партнера – ООО «Мерком» (г. Лыткарино, Московская область) – также позволяют перерабатывать черновую ртуть и получать соединения ртути [8].

В последние годы члены нашего Партнерства большое внимание уделяют проблемам сбора ртутьсодержащих отходов от населения, прежде всего, вышедших из строя («перего-

ревших») энергосберегающих люминесцентных ламп, использование которых в бытовом секторе в России неуклонно возрастает [9, 10]. Достаточно, сказать, что в последние два-три года рынок таких ламп в нашей стране оценивается в 50–60 млн. шт./год. Указанная деятельность осуществляется в тесном контакте с региональными, городскими и муниципальными органами власти. Например, в г. Москве при участии ООО «НПП «Экотром» к настоящему времени уже создано около 1300 пунктов приема ртутных ламп от населения. В г. Владивостоке при участии ООО «ПримТехнополис» стартовала реализация проекта «Утилизируй правильно», разработанного Управлением охраны окружающей среды и природопользования администрации Владивостока. Сейчас в столице Приморья оборудуются места для организованного сбора отработанных ртутных ламп, термометров и элементов питания (батареек). Аналогичную деятельность в своих регионах осуществляет ООО «ЭП «Меркурий», в том числе путем организации передвижных пунктов приема от населения вышедших из строя ртутных ламп. Специалистами НП «АРСО» разработаны и изданы «Методические рекомендации по организации сбора отработанных энергосберегающих люминесцентных ламп у населения», в которых обосновывается необходимость раздельного сбора и последующего обезвреживания вышедших из строя ртутных ламп, излагается методика определения объемов (количества) ежегодно используемых люминесцентных ламп и рассматривается действующая в России нормативная правовая база по организации сбора отработанных ртутных ламп [11].

НП «АРСО» достаточно активно ведет научно-техническую, научно-методическую и информационно-аналитическую деятельность. С целью координации этой деятельности в структуре Партнерства создан Научно-технический совет (НТС), который осуществляет разработку рекомендаций и предложений по вопросам научной, научно-технической, информационно-аналитической и издательской деятельности. При НТС формируется группа экспертов-консультантов. Ряд наших предприятий осуществляют научно-техническую деятельность, связанную с разработкой новых и совершенствованием существующих технологий обезвреживания РСО, созданием нового оборудования, новых демеркуризационных препаратов и технологий демеркуризации; особое внимание уделяется анализу зарубежного и отечественного опыта в сфере обращения с РСО и обеспечения ртутной безопасности [12–14]. Ряд научно-методических разработок НП «АРСО» осуществляет в сотрудничестве с Ассоциацией российских предприятий хлорной промышленности («РусХлор») [15–17] и Ассоциацией переработчиков отходов электронного и электротехнического оборудования [18]. Представители НП «АРСО» выполняли проекты, осуществляемые в рамках Федеральных целевых программ (например, в рамках ФЦП, курируемой Минобрнауки РФ, проект «Проведение проблемно-ориентированных поисковых исследований в области технологий переработки и утилизации всех видов современных энергосберегающих люминесцентных ртутьсодержащих ламп», в рамках ФЦП «Развитие водохозяйственного комплекса Российской Федерации в 2012–2020 годах» проект «Разработка системы природоохранного нормирования качества поверхностных вод»), участвуют в подготовке справочников по наилучшим доступным технологиям обезвреживания отходов.

1. Тимошин В.Н., Кочуров А.В. Утилизация энергосберегающих люминесцентных ртутьсодержащих ламп в Московском регионе // Информационный бюллетень «ЭНЕРГОСОВЕТ». 2010. № 6. С. 41–43.
2. Тимошин В.Н., Макаренко Г.В. Установка «ЭКОТРОМ-2» – эффективное решение проблем утилизации ртутных ламп // Экологические системы и приборы. 2006. № 3. С. 16–19.
3. Тимошин В.Н., Тиняков К.М., Макаренко Г.В., Кочуров А.В., Янин Е.П. Пневмовибрационные способы утилизации энергосберегающих люминесцентных ламп // Экономика природопользования. 2011. № 6. С. 67–71.
4. Альперт В.А. Двадцатилетний летний опыт производства и эксплуатации вакуумного термодемеркуризационного оборудования УРЛ-2 // Светотехника. 2010. № 3. С. 40–42.
5. Бессонов В.В. Опыт работы малого предприятия в сфере утилизации люминесцентных ламп и других ртутьсодержащих отходов потребления // Ресурсосберегающие технологии. 2007. № 4. С. 3–17.
6. Косорукова Н.В., Макаренко Г.В., Тимошин В.Н., Тиняков К.М., Янин Е.П. Оценка эффективности практического применения различных демеркуризационных препаратов // Экономика природопользования. 2012. № 4. С. 44–51.

7. Лассен К., Мааг Я., Ефимова Т., Трегер Ю., Янин Е., Ревич Б., Шенфельд Б., Дутчак С., Озерова Н., Лапердина Т., Кубасов Л. Оценка поступлений ртути в окружающую среду с территории Российской Федерации. Подготовлено для Совета стран Арктики. План действий Совета стран Арктики по предотвращению загрязнения Арктики (АСАР). Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору РФ, Датское агентство по охране окружающей среды. Copenhagen. 2005. 312 с.
8. Донских Д.К., Терюшков И.И. Обезвреживание ртутьсодержащих отходов: современное состояние // Рециклинг отходов. 2011. № 1. С. 18–21.
9. Янин Е.П. К оценке локальной эмиссии ртути из отработанных люминесцентных ламп // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. 2013. № 6. С. 17–24.
10. Янин Е.П. О необходимости раздельного сбора и утилизации использованных люминесцентных ламп // Экологический вестник России. 2014. № 2. С. 20–23.
11. Тимошин В.Н., Латышенко А.В., Тимошин И.В., Янин Е.П. Методические рекомендации по организации сбора отработанных энергосберегающих люминесцентных ламп у населения. М.: НП «АРСО». 2014. 39 с.
12. Макаренченко Г.В., Тимошин В.Н., Тиняков К.М., Янин Е.П. «Экотром-2У» – новый технологический мини-комплекс по обезвреживанию и утилизации люминесцентных ламп // Экологические системы и приборы. 2012. № 7. С. 8–12.
13. Янин Е.П. Особенности обращения с ртутьсодержащими отходами в зарубежных странах // Экологическая экспертиза. 2014. № 1. С. 16–77.
14. Янин Е.П. Ремедиация территорий, загрязненных химическими элементами: общие подходы, правовые аспекты, основные способы (зарубежный опыт) // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. 2014. № 3. С. 3–105.
15. Эбериль В.И., Ягуд Б.Ю., Янин Е.П. Проблемы модернизации и конверсии производств хлора методом электролиза с ртутным катодом // Химическая промышленность сегодня. 2012. № 2. С. 22–27.
16. Эбериль В.И., Янин Е.П., Ягуд Б.Ю., Потапов И.И. Ртуть в хлорной промышленности России (прошлое, настоящее, будущее) // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. 2012. № 1. С. 2–80.
17. Ягуд Б.Ю., Эбериль В.И., Янин Е.П., Потапов И.И. Стратегия сочетания экономических и экологических подходов при модернизации хлорно-щелочного производства в России // Экономика природопользования. 2012 № 2. С. 10–25.
18. Комиссаров В.А., Тимошин И.В. Обращение с ОЭЭО в Германии // Твердые бытовые отходы. 2015. № 2. С. 44–7.

ПНЕВМОВИБРАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЛАМП И ЕЕ ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ В РАЗЛИЧНЫХ УСТАНОВКАХ СЕРИИ «ЭКОТРОМ»

¹Тимошин В.Н., ²Макарченко Г.В., ³Тимошин И.В.,

¹Тиняков К.М., ³Янин Е.П.

¹ООО НПП «Экотром»

²ООО «НПП «Экотром Технологии»

³*Ассоциация предприятий по обращению с ртутьсодержащими
и другими опасными отходами (НП «АРСО»)*

arso-nts@mail.ru

Масштабы использования и экономическая значимость ртутных (особенно люминесцентных) ламп очень велики. Лампы широко применяются для освещения улиц и дорог, общественных и промышленных помещений, местного освещения, в медицинских и оздоровительных целях, в прожекторных установках, светокопировальных аппаратах, в дисплеях, на сельскохозяйственных объектах [1]. Например, в России ртутные лампы обеспечивают подавляющую часть световой энергии в промышленности и на объектах сферы обслуживания. В последние годы в нашей стране в бытовом секторе все большее применение находят компактные люминесцентные лампы. Вышедшие из строя («перегоревшие») ртутные лампы, согласно существующему в России законодательству, подлежат обязательному обезвреживанию на специализированных предприятиях, осуществляющих их переработку с использованием технологий и установок, обеспечивающих выполнение санитарно-гигиенических, экологических и иных требований.

В середине 1990-х гг. в ООО «НПП «Экотром» разработана и внедрена в практику так называемая «холодная и сухая» пневмовибрационная технология обезвреживания люминесцентных ламп, которая вначале была реализована в установке «Экотром-2» [2, 3]. В последующие годы на основе указанной технологии, были созданы различные модификации указанной установки (с разной производительностью), позволяющие перерабатывать практически все типы ныне используемых люминесцентных ламп. Принцип действия пневмовибрационных установок данной серии основан на разделении люминесцентных ламп на основные составляющие: стекло, металлические цоколи и люминофор, который в отработанных («перегоревших») лампах является основным концентратом и носителем ртути (до 98% от всей ртути, вводимой в лампу) [4, 5]. Очищенные от ртути стеклобой и металлические цоколи используются в качестве вторичного сырья. Люминофор может быть сырьем для получения товарной ртути на специализированных предприятиях. Рассмотрим кратко особенности основных установок серии «Экотром-2».

Базовая установка «Экотром-2, модель 1200» (максимальная производительность 1200 ламп в час) состоит из двух основных блоков: 1) устройства для разделения ламп, включающего узел загрузки, пневмовибрационный сепаратор с дробилкой или пневмовихревой сепаратор с вибрационной приставкой, циклон, 2) системы очистки, включающей в себя рукавный фильтр, адсорбер и газодувку с компрессором. Компрессор создает 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. Очищенное от люминофора стекло поступает в бункер-накопитель. Конструкция пневмовибрационного сепаратора с дробилкой обеспечивает в процессе работы очистку стекла от ртути (от ртутьсодержащего люминофора) до величин значительно меньших ПДК ртути в почве (равной, как известно, 2,1 мг/кг). Воздушный поток последовательно очищается от люминофора в циклоне, рукавном фильтре и адсорбере. Очистка воздуха от паров ртути происходит

в адсорбере до ее содержания в воздухе менее 0,0001 мг/м³. При превышении содержания ртути значения ПДК в выбросах в атмосферу производится замена отработавшего активированного угля в адсорберах.

В установках «Экотром-2, мод. 500 и мод. 300» (максимальная производительность 500 и 300 ламп в час соответственно) применен другой подход к измельчению ртутных ламп и последующей их очистке от ртутьсодержащего люминофора. Здесь использован специальный боек и пневмовихревой сепаратор, представляющий собой устройство типа «циклон в циклоне» с противоположно закрученными вихревыми потоками, выпускающей заслонкой и шиберным затвором с пневмоуправлением. Остальная часть пылеочистки является типовой: рукавный фильтр и адсорбер. Очистка стеклобоя происходит из-за аэродинамического торможения потока во внутреннем циклоне и разгоном во внешнем циклоне [6].

В установке «Экотром-2, мод. 150» (максимальная производительность 150 ламп в час) используется метод отдувки ртутьсодержащего люминофора, позволяющий сохранить в целостности стеклянную колбу (трубку) лампы. На поверхность трубки лампы наносят механические или термические риски, по которым происходит отделение металлических цоколей. Узел отдувки люминофора включает компрессор, ресивер с осушителем воздуха и отдувочное устройство, представляющее собой трубу в трубе. По внутренней трубке подается осушенный сжатый воздух. По межтрубному пространству, в которое вводится вскрытая люминесцентная лампа, люминофор и пары ртути удаляются в систему очистки технологических газов, включающей циклон, рукавный фильтр и адсорбер.

Технико-экономическая оценка различных способов утилизации отработанных ртутных ламп, в свое время выполненная Научно-исследовательским центром по проблемам управления ресурсосбережением и отходами [7], свидетельствует о том, что вибропневматическая технология, реализованная применяемая в установках серии «Экотром», является самой эффективной среди наиболее широко используемых ныне в отечественной практике.

Таблица. Технико-экономическая оценка различных технологий утилизации ртутных ламп [7]

Показатели	Вакуумная дистилляция (ФИД-Дубна)	Термическая переработка (ИНПРОН)	Пневмовибрационная технология, установка «Экотром»
Производительность установки, тыс. шт. ламп/год	400	1000	3500
Потребляемая (установленная) мощность, кВт	5	20,5	7
Численность персонала, чел.	до 15	5	5
Производственная площадь, м ²	30	100	36
Капитальные затраты на организацию производства, млн. руб.	2,9	3,2	1,22
Окупаемость капитальных затрат, лет	4,5	2,7	0,3
Энергоресурсы, тыс. руб.	17,4	47,3	16,5
Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования, тыс. руб.	288,8	347,8	119,4
Себестоимость переработки 1000 ламп, тыс. руб.	4,51	1,095	0,2
Сокращение поступления отходов в окружающую среду, т/год	100	250	875
Экономия затрат по платежам за размещение отходов, млн. руб./год	128,7	344	1319
Предотвращенный экологический ущерб, тыс. руб.	597,7	1599,0	6130,0

Для обезвреживания компактных люминесцентных ламп применяется специальное приспособление, которое подсоединяется к установкам «Экотром» любой модификации. С помощью указанного приспособления стеклянная часть лампы (стеклобой), в которой содержится люминофор и пары ртути, срезается и поступает в демеркуризационную установку. Основная масса люминофора и стеклянной пыли улавливается в циклоне и накапливается в технологическом сборнике, а оставшаяся часть (не более 3%, редко 5%) поступает в технологический сборник после продувки рукавного фильтра или в результате вибрационного воздействия.

Из-за относительно небольшого содержания ртути в люминофоре, в котором она в результате воздействия плазмoeлектрохимических эффектов находится преимущественно в связанном состоянии [4, 5], получение из него товарного металла термическими методами затруднено и экономически не целесообразно (особенно при незначительных объемах люминофора, что типично для предприятий, расположенных в малонаселенных регионах страны). Поэтому обезвреживание смеси ртутьсодержащего люминофора и небольшого количества стеклянной пыли можно осуществлять путем обработки ее раствором демеркуризационного препарата, содержащего структурообразующую добавку минерального вяжущего вещества [8]. В ходе этой обработки ртуть преобразуется в устойчивый сульфид ртути. Кроме того, при добавлении минерального вяжущего вещества в систему «галофосфат кальция (люминофор) – демеркуризационный препарат» образуется изоморфное соединение, в кристаллическую структуру которого входят ионы кальция и ртути, что обеспечивает дополнительную стабильность конечного продукта преобразования ртути и обуславливает возможность его безопасной доставки на вторичную переработку для получения ртути или для последующего размещения на полигонах ТБО (как отходы IV класса опасности). Обработка люминофора демеркуризационным препаратом производится в технологическом контейнере на специализированном смесителе. Необходимо отметить, что способы соллюдификации и стабилизации ртутьсодержащих отходов, включая люминофор отработанных ртутных ламп, в настоящее время получают все большее распространение во многих странах мира [9].

В настоящее время оборудование серии «Экотром-2» эксплуатируется на четырех из пяти действующих в Московском регионе демеркуризационных предприятиях, на которых с 1990 г. обезврежено более 160 млн. использованных люминесцентных ламп.

1. Янин Е.П. Состояние и проблемы утилизации ртутных ламп в России // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. 2010. № 2. С. 25–84.
2. Макаренко Г.В. Патент РФ № 2050051 от 10 декабря 1995 г. Устройство для утилизации люминесцентных ламп.
3. Макаренко Г.В. Патент РФ № 2185256 от 20 июля 2002 г. Способ переработки отработанных люминесцентных ламп и вибрационная установка для его осуществления.
4. Doughty D.A. Wilson R.N., Thaler E.G. Mercury-glass interaction in fluo-rescent lamps // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. № 10. P. 3542–5351.
5. Макаренко Г.В., Косорукова Н.В., Волох А.А. Демеркуризация объектов городской среды // Эколого-геохимические проблемы ртути. М.: ИМГРЭ. 2000. С. 153–161.
6. Макаренко Г.В., Тимошин В.Н. Патент РФ № 2365432 от 21 мая 2008 г. Установка утилизации люминесцентных ламп и способ их утилизации.
7. Анализ эффективности технологий переработки типовых отходов, создающих одинаковые проблемы во всех регионах, и рекомендации по их внедрению. Мытищи: НИЦПУРО. 2000. 75 с.
8. Макаренко Г.В., Тимошин В.Н., Косорукова Н.В. Патент РФ № 2280670 от 27 июля 2006 г. Способ обезвреживания ртутьсодержащего люминофора.
9. Янин Е.П. Особенности обращения с ртутьсодержащими отходами в зарубежных странах // Экологическая экспертиза. 2014. № 1. С. 16–77.

РТУТЬ В ОТХОДАХ ЭЛЕКТРОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

¹Тимошин В.Н., ²Янин Е.П.

¹ООО «Научно-производственное предприятие «Экотром»

²Ассоциация предприятий по обращению с ртутьсодержащими
и другими опасными отходами (НП «АРСО»)

arso-nts@mail.ru

Жизненный цикл электронной техники, используемой в быту, в различных организациях и на предприятиях, в силу различных причин постоянно сокращается, что обуславливает образование значительных масс так называемого «электронного мусора», т. е. отходов электронного оборудования (ОЭО). Например, в современной России ежегодно образуется (средняя оценка) порядка 1,5 млн. т таких отходов. Более того, в нашей стране к настоящему времени уже накоплена значительная масса вышедшей из строя электронной техники, требующей обезвреживания и утилизации. Так, в 2010 г. масса только устаревших (неиспользуемых) компьютеров оценивалась примерно в 650 тыс. т. Принципиальным является тот факт, что ОЭО отличаются от других видов отходов достаточно сложной компонентной структурой, наличием в их составе значимых количество как полезных (ценных) компонентов (особенно металлов), так и токсичных веществ (включая ртуть). Согласно некоторым оценкам, на отходы электронного и электротехнического оборудования приходится до 70% всех вредных веществ, в конечном счете оказывающихся на свалках бытовых отходов. Все это определяет необходимость и обязательность раздельного сбора и последующей переработки (обезвреживания и утилизации) ОЭО на специализированных лицензированных предприятиях.

К сожалению, в нашей стране степень сбора, обезвреживания и утилизации вышедшего из строя электронного оборудования (в том числе и особенно ртутьсодержащего) невелика. Так, по оценке Ассоциации переработчиков отходов электронного и электротехнического оборудования (АПЭТО), в г. Москве ежегодно образуется 130 тыс. т ОЭО, из которых только 4 тыс. т собирается и перерабатывается, т. е. чуть более 3%. Очевидно, что указанная доля сбора и обезвреживания таких отходов типична для многих городов нашей страны и, соответственно, для России в целом. Судя по всему, большая часть образующихся ОЭО определенное время хранится (складируется) в организациях, в домохозяйствах, на дачах и т. п., поступает в ТБО и вывозится на различные свалки.

Ртуть, присутствующая в ОЭО, не только является опасным поллютантом, но и компонентом, в значительной степени осложняющим процесс безопасной утилизации таких отходов. Основным источником поступления ртути в ОЭО являются люминесцентные (флуоресцентные) лампы с холодным катодом (лампы так называемой задней подсветки – «backlighting»), которые используются в ЖК-дисплеях, ЖК-проекторах, цифровых фоторамках, сканерах, факсах, копирах и других устройствах. Ртуть также применяется в некоторых плазменных дисплеях (в их старых моделях) и присутствует в мониторах с катодно-лучевыми (электронно-лучевыми) трубками. По имеющимся данным, в странах ЕС потребление ртути для изготовления люминесцентных ламп задней подсветки в 2006 г. составило примерно 3–4 т, что соотносилось с ее количеством, использованной в тех же странах для производства обычных люминесцентных ламп [1]. При этом общее содержание ртути в лампах задней подсветки (присутствующих в одном устройстве) изменялось от 2,5 мг (например, цифровая фоторамка, факс и т. п.) до 75 мг (например, монитор с ЖК-дисплеем, ЖК-проектор и т. п.).

Люминесцентные лампы с холодным катодом (CCFL) являются очень ярким источником белого света и потребляют приемлемо небольшую мощность. Понятие «холодный катод» означает, что для «поджига» лампы не используются накаливающие цепи; как такового нет и катода – оба электрода равноправны, поскольку лампа работает на переменном токе. Тип разряда в лампах – дуговой, ток в цепи – несколько мА, поэтому электроды и вся колба лампы нагреваются. Лампы с холодным катодом имеют достаточно продолжительный срок

службы без серьезного снижения своей производительности (от 15000 до 22000 час.). Такая лампа представляет собой закрытую стеклянную трубку, которая имеет по одному электроду с каждого конца, внутренняя поверхность покрыта люминофором и заполнена газом аргоном, смешанным с малым количеством ртутного пара. Когда к электродам подводится высокое напряжение, то формируется электрическая дуга, ионизирующая ртутный пар. Ионизированная ртуть испускает ультрафиолетовую радиацию, которая и засвечивает покрытие люминофора.

Дисплеи многих ЖК-мониторов в качестве задней подсветки имеют люминесцентные лампы с холодным катодом. До начала применения светодиодов такие лампы являлись единственным источником для подсветки жидкокристаллических экранов. Количество люминесцентных ламп задней подсветки в ЖК-мониторах определяется размером матрицы и яркостью, которой обладает монитор. На практике чаще всего можно увидеть применение четырех или шести ламп задней подсветки, хотя в больших мониторах их число достигает 13–18.

В табл. 1 приведены «проектные» содержания ртути в ЖК-дисплеях с люминесцентными лампами задней подсветки (для сравнения – количество ртути в современной компактной люминесцентной лампе обычно составляет 2,5–3 мг, в стандартной линейной трубчатой лампе – от 10 до 40 мг [3]). Важно отметить, что реальные содержания ртути в лампах задней подсветки могут превышать приведенные выше количества (табл. 2). Обращают на себя внимание достаточно большие количества ртути в лампах, используемых в сканерах-копирах.

Таблица 1. Типичное содержание ртути в ЖК-дисплеях с лампами задней подсветки [2]

Диагональ ЖК-дисплея (дюймы)	Количество ламп	Содержание ртути, мг
15	2	7
17	4	14
19	4	14
20	6	21
26	13	45,5
32–37	16	56
42	18	63

Таблица 2. Содержание ртути в люминесцентных лампах жидкокристаллических мониторов персональных компьютеров, телевизоров, копировальной техники [2]

Наименование изделия	Кол-во ртути в лампе (без цоколей), мг
ж/к телевизор Samsung, лампа типа 21CAf	23,49
ж/к телевизор Samsung, лампа типа S39A	43,42
ж/к телевизор Samsung, лампа типа W804D	29,05
ж/к телевизор Samsung, лампа типа EA2h	62,14
ЖК-мониторы персональных компьютеров	15–60
Сканер-копир 062 HAV15801Y0	92,78

Другим известным устройством, содержащим ртуть, является газоразрядный экран (широко применяется также английская калька «плазменная панель») – устройство отображения информации, монитор, основанный на явлении свечения люминофора под воздействием ультрафиолетовых лучей, возникающих при электрическом разряде в ионизированном газе (иначе говоря, в плазме). Плазменная панель представляет собой матрицу газонаполненных ячеек, заключенных между двумя параллельными стеклянными пластинами, внутри которых расположены прозрачные электроды, образующие шины сканирования, подсветки и адресации. Разряд в газе протекает между разрядными электродами (сканирования и подсветки) на лицевой стороне экрана и электродом адресации на задней стороне. Для создания плазмы ячейки обычно заполняются газами – неоном или ксеноном (реже используется гелий и/или аргон, или, чаще, их смеси) с добавлением (в старых моделях) ртути. Плазменные дисплеи в основном бывают АС-типа и DC-типа. В силу своей конструкции

именно плазменные дисплеи DC-типа содержат ртуть, количество которой может составлять до 30 мг на один дисплей. Причиной введения ртути в газоразрядные ячейки плазменного дисплея является увеличение срока службы его путём предотвращения попадания материала катода на анод. Сейчас практически все выпускаемые плазменные дисплеи являются AC-типа, хотя в России по-прежнему используются и дисплеи DC-типа, которые, таким образом, требуют особого внимания при их обезвреживании и тем более при утилизации.

В свое время для визуального представления информации в персональных компьютерах широко использовались мониторы с электронно-лучевой трубкой (ЭЛТ), а в России телевизоры с ЭЛТ ещё до сих пор можно встретить во многих домах. Прогнозируется, что поток данного «электронного мусора» в нашей стране иссякнет лишь к 2020–2025 гг. Установлено, что в различных компонентах таких ЭЛТ-мониторов содержится ртуть (табл. 3).

Таблица 3. Содержание ртути в мониторах компьютеров с катодно-лучевыми (электронно-лучевыми) трубками (вакуумные мониторы), мг/кг [2]

Наименование	Стеклобой	Сетка мелкая стальная	Лента алюминевая	Фольга алюминевая
Goldstar M41LF0803X	0,063	0,046	0,5–1,0	–
LG M41QBF423X31(P)	0,058	0,041	–	1,1
Panasonic M36KPC030X	0,047	0,183	–	0,41

Таким образом, при организации систем сбора и последующей переработки отходов электронного оборудования необходимо учитывать вероятность наличия в них ртути. Особенно актуально это для тех устройств, в конструкциях которых используются люминесцентные лампы задней подсветки. Такие устройства, вышедшие из строя, должны в обязательном порядке законодательно считаться ртутьсодержащими отходами, для них должен быть организован обязательный селективный сбор и последующее обезвреживание на специализированных предприятиях. Важно отметить, что транспортировка таких ОЭО до мест переработки должна проводиться таким образом, чтобы избежать повреждения ламп задней подсветки. Опыт работ ООО «НПП «Экотром» показывает, что нередко телевизоры и мониторы поступают на участок по их переработке с уже разбитыми лампами (до 20% разбитых ламп в телевизорах и до 5% в мониторах). В ходе предварительной подготовки к переработке устройства, прежде всего, демонтируются, а изъятые лампы задней подсветки, как правило, обезвреживаются по той же технологии, что и обычные люминесцентные лампы. Все это существенно увеличивает эколого-токсикологическую и санитарно-гигиеническую безопасность оставшейся части ОЭО, направляемой на дальнейшую утилизацию.

1. Mercury-containing lamps under the spotlight. Report from the EEB Conference. Brussels, 27 June 2008. Brussels: European Environmental Bureau. 2008. 56 p.

2. Тимошин В.Н., Яковлев С.И., Кочуров А.В. Электронный лом – потенциальный источник ртутных загрязнений // Твердые бытовые отходы. 2009. № 7. С. 34–36.

3. Янин Е.П. Ртутные лампы: опасность для окружающей среды // Экология производства. 2010. № 2. С. 53–55.

АЛЬТЕРАЦИЯ ТКАНИ ГОЛОВНОГО МОЗГА БЕЛЫХ КРЫС В ДИНАМИКЕ РТУТНОЙ ИНТОКСИКАЦИИ

Титов Е.А.

ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», Ангарск

Введение

Исследование механизмов отдаленных эффектов химических веществ, в том числе и избирательной нейротоксичности ртути, до сих пор находится в числе приоритетных и перспективных направлений научного поиска. Ртуть до сих пор чрезвычайно широко используется в промышленности и быту. В рамках концепции, разработанной добровольным Глобальным партнерством правительств по ртути с целью решения мировой проблемы выбросов этого трансграничного загрязнителя, угрожающего здоровью миллионов людей, указывается на необходимость расширения знаний об опасности и риске воздействия ртути на организм человека. В последние годы в клинике хронической ртутной интоксикации, в отдаленный постконтактный период, выявляется патология центральной и периферической нервной системы, обусловленная последствиями пролонгированного воздействия этого тяжелого металла [1]. Изучение существа и динамики патологического процесса в ЦНС при интоксикации различными соединениями ртути, который характеризуется значительной вариабельностью по локализации, степени охвата и выраженности нарушений тех или иных структур мозга, механизмам повреждения, продолжает оставаться одним из самых актуальных медицинских и нейробиологических направлений [2, 3]. Отравление ртутью и её соединениями (сулема, аммиачная ртуть) встречается среди рабочих предприятия по получению каустической соды, при изготовлении и утилизации ртутных измерительных приборов (термометры, манометры), кварцевых ламп, ртутных лечебных препаратов, а также при работе с некоторыми красителями и применении ртутьсодержащих мазей, золотодобыче и стоматологических клиниках [4, 5]. Данная проблема особо актуальна для жителей Иркутской области, так как территория входит в число 17 областей и регионов России, наиболее загрязненных тяжелыми металлами [2]. Проникая в организм в виде соединений, ртуть легко восстанавливается до двухвалентной ртути (Hg^2). Распределение этого металла в организме зависит от химической формулы ртутного соединения и путей его поступления, что и обуславливает различия поражения ЦНС при воздействии паров ртути и её неорганических соединений [4, 6].

Формирование органических изменений в нервной системе при воздействии ртути сопровождается появлением признаков токсической энцефалопатии с поражением пирамидной и экстрапирамидной систем, мозжечка, гипоталамической области, коры больших полушарий. Наряду с этим, есть основания полагать, что и после прекращения контакта с нейротоксикантом продолжают формироваться структурно-морфологические изменения в ЦНС, приводящие к прогрессивному течению интоксикации. Вместе с тем, в последнее десятилетие по морфологическим аспектам нарушений структуры нервной ткани при ртутной интоксикации выполнены немногочисленные исследования, в которых, в основном, представлены результаты секционного обследования лиц, подвергавшихся хроническому воздействию ртути [7, 8, 9].

В связи с этим целью данной работы являлось определение выраженности и точек приложения морфологических изменений ткани головного мозга белых крыс при ингаляционном воздействии парами металлической ртути в динамике эксперимента.

Материалы и методы

В эксперименте были использованы белые беспородные крысы массой 250–270 г., животные подвергались ингаляционному воздействию парами металлической ртути. Продолжительность воздействия ртути составляла 7 недель по 4 часа в сутки, не считая выходных дней. Средняя концентрация ртути в камере составила $0,6 \text{ мг/м}^3$. Отбор проб воздуха с последующим определением концентрации ртути осуществлялся в течение всего срока хронического воздействия. Обследование экспериментальных животных проводили в два

этапа: непосредственно после окончания ингаляционного воздействия и спустя 9 недель после окончания экспозиции. Следует заметить, что дозы металлической ртути, выбранные нами для воздействия на лабораторных животных, заведомо являлись высокими, что было обусловлено необходимостью изучения выраженного патологического процесса в ЦНС в отдаленном постконтактном периоде, а также изучения патофизиологических механизмов возможного прогрессивного течения ртутной нейроинтоксикации. Согласно поставленным задачам, эффекты нейротоксичности должны были сохраняться в течение длительного времени, в том числе и через 2 месяца после окончания воздействия, что соответствует 8–10 годам жизни человека. Обязательным условием экспериментальных исследований было использование животных одного возраста и массы, содержание их в идентичных условиях, соблюдение дозировок и стандартности методик, что позволило сопоставить результаты, полученные во всех сериях экспериментов у животных опытных и контрольных групп, а также нивелировать влияние возрастных изменений в ткани головного мозга. В основу выбора зон головного мозга белых крыс для проведения исследований были положены данные литературы и результаты углубленного клинического обследования лиц с ртутной интоксикацией, проведенного в условиях клиники Восточно-Сибирского института медико-экологических исследований, свидетельствующие о наличии у больных симптомов, характеризующих функциональные нарушения коры головного мозга, мозжечка, гиппокампа. Учитывая это, для изучения состояния ЦНС при длительном воздействии НСР мы исследовали кору головного мозга, как нервный отдел, деятельность которого обеспечивает регуляцию разнообразных функций организма и сложные формы поведения, к которому поступают сигналы от всех главных сенсорных образований. Мозжечок исследовался как центр равновесия, поддержания мышечного тонуса, координации движений и контроля сложных и автоматически выполняемых двигательных актов, а также гиппокамп, как центр ответственный за выработку условных рефлексов, отвечающий за обучение и память. Исследование структуры нервной ткани у контрольных и экспериментальных животных было проведено на светооптическом исследовательском микроскопе Olympus BX 51. Была изучена нервная ткань коры головного мозга и мозжечка. Ввод микроизображений срезов мозга в компьютер проводили при помощи камеры Olympus.

Головной мозг сразу после декапитации животных фиксировали в 10% нейтральном формалине, с последующей проводкой и заливкой в парафин. Далее на санном микротоме МС-2 (Россия) с использованием одноразовых ножей изготавливали сагиттальные, фронтальные и горизонтальные срезы головного мозга. Приготовленные стандартные серийные срезы толщиной 3–5 мкм наклеивали на стекла. Для оценки состояния клеток головного мозга препараты окрашивали по общепринятым методикам гистологической окраски: гематоксилином и эозином, и тионином (по Нисслю).

Всего было обследовано 4 группы животных: группа 1 – животные выводились из эксперимента сразу после окончания экспозиции, группа 2 – контрольная для группы 1, группа 3 – выводились из эксперимента в отдаленном периоде, группа 4 – контрольная группе 3.

Результаты

При обследовании головного мозга животных на протяжении всей динамики постконтактного периода отмечались выраженный перичеселлюлярный отек коры головного мозга и периваскулярный отек сосудов. Данные процессы вызвали смещение слоев коры головного мозга, в результате чего нарушалась citoархитектоника коры головного мозга (рис.1, 2).

На протяжении всей динамики постконтактного периода отмечалась дистрофия нейронов коры головного мозга у животных опытной группы, сохранявшаяся в оба срока обследования. В первый срок обследования отмечалось снижение общей численности плотности нормальных нейронов на единицу площади коры головного мозга по сравнению с контролем, нарастающее в отдаленном периоде обследования. Ультраструктурный анализ нейронов коры головного мозга выявил выраженную демиелинизацию аксонов в коре головного мозга, с усилением процессов демиелинизации в отдаленном периоде (рис.1, 2). Исследование митохондрий и ядер нейронов дает представление о воздействии исследуемых токсикантов

на клетку в целом и выполняемые ею физиологические функции. Как показали результаты проведенных исследований, воздействие ртути вызвало изменение размеров митохондрий нейронов коры головного мозга. Площадь наблюдаемых в препаратах нервной ткани митохондрий как отростков, так и перикариона нейронов в оба срока исследования в опытной группе была ниже таковой в контроле в 1,6–2,6 раз. Митохондрии выглядели отечными, с признаками распада. В то же время площадь ядер в препаратах опытных крыс в оба срока наблюдения была статистически значимо увеличена по сравнению с таковой у контрольных животных. Ядра нейронов деформированы, ядерный хроматин располагался глыбками по периферии клетки. Воздействие паров металлической ртути вызвало выраженную реакцию глии, проявляющуюся в статистически значимом снижении числа глиальных клеток в сравнении с контрольными значениями. Общее количество глиальных клеток в отдаленный период стало выше, по сравнению с первым сроком, но, все же, значимо ниже, чем в контрольной группе.

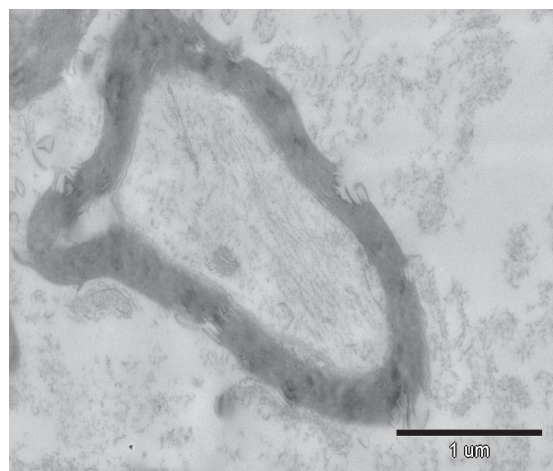
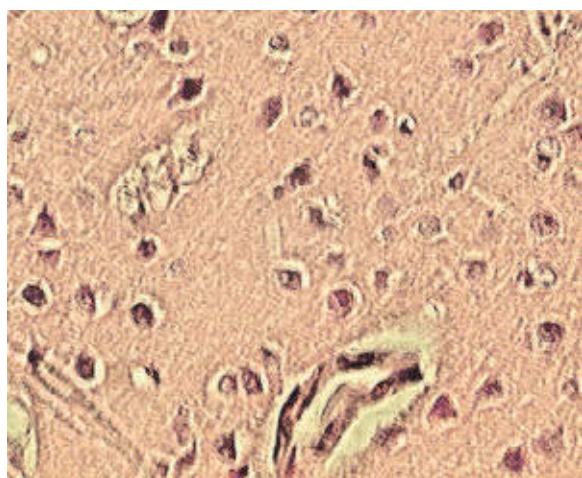


Рис. 1. Ткань головного мозга белых крыс при ингаляционном воздействии паров металлической ртути в первый срок обследования.

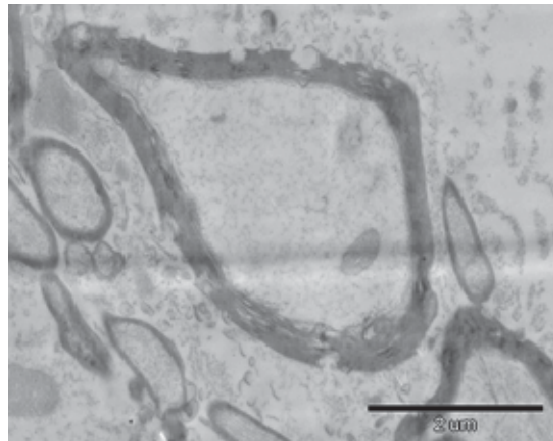


Рис. 2. Ткань головного мозга белых крыс при ингаляционном воздействии паров металлической ртути в отдаленном периоде интоксикации.

Проведенный иммуногистохимический анализ экспрессии нейроспецифического цитоплазматического белка S-100, являющегося маркером дифференцированной глии и участвующего в регуляции обучения и запоминания, показал снижение экспрессии данного белка при обследовании сразу после прекращения воздействия, в отдаленном периоде, несмотря на повышение экспрессии, его значение оставалось ниже контрольного. Наряду с этим резко уменьшилась в первый срок обследования и экспрессия GFAP, характеризующего состояние астроглиальных клеток, в отдаленном периоде экспрессия GFAP также возросла, но не достигла значений контрольной группы.

Морфологический анализ ткани мозжечка показал, увеличение числа дистрофически измененных клеток Пуркинье при воздействии паров металлической ртути в первый срок обследования. Повреждение ткани мозжечка белых крыс в отдаленном периоде воздействия паров металлической ртути было более выражено и характеризовалось нарастанием количества дистрофически измененных клеток Пуркинье, как по сравнению с контрольной группой, так и в динамике эксперимента. В первый срок количество дистрофически измененных клеток Пуркинье в опытной группе превышало данный показатель в контрольной группе в 1,8 раза. Во второй срок также отмечалось превышение в 1,8 раза. При сравнении по срокам количество дистрофически измененных клеток Пуркинье в опытных группах выросло на 35,8%.

В целом, анализируя нарушения в ткани головного мозга у белых крыс с ртутной интоксикацией можно заключить, что ингаляционное воздействие парами металлической ртути вызывало развитие у животных токсической энцефалопатии, которая сохранялась в течение всего постконтактного периода наблюдений. Дистрофия нейронов коры головного мозга, клеток Пуркинье, изменение содержания нейроспецифических белков, характеризующих функциональное состояние как нейрональных, так и глиальных клеток, свидетельствовали о развитии нейродегенеративных процессов в нервной ткани. В отдаленном периоде ртутной интоксикации сохранялись все морфофункциональные нарушения, к которым присоединялись нарастающие процессы демиелинизации, дистрофии клеток Пуркинье, нарушение citoархитектоники нервной ткани, обуславливающие в совокупности прогрессивное течение токсической энцефалопатии в эксперименте.

Патоморфологический анализ ткани головного мозга, белых крыс, получивших длительное ингаляционное воздействие парами металлической ртути, выявил нарушения, имеющие различную степень выраженности в зависимости от срока обследования. Как мы считаем, первичными точками приложения ионов ртути на головной мозг белых крыс являлись эндотелиальные клетки сосудов и сосудистых сплетений. В результате этого происходило уменьшение просвета мелких сосудов, повышение проницаемости и возникновение периваскулярного отека вокруг как крупных, так и мелких сосудов головного мозга, интенсивность которого практически не изменялась в динамике постконтактного периода. Периваскулярный отек, в свою очередь, опосредованно приводил к нарушению трофики нейронов вследствие снижения поступления питательных веществ в клетки. Подобные гемодинамические нарушения отмечались и в исследованиях И.М. Трахтенберга [10].

При истощении энергетического и пластического потенциалов удаление метаболитов из ткани затрудняется, что способствует поддержанию отека тканей. Сохранение периваскулярного отека в отдаленном периоде обследования при воздействии паров металлической ртути свидетельствовало о значительных метаболических нарушениях в нервных клетках.

Нарушение энергетических процессов в нервных клетках подтверждалось снижением площади митохондрий коры головного мозга и мозжечка, их отечностью и появлением признаков распада митохондрий, выявляемых при электронно-микроскопическом исследовании. Следует заметить, что в целом, количество наблюдаемых в поле зрения митохондрий, как отростков, так и перикариона нейронов, в оба срока исследования в опытной группе было ниже такового в контроле. В отдаленном периоде обследования выявлялось некоторое повышение средней площади митохондрий в 1,3 раза по сравнению с первым сроком, связанное с появлением большего их количества в поле зрения (16 мкм^2), но показатели оставались значительно ниже, чем в образцах контрольных животных. Данный факт указывает на отсутствие полного восстановления структуры митохондрий в отдаленном периоде интоксикации.

По-нашему мнению, выявленные нарушения структуры митохондрий, влияют на процессы восстановления гомеостаза клетки в отдаленном постконтактном периоде, вследствие дефицита энергии, необходимой для подобных процессов. Площадь ядер же, напротив, в оба срока обследования возрастала, что, как мы считаем, связано с идущими в клетке дистрофическими процессами. Ядро является центральным элементом клетки. Повреждение ядра дискоординирует функции цитоплазмы, вызывает нарушение синтеза белков. В отдаленном пе-

риоде интоксикации площадь ядер существенно не снижалась, следовательно, дистрофические процессы в клетке сохранялись с течением времени. На сходные ультраструктурные нарушения указывает и И.М. Трахтенберг[10].

Нарушение метаболической активности, обусловленные угнетением окислительного фосфорилирования в митохондриях, процессов аэробного окисления, выявленные при токсическом воздействии, могут приводить к структурно-функциональным изменениям в нервных клетках, запуская при этом цепь патологических процессов.

1. Лахман О.Л. Нейрофизиологические методы диагностики профессиональных поражений нервной системы.// Лахман О.Л., Рукавишников В.С., Катаманова Е.В., Картапольцева Н.В., Русанова Д.В., Константинова Т.Н., Судакова Н.Г., Андреева О.К. Иркутск-Ангарск. 2008 г. 107 с.
2. Краснопеева И.Ю. Ртутная интоксикация // Сибирский медицинский журнал. 2005, № 7. С. 104–108.
3. Плетнева Т.В. Токсикологическая химия. Москва, Изд.Группа «ГЭОТАР – Медиа», 2005. 509 с.
4. Курляндский Б.А., Филов В.А. Общая токсикология. Москва, Медицина, 2002. 607 с.
5. Талакин Ю.Н. Ранние проявления воздействия на организм низких концентраций свинца, ртути, марганца (к проблеме патогенеза, диагностики и профилактики микроинтоксикаций тяжелыми металлами). Автореферат на соискание ученой степени доктора медицинских наук. Киев. 1979.
6. Komyo Eto, Yukio Takizawa, Hirokatsu Akagi. Differential Diagnosis between Organic and Inorganic Mercury Poisoning in Human Cases – The pathologic Point of View.// Toxicological Pathology. 1999. Т. 27. № 6. P. 664–671.
7. Eyer F. Neither DMPS nor DMSA is effective in quantitative elimination of elemental mercury after intentional IV injection. / Eyer F., Felgenhauer N., Pfab R., Drasch G., Zilker T.// Clin Toxicol (Phila), 2006.
8. Duri S. et al. Asymptomatic renal damages in persons with chronic professional exposure to elementary mercury low concentrations. Vojnosanit Pregl. 2008
9. Feitosa-Santana C. Irreversible color vision loses in patients with chronic mercury vapor intoxication. / Feitosa-Santana C., Barboni M.T., Oiwa N.N., Paramei G.V., Simues A.L., Da Costa M.F., Silveira L.C., Ventura D.F. // Vis Neurosci. 2008.
10. Трахтенберг И.М. Ртуть и её соединения в окружающей среде / И.М. Трахтенберг, М.Н. Коршун. – Киев: «Выща Школа», 1990. – 230 с.

ЭКОЛОГО-БИОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАКОПЛЕНИЯ РТУТИ В ОРГАНАХ И ТКАНЯХ ПРЕСНОВОДНЫХ РЫБ ЯКУТИИ

Тяптиргянов М.М., Тяптиргянова В.М.

Северо-Восточный Федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск

«Центр гигиены и эпидемиологии в Республике Саха(Якутия)»

vtyap@mail.ru

Рыбы, благодаря тесной связи с водной средой и ограниченной территорией обитания могут быть хорошими индикаторами химического загрязнения биосферы. Они аккумулируют элементы в доступных биологически активных формах и отражают фактический уровень загрязнения водных экосистем.

Кумуляция ртути организмом рыб, её транспортировка, взаимодействие с внутриклеточными биоструктурами и выведение металла из организма является сложным процессом, тесно связанным с общим обменом веществ, поэтому количество поглощенного металла оказывается фактором, определяющим состояние организма в целом и его воздействие на биохимические процессы и физиологические функции водных организмов Якутии [10, 11, 12]. Ртуть, попадая в водоемы, связывается с буферной системой воды, адсорбируясь с донными отложениями, которые являются кормовой базой и накапливается в организме рыб пресных водоемов Якутии [10, 11, 12].

Описание патологоанатомических симптомов интоксикации рыб проводилось в течение первого часа после отлова рыбы [1, 2, 5].

При подобном подходе кинетики аккумуляции может быть использована как для суждения о депо металла в организме и прогнозирования его накопления при разных уровнях нагрузки, так и для установления связи между концентрациями элемента в организме и начальными признаками проявления негативных процессов.

Хорошо известно, что общее количество металла, поглощенного организмом различными путями в период воздействия, зависит от концентрации данного элемента в среде и длительности его воздействия. Предполагается, что способность аккумулировать Рb у каждого организма имеет свою специфику, которая определяется особенностями его метаболизма. Такая, в целом обоснованная точка зрения базируется, главным образом, на результатах многочисленных работ, полученных при сопоставлении содержания металла в тканях различных видов животных, обитающих в регионах с различным гидрохимическим режимом [2, 3, 5].

Известно, что сложность и разнообразие популяционной структуры рыб определяют ее устойчивость и жизнеспособность. Для популяции рыб, обитающих в исследованных нами водоемах Якутии (10, 11, 12), характерно крайнее упрощение их структуры. Популяции представлены небольшим числом возрастных групп рыб и минимальным числом нерестующих генераций. Наблюдается сокращение жизни, снижение темпа роста и уменьшение средних размеров, раннее половое созревание, наступление его при экстремально малых для вида размерах или блокировка процессов созревания при увеличении темпов роста, растянутый период наступления половой зрелости, преобладающее число рыб младших возрастных групп. В условиях хронического субтоксического воздействия тяжелых металлов наблюдается изменение стратегии жизненного цикла сего: переход к короткому моноциклу.

Для анализа были взяты хищные рыбы (щука, окунь), у которых идет накопление ртути по трофической цепи, и мирные (плотва, караси, чир и др.), в питании которых основу составляли организмы бентоса, растительных остатков и водоросли (в них идет накопление ТМ).

Полученные результаты исследований свидетельствуют о значительном накоплении ртути в органах и тканях, как растительноядных, так и хищных рыб.

Как следует, из полученных данных распространение ртути в организме рыб зависит от вида, возраста и времени года (табл. 1–4).

У мелких карасей в возрасте от 2 лет, из двух исследованных районов, содержание ртути находилось в пределах максимально допустимых уровней (МДУ для мирных пресноводных рыб 0,3 мг/кг сырой массы) (табл. 2).

В мышечной ткани особей в возрасте от 4 до 6 лет у карасей Момского улуса из озера Дьаргалах ртуть содержится на 0,071 мг/кг больше, чем у карасей из озера Эбэ Вилуйского района, что вдвое выше максимально допустимого уровня для не хищных пресноводных рыб. Более высокие уровни накопления ртути в мышечной ткани по сравнению с кишечником, жабрами и гонадами логичны и объясняются повышенным содержанием в мышцах функциональных групп белков ($-\text{SH}$, $=\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$), с которыми ртуть обладает высоким сходством [10].

В мышечной ткани карасей обоих районов в зимний период наблюдается незначительное снижение концентраций ртути (у мелких карасей – от $0,097 \pm 0,068$ мг/кг до 0,141 мг/кг, у крупных особей от 0,189 мг/кг до 0,201 мг/кг, при норме МДУ – 0,3 мг/кг.), что, возможно связано с замедлением обменных процессов в связи со снижением температуры и кислородной недостаточностью в озерах региона. Следовательно, в зимний период карась обыкновенный, выловленный в данных озерах, не представляет особой токсикологической опасности для употребления в пищу населением [10].

Исследования показали, что концентрация ртути в теле карася из озер республики распределяется неравномерно. При сравнении средних содержаний ртути ее уровень можно проследить в следующей последовательности: мышцы > печень > жабры > кишечник > кости. Неравномерное распределение концентрации ртути в этих органах, очевидно, обусловлено соответствующей дифференциацией клеток, в которых неодинаково протекают процессы обмена веществ [10, 11, 12].

В организме типичного представителя хищных рыб – окуня из рек Вилуя и Индигирки уровень содержания ртути различен и значительно выше в сравнении с другими видами рыб, их местообитания, что связано с особенностями питания окуня (МДУ 0,6 мг/кг).

У мелких особей окуня, выловленных из реки Вилуя (табл. 2) в мышечной ткани содержание ртути в летнее время составляло 0,832 мг/кг, а в зимний период – 0,937 мг/кг.

У крупных особей, имеющих возраст от 5+ до 7+ лет в летний период в мышцах накапливается – 1,621 мг/кг, а в зимнее время – 1,820 мг/кг. Практически те же значения наблюдаются у окуня, выловленного в р.Индигирка. Полученные показатели превышают максимально допустимые уровни для хищных пресноводных рыб от 2 до 3 раз.

Содержание ртути в различных органах и тканях окуня из р.Вилуя распределяется так же, как и у карасей: мышцы > печень > жабры > кишечник > кости. В мышечной ткани окуней, ртуть содержится в количествах, превышающих максимально допустимые уровни.

Столь высокое содержание концентраций ртути в организме рыб в летнее время можно объяснить сильным техногенным влиянием золотодобывающей промышленности, так, как только в летнее время проводится добыча полезного ископаемого, то есть в этот период сбрасывается в реку значительное количество промывочных вод из промприборов. В ледовый период прекращаются работы по добыче полезного ископаемого и, тем самым, минимизируется сброс промывных вод технологической цепи золотодобычи в речную экосистему.

Из нехищных рыб исследовалась в реке Вилуя – плотва, а в реке Индигирка – елец. По своим особенностям питания эти два вида рыб приблизительно схожи, их пищевой рацион в основном состоит из водной растительности и мелких беспозвоночных.

У плотвы в отличие от окуня не установили резких различий в содержании ртути в зависимости от времени года. Это можно объяснить тем, что крупные окуня в летнее время питаются в основном рыбой, а в зимний период беспозвоночными организмами. У крупных особей плотвы нет такой разницы в питании в течение года, вероятно, это и есть причина незначительного колебания содержания ртути в летнее и зимнее время. Что касается относительно одинакового содержания ртути у мелких и крупных особей, то это можно объяснить приоритетно растительностью этого вида рыб в течение года и в постнатальном онтогенезе [10, 11, 12].

Таблица 1. Накопление и распределение ртути
у пресноводных рыб Амгинского района

	Возраст	Мышцы	Печень	Кишечник	Жабры	Кости
Щука (<i>Esox lucius</i>)						
Лето	до 2+	0,126±0,089	0,145±0,102	0,084±0,059	0,031±0,022	0,035±0,025
	от 4+ до 6+	0,200±0,141	0,218±0,155	0,190±0,134	0,048±0,034	0,041±0,029
Зима	до 2+	0,091±0,064	0,119±0,084	0,052±0,037	0,074±0,052	0,042±0,030
	от 4+ до 6+	0,103±0,073	0,190±0,134	0,047±0,033	0,097±0,068	0,054±0,038
Плотва (<i>Rutilus rutilus</i>)						
Лето	до 2+	0,131±0,093	0,141±0,100	0,076±0,054	0,026±0,018	0,069±0,049
	от 4+ до 6+	0,202±0,143	0,216±0,152	0,190±0,134	0,203±0,143	0,160±0,113
Зима	до 2+	0,061±0,043	0,057±0,040	0,041±0,029	0,034±0,024	0,076±0,054
	от 4+ до 6+	0,156±0,110	0,189±0,134	0,047±0,033	0,168±0,119	0,133±0,094
Окунь (<i>Perca fluviatilis</i>)						
Лето	до 2+	0,051±0,036	0,064±0,045	0,043±0,030	0,039±0,028	0,036±0,025
	от 4+ до 6+	0,120±0,085	0,109±0,077	0,075±0,053	0,087±0,061	0,056±0,039
Зима	до 2+	0,042±0,030	0,041±0,029	0,029±0,020	0,021±0,015	0,020±0,014
	от 4+ до 6+	0,098±0,066	0,077±0,054	0,041±0,029	0,054±0,038	0,043±0,030

Таблица 2. Накопление и распределение ртути
у пресноводных рыб Вилюйского района

Период	Возраст	Мышцы	Печень	Кишечник	Жабры	Скелет
Карась обыкновенный (<i>Carassius carassius</i>)						
Лето	до 2+	0,191±0,135	0,149±0,105	0,077±0,054	0,109±0,077	0,051±0,036
	от 4+ до 6+	0,210±0,148	0,154±0,109	0,137±0,097	0,160±0,113	0,049±0,035
Зима	до 2+	0,141±0,100	0,138±0,097	0,074±0,052	0,096±0,068	0,073±0,052
	от 4+ до 6+	0,201±0,142	0,143±0,135	0,129±0,091	0,182±0,129	0,093±0,066
Плотва (<i>Rutilus rutilus</i>)						
Лето	до 2+	0,584±0,413	0,342±0,242	0,121±0,085	0,315±0,223	0,133±0,094
	от 6+ до 8+	0,721±0,509	0,982±0,694	0,409±0,289	0,201±0,142	0,153±0,108
Зима	до 2+	0,494±0,349	0,283±0,200	0,132±0,093	0,292±0,206	0,091±0,064
	от 6+ до 8+	0,712±0,503	0,395±0,279	0,216±0,153	0,237±0,167	0,137±0,097
Окунь (<i>Perca fluviatilis</i>)						
Лето	до 2+	0,832±0,588	0,109±0,077	0,061±0,043	0,111±0,078	0,054±0,038
	от 5+ до 7+	1,621±0,145	0,210±0,148	0,127±0,090	0,148±0,105	0,062±0,044
Зима	до 2+	0,937±0,662	0,093±0,066	0,056±0,040	0,231±0,163	0,049±0,035
	от 5+ до 7+	1,820±1,290	0,678±0,479	0,349±0,247	0,439±0,031	0,167±0,118

Распределение ртути в органах и тканях плотвы аналогичное, как и у других рыб, если не считать несколько большее содержание ртути в печени 0,982 мг/кг, нежели в мышцах 0,721 мг/кг (табл. 1-4) у крупных особей в летний период (превышение ПДК составляет 2–3 раза). Такое распределение, по-видимому, характерно для не хищных рыб пресноводных водоемов.

У ельца, выловленного в реке Индигирка, содержание ртути также зависело от времени года и возраста рыб. В мышечной ткани у мелких особей до 2+ лет в летний период концентрация ртути составляет 0,311 мг/кг, а в зимний – 0,189 мг/кг. У крупных особей в возрасте от 4+ до 6+ лет уровень ртути составляет в летнее время 0,762 мг/кг, а в зимний период 0,605 мг/кг (табл. 3), что примерно в 2,5 раза превышает значения ПДК для не хищных рыб пресноводных водоемов.

В р. Хроме содержание ртути у щуки до 4+ – 6+ лет превышение ПДК отличается, в летний и зимний периоды в мышцах и в печени в 1,5 раза (табл. 3). Содержание ртути у чира в возрасте 6+ лет превышение составляет 1,3–1,7 ПДК.

Таблица 3. Накопление и распределение ртути у пресноводных рыб Аллаиховского района

Период	Возраст	Мышцы	Печень	Кишечник	Жабры	Скелет
Щука (<i>Esox lucius</i>)						
Лето	до 2+	0,311±0,220	0,209±0,148	0,096±0,068	0,179±0,126	0,091±0,064
	от 4+ до 6+	0,931±0,658	0,774±0,547	0,157±0,111	0,533±0,377	0,141±0,100
Зима	до 2+	0,293±0,207	0,388±0,274	0,144±0,102	0,267±0,189	0,107±0,076
	от 4+ до 6+	0,829±0,586	0,962±0,680	0,348±0,246	0,514±0,363	0,192±0,136
Чир (<i>Coregonus nasus</i>)						
Лето	до 2+	0,194±0,137	0,142±0,100	0,098±0,069	0,145±0,102	0,073±0,052
	от 6+ до 8+	0,421±0,297	0,382±0,270	0,149±0,105	0,201±0,142	0,153±0,108
Зима	до 2+	0,224±0,158	0,183±0,129	0,112±0,079	0,112±0,079	0,061±0,043
	от 6+ до 8+	0,512±0,362	0,475±0,336	0,116±0,082	0,237±0,167	0,137±0,097
Карась обыкновенный (<i>Carassius carassius</i>)						
Лето	до 2+	0,159±0,112	0,115±0,081	0,081±0,057	0,135±0,095	0,062±0,044
	от 4+ до 6+	0,176±0,124	0,156±0,110	0,162±0,114	0,170±0,120	0,135±0,095
Зима	до 2+	0,110±0,078	0,097±0,069	0,079±0,056	0,129±0,091	0,057±0,040
	от 4+ до 6+	0,151±0,107	0,147±0,104	0,159±0,112	0,156±0,110	0,127±0,090
Елец (<i>Leuciscus leuciscus</i>)						
Лето	до 2+	0,311±0,220	0,175±0,124	0,101±0,071	0,146±0,103	0,062±0,044
	от 6+ до 8+	0,762±0,538	0,692±0,487	0,139±0,098	0,506±0,358	0,120±0,085
Зима	до 2+	0,189±0,134	0,321±0,227	0,165±0,081	0,274±0,194	0,153±0,108
	от 6+ до 8+	0,605±0,428	0,590±0,417	0,221±0,156	0,490±0,346	0,167±0,114
Окунь (<i>Perca fluviatilis</i>)						
Лето	до 2+	0,857±0,606	0,420±0,297	0,386±0,273	0,497±0,351	0,289±0,204
	от 4+ до 6+	1,877±1,326	1,375±0,972	0,621±0,439	0,734±0,519	0,499±0,353
Зима	до 2+	0,476±0,336	0,398±0,281	0,201±0,142	0,278±0,196	0,165±0,117
	от 4+ до 6+	1,236±0,873	0,732±0,517	0,330±0,233	0,520±0,367	0,220±0,155

Таблица 4. Накопление и распределение ртути у пресноводных рыб в Среднеколымском районе

Период	Возраст	Мышцы	Печень	Кишечник	Жабры	Скелет
Елец (<i>Leuciscus leuciscus</i>)						
Лето	до 2+	0,147±0,104	0,122±0,086	0,083±0,059	0,146±0,103	0,062±0,044
	от 4+ до 6+	0,576±0,407	0,365±0,258	0,165±0,081	0,311±0,220	0,146±0,103
Зима	до 2+	0,121±0,085	0,081±0,057	0,042±0,030	0,097±0,068	0,044±0,031
	от 4+ до 6+	0,211±0,149	0,149±0,105	0,108±0,076	0,183±0,129	0,089±0,063
Чукучан (<i>Catostomus catostomus</i>)						
Лето	до 3+	0,413±0,292	0,161±0,114	0,101±0,071	0,209±0,148	0,083±0,059
	от 6+ до 8+	0,927±0,655	0,701±0,495	0,157±0,111	0,471±0,333	0,119±0,088
Зима	до 3+	0,286±0,202	0,287±0,203	0,127±0,090	0,311±0,220	0,097±0,068
	от 6+ до 8+	0,601±0,425	0,712±0,503	0,311±0,220	0,509±0,036	0,198±0,140
Окунь (<i>Perca fluviatilis</i>)						
Лето	до 2+	0,932±0,656	0,401±0,283	0,516±0,365	0,521±0,368	0,311±0,220
	от 4+ до 6+	1,921±1,358	1,341±0,948	0,611±0,432	0,923±0,652	0,671±0,474
Зима	до 2+	0,576±0,407	0,311±0,220	0,276±0,195	0,311±0,220	0,211±0,149
	от 4+ до 6+	0,873±0,617	0,731±0,517	0,321±0,227	0,513±0,362	0,174±0,123

В р. Колыма (Среднеколымский район) у окуня в возрасте от 4+ до 6+ наблюдается увеличение ПДК по ртути до 3,1 раза в мышцах, в печени – 2,25 и в жабрах – 1,5 раза в летний период (табл. 4). В зимний период происходит некоторое снижение ПДК ртути до 1,4 в мышцах и 1,2 в печени у окуня. Это расхождение в некотором случае объясняется, тем что в зимний период промывочного сезона нет и амальгамации не происходит.

В отличие от них содержание ртути в мышцах и органах у рыб, обитающих в бассейне р. Амга считается низким и не превышает значений ПДК (табл. 1). Известно, что пагубное воздействие синхронного увеличения концентрации тяжелых металлов, и нефтепродуктов, пестицидов и фенолов в водах Волго-Каспийского региона отражается на физиологическом состоянии рыб и, как следствие приводит к снижению их численности. В большинстве случаев изменение физиологического состояния носит не патологический, а адаптивный характер [10, 11, 12]. В настоящее время большое научно-практическое значение имеют физиолого-морфологические исследования рыб, т.к. они необходимы для оценки влияния условий обитания на организм рыб. Как правило, наиболее четко на изменение состояние окружающей среды реагируют такие органы рыб, как жабры, печень, почки. Спектр изменений в строении этих органов довольно широк [2, 8, 9, 10, 11, 12, 13].

1. Аршаница Н.М. Патолого-морфологический анализ состояния рыб в полевых и экспериментальных токсикологических исследованиях // Методы ихтиотоксикологических исследований. Л.: ГосНИОРХ НПО Промрыбвод, 1987. С. 7–9.
2. Дырхеева Н.С. Пронин Н.М. Содержание металлов (Mn, Fe, Zn, Cu, Cd, Pb) в органах рыб с различным типом питания (Чивыркульский залив оз. Байкал) // Современные проблемы гидробиологии Сибири: матер. Всеросс. научно-практич. конф. – Томск, 2001. С. 114–115.
3. Кочарян А.Г., Морковкина И.К., Сафронова К.И. Поведение ртути в водохранилищах и озерах // Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах. – Новосибирск, 1989. Ч. 3. С. 88–127.
4. Леонова Г.А. Биогеохимическая индикация – перспективный метод изучения антропогенной трансформации водных экосистем // Современные проблемы гидробиологии Сибири: матер. Всеросс. научно-практич. конф. Томск, 2001. С. 124–125.
5. Леонова Г.А. Экологическая экспертиза состояния водных экосистем бассейна р.Обь методом биогеохимической индикации // Современные проблемы гидробиологии Сибири: матер. Всеросс. научно-практич. конф. Томск, 2001. С. 126–127.
6. Лукин А.А. Метод патоморфологической оценки состояния организма лососевых и сиговых рыб // Антропогенное воздействие на природу Севера и его экологических последствий. Апатиты: КНЦ РАН, 1999. С. 205–212.
7. Матковский А.К. К методике оценки ущерба от гибели кормовой базы рыб при загрязнении водоемов // Современные проблемы гидробиологии Сибири: матер. Всеросс. научно-практич. конф. Томск, 2001. С. 129–130.
8. Моисеенко Т.И., Яковлев В.А. Антропогенные преобразования водных экосистем Кольского Севера. Л.: Наука, 1990. 220 с.
9. Немова Н.Н. Биохимические эффекты накопления ртути у рыб. М.: Наука, 2005. 164 с.
10. Нюкканов А.Н. Накопление ртути в рыбе из водоемов Момского района Якутии // Сборник материалов II республиканской научно-практической конференции «Будущее якутского села». Якутск, 2000. С.174–180.
11. Нюкканов А.Н. Контаминированность реки Вилюй ртутью, свинцом и кадмием // Сб. материалов международной научно-практической конференции «Питьевая и сточные воды: Проблемы очистки и использования». Пенза, 1997. С. 43–44.
12. Нюкканов А.Н. Распределение ртути в пресноводных экосистемах бассейна Индигирки // Сборник материалов НПК посвященной Году образования: Тез.докл. Якутск, 1977. С. 82.
13. Решетников Ю.С., Попов О.А. Рыбы как тест-объект для оценки состояния экосистем // Физиологические, биохимические и молекулярно-генетические механизмы адаптаций гидробионтов. Борок: Изд-во Борок, 2012. С. 308–312.

ПОДВИЖНЫЕ ФОРМЫ РТУТИ В ЧЕРНЫХ СЛАНЦАХ ПРИБАЛТИЙСКОГО ПАЛЕОБАССЕЙНА

¹Фадин Я.Ю., ²Панова Е.Г., ²Алампиева Е.В., ²Воронин Д.О.

¹ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург

²СПбГУ, Санкт-Петербург

Ртуть является одним из наиболее опасных элементов-загрязнителей биосферы с самым высоким показателем токсичности среди тяжелых металлов, что обусловлено химическими и геохимическими особенностями этого элемента. Ртуть способна блокировать белковые молекулы, нарушать их биосинтез, вызывать мутагенные изменения в ДНК, подавлять рост и ускорять старение растений. Особенно опасны ртутьорганические соединения, т.к. они намного токсичнее и активнее захватываются живыми организмами [1–3]. Распределение ртути в осадочных породах довольно равномерно, однако, в ряде случаев отмечается повышение ее содержания в породах, обогащенных углистым веществом.

Прибалтийский палеобассейн диктионемовых сланцев располагаются в юго-западном и южном обрамлении Балтийского кристаллического щита и входят в состав венд-палеозойского платформенного чехла. Осадки верхнего кембрия-нижнего ордовика протягиваются из районов южной Швеции и Эстонии в Ленинградскую область, где в широтном направлении прослеживаются до р. Сясь на востоке.

Диктионемовые сланцы – это углисто-глинистые породы с содержанием органического вещества до 25%, глинистых и алевро-песчаных частиц. В их составе присутствуют: гидрослюда, каолинит, монтмориллонит, хлорит, кварц, полевои шпат, пирит, кальцит, оксиды и гидроксиды железа, а также карбонатные, силикатные, фосфатные и сульфидные конкреции.

Особенностью пород является специализация на U-V-Mo, кроме того они обогащены значительным количеством меди, никеля, кобальта, цинка и свинца и других халькофильных элементов. Для некоторых элементов содержания могут достигать следующих значений (ppm): U – 300, V – 1000, Mo – 360, Cu – 365, Ni – 190.

По данным М.П.Кетрис и Я.Э.Юдовича кларк ртути в черных сланцах (ЧС) достаточно высок и составляет $0,27 \pm 0,03$ ppm [4].

Определение ртути в ЧС Прибалтийского палеобассейна было выполнено с использованием зеемановского атомно-абсорбционного анализатора ртути РА-915М на кафедре геохимии СПбГУ. Исследование показало, что ртуть присутствует в пробах в количестве от 0,002 до 0,644 (таблица).

Ввиду того, что потоки вещества из коренных почвообразующих пород создают региональный геохимический фон и могут влиять на состояние среды жизнедеятельности, отрицательно влияя на биоценозы, на развитие живых организмов, в том числе и человека, исключительно важным является изучение поведения подвижных форм токсикантов.

В современных условиях в результате процессов гипергенеза токсиканты переходят в миграционные формы, поступают в воды и донные осадки, накапливаются растениями и далее могут оказаться в организме животных и человека. Миграция осуществляется в минеральной, ионной, коллоидной, биогенной формах. Пути и формы миграции зависят от ассоциации химических элементов в породах, ландшафтно-климатических и геологических условий.

В последнее время работами многих исследователей было показано, что целый ряд химических элементов в черносланцевых породах может находиться не только в виде минералов и микроминералов, но и в виде частиц сверхмалых размеров (менее 1000 нм) [5–7].

Последние годы в связи с небывалым ростом аналитической техники и новых технологий стало возможным решить проблему выделения наночастиц из горных пород и почв [8–10].

Нанофракция представляет собой часть пробы, в которой химические элементы находятся в подвижной форме (ионной, молекулярной и коллоидной) и имеют размер частиц менее 1000 нм. Редкие и рассеянные элементы, которые в природе неохотно образуют

собственные минеральные формы, накапливаются в нанодисперсии. При этом, чем больше поровое пространство образца, тем выше в нем доля нанодисперсии (до 6 вес.%) и тем больше в ней редких и рассеянных химических элементов.

Таблица 1. Содержание ртути в черных сланцах прибалтийского палеобассейна (ppm)

Швеция (n = 42)	полное	сред	0,309
		min	0,002
		max	0,644
	нано	сред	0,146
		min	0,003
		max	1,79
Эстония (n = 10)	полное	сред	0,011
		min	0,002
		max	0,031
	нано	сред	0,019
		min	0,007
		max	0,035
Россия (n = 10)	полное	сред	0,018
		min	0,003
		max	0,045
	нано	сред	3,824
		min	0,031
		max	10,23

В разработку методики выделения фракции с размером частиц менее 1000 нм был положен тот факт, что при определенных условиях наночастицы в воде образуют коллоидные растворы, которые во многих случаях устойчивы в течение длительного срока. Применение фильтров с размером пор 1 мкм для фильтрации растворов позволяет строго соблюсти верхний размер выделяемых частиц. Массу вещества, присутствующего в анализируемом растворе, определяют весовым способом, удаляя воду выпариванием из aliquоты раствора. Такая фракция была названа нанодисперсной или нанодисперсией (НД), а способ ее выделения защищен патентом РФ № 2370764.

Метод основан на обработке проб пород водой при соблюдении определенных условий, призванных обеспечить полноту выделения в раствор всех форм химических элементов, имеющих размер частиц до 1 мкм. Коллоидно-солевой водный раствор анализируют методом ИСП-МС на максимально возможный круг химических элементов. Следует отметить, что анализ водных растворов позволяет в максимальной степени реализовать возможности метода ИСП-МС, поскольку отсутствует негативное влияние дополнительно вводимых при разложении проб химических реагентов и уменьшается влияние алюмосиликатного матрикса, что приводит к снижению пределов обнаружения на 2–3 порядка, составляющего для ртути 0,0008 ppm.

Используя разработанную методику, был проведен анализ нанодисперсий черных сланцев Прибалтийского палеобассейна (таблица 1). Анализ полученных данных показывает, что содержание нанодисперсии в пробах черных сланцев составляет от 0,3 до 7,1 вес. %, а содержание ртути достигает 10,23 ppm.

Таким образом, в черных сланцах Прибалтийского палеобассейна накапливается до 0,6 ppm ртути, что превышает кларковое значение. В водной вытяжке (нанодисперсии) черных сланцев зафиксированы содержания ртути до 10,23 ppm. Ртуть, находящаяся в породе в подвижной форме может вымываться из породы и поступать в воды и почвы района, создавая водные, почвенные и биогеохимические аномалии.

1. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 440 с.
2. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Ч. 5. Москва: Экология, 1997. 576 с.
3. Ефимова Н.В., Маторова Н.И., Коваль П.В., Андрулайтис Л.Д., Удодов Ю.Н. Опасность ртутного загрязнения и принципы здорового безопасного питания на территориях с повышенной ртутной нагрузкой. Иркутск, 2004. 48с.
4. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals /International Journal of Coal Geology 78 (2009). P. 135–148.
5. Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука. 1983. 287.
6. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. / Под ред. Юшкина Н.П., Асхабова А.М., Ракина В.И. СПб.: Наука, 2005. 581 с.
7. Конев Р.И. Наноминералогия золота. СПб.: Delta, 2006. 220 с.
8. Олейникова Г.А., Панова Е.Г. Информационный ресурс анализа нанофракций почв. /Вестник СПбГУ. 2007. Сер.7. В.3. С.60–66.
9. Олейникова Г.А., Панова Е.Г., Шишлов В.А., Русанова Л.И. Нанотехнологический способ определения наличия и количественного содержания редких и рассеянных химических элементов в горных породах, рудах и продуктах их переработки /Бюллетень «Роспатент» №10, 2010, стр.28–29.
10. Олейникова Г.А., Панова Е.Г. Геоинформационный ресурс анализа нанофракций горных пород / Литосфера, №1, 2011, 83–93.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ВОДЕ АЗОВСКОГО МОРЯ И УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ РЕКИ ДОН

Федоров Ю.А., Доценко И.В., Михайленко А.В.

Южный федеральный университет

fedorov@sfedu.ru

В гидрологическом отношении бассейн Азовского моря подразделяется на собственно море (открытая часть) и устьевую область реки Дон. Последняя включает Таганрогский залив и низовье реки Дон от устьевого участка до её речной границы (ст. Раздорская) [1]. В устьевой области реки Дон при встрече водных масс с различной соленостью резко изменяются физические, химические и биогеохимические характеристики всех компонентов водной экосистемы, благодаря этому все протекающие здесь процессы усложняются и трансформируются. Постоянным приток органического вещества и своеобразный гидрологический режим создают благоприятные условия для развития гидробионтов разных экологических групп, дающих здесь вспышку биологической продуктивности. В то же время, в этом районе отмечается значительное загрязнение воды и донных отложений, которое вызвано поступлением веществ природного и антропогенного происхождения с речным и склоновым стоком. Ртуть в воде Азовского моря и водных объектах его бассейна является компонентом перманентно присутствующим на уровнях, нередко, превышающих ПДК рыбохозяйственного назначения [2–4]. Как известно, ртуть является химическим элементом, под влиянием ряда факторов изменяющим свою форму нахождения и миграции в водных объектах и, как следствие, степень токсичности для гидробионтов. В числе факторов и процессов, определяющих ее трансформацию и распределение в воде, наряду с физико-химическими и биохимическими, определенное влияние на распределение концентраций наиболее токсичной растворенной формы миграции ртути и формы её нахождения может оказывать гидрометеорологическая обстановка [4–9].

С целью изучения распределения Hg в воде устьевой области реки Дон и Азовского моря, начиная с 1995 г. по настоящее время на станциях мониторинга кафедры физической географии, экологии и охраны природы под руководством проф. Ю.А.Федорова выполняются экспедиционные работы в различные сезоны года [4–10]. Оригинальным является то, что время проведения этих экспедиций подбиралось с учетом гидрометеорологической обстановки и проводилось иногда в условиях относительного безветрия и штормовой погоды. Отбор проб производился на станциях мониторинга, осуществляемого кафедрой физической географии, экологии и охраны природы ЮФУ. В мелководных районах Таганрогского залива маршруты проводились на фелюге «Гроза», в то время как в более глубоководных – на судне ММД «БГК-244». В 2006г. для изучения воздействия гидрометеорологической обстановки на распределение Hg в воде Азовского моря в пределах устья реки Дон, Таганрогского залива и собственно моря были проведены экспедиционные работы в различные сезоны – летом при штормовой и осенью – относительно безветренной погоде [5]. В ходе экспедиций было отобраны пробы воды (из поверхностного и придонного слоев водной толщи) с помощью десятилитрового батометра Нискина. Содержание ртути определялось А.М. Аникановым методом атомной абсорбции в холодном паре по аттестованным методикам (РД 52.24.479-95 и РД 52.44.592-97) в фильтрованных (растворенная форма миграции) и нефилтрованных (валовая форма) пробах. Содержание ртути определялось методом атомной абсорбции в холодном паре по аттестованным методикам (РД 52.24.479-95 и РД 52.44.592-97) в растворенной и взвешенной форме миграции.

Среднее значение содержания валовой ртути в Азовском море в целом составило 48 нг/л и изменялось в пределах от 9 до 290 нг/л в поверхностном слое. В придонном слое воды отмечалось изменение значений содержания ртути от 3 до 250 нг/л (в среднем 41 нг/л). Концентрация общей растворенной формы варьировала в поверхностном слое от 6 до 63 нг/л и придонном от 2 до 183 нг/л, средние значения составили 20 и 23 нг/л соответственно.

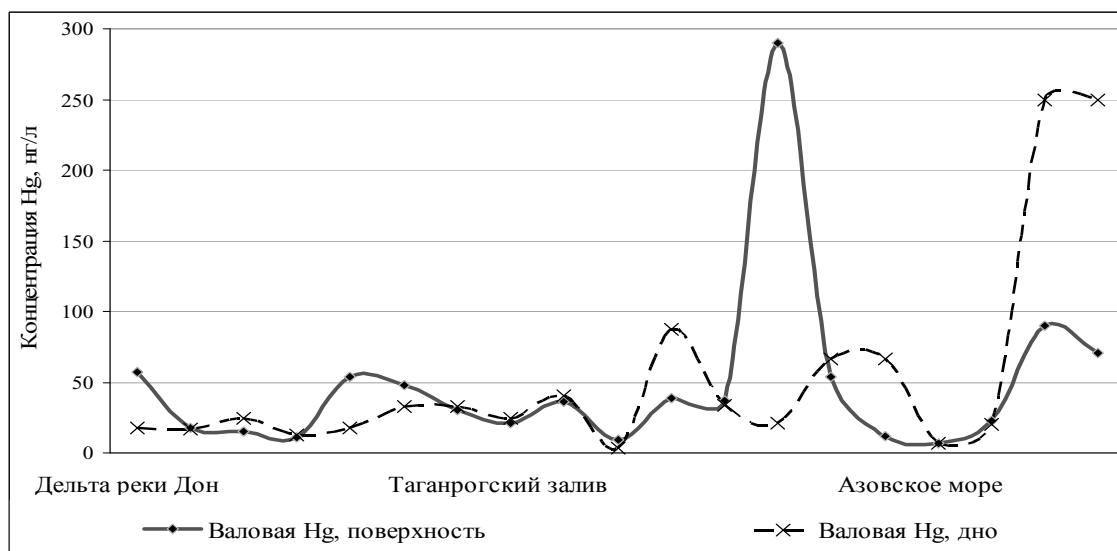


Рис. 1. Распределение содержания валовой ртути в поверхностном и придонном слое Азовского моря и устья реки Дон в летний период.

В большинстве случаев содержание растворенной ртути в водах Таганрогского залива и юго-восточной части Азовского моря превышали значения ПДК (10 нг/л) в 2 и более раз. По данным А.А. Кленкина [2] среднее содержание растворенной ртути в воде Азовского моря в целом в летний период с 2000 по 2006 года варьировало в пределах 40–300 нг/л. Данный интервал значений хорошо сопоставим с нашими сведениями за аналогичный период времени [4–9]. Наименьшее значение (40 нг/л) было в целом характерно (без разделения по погодным условиям) для лета 2006 г., что было выше, чем обнаруженные нами средние значения. В летний период, во время шторма (рис. 1 и 2) отмечена ярко выраженный тренд к гомогенизации содержания валовой и растворенной ртути и её синхронному поведению по разрезу река Дон – Таганрогский залив. Наблюдается возрастание концентрации обеих форм в направлении дельта Дона, Таганрогский залив → Азовское море. Содержание различных форм ртути в устьевой области р. Дон исследовалось на двух станциях. Одна была расположена непосредственно в р. Дон, а другая в кутовой части залива, где преобладали воды речного стока. Концентрация валовой ртути составляла на обеих станциях в поверхностном слое воды 18 и 15 и придонном – 17 и 24 нг/л. Концентрация растворенной формы ртути на этих же станциях изменялось соответственно следующим образом: в поверхностном слое воды оно было одинаковым – 9 нг/л, а в придонном соответственно 10 и 12 нг/л. При анализе распределения и поведения растворенной формы миграции ртути Таганрогский залив традиционно был разделен на три района: Восточный, Центральный и Западный. Восточный район залива характеризуется уровнями содержания ртути в пределах 3–30 нг/л, что составило в среднем 14 нг/л. В Центральном районе содержание растворенной ртути изменяется в интервале 9–33 нг/л, в то время как в Западном районе концентрация ртути варьировалась от 17 до 29 нг/л, а средние значения для этих районов составили 18 и 23 нг/л, соответственно. Таким образом, по уровням содержания растворенной ртути можно выстроить ряд последовательности: Западный район → Центральный район → Восточный район. Ранее [3] была выявлена несколько иная зависимость: Центральный район → Западный район → Восточный район. Не исключено, что это связано с гидролого-метеорологической обстановкой при ветре преимущественно северо-восточных румбов, приведшей к выносу ртути из района г. Мариуполя, где перманентно регистрировались очаги её повышенных концентраций в воде и донных отложениях.

В собственно Азовском море содержание валовой ртути в поверхностном слое воды изменялось от 7 нг/л до 290 нг/л, в среднем 63 нг/л. Концентрации растворенной ртути изменялись от 4 до 63 нг/л (в среднем 23,2 нг/л). В придонном слое водной толщи содержание валовой и растворенной Hg колебалось от 3 до 250 нг/л и от 2 до 183 нг/л, соответственно,

средние величины составили 80 и 32 нг/л. Отметим существенно больший разброс значений содержания ртути по акватории и глубине открытой глубоководной части моря в сравнении с более мелководными Таганрогским заливом и дельтой реки Дон.

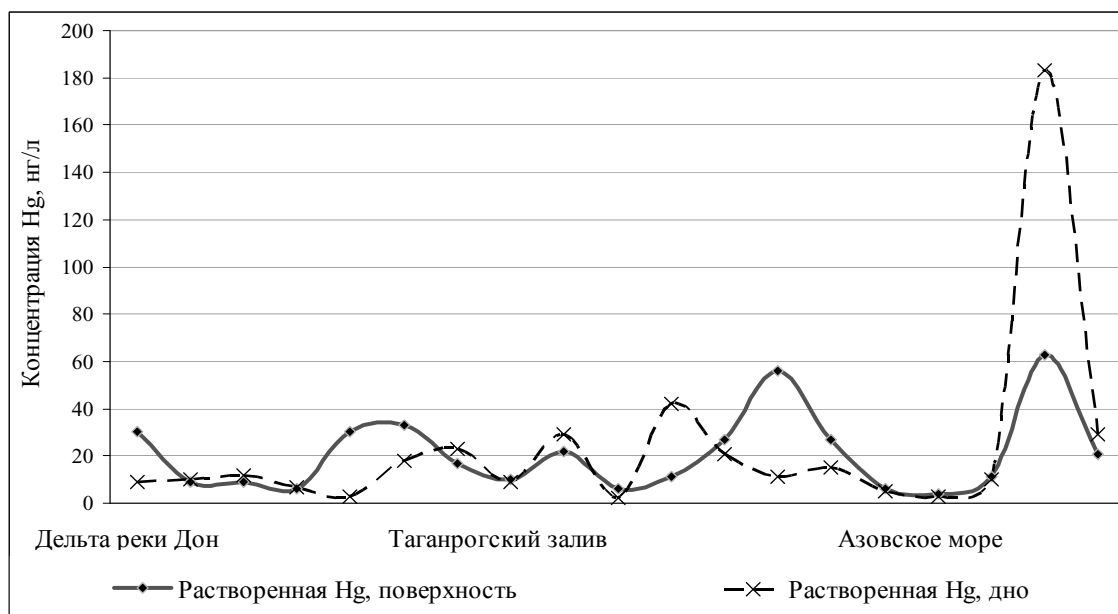


Рис. 2. Распределение содержания растворенной ртути в поверхностном и придонном слое Азовского моря и устья реки Дон в летний период.

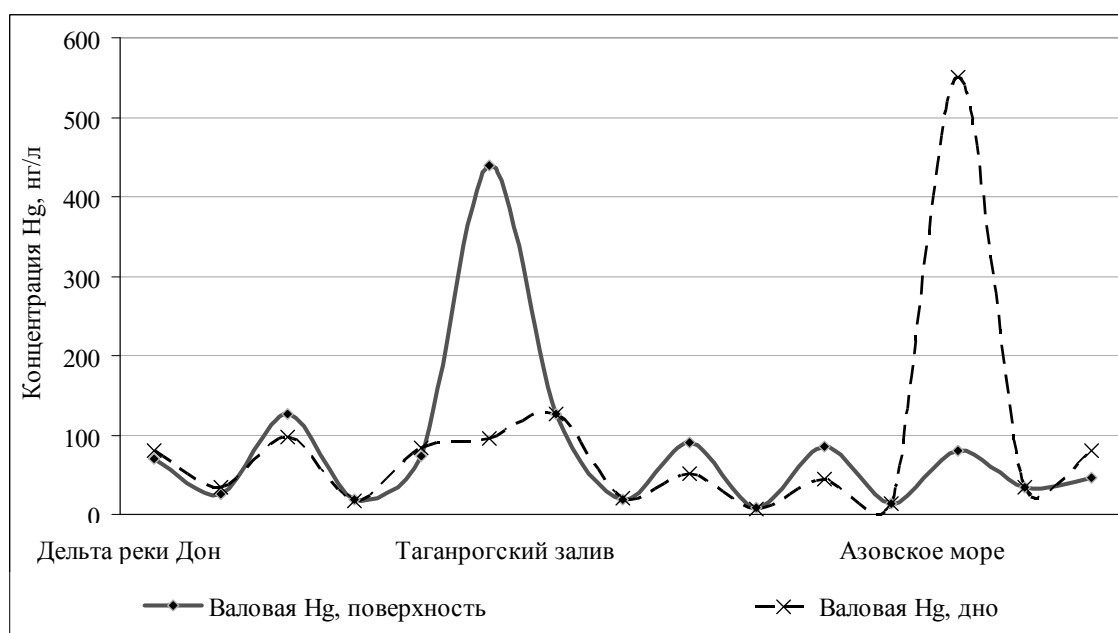


Рис. 3. Распределение содержания валовой ртути в поверхностном и придонном слое Азовского моря и устья реки Дон в осенний период.

Анализ проб, отобранных осенью, во время относительного безветрия (рис. 3 и 4), показал, что содержание валовой ртути в Азовском море в целом изменялось в поверхностном слое воды в пределах 9–440 нг/л, а в придонном от 7 до 550 нг/л, в среднем – 78 и 85 нг/л. Концентрация общей растворенной формы миграции ртути изменялась в пределах 8–126 нг/л, в среднем 47 нг/л – для поверхностного и 4–460 нг/л, в среднем 66 нг/л – для придонного горизонта. На станции, расположенной в устье реки Дон, содержание валовой Hg в поверхностном слое составило 26 нг/л, а растворенной – 12 нг/л. В придонном – 34 нг/л и 16 нг/л соответственно. Таким образом, в воде устья реки Дон отмечено некоторое возрас-

тание концентрации обеих миграционных форм ртути в штиль по отношению к шторму, а также более высокая обогащенность этим элементом придонного слоя воды по сравнению с поверхностным. Для Таганрогского залива характерна достаточно сложная картина распределения содержания валовой и растворенной ртути в поверхностном и придонном слое воды. В верхнем горизонте концентрации варьируют от 18 до 440 нг/л и 8-126 нг/л, что в среднем составило 157 нг/л и 72 нг/л соответственно. В придонном слое содержание валовой ртути значительно ниже – 17–126 нг/л (среднее – 84 нг/л), а растворенной – 10–120 нг/л (среднее – 64 нг/л). Отмечено, что в собственно Азовском море содержание ртути в поверхностном слое воды меньше, чем в Таганрогском заливе. Валовое содержание составило – 9–90 нг/л, в среднем – 47 нг/л, а концентрация растворенной ртути изменялась от 8 до 64 нг/л (в среднем – 32 нг/л). В придонном горизонте водной толщи обнаружена обратная картина, здесь содержание валовой и растворенной Hg выше, чем в Таганрогском заливе и изменяется от 7 до 550 нг/л и от 4 до 460 нг/л соответственно. Среднее значение для этих форм ртути составило 100 и 77 нг/л. Отметим, что, так же, как и в летний период, на большинстве станций концентрации превышают ПДК. Кроме того, для осени так же характерно значительное превышение концентраций ртути, описанных в работе Клёнкина А.А. [2].

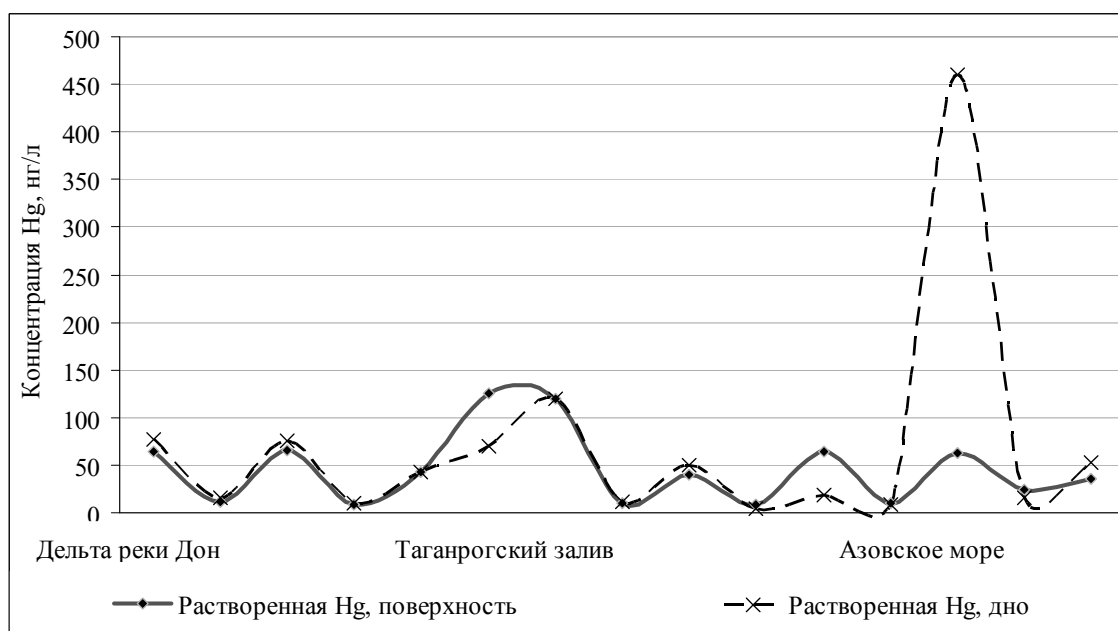


Рис. 4. Распределение содержания растворенной ртути в поверхностном и придонном слое Азовского моря и устья реки Дон в осенний период.

Таким образом, наши исследования показали, что концентрации ртути в воде на большинстве станций отбора проб превышают ПДК, как в поверхностном, так и в придонном горизонтах водной толщи. В пространственном распределении концентраций обнаружены следующие особенности. Вовремя относительно штилевой обстановки максимумы концентраций как растворенной, так и валовой форм ртути регистрируются в пределах Таганрогского залива, т.е. в районе максимального антропогенного прессинга и в Керченском предпроливье в зоне смешения азовоморских и черноморских вод. Во время шторма наибольшие значения отмечены в зоне смешения вод Таганрогского залива и собственно Азовского моря, что, по-видимому, связано с выносом ртути через гирло залива в более глубоководную часть. Второй максимум значений содержания как валовой, так и растворенной формы также, как и в осенний период, регистрируется в Керченском предпроливье. Отметим также, что во время сильного ветрового воздействия наблюдается гомогенизация содержания ртути по акватории и глубине в сравнении с безветренной погодой. Наиболее контрастно это проявляется в мелководных районах Азовского моря. Подобное явление на примере изотопного состава серы сульфатных ионов и содержания метана было впервые установлено в работе [10].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-05-00586 А и проекта № 5.1848.2014/К.

1. Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А. Метан в устьевой области реки Дон. – Ростов-на-Дону – Москва: ЗАО «Ростиздат», 2010 г., 181 с.
2. Клёнкин А.А., Корпакова И.Г., Павленко И.Ф., Темердашев З.А. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение. Краснодар, Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства, 2007. 324 с.
3. Цема Н.И., Предеина Л.М., Федоров Ю.А., Тигунцев Л.А. К вопросу об уровне эвтрофирования и загрязнения Таганрогского залива Азовского моря: Сб.науч.тр./ Основные проблемы рыбного хозяйства и охраны рыбохозяйственных водоемов Азово-Черноморского бассейна. – Ростов-на-Дону: АзНИИРХ, 1998. С.522–529.
4. Фёдоров Ю.А., Березан О.А., Величко М.Л и др. Распределение и уровни концентрации ртути в атмосфере и водоемах Азовского моря. В кн.: Экосистемные исследования Азовского моря и побережья. Апатиты: изд-во КНЦ РАН, 2002, с.150–166.
5. Федоров Ю.А., Сапожников В.В., Агатова А.И.и др. Комплексные экосистемные исследования в российской части Азовского моря (18–25 июля 2006 г.) // Океанология. 2007. Т. 47. № 2. С. 316–319.
6. Федоров Ю.А., Доценко И.В., Михайленко А.В. Особенности распределения и мониторинга ртути в экосистеме Азовского моря при различной гидрометеорологической обстановке. Сборник трудов всероссийской конференции «Проблемы безопасности в водохозяйственном комплексе России», Краснодар, 2010, с.438–446.
7. Федоров Ю.А., Доценко И.В., Михайленко А.В. Поведение зон гипоксии, концентраций ртути и восстановленных газов в условиях перманентно изменяющейся гидрологической обстановки в Азовском море. Материалы Всероссийской научной конференции «Устойчивость водных объектов и прибрежных территорий; риски их использования. Сборник научных трудов», Калининград, 25-30 июля 2011г., 2011, с.413–420.
8. Fedorov Yu.A., Dotsenko I.V., Mikhailenko A.V. The role of the hydrological factors in the formation of field concentrations and fluxes of reduced gases and mercury in the Sea of Azov. Conference Proceedings of 11-th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection, SGEM 2011, Conference Centre Flamingo Grand, Albena Complex, Bulgaria, 20–25 june, 2011, vol.III, p. 717–723
9. Федоров Ю.А., Хансиварова Н.М., Березан О.А. Об особенностях распределения и поведения ртути в донных отложениях нижнего течения р.Дон и Таганрогского залива. / Известия высших учебных заведений. Естественные науки, 2001, № 3, с.76–81.
10. Федоров Ю.А. Стабильные изотопы и эволюция гидросферы. М.: МО РФ Центр «Истина», 1999. 370 с.

ХРОНОЛОГИЯ СОВРЕМЕННОГО МОРСКОГО СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА И ДЕПОНИРОВАНИЯ РТУТИ В БЕЛОМ МОРЕ

Федоров Ю.А., Овсепян А.Э., Доценко И.В., Савицкий В.А.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

e-mail: fed29@mail.ru

Настоящее сообщение является продолжением выполненных ранее исследований в бассейне Белого моря и на его акватории [1–5]. Для датировки донных осадков были привлечены результаты определения скоростей осадконакопления из работы [6], полученные с использованием данных по цезию-137. При проведении расчетов эти сведения привлекались по скважинам, наиболее близко расположенным к станциям, где производился отбор проб для определения содержания валовой ртути. Для ст. 34 и 27 скорость осадконакопления принята за 0,4 мм/год, ст. 20, 4 и 8, соответственно – 0,69, 0,85 и 0,46 мм/год.

Целью исследования явилось изучение распределения концентраций ртути по глубине в колонках донных осадков и установление хронологии современного седиментогенеза, а также загрязнения ртутью Белого моря.

Отбор проб донных отложений Белого моря осуществлялся сотрудниками ИО РАН с борта судна «Профессор Штокман» с использованием трубки Неймисто в разных частях Белого моря по схеме, приведенной в работе [4]. Для изучения вертикального распределения ртути в донных отложениях были выбраны колонки различной мощности из предположительно наиболее показательных районов Белого моря, включающих центральную часть Кандакшского залива, южную и юго-западную части Двинского залива, центральный и северный районы Белого моря. Мощность колонок изменялась от 0–14 до 35 см. Шаг определения концентраций ртути составил 0,5–1 см. Глубины отбора донных отложений колебались в пределах 40–298 м. Определение общего содержания ртути проводилось методом атомной абсорбции в холодном паре аттестованной лабораторией Южного федерального университета. Всего было произведено порядка 350 определений. Контроль повторяемости получаемых результатов проводился в ФГУГП «Южгеология» и Гидрохимическом институте Росгидромета. Погрешность определения составила 10–15%. Расположение станций отбора проб представлено в работе [4].

В целом концентрации ртути в донных осадках Белого моря варьировали от 0,006 до 0,095 мкг/г с.м., в среднем составив 0,023 мкг/г с.м. Пространственное распределение ртути в донных осадках по акватории Белого моря относительно равномерно [4]. Для объяснения имеющихся флуктуаций содержания ртути по площади и разрезу донных отложений и изучения хронологии её поступления на акваторию Белого моря были привлечены сведения по глобальным, региональным и локальным событиям, способным повлиять на природное распределение ртути по площади и глубине залегания донных отложений.

Ртуть применяется человеком с древних времен. Однако, общепринято считать, что использование ртути возросло с началом индустриального периода, который по разным оценкам начался 250–300 (в среднем 270) лет назад. Промышленная революция как глобальное явление стартовала с середины XVIII века. В этот период ртуть начала широко применяться при добыче золота, в медицине, изготовлении осветительных приборов, сельском хозяйстве (для протравливания семян зерновых культур) и военном деле (гремучая ртуть – $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ использовалась для изготовления взрывателей и капсулей для патронов и снарядов). Особенно сильно увеличилась эмиссия ртути в периоды двух мировых войн, когда резко возросла её добыча, производство и использование. Производство ртути в мире увеличивалось до конца 60-х годов, после чего наступил спад из-за ужесточения экологического законодательства в развитых странах. Выделим наиболее значимые события глобального, регионального и локального масштаба, способные повлиять на уровни содержания ртути в донных отложениях Белого моря. События мирового масштаба: начало промышленной революции – 1850 гг., Первая мировая война (1914–1918 гг.), Вторая мировая война (1940–1945 гг.), из-

вержение вулкана Св. Елена (1980 г.), Тамбора в Индонезии – 1815 г. и извержение вулкана Кракатау в Индонезии (1883 г.), Мон-Пеле – 1902 г., золотая «лихорадка» в США (1850–1864 гг.). Региональные события – гражданская война в России (1918–1920 гг.), начало активной фазы индустриализации Севера ЕТР (конец 20-х начало 30-х гг.). Локальные события – развитие энергетики и промышленного производства, агломерации г. Архангельска, пуск в строй Соломбальского целлюлозно-бумажного комбината (СЦБК) – конец 1930-х и Архангельского целлюлозно-бумажного комбината (АЦБК) – начало 1950-х гг., использующих ртуть в технологическом цикле попутных производств. Рассмотрим распределение концентраций ртути в вертикальном разрезе донных осадков по станциям.

Станция 34 расположена в юго-западной части Двинского залива Белого моря, осадки отобраны с глубины 40 м, глубина разреза составила 15 см (рис.1). Содержание ртути колеблется в пределах 0,009–0,047, в среднем составляет 0,019 мкг/г с.м. (квадратичное отклонение 0,002). Здесь, при общей тенденции уменьшения содержания ртути с глубиной, отмечаются 3 пика повышенных концентраций. Эти пики приурочены к горизонтам 2, 4 и 10 см. На данной станции можно выделить поверхностный слой донных отложений (мощностью 2–3 см от границы контакта осадков с водной толщей). Он является, по-видимому, продуктом размыва «древних» илов, представлен песчано-глинистым наилком жидкой консистенции с погруженными в нем глинистыми катунами. К нему приурочен первый самый контрастный пик концентрации валовой ртути. Нижняя граница пика соответствует времени начала активной фазы индустриализации этого района и развития целлюлозно-бумажного производства. Вершина пика приходится на период промышленного бума, т.е. охватывает период до начала 90-х годов прошлого века. Во временной интервал конца тридцатых – начала девяностых годов попадает II-ая мировая война. Формирование повышенных концентраций ртути в это время можно объяснить её поступлением в донные отложения, главным образом, с поверхностным стоком р. Северная Двина. В меньшей степени это может быть связано с глобальным поступлением ртути через атмосферный канал. Второй пик менее значителен. Его формирование может быть обусловлено глобальным массопереносом ртути в арктические районы, выделившейся в тропосферу вследствие интенсификации сжигания угля, нефти, торфа и боевых действий на фронтах I-ой мировой и гражданской войн. Третий всплеск концентраций на фоне общего понижения отмечен для грунта, находящегося на глубине 10 см, содержание ртути составляет здесь 0,02 мкг/г с.м. Ниже этого горизонта все определенные концентрации располагаются в коридоре значений 0,01–0,02 мкг/г. с.м. Очевидно, обозначенный интервал концентраций валовой ртути характерен для доиндустриального периода. И, следовательно, для Белого моря его можно принять за природный фон. Наблюдаемые флюктуации содержания ртути, не выходящие за рамки диапазона фона, следует рассматривать как обусловленные естественными факторами. Например, присутствием в зеленовато-серых песчаных и глинисто-песчаных алевролитах включений песчаного материала, гидротроилита или органического вещества. В среднем градиент снижения содержания ртути с глубиной для станции 34 составляет 0,0017 мкг/г с.м. на 1 см.

Станция 27 расположена в южной части Белого моря. Осадки отбирались с глубины 60 м, длина вертикального разреза составила 18 см (рис. 1). Содержание ртути колебалось в пределах 0,013–0,035, в среднем составив 0,023 мкг/г с.м., квадратичное отклонение составило 0,0006.

Здесь, также, как и на предыдущей станции, отмечается увеличение концентраций с поверхности донных осадков до горизонта 2 см и дальнейшее уменьшение содержания ртути с глубиной (градиент в среднем 0,022 мкг/г на 1 см). На глубине порядка 3,0 и 6,0 см отмечены всплески повышенных концентраций ртути. Затем наблюдается чередование пиков повышенных и пониженных концентраций ртути. Влияние антропогенной деятельности (в период с 1914 г. до середины 90-х гг. прошлого века) четко проявляется в интервале глубин 1,0–7,0 см. Выявленные ниже всплески концентраций в большей мере связаны с природным фактором – наличием гидротроилита (до 10% объема осадка). Коридор значений естественного фона может быть четко обозначен в пределах 0,01–0,02 с.м.

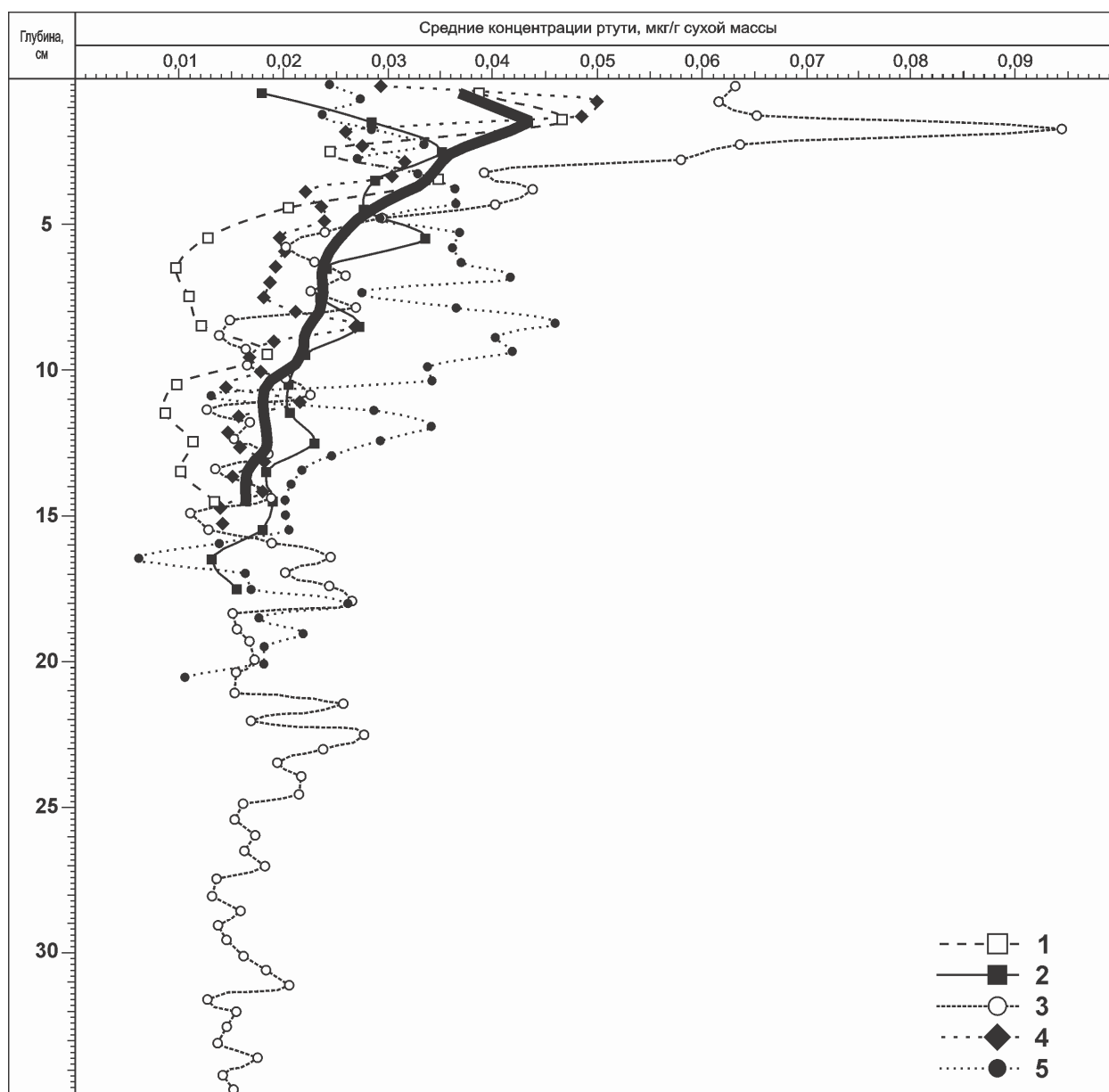


Рис. 1. Распределение валового содержания ртути по вертикальному разрезу донных отложений Белого моря (1 – ст. 34, 2 – ст. 27, 3 – ст. 20, 4 – ст. 4, 5 – ст. 8, толстой линией обозначены средние концентрации по глубинам опробования)

Станция 20 расположена в северной части Белого моря, осадки взяты с глубины 81 м, мощность колонки составила 34,5 см (рис.1). Содержание ртути колебалось в пределах 0,012–0,095, в среднем составив 0,024 мкг/г с.м., квадратичное отклонение составило 0,0164. Максимальное содержание приурочено к глубине 2 см, дальше наблюдается уменьшение содержания ртути с глубиной, повышенные значения можно отметить также на глубинах 7–8 см, 11, 18, 22 см. В целом при анализе распределения ртути по разрезу донных осадков следует отметить, что оно очень неравномерно. Однако общая тенденция к уменьшению содержания ртути с глубиной сохраняется. Относительно низкие концентрации отмечены в слое 0–1,5 см. В нижележащем горизонте 1,5–2,5 см происходит резкое возрастание концентраций до максимальных значений, минимальные приурочены к нижним слоям колонки. Пиковые концентрации ртути отмечаются также в горизонте 7,5–10 см донных осадков. Отметим, что для данной станции характерна наибольшая разница между максимальным и минимальным значением концентраций (4,7 раза). Возможно, это связано с наибольшей удаленностью данной станции от воздействия промышленных выбросов различных предприятий, стока речных вод и транспортных путей, и основная доля накопившейся ртути

поступила с атмосферным переносом воздушных масс в индустриальное время. Кроме того, данная станция расположена в северной части Бассейна, к юго-западу от Горла. Известно, что именно вдоль западных берегов Горла в котловину Белого моря поступают более соленые воды из Баренцева моря [7]. Возможно, высокие средние содержания ртути и формирование максимальных концентраций металла и его соединений на данной станции обусловлено именно наличием здесь зоны контакта вод разной солености и связанной с этой активизацией процессов осаждения ртути со взвешенным веществом в донные отложения. По времени максимум концентрации валовой ртути приурочен к 70–80 годам прошлого века.

Станция 4 расположена в центральном районе Белого моря. Донные осадки отобраны с глубины 207 м, мощность разреза составила 15 см. Концентрации ртути колебались в пределах 0,014–0,05, в среднем составив 0,022 мкг/г с.м. (рис.1), квадратичное отклонение имеет значение 0,002. Максимальное содержание ртути отмечается на глубине 1 см, далее идет снижение концентраций – до глубины 8,5 см, где наблюдается некоторое возрастание значений (0,027 мкг/г с.м.). Повышенные концентрации в горизонте 8,5 см вполне могут быть обусловлены высокой долей примесей гидротроилита относительно всего разреза. Градиент понижения концентраций ртути с глубиной здесь равен 0,0012 мкг/г с.м.

Станция 8 расположена в Кандалакшском заливе Белого моря, осадки отобраны с глубины 298 м. Длина вертикального разреза составила 20,5 см (рис. 1). Содержание ртути здесь колебалось в пределах 0,006–0,046, в среднем составив 0,029 мкг/г с.м., значение квадратичного отклонения: 0,003. На этой станции, в отличие от других, отмечается монотонное увеличение содержания ртути от поверхности донных осадков до глубин 7,5–10,5 см. На глубине 8,5 см оно достигает максимальных значений. Далее наблюдается скачкообразное снижение концентраций ртути. Выскажем предположение, что подобное распределение ртути по разрезу, который можно назвать «перевернутым», могло образоваться вследствие переотложения донных осадков. Причиной этого, возможно, являются как природные, так и антропогенные факторы и процессы. Известно, что Кандалакшский залив относится к сейсмоактивной зоне. Так, в работе [8] приведено пространственно-временное распределение очагов ощутимых землетрясений Кандалакшской зоны. За период с 1847 по 1995 гг. выделено три цикла миграции очагов: 1847–1935 гг., 1935–1970 гг., 1970–1990 гг. Отмечается, что преобладающие направления миграции очагов пространственно близки к тектоническим разломам. Кандалакшский грабен, по их мнению, является структурой, в пределах ветвей которой происходит циклическая миграция очагов землетрясений, вследствие чего здесь создаются условия для формирования оползневых процессов.

Оползни могут быть также вызваны морозобойными ударами (морозное растрескивание грунтов и льда в водоемах). При растрескивании льда происходит его воздействие на борта залива, что, по нашему мнению, может инициировать оползневые процессы. По сведениям [9], анализ данных за 1996–1999 гг. показал, что наиболее загрязненными районами залива являются его кутовые части. В заливе проводилось строительство углубленного фарватера и расширение нефтебазы с использованием взрывов. Как считают авторы, это привело к изменению сложившейся литологической обстановки. Произошло переотложение донных осадков, в результате чего они из нижних горизонтов были перемещены в верхние. Мы полагаем, что, в результате течения природных и антропогенных процессов, имело место сползание загрязненных донных отложений в более глубокие районы залива. И в настоящее время они перекрыты слоями более молодых и менее загрязненных донных осадков.

Попытаемся рассчитать время формирования, зарегистрированного по данным валового содержания ртути оползня. Как уже говорилось выше по тексту, верхняя граница самого загрязненного слоя находится на глубине 7,5 см. При скорости образования осадков в Кандалакшском заливе, равной 0,46 мм/год, она могла быть перекрыта более молодыми осадками примерно за 163 года. Но возрастание содержания ртути выше «фоновое» (0,03 мкг/с.м.) фиксируется с глубины 2,0–2,5 см. Поэтому, логично предположить, что именно на этих глубинах, по-видимому, и располагается кровля оползня. Тогда, время его проявления может быть датировано началом 50–60 годов прошлого столетия. Ниже до подошвы оползня

(на глубине 15 см) располагаются перемещенные донные осадки, сформировавшиеся в период проявления наиболее значимых техногенных событий.

Для всех станций мониторинга отметим наличие относительно более низких уровней содержания ртути в самом верхнем слое, т.е. на границе раздела вода – донные отложения (0–1 см). Но если на ст. 08 этот слой следует рассматривать как переотложенный, то на других станциях формирование самого верхнего слоя происходило в условиях снижения глобального и регионального поступления ртути на акваторию моря через атмосферный канал.

Работа выполнена при финансовой поддержке Проекта РФФИ №15-05-04977 и №1334.

1. Овсеян А.Э., Федоров Ю.А. Ртуть в устьевой области реки Северная Двина. Ростов-на-Дону – Москва: ЗАО «Ростиздат», 2011 г. 198 с.
2. Федоров Ю.А., Овсеян А.Э., Коробов В.Б. Особенности распределения, миграции и трансформации ртути в водах устьевой области р. Северная Двина // Метеорология и гидрология, 2010. № 4. С. 85–92.
3. Федоров Ю.А., Овсеян А.Э., Коробов В.Б., Доценко И.В. Донные отложения и их роль в загрязнении ртутью поверхностных вод (на примере устья р. Северная Двина и Двинской губы Белого моря) // Метеорология и гидрология, 2010. № 9. С. 44–55.
4. Федоров Ю.А., Овсеян А.Э., Лисицын А.П., Доценко И.В., Новигатский А.Н., Шевченко В.П. Закономерности распределения ртути в донных отложениях по разрезу река Северная Двина – Белое море // Доклады Академии Наук, 2011, том 436, № 1, С. 1–4
5. Fedorov Yu.A., Ovsepyan A.E. Chapter 8: Mercury and Its Connection with Physicochemical Water Parameters (Case Study of the Rivers of the Northern European territory of Russia), Pp.155-172 in the Book Mercury: Sources, Applications and Health Impacts, Published by Nova Science // Ki-Hyun Kim Richard J. C. Broun Editors, Published by Nova Science publishers. Inc. New York. USA., 264 p., 2013.
6. Aliev R.A., Bobrov V.A., Kalmykov St.N. et al. Natural and artificial radionuclides as a tool for sedimentation studies in the Arctic region // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2007. V. 274. № 2. P. 315–321.
7. Филатов Н.Н., Тержевик А.Ю. Белое море и его водосбор под влиянием климатических и антропогенных факторов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 2007. 349 с.
8. Юдахин Ф.Н., Французов В.И. Сейсмичность акватории Белого моря и прилегающих территорий и закономерности ее проявления. В кн.: Система Белого моря. Природная среда водосбора Белого моря. М.: Научный мир, т.1, 2010, с. 118–147.
9. Пересыпкин В.И., Романкевич Е.А. Биогеохимия лигнина. М.: ГЕОС, 2010. 340 с.

РТУТЬ В НЕРАСТВОРИМОМ ОСАДКЕ СНЕГА НА ТЕРРИТОРИИ г. ТОМСКА

¹Филимоненко Е.А., ^{1,2}Ляпина Е.Е., ¹Таловская А.В., Язиков Е.Г.

¹Томский политехнический университет, Томск

²Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск
filimonenkoea@mail.ru

В климатических условиях Западной Сибири снежный покров является одной из наиболее удобных и широко используемых депонирующих сред при проведении эколого-геохимических исследований окружающей среды. Изучение проб снега позволяет получать интегральные оценки загрязнения территории за весь период формирования снежного покрова (4–5 месяцев) оценивать величину, обусловленную в основном антропогенными факторами.

С позиций проведения эколого-геохимической оценки территории населенных пунктов и оценки нагрузок, создаваемых потоками химических элементов на компоненты природной среды, оценка ртутной нагрузки представляет особый интерес. Это обусловлено тем, что ртуть и ее соединения являются высоко токсичными веществами [1–3], обладающими повышенной миграционной способностью [4], высокой биодоступностью [5] и ввиду чего оказывают широкий спектр негативного влияния на живые организмы. Кроме того, наблюдения за содержанием ртути в компонентах окружающей среды урбанизированных территорий, где нет специализированных «ртутных» производств, обоснованы ее высокой экотоксичностью даже в весьма низких концентрациях [3, 6].

По данным площадной снегогеохимической съемки, проведенной на территории г. Томска в 2007 г. было установлено, что наиболее контрастными участками городской территории по уровню содержания в твердом осадке снега ртути являются территории, пространственно соответствующие месторасположению предприятий машиностроительной отрасли, имеющих чугунно-литейные цеха и осуществляющие металлообработку, и объекту теплоэнергетической отрасли [7]. Исследования уровней ртутной нагрузки в окрестностях некоторых промышленных предприятий г. Томска позволили установить, что величина потока ртути в составе нерастворимого осадка снега имеет наибольшие значения в окрестностях нефтехимического производства, а основная масса поступившей в атмосферный воздух ртути выпадает вблизи промышленных предприятий (предприятия строительной и теплоэнергетической отраслей) [8]. При этом основной формой нахождения ртути в твердом осадке снега из окрестностей промышленных предприятий г. Томска является свободная, а также присутствует физически и химически сорбированная и изоморфная ртуть [8].

В марте 2014 г. авторами был проведен отбор проб снега в пунктах ежегодно проводимого, начиная с 2009 г., ОГБУ «Областной комитет охраны окружающей среды и природопользования» Департамента природных ресурсов и охраны окружающей среды Томской области мониторинга снежного покрова на территории г. Томска. Работы, проводимые ОГБУ «Областной комитет охраны окружающей среды и природопользования» включают в себя контроль за плотностью выпадения таких загрязняющих веществ как взвешенные вещества, нитриты, нитраты, аммоний, фенолы, железо, цинк, свинец, медь, бенз(а)пирен, хлориды и нефтепродукты (кадмий и фосфаты только в 2009 г.) на снежный покров городских территорий, которые можно подразделить на три категории – зоны отдыха и детские площадки, окрестности промышленных предприятий, территории вблизи напряженных автотранспортных узлов. Несмотря на систематический характер исследований ОГБУ «Областной комитет охраны окружающей среды и природопользования», перечень контролируемых ими показателей весьма узок и в частности в него не входит один из наиболее токсичных металлов – ртуть. В связи с этим целью наших исследований было установление величины ртутной нагрузки на снежный покров – индикатор качества атмосферного воздуха, вблизи напряженных автотранспортных развязок; в окрестностях ряда промышленных предприятий г. Томска (теплоэлектростанции (Томская ГРЭС-2), манометрового завода, заводов по производству

железобетонных изделий, кирпичного завода, завода по изготовлению древесно-стружечных плит (завод ДСП), на двух площадках многопрофильного производства, на бывшей территории предприятия агропромышленного комплекса (бывший свинокомплекс)) и в местах отдыха горожан.

Работы по отбору и подготовке проб снега проводились согласно методическим рекомендациям [9, 10] и с учетом многолетнего практического опыта проведения снегогеохимических исследований [7, 8, 11]. Отбор проб проводили методом шурфа, на всю глубину снежного покрова за исключением припочвенного слоя. Подготовка проб включала в себя таяние снега при комнатной температуре, фильтрацию (фильтр «синяя лента»), просушивание фильтра с твердым осадком снега, просеивание и взвешивание. Во всех пробах твердого осадка снега было определено содержание ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии с зеемановской коррекцией (анализатор ртути РА-915⁺, пиролитическая приставка ПИРО-915, Люмэкс; предел обнаружения ртути – 5 мкг/кг) в учебно-научной лаборатории Международного инновационного научно-образовательного центра «Урановая геология» кафедры геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета.

На основе экспериментальных данных были сделаны расчеты величины пылевой нагрузки (P_n , мг/м²·сут): $P_n = P_0 / (S \cdot t)$, P_0 – вес твердого осадка снега, мг; S – площадь снегового шурфа, м²; t – количество суток от начала снегостава до дня отбора проб, сут. Рассчитывали коэффициент концентрации (K_c) $K_c = C_{Hg} / C_f$, где C_{Hg} – содержание ртути в твердом осадке снега (мг/кг); C_f – фоновое содержание ртути (0,057 мг/кг [12]). Проводили расчет среднесуточного притока ртути с пылевыми взвешенными частицами из атмосферного воздуха на снежный покров $P_{Hg} = C_{Hg} \cdot P_n$, мг/ (км²·сут); K_{aa} – коэффициент аэрозольной аккумуляции ртути в твердом осадке снега, который представляет собой частицы нерастворимых атмосферных аэрозолей, накопленных в снежном покрове, относительно кларка в гранитном слое континентальной земной коры ($K_{Hg} = 0,033$ мг/кг по А.А. Беусу [3]), $K_{aa} = C_{Hg} / K_{Hg}$; $\Phi_{об}$ – фактор обогащения (реперный химический элемент – скандий [13]), $\Phi_{об} = [(C_{Hg} / C_{Sc})_{сн\epsilon г}] / [(C_{Hg} / C_{Sc})_{з\epsilon мная\ к\epsilon ра}]$, C_{Hg} земная кора = 0,083 мг/кг [14], C_{Sc} земная кора = 15 мг/кг [15] (содержание Sc в пробах твердого осадка снега определено инструментальным нейтронно-активационным анализом).

По результатам исследования установлено, что среднесуточная пылевая нагрузка на территории городских зон отдыха составляет от 0,8 до 11,6 фоновых величин (7 мг/м² сут. [16]) при среднем превышении фона в 5,7 раз (таблица). В окрестностях промышленных предприятий г. Томска уровень пылевого загрязнения снежного покрова составляет 3,5 – 16,9 фонов (среднее – 10,4 фона), тогда как наиболее контрастное превышение величины регионального фона пылевой нагрузки наблюдается вблизи автодорожных перекрестков – в среднем 14,3 фона при разбросе значений от 4,2 до 33,9 фонов.

Из рассматриваемых трех категорий территорий г. Томска, наибольшие значения содержания ртути в твердом осадке снега установлены на территории городских зон отдыха, где превышение фона в среднем составляет 3,4 раза. Рассматриваемые зоны отдыха в основном являются лесопарковыми территориями, полностью или частично окруженными кварталами жилой застройки, площадками промышленных предприятий. Различия ландшафтных, высотных (ввиду высотной жилой застройки) и других характеристик между территориями зон отдыха и территориями, к ним прилегающими, вероятно, могут приводить к возникновению микроциркуляций атмосферного воздуха. А впоследствии к осаждению на снежный покров загрязняющих веществ, что, в некоторой мере, вероятно, может объяснить повышенные содержания ртути в твердом осадке снега на территории зон отдыха г. Томска. Однако в сравнении со средним значением содержания ртути в твердом осадке снега для города в целом, установленном по данным площадной съемки в 2007 г. (0,34 мг/кг [7]), наблюдаемые величины содержания ртути в твердом осадке снега проб, отобранных в городских зонах отдыха, в 1,2–5 раз ниже.

Таблица. Эколого-геохимические показатели ртутной нагрузки на территорию г. Томска (2014 г.)

Точка отбора пробы снега на территории г. Томска	P_n , мг/м ² сут	C_{Hg} , мг/кг	K_c	P_{Hg} , мг/км ² ·сут	K_{aa}	$\Phi_{об}$
<i>Городские зоны отдыха и детские площадки</i>						
Белое озеро	41,5	0,28	4,9	11,5	8,4	5,2
Городской сад	34,0	0,25	4,4	8,5	7,6	н.д.
Лагерный сад	43,9	0,34	5,9	14,8	10,2	6,9
Березовая роща	5,9	0,20	3,5	1,2	6,1	4,4
Поле Академгородка	30,8	0,12	2,2	3,8	3,8	н.д.
Озеро в мкр. Солнечный	81,2	0,07	1,2	5,5	2,1	2,1
Берег р. Ушайка	28,2	0,18	3,1	5,1	5,4	н.д.
Детская площадка (ул. Елизаровых, 54)	52,1	0,13	2,3	6,8	4,0	н.д.
<i>среднее</i>	<i>39,7±7,6</i>	<i>0,20±0,03</i>	<i>3,4±0,6</i>	<i>7,2±1,5</i>	<i>5,9±0,1</i>	<i>4,7±0,7</i>
<i>Окрестности промышленных предприятий</i>						
Томская ГРЭС-2 (запад)	42,5	0,18	3,2	7,7	5,5	3,9
Томская ГРЭС-2 (север)	105,0	0,14	2,4	14,4	4,2	2,8
Томская ГРЭС-2 (восток)	47,3	0,19	3,4	9,2	5,9	н.д.
Многопрофильное производство – 1	24,2	0,22	3,9	5,4	6,7	4,5
Многопрофильное производство – 2	95,5	0,14	2,4	13,3	4,2	2,9
Манометровый завод	34,1	0,12	2,2	4,2	3,7	н.д.
Заводы по производству железобетонных изделий	98,7	0,06	1,1	6,1	1,9	0,9
Кирпичный завод	118,2	0,07	1,3	8,6	2,2	1,0
Бывший свиноплекс	60,9	0,08	1,4	5,0	2,5	2,0
Завод ДСП	104,9	0,15	2,5	15,2	4,4	5,8
<i>среднее</i>	<i>73,1±11,0</i>	<i>0,14±0,02</i>	<i>2,4±0,3</i>	<i>8,9±1,3</i>	<i>4,1±0,5</i>	<i>3,0±0,5</i>
<i>Вблизи напряженных автотранспортных узлов</i>						
Суворовское кольцо	215,8	0,05	0,8	10,1	1,4	0,6
пр. Кирова – ул. Красноармейская	79,7	0,08	1,4	6,2	2,4	2,6
пл. Транспортная	237,5	0,08	1,5	20,0	2,5	1,5
пл. Кирова	39,7	0,11	2,0	4,5	3,4	3,1
ул. Пушкина-ул. Яковлева	77,7	0,13	2,3	10,2	4,0	2,6
ул. Алтайская-ул. Красноармейская	68,4	0,18	3,2	12,5	5,5	н.д.
пр. Комсомольский-ул. Герцена	29,7	0,22	3,9	6,5	6,7	3,4
ул. Балтийская	85,9	0,04	0,7	3,4	1,2	1,3
пр. Ленина – ул. 5-й Армии	68,2	0,18	3,2	12,3	5,5	3,6
<i>среднее</i>	<i>100,3±24,7</i>	<i>0,12±0,02</i>	<i>2,1±0,4</i>	<i>9,5±1,7</i>	<i>3,6±0,6</i>	<i>2,3±0,4</i>
фон	7,0 [15]	0,057 [12]		0,4	1,7	н.д.

Примечание:

P_n – среднесуточная пылевая нагрузка (мг/м² сут), C_{Hg} – содержание ртути в твердом осадке снега (мг/кг), K_c – коэффициент концентрации ртути в твердом осадке снега относительно фона, P_{Hg} – среднесуточный приток ртути с пылевыми частицами на снежный покров (мг/км² сут), K_{aa} – коэффициент аэрозольной аккумуляции ртути в твердом осадке снега относительно гранитного слоя континентальной земной коры, $\Phi_{об}$ – фактор обогащения твердого осадка снега ртутью по сравнению со средним составом земной коры; н.д. – нет данных; ± – стандартная ошибка среднего

Наибольшими концентрациями ртути в твердом осадке снега (2,4–3,4 фонов) среди проб из окрестностей промышленных предприятий г. Томска характеризуются пробы, отобранные в окрестностях теплоэлектростанции. Это подтверждает, что сжигание органического топлива (в среднем в зимний период года в топливном балансе Томской ГРЭС-2 доля Кузнецкого угля составляет 33–48%, природного газа – 52–67%) является одним из основных

техногенных источников эмиссии ртути [3, 7, 17]. Наименьшие содержания ртути в твердом осадке снега, сопоставимые с фоновым уровнем, установлены вблизи предприятий строительной отрасли (кирпичные, железобетонные заводы), что подтверждает ранее установленные данные о неспецифичности поступления ртути в атмосферный воздух от предприятий данной отрасли [7, 8]. Также концентрации ртути в твердом осадке снега близкие к фоновым характерны для проб, отобранных вблизи наиболее напряженных автотранспортных узлов г. Томска. Повышенное содержание ртути в твердом осадке снега на уровне 3,4 фонов в пробе с пересечения пр. Комсомольского и ул. Герцена в сравнение с другими перекрестками города, вероятно, обусловлено влиянием от близ расположенных промышленных объектов (Томская ГРЭС-2, манометровый завод).

Ртутная нагрузка, являясь мультипликативной функцией среднесуточной пылевой нагрузки и содержания ртути в твердом осадке снега, характеризуется сопоставимыми величинами для всех 3-х рассматриваемых категорий территорий г. Томска (в среднем 17,9–23,9 фонов). При этом наиболее контрастные превышения фона по уровню среднесуточного притока ртути на снежный покров наблюдаются в окрестностях Томской ГРЭС-2, что аналогично ранее установленным ореолам повышенной ртутной нагрузки на данную территорию г. Томска [7]. Повышенные величины притока ртути на снежный покров наблюдаются и в некоторых городских зонах отдыха (территория Белого озера, Лагерный сад). Вблизи наиболее загруженных автотранспортных узлов города (пл. Транспортная, Суворовское кольцо, перекрестки ул. Пушкина и ул. Яковлева, ул. Алтайская и ул. Красноармейская) величины ртутной нагрузки, составляющие от 25,4 до 50 фонов, обусловлены общим высоким уровнем пылевой нагрузки на снежный покров.

Расчет коэффициента аэрозольной аккумуляции показал, что твердый осадок снега, значительно обогащен ртутью ($K_{aa} > 1$) относительно гранитного слоя литосферы. Результаты расчета фактора обогащения, который больше 1 для всех проб твердого осадка снега подтверждают, что поступление ртути на территорию г. Томска носит, вероятно, техногенный характер [18].

Таким образом, в результате проведенных исследований на территории г. Томска в марте 2014 г. было установлено, что наибольший уровень пылевой нагрузки на снежный покров характерен для территорий вблизи автотранспортных узлов города, наименьший – на территории зон отдыха. Содержания ртути в твердом осадке снега на территории г. Томска в 2014 г. характеризуется более низкими величинами в сравнении с результатами ранее проводившихся исследований [7], однако установлено сохранение основных вероятных источники эмиссии ртути в атмосферный воздух г. Томска – теплоэлектростанция и манометровый завод. Величина ртутной нагрузки на территорию г. Томска распределена относительно равномерно, хотя и отмечаются локальные аномалии, связанные в основном с высоким уровнем общей пылевой нагрузки на снежный покров. Расчеты эколого-геохимических критериев ртутной нагрузки на территорию г. Томска показали, что источник поступления ртути, вероятно, носит техногенный характер.

1. Clarkson T.W. Mercury: major issues in environmental health // *Environmental Health Perspectives*. 1993. № 100. p. 31–38.
2. Facemire C., Augspurger T., Bateman D., Brim M., Conzelmann P., Delchamps S., Douglas E., Inmon L., Looney K., Lopez F., M. Morrison, Morse N., Robison A. Impacts of mercury contamination in the southeastern United States // *Water, Air, & Soil Pollution*. 1995. № 80. p. 923–932.
3. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города // М.: ИМГРЭ. 1992. 169 с.
4. Meili M. The coupling of mercury and organic matter in the biogeochemical cycle e towards a mechanistic model for the boreal zone // *Water, Air, and Soil Pollution*. 1991. № 56. p. 333–347.
5. Кузубова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н. Метилртуть в окружающей среде (распространение, образование в природе, методы определения) Аналит. обзор // Новосибирск: ИНХ СО РАН. 2000. 82 с.
6. Гладышев В.П. Хемодинамика и мониторинг ртути в окружающей среде // Материалы Симпозиума «Контроль и реабилитация окружающей среды» / под общ. ред. М.В. Кабанова, Н.П. Солдаткина. Томск: Изд.-во «Спектр» Института оптики атмосферы СО РАН. 2000. с. 34–38.
7. Таловская А.В., Филимоненко Е.А., Осипова Н.А., Язиков Е.Г. Ртуть в пылеаэрозолях на территории г. Томска // *Безопасность в техносфере*. 2012. №. 2. С. 30–34.

8. Филимоненко Е.А., Ляпина Е.Е., Таловская А.В., Осипова Н.А. Динамика распределения ртути в снеговом покрове в зоне воздействия промышленных предприятий г.Томска // Десятое сибирское совещание по климато-экологическому мониторингу: материалы докладов. 2013. Томск: Аграф-Пресс. С. 370–382.
9. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами. М.: ИМГРЭ. 1982. 111 с.
10. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.186 № 2932-83. М.: Госкомгидромет. 1991. 693 с.
11. Язиков Е.Г., Таловская А.В., Жорняк Л.В. Оценка эколого-геохимического состояния территории г. Томска по данным изучения пылеаэрозолей и почв. Томск: Издательство Томского политехнического университета. 2010. 264 с.
12. Ляпина Е.Е., Головацкая Е.А., Ипполитов И.И., Прейс Ю.И. Ртуть в природных объектах Западной Сибири // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. №17. С. 167–173.
13. Pacheco A.M.G., Freitas M.D.C. Trace-element enrichment in epiphytic lichens and tree bark at Pico Island, Azores, Portugal // Journal of the Air and Waste Management Association. 2009. Vol. 59. № 4. p. 411–418.
14. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–572.
15. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих нижнюю часть континентальной коры // Геохимия. 2003. № 7. С. 785–792.
16. Шатилов А.Ю. Вещественный состав и геохимическая характеристика атмосферных выпадений на территории Обского бассейна: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. 2001. Томск. 24 с.
17. Streets D.G., Hao J.M., Wu Y., Jiang J.K., Chan M., Tian H.Z. Anthropogenic mercury emissions in China // Atmospheric Environment. 2005. № 39. p.7789–806.
18. Добровольский В.В. Основы биогеохимии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений // М.: Издательский центр «Академия». 2003. 400 с.

РТУТЬ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ, ГАЗОПАРОВЫХ КОНДЕНСАТАХ И ВОДАХ ТЕРМ КАМЧАТКИ

Фяйзуллина (Мухамадиярова) Р.В., Алехин Ю.В.
Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
rinutiya@mail.ru

Настоящая работа представляет собой обзор наших последних аналитических данных для ртути в воздухе, почвах и термах Камчатки, который послужил базой для расчётов и оценки транспорта ртути в газо-гидротермальных (двухфазных) флюидных системах [1]. Термы Камчатки всегда привлекали внимание исследователей, изучающих генезис гидротермальных месторождений. Минеральный и газовый состав различных термальных источников обусловлен как газами магматической природы, так и активизацией транспорта в метеорных водах под действием температурного поля магматических очагов. Газопаровой поток глубинной ртути через разломы в земной коре, вулканы и молодые геологические структуры, и нисходящий поток с атмосферными выпадениями, несомненно, требуют более точных оценок при количественном описании геохимического цикла ртути. Для анализа составляющих цикла в качестве основных районов выбраны вулcano-тектоническая структура Узон, Апапельские термальные источники и Мутновская геотермальная система. При сравнительном анализе мы используем наши и литературные данные по этим термам Камчатки, включая данные по скважинам ГеоТЭС, термам влк. Карымский и др. Это позволяет обобщить новые результаты, расширяющие представления о геохимических особенностях и закономерностях миграции форм ртути в условиях камчатских терм, в том числе при возможном аэрозольном переносе в капельножидкой водной фазе.

Комплекс работ по исследованию ртути в термах включал в себя отбор твердых, жидких проб. Пробы термальных вод предварительно фильтровались через мембранные фильтры фирмы «Владипор» с размером пор 0,2 мкм, затем отбирались в специальные преформы из полиэтилена высокой плотности. Сразу после отбора жидких проб проводилась их консервация серной кислотой H_2SO_4 и раствором $KMnO_4$. Все пробы анализировались в Лаборатории экспериментальной геохимии МГУ методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) на универсальном комплексе УКР-1МЦ в соответствии с МУК 4.1.1468-03, МУК 4.1.1469-03 и МУК 4.1.1471-03 для воздуха, жидких и твёрдых проб соответственно. Твердые пробы анализировались методом термоэмиссии на приставке УВН-1А (результаты измерений представлены в таблицах 1, 2), жидкие - методом «холодного пара» на приставке ПАР-3м (в таблице 3 мы приводим результаты для термальных и талых вод кальдеры Узон). В качестве восстановителя был выбран борогидрид натрия.

Для учёта влияния сложной матрицы камчатских терм на аналитический сигнал была выбрана проба КМЧ-09/32 и проанализирована «методом добавок» как проба с наибольшей минерализацией и с наибольшей концентрацией ртути. Было установлено, что матричные эффекты практически отсутствуют, учитывая, что концентрация ртути в пробе определена как 10,8 мкг/л, а найденная (рис. 1) «методом добавок» 10,2 мкг/л. Стоит принять во внимание, что на момент повторного анализа проба хранилась уже более 2 месяцев и расхождения, вероятно, связаны с небольшой потерей ртути из пробы.

Несмотря на консервирование жидких проб, всегда существует вероятность плохой сохранности ртути в них, однако, как нами было ранее показано [2], при концентрациях не менее 0,5 мкг/л сохранность отвечает требованиям достоверного количественного анализа. Проба КМЧ-09/32 является одной из контрольных проб, анализ которой проводился с интервалом 2 месяца. Проверка показала, что за 2 месяца из проб, законсервированным подобным образом «потери» составили 0,4%, что укладывается в интервал ошибки аналитических измерений выбранного метода.

Таблица 1. Валовые содержания ртути в гейзеритах кальдеры Узон, Камчатка

Проба	Место отбора	GPS-привязка	Hg, мкг/г (n=3)
PALGEY	северная часть рудного поля (II участок, палеогейзерит)	N 54°29.971' E 160°00.291'	2.51±0.13
ОРАНЖ	Оранжевое поле	N 54°30.397' E 160°00.073'	7.48±0.64
И9-2 тв.	III участок Восточного поля, на изливе скважины	N 54°30.060' E 160°00.253'	8.5±0.1
И9-4 тв.	нефтяной участок Восточного поля (III участок)	N 54°30.019' E 160°00.099'	24±6
И9-5 тв.	I участок Восточного поля, в 20 м от котла Молочный	N 54°29.926' E 160°00.919'	3.85±0.16
И9-8 тв.	северная часть II участка Вост. поля, котёл «Аурипигментовый-2»	N 54°29.999' E 160°00.337'	1.58±0.04
И9-9/1 тв.	скважина в центр. части рудного поля (II участок)	N 54°29.989' E 160°00.315'	0.026±0.001
И9-9/2 тв.	скважина в центр. части рудного поля (II участок)	N 54°29.989' E 160°00.315'	0.037±0.003
И9-9/3 тв.	скважина в центр. части рудного поля (II участок)	N 54°29.989' E 160°00.315'	0.111±0.015
И9-12 тв.	близ источника «Центральный» (II участок)	N 54°29.982' E 160°00.219'	3.12±0.11
И9-16 тв.	южная часть рудного поля (II участок)	N 54°29.966' E 160°00.332'	13±2
И9-17 тв.	в 5 м западнее от точки И9-16 (II участок)	N 54°29.966' E 160°00.325'	26.8±3.2
И9-21 тв.	паровый выход, северная часть Западного поля	N 54°29.955' E 159°56.882'	2.68±0.18
И9-24 тв.	I участок Восточного поля, за серным бугром	N 54°29.896' E 160°00.849'	42±11

Таблица 2. Оценки валового содержания Hg в отложениях термальных котлов и почвах кальдеры влк. Узон, Камчатка

Проба	Место отбора	GPS-привязка	Описание пробы	Hg, мкг/г (n=3)
ПЭТ-09/1	в непосредственной близости к дому вулканологов, горизонт 0–10 см	N 54°30' 053" E 160° 00' 829"	оторфованный гумус с корнями растений и органикой средней разложённости	0,064±0,002
ПЭТ-09/2	в непосредственной близости к дому вулканологов, горизонт 10–15 см	N 54°30' 053" E 160° 00' 829"	вулканический аллювиальный песок маара оз. Дальнее	0,008±0,001
ПЭТ-09/3	серный пляж озера Хлоридное (II участок)	-	материал серного пляжа оз. Хлоридное	2,03±0,37
ПЭТ-09/4	у смотровой площадки, близ грязевых вулканов (II участок)	N 54°30' 035" E 160° 00' 335"	каолинистая глина (сухие осколки) без пирита	16,6±1,7
ПЭТ-09/5	у смотровой площадки, близ грязевых вулканов (II участок)	N 54°30' 033" E 160° 00' 341"	каолинистая глина (влажная кремообразная глинистая масса) с некоторым содержанием пирита	8,09±1,4
ПЭТ-09/6	у смотровой площадки, близ грязевых вулканов (II участок)	N 54°30' 032" E 160° 00' 352"	каолинистая глина (жидкая глинистая масса) с большим содержанием пирита	76±12
ПЭТ-09/7	у смотровой площадки, близ грязевых вулканов, северо-западнее тропы (II участок)	N 54°30' 028" E 160° 00' 367"	глинистый материал красно-бурого цвета (наличие гидроокислов железа)	37±2,5

*Таблица 3. Оценка концентраций ртути (мкг/л) в термальных
и талых водах кальдеры Узон, Камчатка*

Проба	t воды источника, °C	pH источника	lg mH ₂ S источника	GPS-привязка	Hg, мкг/л (n=3)
КМЧ-09/02	97,5	7,45	−4,57	N 54°30,060' E 160°00,253'	0,73±0,02
КМЧ-09/04	97,6	5,35	−5,07	N 54°30,058' E 160°00,147'	7,6±0,08
КМЧ-09/06	42,2	3,23	−3,17	N 54°30,019' E 160°00,099'	0,93±0,03
КМЧ-09/08	86,7	5,35	−4,79	N 54°30,027' E 160°00,085'	2,82±0,04
КМЧ-09/12	94,7	6,01	−4,60	N 54°30,034' E 159°59,973'	1,21±0,02
КМЧ-09/14	91,4	5,03	−7,20	N 54°30,001' E 160°00,324'	2,04±0,04
КМЧ-09/16	98,5	6,10	−13,79	N 54°29,974' E 160°00,315'	0,52±0,014
КМЧ-09/18	63,0	5,63	−8,53	N 54°29,999' E 160°00,337'	1,33±0,02
КМЧ-09/20	99,0	7,03	−9,74	N 54°29,989' E 160°00,315'	1,03±0,03
КМЧ-09/22	94,0	6,20	−8,85	N 54°30,010' E 160°00,110'	1,34±0,01
КМЧ-09/26	74,5	5,58	−4,79	-	1,40±0,03
КМЧ-09/28	87,4	6,38	−5,94	N 54°29,979' E 160°00,732'	0,86±0,023
КМЧ-09/30	90,0	7,15	−5,19	N 54°29,978' E 160°00,122'	3,54±0,03
КМЧ-09/32	28,4	3,56	−4,12	N 54°29,927' E 160°00,501'	10,8±0,2
КМЧ-09/34	86,0	5,91	−5,75	N 54°29,982' E 160°00,219'	0,76±0,021
КМЧ-09/36	39,0	4,79	−21,06	N 54°29,970' E 160°00,890'	2,95±0,01
КМЧ-09/46	4,0	7,04	−25,17	—	0,54±0,012
КМЧ-09/48	20,0	7,18	—	—	0,50±0,010
КМЧ-09/50	96,4	6,89	−13,32	N 54°30,426' E 160°00,035'	1,13±0,01
КМЧ-09/52	98,1	6,15	−9,39	N 54°30,444' E 160°00,041'	2,79±0,02
КМЧ-09/54	76,5	5,33	−5,81	N 54°30,019' E 160°00,414'	0,54±0,004
КМЧ-09/58	67,5	6,46	−5,78	N 54°29,963' E 160°00,651'	0,52±0,010
КМЧ-09/64	24,3	5,87	−12,68	N 54°29,936' E 160°00,705'	0,43±0,003
КМЧ-09/66	82,0	5,94	−8,58	N 54°29,939' E 160°00,713'	0,73±0,002

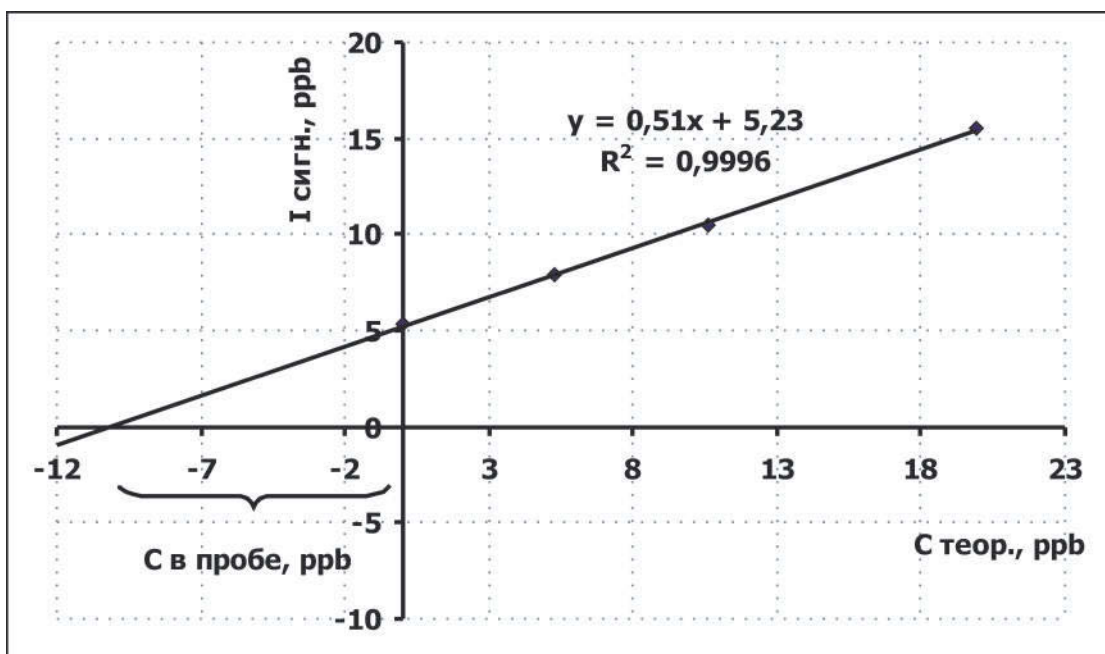


Рис. 1. Результаты анализа пробы КМЧ-09/32 «методом добавок»

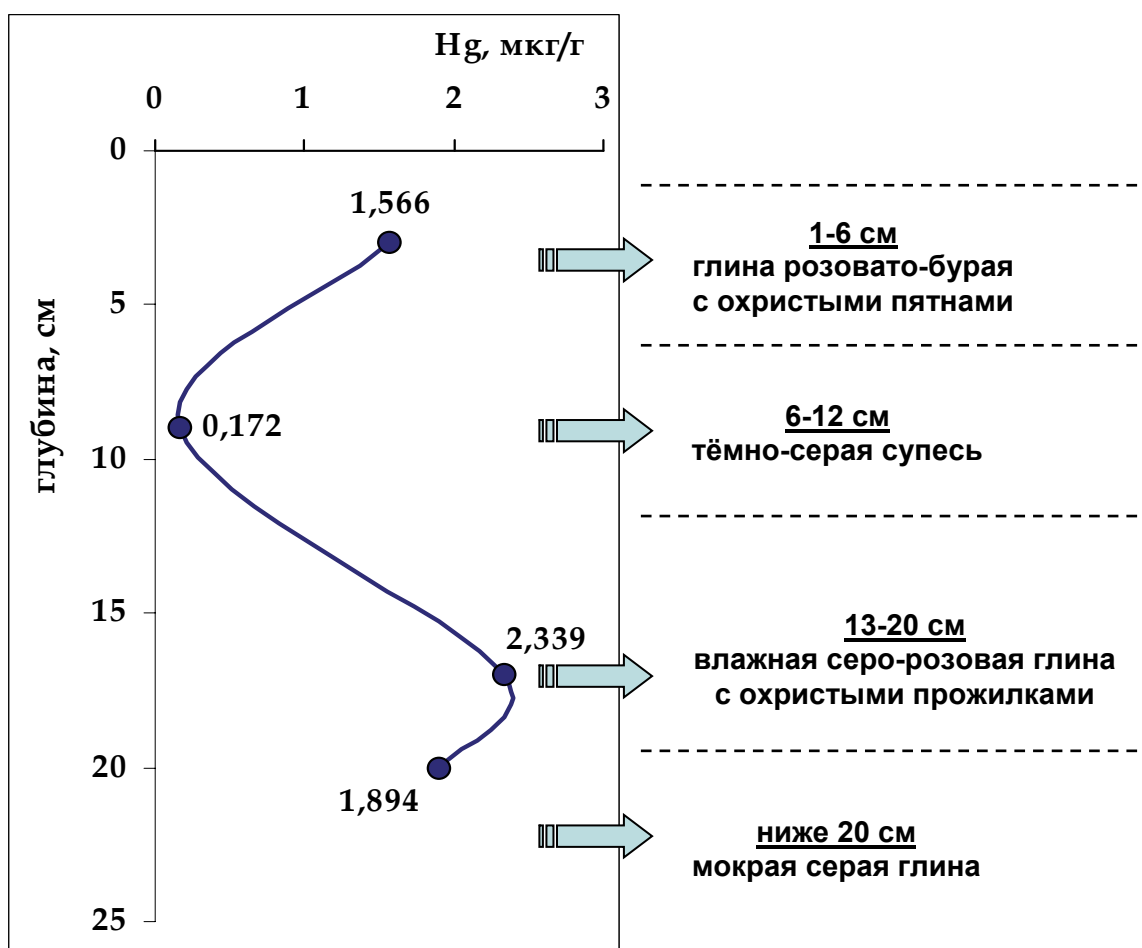


Рис. 2. Распределение ртути по глубине в пробах, отобранных из шурфа на термальном поле источников «Академии Наук» в районе оз. Карымское, Камчатка

Среди множества проанализированных твёрдых проб (табл. 1, 2, рис. 2, а также наших результатов, приведённых в работах [3–6]) особое внимание обращают на себя вулканические почвы или так называемые андосоли. В результате постоянного отложения

аэральных пеплов образуются слоистые почвы, профиль которых представляет собой чередование пепловых прослоек и погребённых гумусовых горизонтов. Такие почвы отличаются рыхлым сложением, большой водопроницаемостью, хорошей аэрацией, высоким потенциальным плодородием. Скорость нарастания почвенного профиля сверху благодаря отложениям аэральной пирокластики зависит от расстояния до очагов вулканизма. На рис. 2 хорошо прослеживаются погребённые под новой порцией пепла почвы из шурфа близ активно действующего влк. Карымский. Из-за специфики почвообразования в подобных районах обычно успевают образоваться лишь два первых почвенных горизонта: гумусовый (А₁) и элювиальный или горизонт вымывания (А₂). Почвенный разрез таких районов представляет собой чередование этих горизонтов. Для горизонта А₁ характерны большие содержания ртути, для горизонта А₂ – меньшие.

По результатам проведения многочисленных серий прямых прокачек атмосферного воздуха в разных регионах (более 2 тысяч) получены данные [2, 4, 5], которые позволяют сделать вывод о том, что содержания в атмосферном воздухе подвержены закономерным суточным и сезонным вариациям и находятся в зависимости от климатических условий [7–9 и др.]. В период дождей и ливней содержания ртути в атмосферном воздухе стремятся к пределу обнаружения (т.е. происходит её вымывание из атмосферы), а в солнечные периоды они существенно выше и достигают нескольких десятков нг/м³, что связано с периодами активизации её термоэмиссии. Наши мониторинговые наблюдения показали, что закономерные вариации значимы и меняются ото дня ко дню. Отличие состоит лишь в том, что в районах, удалённых от явных источников загрязнений, колебания происходят в небольших пределах. Так, содержание ртути в воздухе в районе Апательских источников (группа Верхнее-Апательских источников [3]) в среднем составило 140±13 нг/м³ (n = 10), а в воздухе в районе Мутновского вулкана (группа источников Дачные) – 83±8 нг/м³ (n = 10). В районах же, удалённых от терм, мы наблюдали привычные для незагрязнённого атмосферного воздуха значения: в среднем 2,7 нг/м³ (n = 150).

1. Алехин Ю.В., Фяйзуллина Р.В. Валовые содержания ртути в конденсированных фазах терм Камчатки, доминирующие формы переноса, плотности потоков и балансовые оценки // Материалы II Международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». Новосибирск, 2015. Данный сборник.

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

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

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

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

6. Мухамадиярова Р.В., Смирнова А.С. Определение ртути в природных твердых пробах // Вестн. Моск. ун-та. Сер 4. Геология. 2014. № 1. С. 43–47.

7. Pleijel K., Munthe J. Modelling the atmospheric mercury cycle – chemistry in fog droplets // *Atm. Environ.*, 1995. Vol. 29. № 12. P. 1441–1457.

8. Schroeder W.H., Anlauf K.G., Barrie L.A., Lu J.Y., Steffen A., Shneeberger D.R., Berg T. Arctic springtime depletion of mercury // *Nature*, 1998. Vol. 394. P. 331–332.

9. Steffen A., Schroeder W., Macdonald R., Poissant L., Konoplev A. Mercury in the Arctic atmosphere: An analysis of eight years of measurements of GEM at Alert (Canada) and comparison with observations Amderma (Russia) and Kuujuaupik (Canada) // *Sci. Tot. Environ.*, 2005. Vol. 342. P. 185–198.

ANALYTICAL TOOLS FOR SPECIATION OF Hg IN AQUEOUS MEDIA IN WFGD TO CONTROL OXIDATION/REDUCTION CHEMISTRY OF MERCURY

Ermira Begu^{1,2}, Yaroslav Shlyapnikov^{1,2}, Andrej Stergaršek³, Peter Frkal³, Milena Horvat^{1,2}

¹*Department of environmental sciences, Jozef Stefan Institute, Jamova 39, Ljubljana, Slovenia*

²*International Postgraduate School 'Jozef Stefan', Jamova 39, Ljubljana, Slovenia*

Department of Inorganic Chemistry and Technology, Jozef Stefan Institute, Jamova 39, Ljubljana, Slovenia

In the wet flue gas desulphurization (FGD) process with forced oxidation, very soluble oxidised mercury (Hg^{2+}) is retained in the scrubbing solution while elemental Hg (Hg^0) is not retained, leaves the WFGD and it is emitted to the atmosphere. In previous work it was experimentally shown that the complex chemistry in WFGD solution can be modified so that dissolved Hg^0 (DEM) is oxidised by air introduced for the oxidation of S(IV) to S(VI) compounds. Chemical properties of the WFGD system dictate whether elemental mercury will be oxidised and dissolved in the scrubber solution or will the oxidised form of mercury be reduced and re-emitted from the solution to the atmosphere. With proper chemical conditions the Hg^0 removal efficiency from the gaseous phase achieved in laboratory testing was from 70 to over 95%. Based on the experimental data a chemical model of the system was developed where the important reactions that have been identified by experiments were included.

In order to control the oxidation/reduction processes continuous method for speciation of dissolved elemental Hg (DEM) and divalent mercury (reactive Hg – RHg) was developed and validated. It is based on flow injection analysis where gaseous Hg in liquid is partitioned between aqueous and gaseous phase and separated in gas-liquid separator. Mercury in gaseous phase is then determined by gold amalgamation cold vapour atomic absorption spectrophotometry (CV AAS) detector. RHg is measured by the same principle, with the addition of SnCl_2 to reduce Hg^{2+} to Hg^0 . RHg is then determined by the same method as DEM. Validation steps included stability testing, linearity, robustness of analytical conditions, LOD and uncertainty validation. Issues related to proper calibration of the system has been identified as of primary concern to demonstrate comparability of data.

The method has been tested in small pilot experimental set up simulating wet limestone WFGD and the results have confirmed that continuous measurements of DEM and RHg provide experimental data for mercury oxidation kinetics as well as the kinetics of removal of Hg(II) from solution. Continuous measurements can thus be used as a diagnostic tool for the efficiency of DEM removal in the WFGD.

МАСШТАБЫ МИГРАЦИИ РТУТИ ПРИ СИБИРСКИХ ЛЕСНЫХ ПОЖАРАХ

Щербов Б.Л.

Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск

boris@igm.nsc.ru

Вступление

В Сибири сосредоточено 80% лесного массива России. Ежегодно на этой территории происходит 30 тысяч пожаров, за пожарный период сгорает около 20 млн. тонн биомассы. В результате в атмосферу выбрасывается 2 млн. тонн продуктов горения [1]. При этом влияние аэрозольных эмиссий может простираться на сотни и тысячи километров. В настоящее время ведущая роль человека в возникновении лесных пожаров никем не оспаривается – более чем в 90% случаев возгорания обязано ему. Антропогенная проблема в лесной пирологии возникла не сегодня. Например, освоение Сибири сопровождалось повышением частоты пожароопасных сезонов по схеме: 17–18 века 2–3 раза в столетие, 19 век – 11–26 раз, 20 век – 2–3 раза за десять лет [2]. Сюда же можно приплюсовать наблюдаемые нами пожарные сезоны 1997, 2010, 2011, 2013 гг., когда в Новосибирской области, Алтайском и Красноярском краях выгорели десятки и сотни тысяч га. В дымовые шлейфы лесных пожаров вовлекаются различные органические соединения, химические элементы, среди которых обнаруживаются тяжелые металлы и искусственные радионуклиды. По степени активного выноса из пожарищ ртуть вместе с другими токсикантами (Cd, Pb, As, ^{90}Sr , ^{137}Cs и другие) стоит в самом начале миграционных рядов. Прогнозы неутешительны: в 21 веке количество и размеры лесных пожаров будут возрастать, затронув все регионы Сибири и Дальнего Востока.

Объекты и методы исследования

20-летними экологическими исследованиям нашей лаборатории в различных регионах Сибири (Республики Алтай, Бурятия, Тыва и Саха (Якутия), Ямало-Ненецкий АО, Алтайский и Забайкальский края, Новосибирская, Кемеровская, Томская, Иркутская области) изучено содержание тяжелых металлов, естественных и искусственных радионуклидов в различных компонентах лесного биогеоценоза (лесные подстилки, мхи, лишайники, хвоя деревьев и др.). Как видно из таблицы 1, среди всех лесных горючих материалов (ЛГМ) лесные подстилки характеризуются самым высоким содержанием ртути.

В некоторых регионах обследовано 25 пирологических объектов, включающих в себя выгоревшие и фоновые площади. Большинство из них относится к возрасту от 1–3 до 5–10 лет, некоторые были обследованы практически сразу после пожара. Там, где это было возможно, опробовались наветренные и подветренные стороны пожарищ. Выбирались участки с одинаковыми ландшафтными показателями. Отбор проб проведен стандартным стальным кольцом (высота 50 мм, диаметр 82 мм), применяемым при экогеохимических исследованиях. В пробы на фоновых участках попадали все наземные лесные горючие материалы без их идентификации: опад, лесные подстилки или верхний (дерновый) слой лесных почв, мхи, лишайники и мелкие сучья, на пожарище – продукты их горения и также верхний слой почв. В подавляющем количестве пирологических объектов основным материалом в кольце служили лесные подстилки – наиболее информационный компонент лесного биогеоценоза. Это основывалось на том, что, во-первых, среди всех компонентов лесного биогеоценоза именно они служат самым значимым геохимическим барьером на пути миграции элементов, поступающих из атмосферы или из почвообразующих пород. Во-вторых, они распространены во всех лесах Сибири. В-третьих, подсчет запасов лесных подстилок в каждом конкретном случае не составляет никаких проблем, к тому же на этот счет существуют компетентные литературные данные об их средних значениях. Аналитические данные именно по лесным подстилкам позволили установить количественную сторону атмосферной миграции элементов из пожарищ.

Для сравнения средних значений данных достаточным считался отбор 10–15 проб с различных участков объекта. В некоторых случаях за пределами гари он ограничивался меньшим количеством образцов из-за изменения ландшафтных условий (смена растительно-

сти или ровной поверхности на болота, овраги, речные поймы и т.п.). Иногда эти же причины ограничивали и распространение огня.

Атомно-абсорбционное определение содержания тяжелых металлов осуществлено пламенными и электротермическим методами атомизации, а Hg – методом “холодного пара” [3, 4]. Применялись спектрометры SP-9 фирмы Poe-Unikam в пламенном варианте “воздух – ацетилен” и “закись азота – ацетилен”, прибор 3030B с ртутно-гидридной приставкой MHS-20 и спектрофотометр 3030Z (Perkin-Elmer).

Все исследования выполнены в Аналитическом центре и лаборатории геохимии редких элементов и экогеохимии ИГМ СО РАН, аккредитованных в «Системе аккредитации аналитических лабораторий (центров)» и зарегистрированных в Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии № РОСС RU 0001.510590. Пределы обнаружения ртути в почвах и растениях составляют 0,01 мкг/г.

Результаты и обсуждение

Сравнение содержаний элементов на свежих и выгоревших площадях позволило выделить две группы, противоположные по характеру поведения в лесных пожарах. В первую группу вошли активно мигрирующие в составе дымовых аэрозолей и пыли Hg, Cd, Zn, Mn, As, Sb, Pb, а также искусственные радионуклиды ^{90}Sr и ^{137}Cs , в меньшей степени Pu. Атмосферная эмиссия некоторых из них при полевых верховых пожарах достигала 50–60 % исходного содержания. Вторая группа, инертно накапливающихся элементов, остается в площади пожарища и представлена Cu, V, Mg, Cr, Ni, Co и другими элементами [5].

Высокие температуры лесных пожаров послужили основой для рассмотрения поведения элементов в зависимости от их температуры кипения (а значит, и испарения) без учета форм их нахождения в исходном материале. Приведенная на рисунке 1 зависимость, построенная на обобщенных данных, показывает: чем ниже температура кипения элемента, тем выше его способность к вовлечению в атмосферную миграцию. Поэтому ртуть, имеющая самые низкие термические показатели ($T^{\circ}\text{C}=357$), в миграционном ряду стоит на первом месте.

Выносимые элементы частично оседают на подветренных площадях пожарищ, увеличивая содержание в лесных подстилках, хвое, мхах, лишайниках и т.д. Наши исследования в Байкальском регионе показали, что в почвах, попавших под влияние дымового шлейфа, содержание ртути увеличилось на 75%. Там же вблизи низовых пожаров и внутри пожарища эпифитные лишайники рода *Usnea*, собранные с деревьев на высоте 4–5 м, обогащены по сравнению с фоновыми пробами Hg – в 2,1 раза, Cd – в 1,4 и Pb – в 1,27 [6]. Подобные явления отмечены нами и в других регионах. Однако распространение дымовых шлейфов при определенных условиях на тысячи километров и способность, например, радиоцезия переноситься субмикронными аэрозолями на такие расстояния позволяют считать, что дополнительное загрязнение ландшафтов не ограничивается лишь примыкающими к пожарищам площадями. По аналогии с радиоцезием, можно утверждать и широкий ореол распространения ртути.

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что ртуть вовлекается в дымовые шлейфы при любом типе пожара. Этот показатель служит одним из основных факторов, влияющих на интенсивность миграции того или иного элемента [5]. Например, на пожарище в районе пп. Ерестная и Каменка (Новосибирская обл.) среднее содержание ртути на фоновых площадях составляет 0,089 г/т, на участках от низового пожара – 0,061 г/т (вынос около 31,5%), а на пройденных повальным верховым огнем – 0,039 г/т (вынос 56,2%), т. е. на 36% меньше. Отсутствие ветра при низовых пожарах способствует перераспределению ртути по ярусам леса. Это обстоятельство не позволяет количественно определить масштабы ее атмосферной миграции. Поэтому для примера разберем конкретный объект.

Ракитовское пожарище расположено в ленточных борах Алтайского края. Его исходные данные: год возникновения – 1997, год обследования – 2000, размеры – 26 тыс. га, тип пожара – полевой верховой. Запасы лесной подстилки в борах – 10,8 т/га [5], среднее содержание – 0,037 г/т, на 1 га – 0,4 г, на всей площади – 10,4 кг, вынос – 48,6%. Легко подсчитать, что из Ракитовского пожарища в дымовой шлейф было вовлечено более 5 кг ртути.

Таблица 1. Среднее содержание тяжелых металлов в лесных горючих материалах Сибири

Эл-т	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Cr	Ni	Co	Sb	V	Hg
Лесные подстилки											
n	138	120	121	120	133	135	133	135	125	135	138
X	0,132	10,9	10,0	55,0	1001	16	7,2	3,1	0,24	12,2	0,115
S ²	0,106	8,9	6,3	43	993	16,5	1,8	0,23	0,23	8,1	0,074
Лишайники											
n	123	120	122	121	122	120	123	123	92	119	122
X	0,137	22,4	4,3	20,9	156	3,9	1,9	0,51	0,44	3,2	0,081
S ²	0,114	74,8	5,0	7,2	139	5,1	1,2	0,72	0,64	1,9	0,122
Мхи											
n	98	95	95	96	92	95	95	97	94	94	98
X	0,172	6,4	5,9	39	420,6	5,8	3,7	1,26	0,12	5,56	0,103
S ²	0,079	2,1	1,8	11,3	228	4,2	2,5	0,74	0,07	3,00	0,048
Травы											
n	54	55	57	57	55	54	53	54	55	22	52
X	0,097	1,2	5,1	24	90	2,8	1,7	0,18	0,06	0,54	0,019
S ²	0,083	0,8	3,0	14	66	2,7	1,5	0,15	0,07	0,48	0,011
Хвоя											
n	121	121	121	121	121	121	121	121	121	91	121
X	0,094	1,42	3,0	34	366	1,2	1,4	0,19	0,068	0,51	0,024
S ²	0,111	1,06	1,0	15	217	1,1	1,1	0,18	0,059	0,31	0,020

Примечание: n – количество анализов, X – среднее, S² – среднеквадратичное отклонение.

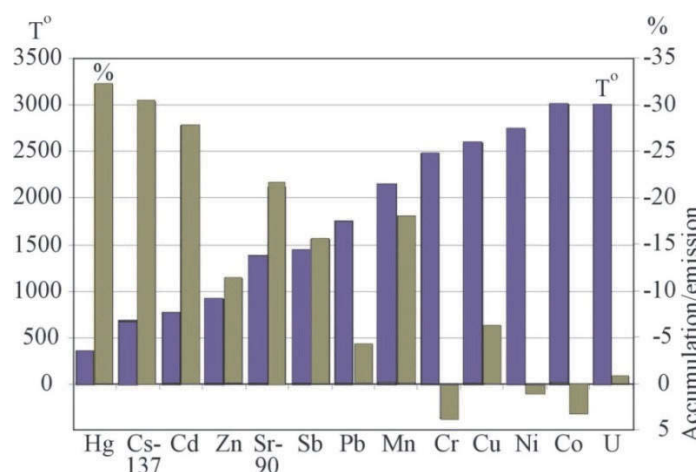


Рис. 1. Зависимость величины миграции элементов от температуры их кипения.

Вместе с ртутью в дымовую эмиссию вовлекаются и другие элементы. Поэтому для рассмотрения более широкого их круга приведем пример другого пожарища в тех же ленточных борах. Это Бастан-Николаевский объект на границе с Казахстаном. Его размер гари – 13 тыс. га: 10 тыс. га на Российской стороне, 3 – на Казахской. В результате пожара в атмосферу было вынесено кадмия 13,8 кг, ртути – 3,6 кг, селена – 36,5 кг, мышьяка – 54,5 кг, свинца – 650 кг, цинка – 2,2 т, марганца – 28 т, стронция -90 – $1,57 \times 10^9$, цезия-137 – $3,8 \times 10^{10}$, плутония – 2×10^8 .

Наш количественный подсчет ежегодной миграции некоторых тяжелых металлов и искусственных радионуклидов в среднем для Сибири основывается на следующих данных: минимальная ежегодная площадь пожарищ в Сибири – 5 млн. га [7]; средний запас лесной подстилки в лесах Сибири – 11 т/га [8]. Те же арифметические действия, что были показаны выше для конкретных пожарищ, дали следующие значения ежегодной атмосферной эмиссии химических элементов от пожаров в Сибири (тонн): Hg – 2,7, Cd – 5,2, Pb – 145, Zn – 511,5, Mn – 8,1 (тыс.), Sb – 4,2, Cs¹³⁷ – $1,82 \times 10^{12}$ Бк или 49,3 Ки, Sr⁹⁰ – $4,75 \times 10^{11}$ Бк или 12,8 Ки. [5].

Загрязнения элементами-мигрантами новых площадей ни у кого не вызывает сомнения. Это позволяет рассмотреть одну из самых важных проблем лесной пирологии – определение количественной стороны атмосферной миграции химических элементов. Решение этой проблемы имеет не только научный, но и практический интерес. Попытки такого рода в научных исследованиях существуют. Это можно сделать опосредованно, например, для ртути через эмиссию СО. Полученные таким образом оценки ежегодной эмиссии Hg для некоторых стран Средиземноморского региона Европы (Италия, Португалия, Испания, Франция и Польша) составляют от 400 кг до 4 т. Для России эта оценка варьирует в пределах 3,4–24,8 т/год [9]. Наши данные в этот ранг укладываются, однако требуют пояснения.

Как было показано выше, подсчет средних значений основан только на анализе наземных ЛГМ, захваченных кольцом, то есть в основном лесных подстилок. Несомненно, лесные подстилки, это один из самых важных компонентов биогеоценоза. Но при лесных пожарах горят и все остальные горючие материалы, а в северных регионах, например, огромная роль в запасах ЛГМ принадлежит наземным лишайникам и мхам, которые мало уступают лесным подстилкам в отношении насыщенности тяжелыми металлами и, в частности, ртутью (см. таблицу 1). Кроме того, невысокое среднее содержание ртути в хвое деревьев, легко компенсируется огромными запасами этого компонента лесного биогеоценоза.

Заключение

Приведенные нами значения атмосферной эмиссии ртути при лесных сибирских пожарах следует считать минимальными, поскольку основаны только на анализах верхних 5 см растительно-почвенного покрова. Несомненно, для огромной территории Сибири приведенное количество этого опасного элемента не кажется угрожающим. Однако показанный выше набор элементов, мигрирующих совместно с ртутью, дает основание более внимательно рассматривать проблему дымовых шлейфов: отрицательное воздействие тяжелых металлов на живые организмы в присутствии искусственных радионуклидов возрастает в полтора-два раза. К этому следует добавить, что развернувшаяся в последние десятилетия дискуссия вокруг отрицательного влияния на живые организмы малых доз так и остается дискуссией. По-прежнему одна часть исследователей настаивает на правоте своих аргументов, другая энергично возражает. Не имея права участвовать в этой дискуссии, в заключение отмечу следующее.

Как свидетельствует глава Департамента здравоохранения Москвы, на 9 августа 2010, смертность в Москве из-за дымового шлейфа от лесных пожаров достигла уровня примерно 700 человек в день, тогда как в обычные дни это значение составляет 360–380 человек. Количество вызовов скорой помощи возросло до 10 тысяч в день (в обычные дни – 7,5–8 тысяч). Общее число госпитализаций увеличилось на 10%, госпитализаций детей – на 17 %. И еще. Согласно двухлетним исследованиям лаборатории экологии НИИ медицины труда и экологии (г. Чита), в период лесных пожаров в городе возросла обращаемость за скорой медицинской помощью в 3–4 раза, а смертность – в 10–13 раз (<http://ru.wikipedia.org/wiki/>). Автор убежден, что заметную роль в увеличении негативных явлений в здоровье людей во время лесных пожаров играют не только газы. Тяжелые металлы совместно с искусственными радионуклидами, сколько бы их ни было мало, не могут не оказывать отрицательного воздействия на человека. Однако оно может проявиться лишь спустя какое-то время. Поэтому тщательные мониторинговые наблюдения за здоровьем людей, попавших под влияние дымовых шлейфов, совершенно необходимы в постпирогенный период. Несомненно, это потребует значительных усилий со стороны санитарно-гигиенических и медицинских служб, поскольку отделить факторы дымовых шлейфов от промышленных выбросов – задача не простая. Но в Сибири существуют села в фоновых районах, где техногенный пресс на порядки ниже пирогенного.

1. Валендик Э.Н. Экологические аспекты лесных пожаров в Сибири // Сиб. экол. журнал. 1996. № 1. С.1–8.
2. Иванова Г.А. Лесные пожары: возникновение, распространение, экологические последствия. Томск: ТПИ. 1995. С. 73-75.

3. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. Новосибирск: Наука. 1986. 212 с.
4. Андросова Н.В., Бадмаева Ж.О., Аношин Г.Н. Определение общей ртути в почвах, золе и донных отложениях рек и водоемов // Тез. докл. Всесо-юзн. симпоз. "Ртуть в реках и водоемах". Новосибирск: ИНХ. 1990. С. 66.
5. Щербов Б.Л. Роль лесной подстилки в миграции химических элементов и искусственных радионуклидов при лесных пожарах в Сибири // Сиб. экол. журнал. 2012- № 2. С. 253-265.
6. Щербов Б.Л., Страховенко В.Д., Сухоруков Ф.В. Экогеохимическая роль лесных пожаров в Байкальском регионе // География и природные ресурсы. 2008. № 2. С. 60-66.
7. Валендик Э.Н., Матвеев П.М., Софронов М.А. Крупные лесные пожары. М.: Наука. 1979. 200 с.
8. Курбатский Н.П. Исследование количества и свойств лесных горючих материалов // Вопросы лесной пирологии. Красноярск: ИЛИД СО АН СССР. 1970. С. 5-58.
9. Pirrone N., Mason R. Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere. Springer. 2009. 609 p.

ОЦЕНКА СОВРЕМЕННОГО И РЕТРОСПЕКТИВНОГО УРОВНЯ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В АТМОСФЕРЕ АЛТАЯ ПО ДАННЫМ ЛЕДНИКОВОГО КЕРНА

Эйрих С.С., Эйхлер А., Тоблер Л., Малыгина Н.С., Папина Т.С., Швиковски М.
Институт водных и экологических проблем СО РАН, Барнаул
stella@iwep.ru

Ртуть, являясь глобальным загрязнителем, остается предметом постоянного внимания ученых и мирового сообщества в течение многих лет. Однако до сих пор нет определенности в отношении понимания цикла и глобального бюджета ртути, соотношения природной и антропогенной эмиссии в атмосферу, оценки потоков осаждения и ре-эмиссии [1]. Высокогорные ледники, имея наилучшее временное разрешение по сравнению с другими палеоархивами, являются наиболее подходящими природными архивами для изучения региональных особенностей атмосферной эмиссии ртути и оценки вклада природных и антропогенных источников в общее загрязнение ртутью как на региональном, так и на глобальном уровне. В настоящей работе мы представляем результаты исследования содержания ртути в слоях ледового керна ледника г. Белуха, отражающие историю атмосферного осаждения ртути за 300 летний период.

Объект, материалы и методы исследования. Для оценки современного и ретроспективного уровня загрязнения атмосферы Алтая совместной Российско-Швейцарской экспедицией в июле 2001 года в седловине г. Белуха (49°48' с.ш., 86°34' в.д., высота 4062 м) был отобран керн льда на глубину 140 метров, который был доставлен в лабораторию радиохимии и химии окружающей среды Института им. Поля Шеррера (Швейцария) в замороженном состоянии для дальнейшего гляциохимического анализа. Проведенные исследования показали отсутствие эффектов плавления и перемешивания слоев льда, что свидетельствует о пригодности этого ледника для палеоархивных исследований [2]. Датирование выполнялось комбинацией нескольких методов: ^{210}Pb , реперные даты (1963 и 1945 г.г. – по максимальной концентрации соответственно трития и плутония) и трех-параметровый подсчет годовых слоев с использованием $\delta^{18}\text{O}$ и концентраций ионов аммония [2, 3]. Все полевые и аналитические работы при отборе и анализе керна были проведены с соблюдением техники «ультрачистого протокола» [4]. Для послойного анализа ледовый керн был разрезан в «холодной комнате» на фрагменты, затем в чистой комнате (класс 100) проведена процедура их очистки: для проб фирна наружный слой удалялся керамическим ножом, для проб льда – верхний «загрязненный» слой удаляли промыванием ультрачистой водой. Эффективность очистки подтверждена анализом радиальных слоев на содержание ртути – от наружного к внутреннему. Контроль чистоты процедуры пробоподготовки осуществлялся с использованием «холостой» пробы, приготовленной из замороженной ультрачистой воды (MQ Water). Анализ проб был выполнен атомно-флуоресцентным методом на ртутном анализаторе «Mercur» (Analytik Jena, Германия). Определение ртути проводили в соответствии с методом US EPA 1631E [5], позволяющем проводить определение ртути на субнанограммовом уровне. Особочистые условия пробоподготовки и оптимизация инструментальных параметров позволили достичь предела обнаружения 0,025 нг/л [6, 7]. Контроль правильности определения осуществлялся в соответствии с требованиями метода US EPA 1631E и с использованием сертифицированных образцов сравнения проб речной воды ORMS-2 и ORMS-3 (NRCC, Канада).

Результаты и обсуждение. Послойный анализ 110 м отрезка ледового керна репрезентативно представляет атмосферную эмиссию ртути за период 1700–2001 гг. в данном регионе [8]. Концентрация ртути в керне изменяется в пределах от 0,15 до 6,14 нг/л., исключая пиковые концентрации, характеризующие кратковременные природные события. Концентрационный профиль, представленный на рис. 1, отражает как пролонгированную эмиссию ртути (природную от океанов, почв и т.д. и антропогенную от промышленности, сжигания угля и т.д.), так и кратковременные события, такие как извержения вулканов, пыльные бури,

антропогенные катастрофы. Один из наиболее высоких пиков концентраций относится к 1884 г. и является сигналом от извержения вулкана Кракатау в 1883 г. В отличие от ледниковых кернов Фремонта и Гренландии, где пиковые концентрации ртути отмечены для нескольких вулканических сигналов, в нашем керне достаточно ярко проявились лишь следующие вулканические события: Кракатау (1883) и Безымянный (1956).

Индивидуальные масштабные антропогенные события, например, авария на Тынгизской нефтяной скважине в 1985 г. также отражены в концентрационном профиле и подтверждены траекторным анализом. При этом пик ртути в 1985 году, вероятно, отражает два взаимодополняющих события: пожар на Тынгизской нефтяной скважине в течение года и транспорт ртути с пыльной бурей [9].

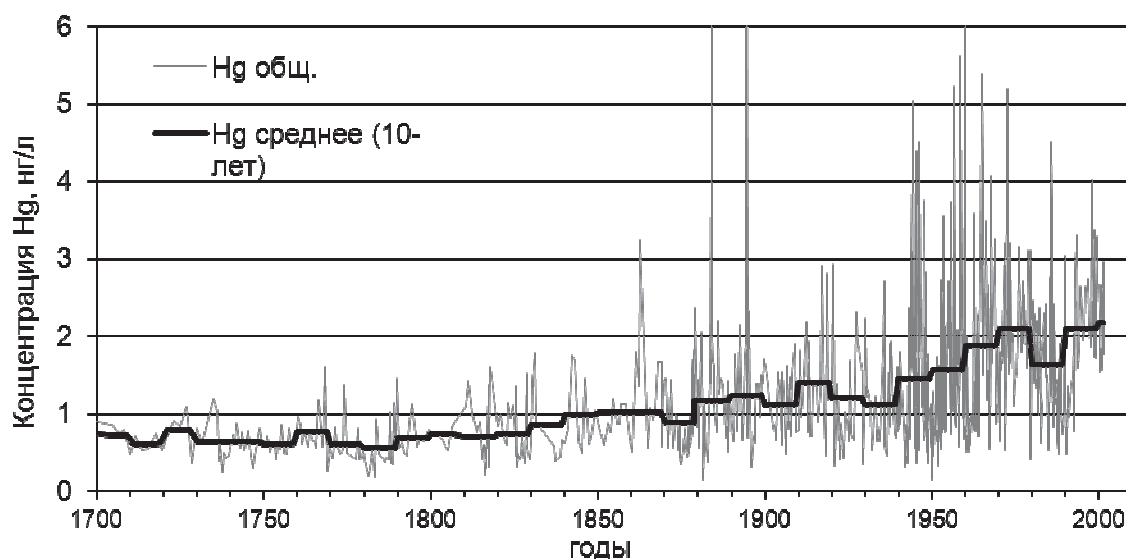


Рис. 1. Концентрация ртути в керне льда ледника Белуха с 1700 по 2001 гг.
(единичные концентрации – серая линия, усредненные по 10 годам значения – черная линия)

Исходя из мировых и региональных особенностей индустриального развития, нами были выделены 3 временных периода: доиндустриальный (1680–1850), переходный (1851–1940) и индустриальный (1941–2001). В доиндустриальный период концентрации ртути остаются на достаточно низком уровне, варьируя от 0,15 до 1,78 нг/л, при этом средняя концентрация за этот период (0,70 нг/л) находится на уровне, характерном для удаленных незагрязненных мест, таких как Гренландия ($1 \pm 0,8$ нг/л, NEEM), Арктика ($0,38 \pm 0,22$ нг/л, Mt.Oxford; $0,67 \pm 0,45$ нг/л Agassiz) [10]. Средняя концентрация ртути возрастает в переходный период до 1,13 нг/л и далее в индустриальный – до 1,75 нг/л, отличаясь всё большим диапазоном варьирования: 0,15–2,93 нг/л (в переходный), 0,15–6,14 нг/л (в индустриальный период).

Для интерпретации долговременного тренда и удаления кратковременных флуктуаций, индивидуальные точечные данные были усреднены по 10-летним периодам. Динамика изменения средне-10-летних концентраций ртути в керне льда ледника Белуха представлена на рис. 1. Оставаясь на довольно низком уровне в период 1700–1850 гг., концентрации возрастают в переходный период, отличаясь гораздо большим интервалом варьирования по сравнению с доиндустриальным периодом. Возрастание эмиссии после 1850 г. связано как с увеличением мирового производства ртути [11], так и региональным развитием горнодобывающей и металлургической промышленности на Алтае и в Казахстане [8]. Резкий рост концентраций наблюдается с начала Второй Мировой войны и достигает максимума в 1970–75 гг., после чего постепенно снижается, достигая к 1990 годам уровня 1940–50-х годов, и вновь проявляет тенденцию к повышению в последнее десятилетие.

Усредненные по 10 годам величины мы сравнили с данными по мировому производству ртути и производству ртути в бывшем СССР, вычисленными из [11], компилированные данные представлены на рисунке 2.

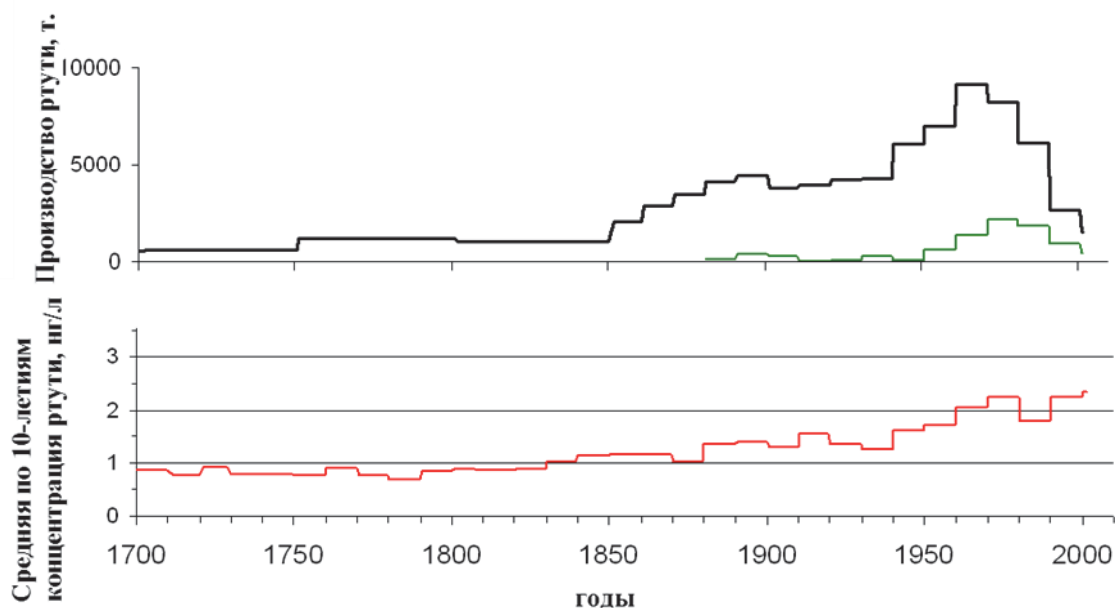


Рис. 2. Концентрация ртути в керне ледника Белуха (усредненные по 10 годам значения – красная линия), мировое производство ртути (черная линия) и производство ртути в бывшем СССР (зеленая линия).

Как видно из рис. 2, тренд изменения 10-летних концентраций Hg коррелирует с историей мирового производства ртути и производства ртути в СССР, за исключением последних лет. Будучи постоянной и довольно низкой в доиндустриальное время, концентрация ртути возрастает после 1850 г. благодаря росту мирового производства ртути и региональной эмиссии от горнодобывающей и металлургической промышленности в Алтайском регионе. Дальнейший рост концентраций ртути после 1940 г. связан с ростом мирового производства ртути, началом работы Хайдарканского ртутного комбината, расположенного в Кыргызстане, развитием промышленности Сибири и Казахстана и возросшей эмиссией от сжигания угля, как одного из крупнейших антропогенных источников ртути. Максимальные концентрации ртути в керне Белухи в 1970-х гг. совпадают с литературными данными – пиком ртути в Гренландии в 1970–80-х. Дальнейшее резкое падение в 1980-х гг. связано, главным образом, с падением добычи и производства ртути в глобальном масштабе, а также с экономическим кризисом в СССР. После 1990 г. вновь наблюдается повышение концентраций ртути, что отличается от ряда природных архивов (Upper Fremont ice core, sediments in Canada, etc.) [12], но согласуется с последними результатами исследования ледникового керна Канадской Арктики [11]. Так, для керна NEEM в 1990–2000 гг средняя концентрация возросла до $3,2 \pm 2,9$ нг/л по сравнению с $1,9 \pm 2,3$ нг/л в 1970–90 гг. Мы полагаем, что это может быть связано с возросшей эмиссией ртути от Азиатских источников, что подтверждается аналогичным увеличением концентраций в керне донных отложений Нам Ко [13], а также влиянием эмиссии от Хайдарканского ртутного комбината, который вновь начал свою работу в 1990-х.

Наиболее хорошо содержание ртути в керне г. Белуха согласуется с профилями Hg в ледовом керне г. Геладаиндонг (Mt. Geladaindong, Тибетское Плато) и керне озерных донных отложений Нам Ко (Nam Co, Тибетское Плато), отражая похожую историю атмосферного ртутного осаждения: низкий и стабильный фоновый уровень до 1850 г., резкое возрастание содержания ртути с середины 20 века до 1980-х гг. В последующие годы как керн г. Белухи, так и керн донных отложений Нам Ко демонстрируют снижение концентраций, что согласуется с трендом глобальной ртутной эмиссии, а затем повышение концентраций после 1990 г.

В таблице 1 приведены данные по содержанию ртути в кернах льда различных ледников мира, а также Центральной Гренландии и Канадской Арктики. И в доиндустриальное,

и в индустриальное время концентрации ртути в керне Белухи сравнимы с величинами, сообщаемыми для Французских Альп (Mont Blanc) [14], Тибетского Плато [13] и Арктики [15].

Таблица 1. Содержание ртути (нг/л) в кернах льда ледников г. Белуха (Алтай, Россия), г. Mont Blanc (Альпы, Франция-Италия), г. Geladaindong (Тибетское Плато, Китай) и Penny Ice Cap (остров Баффин, Канада)

Русский Алтай [наши данные]		Канадская Арктика [15]		Тибетское Плато [13]		Французские Альпы [14]	
до 20 века	20-й век	до 20 века	20-й век	до 20 века	20-й век	до 20 века	20-й век
<u>0,15-2,37</u> 0,84	<u>0,15-6,13</u> 1,6	<u><0,2-0,59</u> 0,41	<u>0,2-4,68</u> 0,97	<u><0,1-2,3</u> 1,2	<u>0,2-5,2</u> 1,2	1,1	<u>0,86-5,76</u> 2,3

Примечание:

в числителе – минимальные и максимальные концентрации (исключая пиковые величины), в знаменателе – средние значения.

Для всех изученных кернов было выявлено значительное повышение концентраций большинства металлов в 20 веке, которое свидетельствует о возрастающем загрязнении атмосферы вследствие увеличения эмиссии тяжелых металлов, как в Европе, так и в Азии. По сравнению с другими металлами (такими как Pb, Cd) повышение концентраций ртути не столь драматично (в 2,1 и 2,3 раза для Алтая и Альп, соответственно). Аналогичная величина (в 2,5 раза) отмечалась для ледника Верх-Фремонт (США), тогда как абсолютные величины концентраций отличались существенно [16]. Таким образом, ледники отражают, в первую очередь, повышение глобального атмосферного фона металла в 20 веке.

Выводы. Впервые был получен непрерывный ряд данных содержания ртути в керне льда для внутриконтинентальных высокогорных ледников, охватывающий 300-летний период. Концентрационный профиль отражает как пролонгированную эмиссию, так и кратковременные события. Сравнение средних содержаний и диапазонов варьирования ртути в керне ледника г. Белуха с другими кернами Северного полушария для этого периода демонстрируют близкие уровни, хотя при детальном рассмотрении временных отрезков и индивидуальных событий находятся значимые различия, отражающие, в первую очередь, историю региональной индустриализации. Влияние индивидуальных событий и выделение их источников возможно с использованием траекторного анализа движения воздушных масс.

1. AMAP/UNEP Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2013. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland. 2013, 263 pp.

2. Olivier S., Schwikowski M., Brüttsch S., Eyrikh S., Gäggeler H. W., Luthi M., Papina T., Saurer M., Schotterer U., Tobler L., Vogel E. Glaciochemical investigation of an ice core from Belukha glacier, Siberian Altai. // Geophys. Res. Lett. 2003, 30, 2019, doi:10.1029/2003GL018290.

3. S. Olivier, S. Bajo, L. K. Fifield, Gäggeler HW, Papina T, Santschi PH, Schotterer U, Schwikowski M, Wacker L. Plutonium from global fallout recorded in an ice core from the Belukha Glacier, Siberian Altai // J. Env. Sci. Technol., 2004, 38, 6507.

4. Ferrari C.P., Moreau A. L. and Bortron C. F.: 2000, Clean conditions for the determination of ultra-low levels of mercury in ice and snow samples, Fres. J. Anal. Chem. 366, 433–437.

5. US EPA Method 1631, Revision E, August 2002 Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division (4303), Washington, D.C.

6. Eyrikh S., Schwikowski M., Gäggeler H.W., Tobler L., Papina T. First mercury determination in snow from high-mountain sites in the Siberian Altai and Swiss Alps as reflection of present atmospheric concentrations of Hg. RMZ – Materials and Geoenvironment, 2004, Vol. 51, No. 2, pp. 1551–1555.

7. Эйрих С., Швиковски М. Опыт использования атомно-флуоресцентного анализатора «Mercur» для определения ультранизких концентраций ртути в пробах льда и снега// Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. Сборник научных трудов. Москва, ИМГРЭ, 2005, с. 111–114.
8. Eyrikh S., Eichler A., Tobler L., Papina T., Schwikowski M. 300 years of mercury emissions recorded in a Belukha ice core// Annual report 2013, Labor für radio- und umweltchemie der universität Bern und des Paul Scherrer Instituts, p. 27.
9. Малыгина Н.С. Реконструкция загрязнения атмосферы Алтая по ледовому керну седловины г.Белуха//Дис.на соискание ученой степени канд. географ. наук, 2009, с.90–102.
10. Zheng J. Archives of total mercury reconstructed with ice and snow from Greenland and the Canadian High Arctic// Science of The Total Environment 06/2014; DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.078
11. Hylander L.D., Meili M. 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions// The Science of the Total Environment 304 (2003) 13–27.
12. Goodsite M. E., Outridge P., Christensen J. H., Dastoor A., Muir D., Travníkov O., & Wilson S. How well do environmental archives of atmospheric mercury deposition in the Arctic reproduce rates and trends depicted by atmospheric models and measurements // Science of the Total Environment, 2013. 452–453, 196–207, 10.1016/j.scitotenv.2013.02.052.
13. Kang S.C., Wang F.Y., Morgenstern U., Zhang Y.L., Grigholm B., Kaspari S., Schwikowski M., Ren J.W., Yao T.D., Qin D.H., and Mayewski P.A. Decapitation of high-altitude glaciers on the Tibetan Plateau revealed by ice core tritium and mercury records// The Cryosphere Discuss., 9, 417–440, doi:10.5194/tcd-9-417-2015, 2015.
14. Jitaru P., Infante H.G., Ferrari C.P., et al. (2003): Present century record of mercury species pollution in high altitude alpine snow and ice. J. Phys. IV France, 107, pp. 683–686.
15. Zdanowicz C., Krümmel E., Lean D., Poulain A., Kinnard C., Yumvihoze E., Chen J., Hintelmann H. Pre-industrial and recent (1970–2010) atmospheric deposition of sulfate and mercury in snow on southern Baffin Island, Arctic Canada// Sci Total Environ. 2015, Mar 15; 509–510:104–14. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.04.092.
16. Schuster, P.F., Krabbenhoft, D.P., Naftz, D.L., Cecil, L.D., Olson, M.L., DeWild, J.F., and Green, J.R., 2002, A 270-year ice core record of atmospheric mercury deposition to western North America, Environmental Science and Technology, v. 36, pp 2303–2310.

ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОКСИКОКИНЕТИКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ В ОТДАЛЕННОМ ПЕРИОДЕ

Якимова Н.Л., Соседова Л.М.

*Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», Ангарск
tox_lab@mail.ru*

Несмотря на переход большинства промышленных предприятий на безртутную технологию производства, ртуть все еще имеет широкое применение: в хлорной промышленности; в производстве ртутьсодержащих ламп; на металлургических производствах; в золотодобывающей промышленности и в производстве ртутьсодержащих пестицидов. Ежегодно в атмосферный воздух с выбросами от промышленных источников поступает до 20 тонн ртути (причем, с каждым годом загрязнение атмосферы ртутью увеличивается на 2%), со сточными водами и твердыми отходами производств попадает до 30 тонн ртути. Не менее актуальной является и проблема загрязнения ртутью жилых и общественных зданий, в том числе школ и детских дошкольных учреждений [1, 2]. Не удовлетворительно проводится оценка и учет техногенной эмиссии ртути в окружающую среду; малоэффективна работа единой системы переработки ртутьсодержащих отходов потребления и производства [3, 4].

Соединения ртути являются одними из наиболее распространенных, чрезвычайно токсичных веществ, тропных к нервной системе. Важным для понимания отдаленных эффектов хронического воздействия ртути на организм является информация о накоплении ртути в организме, ее распределении по органам и тканям, анализу содержания в биосредах человека [5–7]. Высокая кумуляционная способность ртути может вызывать и поддерживать патологический процесс в отдаленном периоде после экспозиции [8, 9]. Поэтому не всегда бывает возможным связать прогрессирование заболевания с предыдущим контактом с ртутью. Если процессы распределения ртути во время острого или длительного воздействия неорганическими соединениями ртути (НСР) и в раннем периоде после прекращения экспозиции изучены достаточно хорошо [10–12], то работы, посвященные анализу содержания ртути в организме и ее поглощенной дозы, в отдаленном периоде интоксикации НСР являются единичными [13]. Исследование распределения ртути у человека по понятным причинам затруднено, но, опираясь на общие принципы клеточной биологии и функционирования органов и систем, можно транслировать получаемые на животных данные на человеческий организм.

В связи с этим, целью работы являлось изучение токсикокинетики и токсикодинамики ртути у белых крыс в отдаленном периоде длительного воздействия НСР.

Материалы и методы. Эксперимент проведен на беспородных белых крысах-самцах массой 220–260 г. в соответствии с принципами гуманного обращения с экспериментальными животными (Приказ МЗ СССР № 755 (Приложение 4) от 12.08.1977). Животные содержались при соблюдении санитарных правил по устройству, оборудованию и содержанию экспериментально – биологических клиник (вивариев) («Правила по защите позвоночных животных, используемых для экспериментальных и иных целей (Европейская конвенция, Страсбург, 1986)». Умерщвление животных проводилось методом декапитации в соответствии с «Правилами проведения работ с использованием экспериментальных животных», утвержденными приказом МЗ СССР от 12.08.1977 г.

Анализ кинетики обмена ртути у белых крыс выполняли на двух группах животных в раннем и отдаленном постконтактном периоде после окончания длительного ингаляционного воздействия парами металлической ртути и парентерального введения сулемы. Сулема была взята нами для сравнения эффектов накопления и распределения ртути, как эталонный представитель НСР и соединение, использующееся на предприятиях химической промышленности в составе катализатора при получении винилхлорида [14]. Воздействие парами металлической ртути в средней концентрации $0,61 \pm 0,05$ мг/м³ проводили в течение 7 недель

за исключением выходных дней. В камеры контрольным животным подавался воздух. Сулему в физиологическом растворе вводили подкожно из расчета по ртути 0,05 мг/100 г массы животного в течение 6 недель, исключая выходные дни. Белые крысы контрольной группы получали физиологический раствор. Ртуть во внутренних органах определяли на химическом анализаторе «Юлия-2». Содержание металла после воздействия паров ртути в головном мозге, легких, почках животных и в головном мозге и почках после интоксикации сулемой определяли сразу (1 срок), и через 9 недель (2 срок) после окончания экспозиции.

Анализ результатов проводили с применением критерия Манна-Уитни пакета прикладных программ STATISTICA 6.0.

Результаты. Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствовал о наличии неравномерности и специфики накопления ртути в тканях и органах, отражающих воздействие металла на организм как в раннем, так в отдаленном постконтактном периоде (табл.1).

Таблица 1. Количество ртути в органах белых крыс при воздействии паров металлической ртути и сулемы, нг/г

Показатели	1 срок		2 срок	
	Пары ртути	Сулема	Пары ртути	Сулема
	контроль/опыт			
Кора головного мозга	$\frac{2,00 \pm 0,08}{139,00 \pm 12,00^*}$	$\frac{1,00 \pm 0,07}{17,00 \pm 0,20^*}$	$\frac{2,00 \pm 0,80}{11,00 \pm 0,90^*}$	$\frac{0,50 \pm 0,08}{4,00 \pm 0,10}$
Ствол головного мозга	$\frac{2,00 \pm 0,06}{337,00 \pm 14,00^*}$	$\frac{1,00 \pm 0,10}{37,00 \pm 2,30^*}$	$\frac{2,50 \pm 0,80}{25,00 \pm 1,30^*}$	$\frac{1,00 \pm 0,10}{5,00 \pm 0,20}$
Почки	$\frac{10,00 \pm 0,60}{27160,00 \pm 290,00^*}$	$\frac{6,00 \pm 0,50}{12580,00 \pm 470,00^*}$	$\frac{8,00 \pm 0,50}{1830,00 \pm 98,00^*}$	$\frac{4,00 \pm 0,20}{749,00 \pm 52,00^*}$

Примечание:

данные представлены в виде выборочного среднего и ошибки среднего ($M \pm m$); * – различия статистически значимы по сравнению с контрольной группой, $p < 0,05$; в группах по 8 животных.

Так, содержание ртути во внутренних органах белых крыс опытной группы в динамике обследования оказалось различным и являлось максимальным непосредственно после окончания ингаляционного воздействия.

Наибольшее количество металла сразу после окончания воздействия парами ртути определялось в почках, что подобно результатам других исследователей [11, 15, 16]. Ко 2 сроку обследования содержание ртути в почках резко снизилось. В стволовых структурах ртути в динамике обследования было больше в 2,3–2,4 раза, чем в коре головного мозга. Это подтверждает данные о большей тропности ртути к глуболежащим отделам головного мозга [11, 17]. В отдаленном периоде интоксикации отмечено значительное снижение количества ртути как в коре, так и в стволовой части головного мозга. Нейротоксичность тяжелых металлов, в том числе и ртути, связана, прежде всего, с их способностью преодолевать гематоэнцефалический барьер и накапливаться в различных отделах богатых липидами тканей мозга [18, 19]. В легких ртуть определялась только в раннем периоде после ингаляционного воздействия ($107,0 \pm 9,0$ нг/г), и из-за быстрой элиминации из легочной ткани в отдаленном периоде после экспозиции в легких металл отсутствовал.

Распределение, накопление во внутренних органах ртути после введения сулемы экспериментальным животным имело сходство с таковым после ингаляционного воздействия паров ртути (табл.1). В стволовой части головного мозга металла накопилось примерно в 2 раза больше по сравнению с корой больших полушарий. Вместе с тем физико-химическое состояние металла и путь его поступления в организм способствуют формированию некоторых особенностей его токсикокинетики. При ингаляционном введении ртути содержание металла в мозге в оба срока обследования было на порядок выше, чем при введении сулемы. Аналогичные особенности установлены в исследованиях А.Б. Ермаченко (1987), свидетель-

ствующих о значительно большей задержке металла в ткани головного мозга при ингаляционном поступлении паров ртути, чем при поступлении в организм ее солей [16]. В динамике обследования животных с интоксикацией сулемой содержание ртути также уменьшилось и в коре, и в стволе головного мозга. Как и при интоксикации парами металлической ртути, наибольшее количество металла в оба срока обследования животных, получивших сулему, было обнаружено в почках и значительно снизилось в отдаленном периоде обследования (рис. 1).

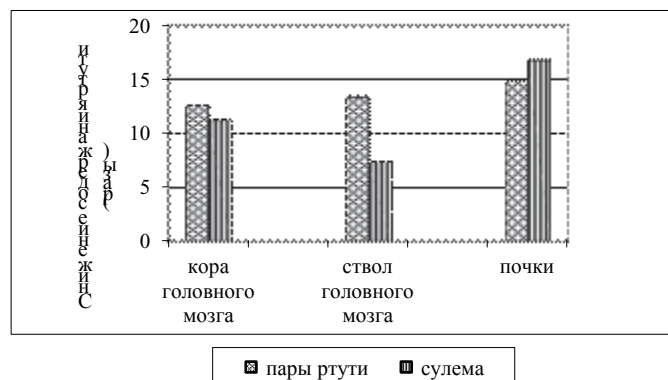


Рис. 1. Динамика снижения содержания ртути (кратность) в органах белых крыс во 2 срок относительно 1 срока обследования после воздействия НСР.

Установленная токсикодинамика и токсикокинетика ртути при экспозиции парами металлической ртути и эталонным представителем НСР – сулемой отражала особенности биологического действия металла, в первую очередь связанные с нефротоксичностью и нейротоксичностью. При этом специфичность накопления ртути не зависела от путей ее поступления в организм животных.

Определение ртути во внутренних органах не в полной мере отражает истинное содержание накопленного металла в организме, так как значительное его количество депонируется в жировой ткани. В связи с чем, несомненный интерес представляет количественный анализ введенных и поглощенных доз ртути, рассчитанный на момент окончания экспозиции белых крыс парами металлической ртути и сулемой.

Введенная доза ртути при ингаляционном воздействии рассчитывалась по формуле Флюри [20]:

$$D = \frac{C * t * V}{g},$$

где D – введенная доза ртути при ингаляционном поступлении; C – концентрация ртути в заправочных камерах, $0,61 \text{ мг/м}^3$; V – минутный объем дыхания крысы, $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{мин}$; t – время экспозиции, 8400 мин; g – масса тела белой крысы (в среднем), 0,24 кг. Таким образом, величина D составила $1,56 \text{ мг/кг}$. Фактическая поглощенная доза ртути при длительном ингаляционном воздействии (D_1) рассчитана с введением поправочного коэффициента, учитывающего задержку ртути при ингаляционном пути поступления ($K = 0,8$). Так, $D_1 = 1,26 \text{ мг/кг}$ массы животного.

При парентеральном поступлении в организм экспериментальных животных сулемы введенную дозу рассчитывали по формуле:

$$D_2 = n * V,$$

где D_2 – введенная доза ртути при парентеральном введении сулемы; n – количество введенный раствора сулемы, 31; V – доза ртути, $0,5 \text{ мг/кг}$. Следовательно, D_2 составила $15,5 \text{ мг/кг}$. Фактически поглощенную дозу ртути при воздействии сулемой (D_3) определяли по методу В.С. Безель [13], согласно которому в характере накопления ртути у животных выделено два периода: начальный (4–5 нед.), с интенсивным накоплением ртути, когда в организме ежедневно задерживается 50–75 % вводимой дозы, и более поздний, когда депонирование ртути

значительно снижается. С учетом этого, за 4 недели в организме белых крыс, получавших парентерально сулему, накопилось ртути 5 мг/кг. По мнению В.С. Безель дальнейшее поступление металла не оказывает существенного влияния на средний уровень его в органах и накопление ртути продолжается со значительно меньшей интенсивностью (7–10%). Учитывая вышеизложенное, за последующий период во внутренних органах белых крыс в наших условиях воздействия накопилось еще 0,38 мг/кг ртути. В целом, Дз к окончанию воздействия была равна 5,38 мг/кг массы животного.

Вывод. Нами установлены общие закономерности в проявлениях органной специфичности ртути, накоплении, распределении и выведении металла при длительном воздействии различных НСР. Проявления поражения головного мозга в отдаленном постконтактном периоде определяются, в основном, количеством аккумулированной ртути в нервной ткани, следовательно можно заключить, что ртутная нейроинтоксикация моделируется НСР на лабораторных крысах в широком диапазоне содержания ртути в головном мозге: от 4 до 11 нг/г в коре и от 5 до 25 нг/г в стволовой части.

Появляются все новые данные о токсикокинетике ртути на клеточном уровне. Так, Пыхтеевой Е.Г. выявлена определяющая роль металлотионеинов в связывании и выведении токсиканта [21]. Таким образом, необходимы дальнейшие исследования механизмов кинетики соединений ртути в организме.

1. Ефимова Н.В. Рукавишников В.С. Медико-экологическая оценка ртутной опасности для населения Иркутской области// Гигиена и санитария. 2001. № 3. С. 19–21.
2. Рукавишников В.С., Безгодов И.В., Ефимова Н.В. Спорадические случаи загрязнения ртутью объектов окружающей среды// Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 2005. № 8. С. 61–63.
3. Измеров Н.Ф. Прошлое, настоящее и будущее профпатологии // Медицина труда и промышленная экология. 2001. № 1. С. 1–9.
4. Онищенко Г.Г. Санитарно – эпидемиологические проблемы обращения с отходами производства и потребления в Российской Федерации// Гигиена и санитария. 2009. № 3. С. 8–16.
5. Малов А.М., Карпова Л.С., Петров А.Н. и др. Содержание ртути в крови женщин г. Санкт-Петербурга с различными сроками беременности// Токсикологический вестник. 2001. № 5. С. 6–10.
6. Малов А.М., Семенов Е.В., Федичева Н.С. Ртуть в биосредах жителей и окружающей среде северо-западного региона России// Социально-гигиенический мониторинг здоровья населения. 2004. Ч. 2. С. 340–342.
7. Малов А.М., Сибиряков В.К., Марченко М.В. Особенности токсикокинетики ртути в органах и тканях крыс// Актуальные проблемы химической безопасности в Российской Федерации: Материалы Всероссийской научно-практической конференции. Спб., 2007. С. 254–255.
8. Андреева О.К., Колесов В.Г., Лахман О.Л. Поражение нервной системы в отдаленном периоде хронической ртутной интоксикации// Бюллетень ВСНЦ СО РАМН, 2002. № 3. С. 72–75.
9. Колесов В.Г., Андреева О.К., Лахман О.Л. и др. Психозомоциональные расстройства в отдаленном периоде хронической ртутной интоксикации// Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 2003. № 2. С. 93–95.
10. Красовский Г.Н., Юрасова О.И., Чарьев О.Г. и др. О распределении ртути и серебра в организме// Гигиена и санитария. 1980. № 1. С. 69–71.
11. Курляндский Б.А., Филон В.А. Общая токсикология. М.: Медицина. 2002. 607 с.
12. Сидорин Г.И. Ртуть как ксенобиотик (обзор литературы)// Вестник С-Пб. гос. мед. Академии им. И.И. Мечникова. 2001. № 1. С. 78–86.
13. Безель В.С., Оконишникова И.Е., Попов Б.В. Анализ кинетики обмена ртути у крыс при длительной заправке малыми дозами сулемы// Гигиена труда и профзаболевания. 1979. № 6. С. 55–56.
15. Трахтенберг И.М., Коршун М.Н. Ртуть и её соединения в окружающей среде. Киев: «Выща Школа». 1990. 232 с.
16. Безель В.С., Розенберг Е.Е. К вопросу о скорости биотрансформации органических соединений ртути в организме экспериментальных животных// Гигиена труда и профзаболевания. 1981. № 7. С. 49– 51.
17. Ермаченко А.Б. Гигиеническая оценка распределения и накопления ртути в организме животных при хроническом поступлении из различных сред// Гигиена и санитария. 1987. № 6. С. 72 – 73.
18. Токсикологическая химия// Под. ред. профессора Т.В. Плетневой. М.: ГЭОТАР -Медиа. 2005. 509 с.
19. Aschner M., Aschner J. L. Mercury neurotoxicity: Mechanisms of blood-brain-barrier transport// Neurosci. and Biobehav. Rev. 1990. V. 14. № 2. P. 169–176.
20. Zheng W., Aschner M., Gherzi-Egea J.F. Brain barrier systems: a new frontier in metal neurotoxicological research// Toxicol. and Appl. Pharmacol. 2003. V.192. № 1. P. 1–11.
21. Жолдакова З.И., Рахманин Ю.А., Сеницына О.О. Комплексное действие веществ. Гигиеническая оценка и обоснование региональных нормативов. М. 2006. 243 с.
22. Пыхтеева Е.Г. Металлотионеин в токсикологии тяжелых металлов. Автореф. дисс. докт. биол. наук. Киев. 2015. 43 с.

МИНАМАТА: КАК ЭТО БЫЛО И КАК ЭТО ЕСТЬ

Янин Е.П., Янин А.Е.

*Ассоциация предприятий по обращению с ртутьсодержащими
и другими опасными отходами (НП «АРСО»)*

arso-nts@mail.ru

Небольшой японский город Минамата и одноименный залив, на берегу которого он расположен, сейчас известны всему миру трагическими событиями, связанными с массовым отравлением людей ртутью. Масштабы трагедии были настолько велики, что в то время сами японцы говорили, что на страну обрушилась третья атомная бомба, сброшенная собственной промышленностью. Болезнь, получившая название «болезнь Минамата», проявлялась в тяжелейших дисфункциях центральной нервной системы (атаксия, дизартрия, парестезия, нарушение слуха, сужение поля зрения и др., а в критических случаях – паралич и нарушение сознания, завершающиеся летальным исходом). У новорожденных (даже при отсутствии у матерей или наличии у них лишь слабых симптомов поражения болезнью Минамата) отмечалось развитие церебрального паралича, высокая частота уродства, установлен достоверный факт более высокой частоты хромосомных aberrаций, причем частота лимфоцитов и лейкоцитов с хромосомными разрывами коррелировала с содержанием ртути в красных кровяных тельцах.

Со временем история с загадочной болезнью получила широкую огласку, но начальные этапы ее представляют настоящую детективную историю. В конце концов было доказано, что причиной заболевания является отравление метилртутью, содержащейся в сточных водах химического завода, принадлежащего концерну «Тиссо» (Shin Nihon Shisso Hiryo), а также непосредственно образующейся в заливе Минамата и накапливающейся в рыбах и других морепродуктах, которые составляли основу рациона местных жителей. По разным оценкам, в залив Минамата поступило (с 1932 г. по 1968 г.) от 50–70 до 150 т ртути. Некоторые исследователи называют цифру даже в 300 т. В опубликованной японским правительством в марте 1975 г. Белой книге сообщается о последствиях трагедии в Минамате: 21990 больных и 494 умерших.

В последующие годы в Японии принимались различные меры, в том числе по полной модернизации расположенного в г. Минамата химического завода. Залив Минамата был закрыт на карантин с запрещением рыбной ловли и добычи морепродуктов, в нем долгое время (до 1995 г.) проводились ремедиационные работы (в основном связанные с удалением загрязненных ртутью донных отложений) и наблюдения за поведением и перераспределением ртути в различных компонентах водной системы; учрежден Национальный институт болезни Минамата (Japan's National Institute for Minamata Disease), сотрудники которого сегодня занимаются изучением ртутного загрязнения в различных районах мира; организован Музей болезни Минамата и создан Мемориал жертвам болезни Минамата. В октябре 2013 г. состоялась Дипломатическая конференция ООН, на которой представители более 140 стран мира подписали имеющий обязательную юридическую силу глобальный международный документ (Конвенцию) по ртути, направленный на регулирование практического использования ртути, сокращение производства содержащих этот металл изделий, на ликвидацию ртутного загрязнения и названный в память о трагических событиях «Конвенцией Минамата».

В докладе излагаются важнейшие факты из истории выявления и изучения болезни Минамата, рассматриваются уникальные условия и причины ее возникновения, основные последствия. Особое внимание уделяется мероприятиям по ремедиации бухты Минамата, Музею Минаматы, уникальному Экопарку Минаматы, созданному на мелиорированных землях, городу Минамата, удостоенного звания «Лучший экогород Японии».

РТУТЬ В ТЕХНОГЕННЫХ РЕЧНЫХ ИЛАХ: ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ, ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ, ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ПОДВИЖНОСТЬ

Янин Е.П.

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

Ртуть поступает в окружающую среду с выбросами, сточными водами и отходами самых разнообразных производств и видов человеческой деятельности. Особенно интенсивно она накапливается в техногенных илах (ТИ), являющихся потенциальным источником вторичного загрязнения водной массы и биоты. Это определяет необходимость изучения содержания в ТИ не только валовых содержаний ртути, но и особенностей ее закрепления в их гранулометрическом спектре, минералого-геохимических форм нахождения, интенсивности концентрирования в иловых водах. В настоящем сообщении суммируются результаты исследований, выполненных на р. Нуре в зоне влияния г. Темиртау (Центр. Казахстан), где расположен завод «Карбид» [1–4]. Общая техногенная эмиссия в окружающую среду ртути, использованной на указанном заводе в качестве катализатора при производстве ацетальдегида, оценивается в 1200 т, причем заметная часть металла в составе сточных вод, сбрасываемых по Главной канаве стоков (ГКС), поступило в р. Нуру. Это обусловило формирование в реке интенсивной зоны загрязнения этим металлом, основными аккумуляторами которого являются ТИ, прослеживаемые в речном русле на расстояние до 100 км ниже города. Мощность илов, выстилающих значительную площадь русла реки, колеблется от 0,2–0,3 до 2–3 м.

В табл. 1 приведены данные о распределении Hg в различных гранулометрических фракциях ТИ и фоновом аллювии (ФА) р. Нуры. Результаты по ФА подтверждают известный факт – закономерное увеличение удельных концентраций Hg от грубых к более тонким фракциям. Основным концентратором Hg в ФА является фракция глины, основным носителем – фракция среднего песка, с которой связано > 40% валового содержания Hg в отложениях, что обусловлено, в первую очередь, ее высокой долей в общем балансе гранулометрических фракций. Заметное количество Hg (до 25–30%) связано с глинистой фракцией, что в большей степени определяется высокими удельными концентрациями металла в данной фракции. В условиях загрязнения аномалии Hg в ТИ проявились за счет резкого увеличения ее содержаний во всех рассматриваемых фракциях и на всем изученном отрезке р. Нуры. Однако характер распределения Hg в гранулометрическом спектре ТИ принципиально иной, чем в ФА. Так, характерным является тот факт, что вблизи источника поступления сточных вод основными концентраторами Hg являются, как правило, более грубые фракции ТИ. Особенно четко различие между ФА и ТИ фиксируется различными соотношениями (рис. 1). Графики, приведенные на указанном рисунке, подтверждают значимость грубых фракций как концентраторов ртути. Характерно, что и интенсивность проявления техногенных аномалий в более грубых фракциях выражена резче. Такое своеобразие в распределении Hg может быть объяснено особенностями структурно-агрегатного состава ТИ. В частности, на крупных частичках ТИ (при исследовании под бинокуляром) наблюдалось присутствие («налипание») тонких частиц, что, возможно, является следствием сорбционных процессов. Не исключено, что эти тонкие частицы, обогащенные Hg, и дают отмеченный эффект. Отметим, что гранулометрический (точнее, структурно-агрегатный) анализ осуществлялся так, чтобы не было резкого воздействия на образец в целом, поскольку ставилась цель выяснить реальную структуру ТИ. Кроме того, часть более крупных частиц ТИ может формироваться при процессах коагуляции и флокуляции, столь характерных для ближних зон воздействия источников загрязнения. Это способствует образованию более крупных взвешенных частиц, обогащенных ртутью, последующая седиментация которых приводит к отмеченному эффекту.

Таблица 1. Ртуть в различных гранулометрических фракциях донных отложений р. Нуры *

Расстояние от ГКС, км	Гори- зонт, см	Грубый песок		Крупный песок		Средний песок		Мелкий песок	
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
3	2–20	100	0,4	600	3,02	1000	90,10	100	1,27
	20–40	1000	5,44	500	3,25	1000	7,84	400	4,26
	40–60	300	1,47	600	3,53	600	66,90	600	9,31
	60–80	300	0,69	100	0,25	500	28,14	500	31,38
	100–120	1500	1,64	1000	1,11	1000	45,61	1000	5,21
	120–140	100	1,84	300	2,93	300	3,42	300	12,92
9	40–60	—	—	50	3,71	10	5,81	20	13,41
	80–100	—	—	4	1,58	3	1,35	42	23,71
	120–140	—	—	1,2	2,42	0,5	1,13	3	9,0
32	20–60	—	—	1,2	8,65	0,45	11,02	0,75	19,01
105	20–40	—	—	4	2,20	1,3	10,26	3,5	28,47
	90–120	—	—	0,35	25,94	0,28	27,94	0,29	20,34
Фон	0–20	0,010	0,72	0,031	20,21	0,12	41,15	0,26	5,39
Расстояние от ГКС, км	Гори- зонт, см	Тонкий песок		Алеврит		Глина			
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%		
3	2–20	100	2,62	100	0,62	100	1,97		
	20–40	300	7,96	500	52,95	400	18,3		
	40–60	300	9,37	200	1,52	400	7,90		
	60–80	300	20,79	200	9,96	100	8,79		
	100–120	500	39,61	500	2,61	200	4,21		
	120–140	300	6,65	300	48,9	400	23,34		
9	40–60	100	17,81	100	11,31	100	47,95		
	80–100	50	10,88	60	5,6	200	56,88		
	120–140	20	22,24	42	5,41	100	59,80		
32	20–60	1,4	8,91	1,2	5,12	5	47,29		
105	20–40	3,5	7,53	5	7,42	8	46,12		
	90–120	0,9	5,27	1	2,27	1	18,24		
Фон	0–20	0,50	2,83	0,46	1,55	0,80	28,15		

* мг/кг – удельная концентрация ртути в фракции; % – доля ртути от вала, приходящаяся на фракцию, %.

Верхние слои ТИ представляют собой сильно насыщенную суспензию, состоящую в значительной массе именно из частиц, образующихся в результате коагуляции и флокуляции. Возможно также, что при различных технологических процессах, а также при очистке стоков происходит обогащение более грубых частиц, прежде всего за счет сорбции, коагуляции, флокуляции. Эти частицы, обладающие большей гидравлической крупностью, осаждаются вблизи источников загрязнения. Как правило, доля таких частиц в общей массе ТИ незначительна (~ 6%), поэтому общее количество связанной с ними Нг невелико (первые проценты от вала). Доля фракций среднего, мелкого и тонкого песка более существенна; обычно именно они являются основными носителями Нг в ближней к источнику загрязнения зоне. При удалении от него отмечается не только снижение валовых содержаний Нг, но и изменение в характере ее распределения в гранулометрическом спектре. Роль основных концентраторов переходит к алевритовым и глинистым фракциям, причем последние являются и основными (наряду с мелкими и тонкими песками) носителями ртути. Очевидно, это связано с определенной дифференциацией русловых наносов и более дальней миграцией тонких частиц. Еще более резко отмеченная тенденция проявляется в периферической части прослеженного потока рассеяния, т. е. при удалении от источника загрязнения характер и особенности распределения ртути в илах приближаются к фоновым параметрам. Таким образом, в ТИ аномалии Нг проявились за счет увеличения ее удельной концентрации во всех выделяемых фракциях. Основными фракциями-концентраторами ртути являются мелкий или средний песок, что обусловлено особенностями структурно-агрегатного состава ТИ.

Основным носителем ртути (в зависимости от удаления от источника загрязнения и горизонта ТИ) являются фракции среднего или мелкого песка, иногда – тонкого песка или алеврита.

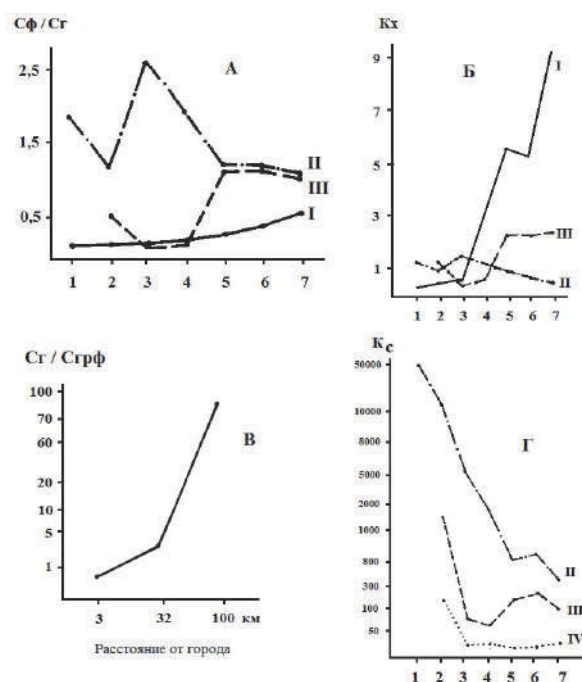


Рис. 1. Распределение ртути в гранулометрическом спектре отложений р. Нуры: I – фон, II – ГКС, III – р. Нура, 9 км ниже ГКС, IV – р. Нура, 32 км ниже ГКС; 1–7 – фракции, мм: 1 – 2–1, 2 – 1–0,5, 3 – 0,5–0,25, 4 – 0,25–0,1, 5 – 0,1–0,063, 6 – 0,063–0,04, 7 – < 0,04; А: C_f – удельная концентрация во фракциях, C_g – удельная концентрация в фракции глины; Б: K_x – отношение удельного содержания Hg во фракции к валовому; В: C_g – удельное содержание в фракции глины, C_{rpf} – удельное содержание в грубозернистом песке; Г: интенсивность концентрирования (в K_c) удельных концентраций Hg в разных фракциях относительно фонового содержания

Для установления минералого-геохимических форм ртути в ТИ использовался фазовый химический анализ (табл. 2). Естественно, что при указанном последовательном извлечении различных соединений Hg геохимическая интерпретация результатов анализа носит, отчасти, условный характер. Однако при массовых исследованиях получаемый материал достаточно объективно отражает реальное соотношение форм нахождения Hg с позиций ее геохимической подвижности, что является важным при эколого-геохимической оценке ситуации. В табл. 3 приведены результаты изучения форм нахождения Hg в пробах ТИ, отобранных из разных частей техногенного потока рассеяния – головной, средней и периферийной. Оксидные формы Hg, являющиеся в целом малоустойчивыми, особенно формы, связанные (адсорбированные и соосажденные) с оксидами и гидроксидами Fe и Mn, преобладают в общем балансе форм, составляя в ближней зоне ~58%. Однако фиксируется выраженная неоднородность распределения как относительных (от 25% до 75%), так и удельных (от 15,2 до 525 мг/кг) содержаний данной формы в толще ТИ. При удалении от источника загрязнения отмечается относительное увеличение (в среднем до 70% и 63% соответственно) доли оксидных форм, преобладающих над другими формами. При общем высоком уровне ртути в ТИ аномалии в них проявились за счет увеличения удельных концентраций во всех выделяемых формах, однако интенсивность концентрирования различна. Наиболее резко аномалии проявились в оксидной форме (коэффициенты концентрации относительно фона K_c изменяются от 345 до 11931), достаточно резко они фиксируется в прочносвязанной (до 1614) и элементарной (до 3182) формах нахождения. Степень концентрирования Hg, связанной с сульфатной формой, невелика (K_c 2–3). Выделение сульфатной формы наиболее условно в связи с относительно высокой ошибкой фазового анализа и незначительным количеством выхода

данной фракции в ходе анализа. По-видимому, соединения Hg, объединяемые в эту форму (сульфатные, легкорастворимые органические и др.), являясь малоустойчивыми, играют несущественную роль в общем балансе ее форм нахождения. Тем не менее удельная концентрация данной формы в несколько раз превышает валовую фоновую концентрацию. По мере удаления от источника загрязнения отмечается тенденция к росту как удельных концентраций, так и относительного содержания данной формы, что указывает на идущие в ТИ процессы трансформации устойчивых форм в подвижные. Элементарная форма (представленная атомарной ртутью) в ближней зоне воздействия составляет в среднем около 19% от вала. В разрезе ТИ ее доля и удельные концентрации также закономерно изменяются. При удалении от города относительные и удельные содержания элементарной ртути в общем балансе форм снижаются. В частности, доля данной формы в средней и периферийной части потока рассеяния составляет в среднем соответственно около 10 и 13%, что также является следствием процессов трансформации соединений ртути. Прочносвязанные формы, представленные, по всей видимости, сульфидными соединениями Hg и каломельной Hg, составляют 19–22%. Как и в случае с другими формами нахождения фиксируются закономерные изменения как относительного, так и удельного их содержания в толще ТИ. Важно отметить, что отмечается неплохая схожесть в структуре баланса основных выделяемых групп форм нахождения ртути в ТИ и речной взвеси (рис. 2). Это свидетельствует о ведущей роли, особенно в прошлые годы, техногенной взвеси в формировании аномалий ртути в отложениях. Наблюдаемые различия являются следствием трансформационных процессов, происходящих в илах и во взвеси.

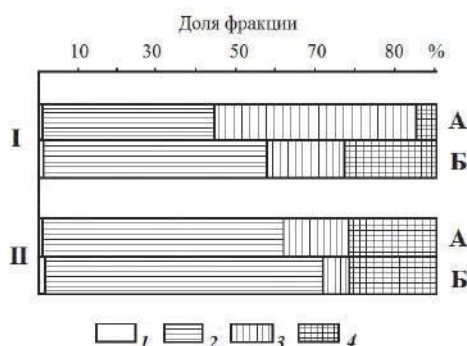


Рис. 2. Соотношение форм нахождения ртути во взвеси (А) и ТИ (Б): I – ГКС, II – р. Нура, 16 км ниже; формы нахождения: 1 – сульфатная, 2 – оксидная, 3 – элементарная, 4 – прочносвязанные.

Таблица 2. Схема фазового анализа техногенных илов

Последовательная обработка растворителями	Форма нахождения	Минералого-геохимическая интерпретация форм	Геохимическое поведение
0,1 N HCl	Сульфатная	Сульфат Hg, легкорастворимые органические соединения, хлорид Hg (II)	Неустойчивы, легкоподвижны
6N HCl	Оксидная	Оксиды, гидроксиды, оксихлориды Hg; ртуть, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, возможны сорбированные формы	Малоустойчивы, подвижны
HNO ₃ – концентрированная	Элементарная	Ртуть металлическая (атомарная)	Относительно подвижны
Остаток	Прочносвязанные	Сульфидные соединения Hg, хлорид Hg (I)	Стабильны; есть данные о возможном их окислении при наличии ряда окислительных агентов

Таким образом, значительная часть техногенной составляющей ртути в ТИ накапливается в относительно подвижных формах. При удалении от источника загрязнения отмечается снижение валовых содержаний и удельных концентраций различных форм ртути. Фиксируется закономерное изменение в соотношении разных форм вниз по потоку, проявляющееся в увеличении относительной доли оксидных форм, в меньшей степени сульфатных, а также в снижении доли атомарной ртути. Это указывает на геохимическую трансформации форм в процессе миграции, которая сопровождается выделением Hg в водную массу. Доля прочносвязанных форм обычно не превышает 25–30 %. Коэффициенты подвижности (соотношение подвижных и прочносвязанных форм) для всей толщи ТИ достаточно велико. В любом случае очень высокие валовые содержания ртути в ТИ априори определяют их экотоксикологическую опасность.

Таблица 3. Формы нахождения ртути в техногенных илах р. Нуры *

Место отбора проб	Горизонт, см	Вал, мг/кг	Сульфатная		Оксидная		Элементарная		Остаток (прочносвязанные)	
			мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
1,5 км ниже ГКС	0-20	21	0,06	0,28	15,2	72,38	4,8	22,86	0,94	4,48
	20-40	72	0,1	0,14	20,8	28,88	27,7	38,47	23,4	32,51
	40-60	280	0,7	0,25	180	64,28	15	5,36	84,3	30,11
	60-80	169	0,1	0,06	62,6	37,05	35,3	20,88	71	42,01
	80-100	117	4,5	3,84	46,5	39,75	31	26,5	35	29,91
	100-120	62	0,1	0,17	15,6	25,57	25,6	41,97	19,7	32,29
	120-140	690	0,1	0,02	470	68,11	130	18,84	89,9	13,03
	140-160	310	0,1	0,03	210	67,75	33	10,64	66,9	21,58
	160-180	680	0,2	0,03	525	77,21	140	20,58	14,8	2,18
	180-200	340	0,1	0,03	250	73,52	37	10,89	52,9	15,56
	200-220	70	0,2	0,29	36,5	52,14	12,7	18,14	20,6	29,43
	220-240	35	0,02	0,06	26	74,29	8,9	25,42	0,08	0,23
	240-260	230	0,1	0,04	150	65,22	9,9	4,3	70	30,44
	260-280	32	0	0	24	75	3	9,37	5	15,63
40 км ниже ГКС	0-30	22	0,1	0,45	14,1	64,09	1,6	7,28	6,2	28,18
	30-60	19	0,2	1,05	15,1	79,47	1,4	7,36	2,3	12,12
	0-30	20	0,5	2,5	13	65	1,9	9,5	4,6	23
	30-60	22	0,4	1,81	16	72,73	3,1	14,09	2,5	11,37
90 км ниже ГКС	0-30	60	1,4	2,34	40	66,66	6	10	12,6	21
	30-60	29	0,6	2,07	17,1	58,96	4,2	14,49	7,1	24,48

* мг/кг – удельная концентрация; % – доля фракции от вала; фоновое общее содержание ртути – 0,044 мг/кг.

Таблица 4. Ртуть в ТИ, иловых и поверхностных водах р. Нуры

Место отбора проб (ниже г. Темиртау)	Вода, мкг/л		ТИ, мг/кг
	иловая	поверхностная	
1,5 км	4,90	4,0	500
9 км	2,70	1,1	100
17 км	2,60	1,9	78
31 км	0,65	0,5	33

Результаты исследования распределения ртути в иловых водах, выделяемых из ТИ центрифугированием, показали их заметную обогащенность этим металлом, причем его концентрации стабильно выше, нежели в речных водах (табл. 4). Фиксируется прямая зависимость уровня Hg в иловой воде от ее уровня в илах. Очевидно, в пределах слоя на границе раздела вода/ил существует постоянный градиент концентрации растворенных форм Hg, направленный из илов в воду.

Ртуть, входящая в состав растворимых соединений (сульфатные и оксидные формы), является геохимически активной и может включаться в миграцию. В восстановительных условиях и при pH 6–8 происходит восстановление гидроксидов Fe и Mn с образованием соединений этих элементов низкой валентности, обладающих высокой миграционной способностью. Одновременно в раствор переходит и связанная с ними ртуть. Этот процесс активизируется при взмучивании. На отдельных участках р. Нуры отмечалось одновременное повышение уровней растворенных форм Fe, Mn и Hg [1]. Присутствие в ТИ элементарной ртути вполне закономерно, поскольку Hg способна восстанавливаться до элементарного состояния из многих ее соединений [5]. Окислению Hg способствует присутствие органических веществ. Сульфидные соединения Hg могут постепенно окисляться под действием ряда окислительных агентов. Одним из факторов, способствующих переходу Hg из ТИ и особенно из иловых вод, является изменение гидродинамических условий. Высокая связь Hg с тонкими частицами ТИ также определяет ее потенциальную миграционную способность. Вне гидродинамического фактора миграционный поток ртути из донных отложений в воду определяется в значительной мере концентрационной диффузией.

Таким образом, результаты изучения особенностей закрепления и форм нахождения ртути в ТИ указывают на потенциальную значимость последних как долгосрочного источника вторичного загрязнения речной системы.

1. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. М.: ИМГРЭ. 1992. 169 с.
2. Янин Е.П. Экогеохимическая оценка загрязнения реки Нуры ртутью. М.: ИМГРЭ. 1989. 43 с.
3. Янин Е.П. Особенности поступления и распределения ртути в воде р. Нуры // Геоэкологические исследования и охрана недр. 1993. Вып. 3. С. 15–24.
4. Янин Е.П. Химический состав и минералогические особенности техногенных илов реки Нуры. М.: ИМГРЭ. 2004. 22 с.
5. Разенкова Н.И., Самойлова Ю.С. Ртуть в зоне окисления. М.: Недра. 1975. 73 с.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Begu Ermira	385	Борисов С.В.	64
Frkal Peter	385	Бугаева Я.А.	69
Galizky A.A.	225	Бударина Л.А.	210
Horvat Milena	385	В	
Levchenko L.M.	225	Валерьева Е.В.	134
Mitkin V.N.	225	Василевич М.И.	74
Shlyapnikov, Yaroslav	385	Василевич Р.С.	74, 79
Siperstein J.	255	Владимиров А.Г.	32, 84
Stergaršek Andrej	385	Вокина В.А.	87
А		Воронин Д.О.	362
Абрамочкин А.И.	11	Г	
Адясов Я.В.	91	Гавриленко В.В.	91
Аксентов К.И.	16, 19	Галицкий А.А.	84, 201, 226, 229, 267
Алампиева Е.В.	21, 262, 362	Гаськова О.Л.	32
Алданов В.А.	314	Гашкина Н.А.	324
Алехин Ю.В.	22, 380	Голованова И.Л.	94
Андреева Д.В.	196	Голубева Е.М.	180
Антонова А.С.	206	Горшков- Кантакузен В.А.	98
Арбузов С.И.	27	Градов О.В.	103, 108
Ариунбилэг С.	32	Гремячих В.А.	113, 193
Артемов Ю.Г.	145	Губина К.А.	162
Астахов А.С.	16	Гулин С.Б.	145
Афанасенко С.И.	267	Гундорева А.Н.	156
Ашихмина Т.Я.	35	Густайтис М.А.	118
Б		Д	
Бабушкин А.В.	84, 267, 272, 279	Даувальтер В.А.	123, 128
Баттүшэг А.	32	Денисов Д.Б.	128
Белая Е.В.	27	Дженбаев Б.М.	133
Белеванцев В.И.	38	Домрачева В.А.	43
Белозеров И.М.	84, 139, 267, 272, 279	Доценко И.В.	365, 370
Беляева О.А.	309	Дрюпина Е.Ю.	134
Бобылева А.В.	43	Дудукин В.В.	139
Богданов Н.А.	47	Дьякович М.П.	151
Борzych М.Н.	52, 56		

Дьякович О.А.	210	Корпусова Ю.В.	283
Дьяченко Е.Н.	189	Косенко В.В.	84, 201, 226, 267
Е		Крицков И.В.	241
Егоров В.Н.	145	Кропачева Т.Н.	206
Ефимова Н.В.	151	Кудаева И.В.	210
Ж		Кузьмина В.В.	215
Жителиева А.Н.	156	Курилкин А.А.	277
Жуперин С.Е.	98	Л	
З		Лазарева Е.В.	118
Заборцев Г.М.	279	Левченко Л.М.	84, 201, 220, 226, 229, 267, 272
Зайцев В.Ф.	156	Лизариди А.Н.	267
Зайцева Ю.П.	27	Лисецкая Л.Г.	151, 233
Злобина В.Л.	159	Лобус Н.В.	236
И		Лодыгин Е.Д.	79
Иванов А.Ю.	162	Ляпина Е.Е.	241, 375
Иванов М.В.	165	М	
Ивашов П.В.	169	Магарилл С.А.	64
Игнатов Е.И.	145	Макарченко Г.В.	245, 346
Иматали кызы К.	133	Макашева А.М.	69
Исхакова Л.Д.	98	Малахова Л.В.	145
К		Маликова И.Н.	316
Калинчук В.В.	173	Малов А.М.	250
Калугин И.А.	16	Малыгина Н.С.	391
Калумба М.М.	262	Малышев В.П.	69
Камшилова Т.Б.	193	Маснавиева Л.Б.	210
Капустина Е.А.	177	Махура А.Г.	283
Катаманова Е.В.	210	Машьянов Н.Р.	255, 258, 262
Кашулин Н.А.	123, 128, 332	Милюков В.В.	283
Керженцева В.Е.	229	Минин В.А.	84, 267, 272, 279
Кику Д.П.	185	Митькин В.Н.	272
Кипер Р.А.	180	Михайленко А.В.	365
Ковековдова Л.Т.	185	Михеев А.Н.	229
Колпакова Н.А.	189	Моисеенко Т.И.	324
Комов В.Т.	94, 113, 193, 215, 236	Мороз Е.Н.	32
Кондратьева Л.М.	180, 196	Муратов Е.П.	139
Корольков И.В.	229	Мутницкий Н.Г.	11

Мухин В.М.	277	С	
Мыльникова И.В.	151	Саакян Л.В.	309
Мягкая И.Н.	118	Савицкий В.А.	370
Н		Сагателян А.К.	309
Новиков М.А.	87	Сагидуллин А.К.	201, 226, 267
Нуждаев А.А.	304	Скогорев И.А.	314
О		Скугорева С.Г.	35
Оболкин В.А.	258	Соседова Л.М.	396
Овсепян А.Э.	370	Степанов И.И.	304
Осипова Н.А.	27	Степанов И.Ю.	250
Островский Д.Ю.	279	Стецюк А.П.	145
Островский Ю.В.	84, 279	Страховенко В.Д.	316
Оськина Ю.А.	189	Т	
Оюун-Эрдэнэ Б.	32	Таловская А.В.	375
П		Тарлева А.Ф.	215
Павлюшкевич К.Е.	314	Татур В.В.	11
Паничев Н.А.	262	Таций Ю.Г.	321, 324, 328
Панкратов Ф.Ф.	283	Терентьев П.М.	332
Панова Е.Г.	21, 262, 362	Тикушева Л.Н.	336
Папина Т.С.	134, 288, 391	Тимошин В.Н.	245, 346, 349
Парубов А.Г.	267	Тимошин И.В.	245, 346, 341
Патова Е.Н.	336	Тиняков К.М.	245, 346
Пенькова Г.А.	94	Титов Е.А.	352
Первухина Н.В.	64	Тиунов А.В.	193
Петухова А.М.	206	Тихомиров А.А.	11
Печенкин И.Г.	292	Тоблер Л.	391
Плотицына О.В.	145	Тяптиргянов М.М.	357
Погарев С.Е.	255, 258, 262	Тяптиргянова В.М.	357
Попкова О.В.	210	Ф	
Поповичев В.Н.	145	Фадин Я.Ю.	362
Р		Федоров Ю.А.	299, 365, 370
Романова Т.Е.	296	Филимоненко Е.А.	375
Рыжих А.П.	38	Филлипов А.А.	94
Рыжов В.В.	255, 258, 262	Фяйзуллина (Мухамадиярова) Р.В.,	22, 380
Рылов В.Г.	299	Х	
Рычагов С.Н.	304	Ходжер Т.В.	258

Ц

Цыганков В.Н.	98
---------------	----

Ч

Чаганаков А.К.	139
----------------	-----

Ш

Шавинский Б.М.	229
----------------	-----

Швиковский М.	391
---------------	-----

Шелудякова Л.А.	229
-----------------	-----

Шолупов С.Е.	255, 258
--------------	----------

Шуваева О.В.	118, 296
--------------	----------

Щ

Щербов Б.Л.	386
-------------	-----

Э

Эйрих С.С.	134, 288, 391
------------	---------------

Эйхлер А.	391
-----------	-----

Я

Язиков Е.Г.	375
-------------	-----

Якимова Н.Л.	396
--------------	-----

Янин А.Е.	400
-----------	-----

Янин Е.П.	245, 346, 341, 349, 400, 401
-----------	---------------------------------

СОДЕРЖАНИЕ

ОРГКОМИТЕТ	4
ПРИВЕТСТВИЯ ОТ ОРГКОМИТЕТА СИМПОЗИУМА	5
ДОКЛАДЫ	9
Абрамочкин А.И., Мутницкий Н.Г., Татур В.В., Тихомиров А.А. НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ МОБИЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРОВ РТУТИ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ	11
Аксентов К.И., Астахов А.С., Калугин И.А. СКОРОСТИ АККУМУЛЯЦИИ РТУТИ В ДОННЫХ ОСАДКАХ АМУРСКОГО ЗАЛИВА (ЯПОНСКОГО МОРЯ)	16
Аксентов К.И. РТУТЬ В ДОННЫХ ОСАДКАХ БЕРИНГОВА МОРЯ И ПРИКАМЧАТСКОГО СЕКТОРА ТИХОГО ОКЕАНА	19
Алампиева Е.В., Панова Е.Г. РТУТЬ В ОТХОДАХ МЕДНОКОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	21
Алехин Ю.В., Фяйзуллина (Мухамадиярова) Р.В. ВАЛОВЫЕ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗАХ ТЕРМ КАМЧАТКИ, ДОМИНИРУЮЩИЕ ФОРМЫ ПЕРЕНОСА, ПЛОТНОСТИ ПОТОКОВ И БАЛАНСОВЫЕ ОЦЕНКИ	22
Арбузов С.И., Осипова Н.А., Зайцева Ю.П., Белая Е.В. ГЕОХИМИЯ РТУТИ В УГЛЯХ СИБИРИ	27
Ариунбилэг С., Баттүшэг А., Оюун-Эрдэнэ Б., Владимиров А.Г., Гаськова О.Л., Мороз Е.Н. КОНЦЕНТРАЦИИ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИИ ЮЖНОЙ МОНГОЛИИ	32
Ашихмина Т.Я., Скугорева С.Г. АККУМУЛЯЦИЯ РТУТИ РАСТЕНИЯМИ ИЗ ТЕХНОГЕННО-НАРУШЕННЫХ ПОЧВ В ПОЙМЕ Р. ВЯТКИ	35
Белеванцев В.И., Рыжих А.П. ПОДХОД К ХИМИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ СОСТОЯНИЙ ТМ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ (НА ПРИМЕРЕ РТУТИ)	38
Бобылева А.В., Домрачева В.А. ИЗВЛЕЧЕНИЕ РТУТИ СОРБЕНТАМИ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ	43
Богданов Н.А. РТУТЬ И ЕЕ ТЕРМОФОРМЫ В ПОЧВОГРУНТЕ ПРИ ОЦЕНКЕ СОСТОЯНИЯ ГОРОДСКОЙ СРЕДЫ	47
Борzych М.Н. УСТАНОВКА ОЧИСТКИ ГАЗОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ КАПСЮЛИРОВАННЫХ ГИЛЬЗ ПАТРОНОВ СТРЕЛКОВОГО ОРУЖИЯ	52
Борzych М.Н. ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ ГАЗОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ БОЕПРИПАСОВ	56

Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. РТУТЬ В МИНЕРАЛЬНОМ МИРЕ	64
Бугаева Я.А., Малышев В.П., Макашева А.М. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РТУТИ	69
Василевич Р.С., Василевич М.И. РТУТЬ В ФОНОВЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ЛАНДШАФТАХ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРО-ВОСТОКА РОССИИ	74
Василевич Р.С., Лодыгин Е.Д. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Hg^{2+} С ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ТУНДРОВЫХ ПОЧВ В МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ	79
Владимиров А.Г., Бабушкин А.В., Минин В.А., Белозёров И.М., Островский Ю.В., Левченко Л.М., Галицкий А.А., Косенко В.В. ТЕХНОГЕННЫЕ АНОМАЛИИ РТУТИ И ВОЗМОЖНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ	84
Вокина В.А., Новиков М.А. ВЛИЯНИЕ РТУТНОЙ ИНТОКСИКАЦИИ НА ПОТОМСТВО САМЦОВ БЕЛЫХ КРЫС	87
Гавриленко В.В., Адясов Я.В. РТУТЬ В ВОЗДУХЕ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА	91
Голованова И.Л., Филлипов А.А., Пенькова Г.А., Комов В.Т. ВЛИЯНИЕ РТУТИ НА ПЕРЕВАРИВАНИЕ УГЛЕВОДОВ У РЫБ РАЗНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ГРУПП	94
Горшков-Кантакузен В.А., Цыганков В.Н., Исакова Л.Д., Жуперин С.Е. ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РТУТИ С ИОДОМ	98
Градов О.В. ВОЛНОВЫЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ И ТЕНЗАМЕТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МИНЕРАЛОГИИ САМОРОДНОЙ РТУТИ, ИХ РЕГУЛЯЦИЯ РЯДОМ ВНЕШНИХ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ И ВЕРОЯТНЫЙ «ЦИРКАДИАННЫЙ» ПЕРИОДИЗМ	103
Градов О.В. ЕСТЕСТВЕННЫЕ ГЕОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ХЕМОМЕХАНИЧЕСКИЕ «РТУТНЫЕ СЕРДЦА» В ГЕОСФЕРЕ И ИХ СИНХРОНИЗАЦИЯ / РЕГУЛЯЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИМИ ГЕОХИМИЧЕСКИМИ И ГЕОФИЗИЧЕСКИМИ ФАКТОРАМИ	108
Гремячих В.А., Комов В.Т. СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ В МЫШЦАХ РЕЧНОГО ОКУНЯ ИЗ НЕКОТОРЫХ КРУПНЫХ ОЗЁР РОССИИ	113
Густайтис М.А., Мягкая И.Н., Лазарева Е.В., Шуваева О.В. ТРАНСФОРМАЦИЯ ФОРМ РТУТИ В ПОТОКЕ РАССЕЙЯНИЯ ВЫСОКОСУЛЬФИДНОГО ХВОСТОХРАНИЛИЩА	118
Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. РТУТЬ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕРА ИМАНДРА, МУРМАНСКАЯ ОБЛАСТЬ	123
Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Денисов Д.Б. ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР СЕВЕРА ФЕННОСКАНДИИ В ПОСЛЕДНИЕ СТОЛЕТИЯ	128

Дженбаев Б.М., Иматали кызы К. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЧВЕННО-РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА РТУТНОЙ ПРОВИНЦИИ ХАЙДАРКЕН (АЙДАРКЕН)	133
Дрюпина Е.Ю., Валерьева Е.В., Эйрих С.С., Папина Т.С. МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ВЗВЕШЕННОМ ВЕЩЕСТВЕ РЕЧНЫХ ВОД И ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦАХ СНЕЖНОГО ПОКРОВА	134
Дудукин В.В., Белозеров И.М., Чаганакоев А.К., Муратов Е.П. ЧАГАН-УЗУНСКОЕ РТУТНОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ (РЕСПУБЛИКА АЛТАЙ) И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО РАЗРАБОТКИ	139
Егоров В.Н., Гулин С.Б., Игнатов Е.И., Поповичев В.Н., Малахова Л.В., Плотицына О.В., Стецюк А.П., Артемов Ю.Г. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ РТУТЮ ЧЕРНОГО МОРЯ	145
Ефимова Н.В., Дьякович М.П., Лисецкая Л.Г., Мыльникова И.В. РЕЗУЛЬТАТЫ МНОГОЛЕТНЕЙ ПРОСПЕКТИВНОЙ ОЦЕНКИ РТУТНОЙ ОПАСНОСТИ ДЛЯ НАСЕЛЕНИЯ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ	151
Зайцев В.Ф., Гундорева А.Н., Жителева А.Н. УРОВЕНЬ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В ПОЧВАХ, ИСПЫТЫВАЮЩИХ АНТРОПОГЕННУЮ НАГРУЗКУ	156
Злобина В.Л. РТУТЬ В СИСТЕМЕ АТМОСФЕРНЫЕ ОСАДКИ – ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ	159
Иванов А.Ю., Губина К.А. РТУТЬ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЛАБОПРОТОЧНЫХ ВОДОЕМОВ ЮГА ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ	162
Иванов М.В. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ РТУТИ В ДОННЫХ ОСАДКАХ АРКТИЧЕСКИХ И ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ МОРЕЙ	165
Ивашов П.В. РТУТНАЯ ПРОБЛЕМА ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ СТРОИТЕЛЬСТВА КАТУНСКОЙ ГЭС	169
Калинчук В.В. ОСОБЕННОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМАРНОЙ РТУТИ В ПРИВОДНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ НАД ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫМИ МОРЕЯМИ РОССИИ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЙ ЗА 2010-2013 ГГ.)	173
Капустина Е.А. ТРАНСГЕНЕРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ХЛОРИДА РТУТИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА САМОК БЕЛЫХ КРЫС	177
Кипер Р.А., Кондратьева Л.М., Голубева Е.М. ПРЕДПОСЫЛКИ МЕТИЛИРОВАНИЯ РТУТИ ВО ЛЬДАХ РЕКИ АМУР	180
Ковековдова Л.Т., Кику Д.П. РТУТЬ В СРЕДЕ И ПРОМЫСЛОВЫХ ОРГАНИЗМАХ ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ МОРЕЙ	185

Колпакова Н.А., Дьяченко Е.Н., Оськина Ю.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ПО ПИКАМ СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ РТУТИ ИЗ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ	189
Комов В.Т., Тиунов А.В., Камшилова Т.Б., Гремячих В.А. РЕСУРСНАЯ БАЗА УГЛЕРОДА – ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКТОР НАКОПЛЕНИЯ РТУТИ В РЫБЕ ИЗ БОЛОТНЫХ ОЗЕР. РЕЗУЛЬТАТЫ МНОГОЛЕТНИХ НАБЛЮДЕНИЙ В ДАРВИНСКОМ ЗАПОВЕДНИКЕ	193
Кондратьева Л.М., Андреева Д.В. МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ РТУТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ РЕКИ АМУР	196
Косенко В.В., Левченко Л.М., Галицкий А.А., Сагидуллин А.К. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ КОМПАКТНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЛАМП	201
Кропачева Т.Н., Петухова А.М., Антонова А.С. СОРБЦИЯ ИОНОВ РТУТИ(II) КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ И АМОРФНЫМИ (ГИДР)ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА, АЛЮМИНИЯ И МАРГАНЦА	206
Кудаева И.В., Попкова О.В., Катаманова Е.В., Дьякович О.А., Маснавиева Л.Б., Бударина Л.А. БИОХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ РАЗВИТИЯ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ПАТОЛОГИИ ПРИ ХРОНИЧЕСКОЙ ЭКСПОЗИЦИИ ПАРАМИ РТУТИ	210
Кузьмина В.В., Комов В.Т., Тарлева А.Ф. ВЛИЯНИЕ ПОСТУПАЮЩЕЙ С ПИЩЕЙ РТУТИ НА ПРОЦЕССЫ ЭКЗОТРОФИИ У РЫБ	215
Левченко Л.М. ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РТУТИ ИЗ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ, ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ СРЕД	220
<u>Levchenko L.M.</u> , Mitkin V.N., Galizky A.A. HYDROLYSED FLUOROCARBON BASED NANOCOMPOSITION MATERIALS AND THEIR APPLICATION IN SORPTION TECHNOLOGY	225
Левченко Л.М., Галицкий А.А., Косенко В.В., Сагидуллин А.К. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФИД-ИОНА В РАСТВОРЕ ПОЛИСУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕХНОЛОГИИ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ	226
Левченко Л.М., Шавинский Б.М., Керженцева В.Е., Галицкий А.А., Михеев А.Н., Шелудякова Л.А., Корольков И.В. СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕТРАЙОДИДМЕРКУРАТОВ КАЛИЯ	229
Лисецкая Л.Г. БИОМОНИТОРИНГ РТУТИ У НАСЕЛЕНИЯ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ	233
Лобус Н.В., Комов В.Т. РЕГИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ РЫБ ИЗ ВОДОЕМОВ ТРОПИЧЕСКОГО ВЬЕТНАМА	236
Ляпина Е.Е., Крицков И.В. РТУТЬ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ	241

Макарченко Г.В., Тимошин В.Н., Тимошин И.В., Тиняков К.М., Янин Е.П. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ МИНИ-КОМПЛЕКС ПО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЮ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЛАМП «ЭКОТРОМ-2У»	245
Малов А.М., Степанов И.Ю. РТУТЬ КАК ПЕРСИСТЕНТНЫЙ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ЭКОТОКСИКАНТ	250
Машьянов Н.Р., Погарев С.Е., Рыжов В.В., Шолупов С.Е., Siperstein J. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ РТУТИ В УГОЛЬНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ	255
Машьянов Н.Р., Оболкин В.А., Ходжер Т.В., Шолупов С.Е., Рыжов В.В., Погарев С.Е. ПРОЕКТ GMOS (GLOBAL MERCURY OBSERVATION SYSTEM). МОНИТОРИНГ АТМОСФЕРНОЙ РТУТИ НА СТАНЦИИ ЛИСТВЯНКА	258
Машьянов Н.Р., Погарев С.Е., Рыжов В.В., Алампиева Е.В., Панова Е.Г., Паничев Н.А., Калумба М.М. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ И ТЕРМОФОРМ РТУТИ В ИСКОПАЕМОМ УГЛЕ	262
Минин В.А., Бабушкин А.В., Левченко Л.М., Афанасенко С.И., Парубов А.Г., Лизарида А.Н., Галицкий А.А., Сагидуллин А.К., Белозеров И.М., Косенко В.В. РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РТУТИ ИЗ ГРУНТОВ И ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ	267
Митькин В.Н., Минин В.А., Бабушкин А.В., Белозеров И.М., Левченко Л.М. КРАТКИЙ ОБЗОР ПРОБЛЕМЫ ЛИКВИДАЦИИ РТУТНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЗАВОДА Y-12 (США)	272
Мухин В.М., Курилкин А.А. УГЛЕАДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ РТУТИ	277
Островский Ю.В., Белозёров И.М., Заборцев Г.М., Бабушкин А.В., Островский Д.Ю., Минин В.А. ИММОБИЛИЗАЦИЯ РТУТИ В ТВЁРДЫХ И ЖИДКИХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОТХОДАХ	279
Панкратов Ф.Ф., Махура А.Г., Корпусова Ю.В., Милюков В.В. ФОНОВЫЙ МОНИТОРИНГ АТМОСФЕРНОЙ РТУТИ В РОССИЙСКОЙ АРКТИКЕ И РЕГИОНА ОЗЕРА БАЙКАЛ	283
Папина Т.С., Эйрих С.С. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УЛЬТРАНИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ РТУТИ ПРИ АНАЛИЗЕ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ И ЛЕДНИКОВЫХ КЕРНОВ	288
Печенкин И.Г. ОЧЕРК ИСТОРИИ ОСВОЕНИЯ ЮЖНО-ФЕРГАНСКОГО СУРЬМЯНО-РТУТНОГО ПОЯСА	292
Романова Т.Е., Шуваева О.В. ВЫЯВЛЕНИЕ ФОРМ СВЯЗЫВАНИЯ РТУТИ В РАСТЕНИЯХ В ПРОЦЕССЕ БИОАККУМУЛЯЦИИ МЕТОДОМ ВЭЖХ-ИСП-АЭС	296
Рылов В.Г., Федоров Ю.А. СОВРЕМЕННАЯ МЕТАНОВО-РТУТНАЯ ЭМИССИЯ В ВОСТОЧНОМ ДОНБАСЕ	299

Рычагов С.Н., Нуждаев А.А., Степанов И.И. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТРАНСПОРТА РТУТИ В СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ (ЮЖНАЯ КАМЧАТКА)	304
Сагателян А.К., Саакян Л.В., Беляева О.А. РТУТЬ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ АРМЕНИИ	309
Скогорев И.А., Алданов В.А., Павлюшкевич К.Е. ПРОБЛЕМА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПИТЬЕВЫХ ВОД СОЕДИНЕНИЯМИ РТУТИ	314
Страховенко В.Д., Маликова И.Н. ОСОБЕННОСТИ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ РТУТИ В ПОЧВАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗ. БОЛЬШОЕ ЯРОВОЕ	316
Таций Ю.Г. ЭМИССИЯ РТУТИ В АТМОСФЕРУ ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЯ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ	321
Таций Ю.Г., Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ РТУТЬЮ В УСЛОВИЯХ ВОЗМОЖНОГО ЗАКИСЛЕНИЯ (НА ПРИМЕРЕ ВЛИЯНИЯ КРУПНОГО МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО КОМБИНАТА)	324
Таций Ю.Г. РТУТЬ В ВОЛОСАХ КАК ИНДИКАТОР СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЕЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЧЕЛОВЕКА	328
Терентьев П.М., Кашулин Н.А. ПРОБЛЕМА РТУТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ АРКТИКИ НА ПРИМЕРЕ РЫБ ВОДОЕМОВ МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ	332
Тикушева Л.Н., Патова Е.Н. СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОЁМОВ ПОЛЯРНОГО УРАЛА И ПРИЛЕГАЮЩЕЙ ЧАСТИ БОЛЬШЕЗЕМЕЛЬСКОЙ ТУНДРЫ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ МАГИСТРАЛЬНОГО ГАЗОПРОВОДА	336
Тимошин И.В., Янин Е.П. АССОЦИАЦИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ПО ОБРАЩЕНИЮ С РТУТЬСОДЕРЖАЩИМИ И ДРУГИМИ ОПАСНЫМИ ОТХОДАМИ И ЕЕ ВОЗМОЖНОСТИ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ РТУТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ	341
Тимошин В.Н., Макаrenchенко Г.В., Тимошин И.В., Тиняков К.М., Янин Е.П. ПНЕВМОВИБРАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЛАМП И ЕЕ ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ В РАЗЛИЧНЫХ УСТАНОВКАХ СЕРИИ «ЭКОТРОМ»	346
Тимошин В.Н., Янин Е.П. РТУТЬ В ОТХОДАХ ЭЛЕКТРОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ	349
Титов Е.А. АЛЬТЕРАЦИЯ ТКАНИ ГОЛОВНОГО МОЗГА БЕЛЫХ КРЫС В ДИНАМИКЕ РТУТНОЙ ИНТОКСИКАЦИИ	352
Тяптиргянов М.М., Тяптиргянова В.М. ЭКОЛОГО-БИОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАКОПЛЕНИЯ РТУТИ В ОРГАНАХ И ТКАНЯХ ПРЕСНОВОДНЫХ РЫБ ЯКУТИИ	357

Фадин Я.Ю., Панова Е.Г., Алампиева Е.В., Воронин Д.О. ПОДВИЖНЫЕ ФОРМЫ РТУТИ В ЧЕРНЫХ СЛАНЦАХ ПРИБАЛТИЙСКОГО ПАЛЕОБАССЕЙНА	362
Федоров Ю.А., Доценко И.В., Михайленко А.В. ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ВОДЕ АЗОВСКОГО МОРЯ И УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ РЕКИ ДОН	365
Федоров Ю.А., Овсепян А.Э., Доценко И.В., Савицкий В.А. ХРОНОЛОГИЯ СОВРЕМЕННОГО МОРСКОГО СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА И ДЕПОНИРОВАНИЯ РТУТИ В БЕЛОМ МОРЕ	370
Филимоненко Е.А., Ляпина Е.Е., Таловская А.В., Языков Е.Г. РТУТЬ В НЕРАСТВОРИМОМ ОСАДКЕ СНЕГА НА ТЕРРИТОРИИ г. ТОМСКА	375
Фяйзуллина (Мухамадиярова) Р.В., Алехин Ю.В. РТУТЬ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ, ГАЗОПАРОВЫХ КОНДЕНСАТАХ И ВОДАХ ТЕРМ КАМЧАТКИ	380
Ermira Begu, Yaroslav Shlyapnikov, Andrej Stergaršek, Peter Frkal, Milena Horvat ANALYTICAL TOOLS FOR SPECIATION OF Hg IN AQUEOUS MEDIA IN WFGD TO CONTROL OXIDATION/REDUCTION CHEMISTRY OF MERCURY	385
Щербов Б.Л. МАСШТАБЫ МИГРАЦИИ РТУТИ ПРИ СИБИРСКИХ ЛЕСНЫХ ПОЖАРАХ	386
Эйрих С.С., Эйхлер А., Тоблер Л., Малыгина Н.С., Папина Т.С., Швиковски М. ОЦЕНКА СОВРЕМЕННОГО И РЕТРОСПЕКТИВНОГО УРОВНЯ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В АТМОСФЕРЕ АЛТАЯ ПО ДАННЫМ ЛЕДНИКОВОГО КЕРНА	391
Якимова Н.Л., Соседова Л.М. ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОКСИКОКИНЕТИКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ В ОТДАЛЕННОМ ПЕРИОДЕ	396
Янин Е.П., Янин А.Е. МИНАМАТА: КАК ЭТО БЫЛО И КАК ЭТО ЕСТЬ	400
Янин Е.П. РТУТЬ В ТЕХНОГЕННЫХ РЕЧНЫХ ИЛАХ: ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ, ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ, ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ПОДВИЖНОСТЬ	401
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	407
СОДЕРЖАНИЕ	411

КОМПЛЕКСНОЕ ОСНАЩЕНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ

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

Выбирая нас, Вы получаете возможность заказать всё необходимое для Вашей лаборатории в одном месте, и этим экономите время и средства. Каждому клиенту мы предоставляем индивидуальные скидки и условия работы, профессиональные консультации и послегарантийное сервисное обслуживание.

Наши поставщики – мировые лидеры в области производства химии и оборудования для лабораторий.

Наша продукция:

Химические реактивы

- Химические реактивы со склада и на заказ по каталогам
- Стандартные образцы
- Индикаторы, стандарт-титры
- Растворители для ВЭЖХ, УФ- и ИК-спектроскопии
- Сырьё для фармацевтики

Лабораторное оборудование

- pH-метры, кондуктометры, ионометры, электроды
- Анализаторы влажности
- Анализаторы вязкости
- Ареометры, бутирометры
- Весы
- Диспергаторы, гомогенизаторы
- Дистилляторы
- Дозаторы, диспенсеры
- Инкубаторы, CO₂-инкубаторы
- Мельницы лабораторные, сита
- Мешалки
- Насосы лабораторные
- Печи муфельные
- Плитки лабораторные
- Плотномеры
- Посуда лабораторная металлическая, пластиковая, стеклянная, фарфоровая
- Рефрактометры
- Роторные испарители
- Системы очистки воды
- Сушильные шкафы, стерилизаторы
- Термоанализаторы, калориметры
- Термометры, термогигрометры
- Термостаты, водяные бани
- УЗ-мойки и моечные машины
- Фильтрация
- Холодильники, морозильники
- Центрифуги
- Шейкеры
- Мебель лабораторная

Аналитические приборы

- Газовая хроматография и масс-спектрометрия
- Жидкостная хроматография и масс-спектрометрия
- Хроматография низкого давления
- Тонкослойная хроматография
- Капиллярный электрофорез
- Спектрофотометры
- Элементный анализ
- Сорбенты и расходные материалы



Биохимия и биотехнология

- Антитела
- Готовые тест-системы ИФА
- Рекомбинантные белки
- Готовые наборы для выделения, очистки ДНК, РНК, белков
- Липиды
- Расходные реагенты для ПЦР
- Маркеры молекулярного веса белков и ДНК (для электрофореза)
- Реагенты для трансфекции
- Красители
- Материалы для цитогенетики
- Культуральные добавки и факторы роста
- Изотонические растворы
- Наборы для обнаружения микоплазмы
- Питательные среды
- Растворы для разделения клеток
- Реактивы для исследования стволовых клеток
- Сыворотки
- Реактивы для молекулярной биологии
- Детергенты
- Средства для дезинфекции
- Пластиковая посуда для культур клеток
- Пластиковая посуда для ПЦР
- Пипетки и наконечники
- Центрифужные пробирки
- Фильтрационные системы
- Криопробирки и аксессуары
- Рентгеновская пленка
- Колонки для обессоливания
- Устройства для диализа
- Биомедицинские, поляризационные и стереомикроскопы
- Оборудование для секвенирования ДНК, проточной цитометрии, ПЦР и ПЦР в реальном времени
- Оборудование для электрофореза и блоттинга, системы гель-документирования
- Роботизированные раскапывающие станции, микропланшетные ридеры и промыватели
- Оборудование для биочипов



Химикаты и оборудование для микроэлектроники

- Фоторезисты, электронные резисты
- Антиотражающие покрытия
- Защитные материалы
- Временно связующие материалы
- Ионообменные смолы
- Высокочистые химикаты для отмывки, травления, фотолитографии, химико-механической планаризации
- Клеи и компаунды для монтажа полупроводников
- Системы очистки газов, фильтрации газов, фильтрации и очистки жидкостей
- Продукты для управления потоками и транспортировки химикатов
- Кассеты, боксы, лотки для работы с пластинами, фотошаблонами и готовыми кристаллами
- Оборудование для нанесения покрытия методом центрифугирования, термической сушки и проявления
- Установки ванной отмывки
- Установки отмывки кассет, боксов и кварцевых труб
- Вакуумные пинцеты
- Бумага, блокноты, лабораторные журналы для чистых помещений
- Перчатки, многослойные маты для входа в чистые помещения



Вы можете заказать полный печатный каталог «Химмед 2016/2017», а также печатные каталоги наших поставщиков: Merck 2014/2016, ChromBook (Merck), Sigma Life Science 2011/2012, Aldrich 2012/2014, Fluka 2012/2015, Supelco 2013/2015, ROTH 2015 на английском или немецком языке, Acros Organics, Fisher Chemical. Пришлите заявку на e-mail: sibir@chimmed.ru.

Контакты:

115230, г. Москва, Каширское шоссе, д. 9, корп. 3. Тел.: +7 (495) 728 4192, факс: 742 8341, e-mail: mail@chimmed.ru
630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 6/1. Тел./факс: +7 (383) 335 6108, e-mail: sibir@chimmed.ru
www.chimmed.ru

Нучное издание

**ВТОРОЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
РТУТЬ В БИОСФЕРЕ:
ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
СБОРНИК ТРУДОВ**

Ответственные за выпуск
д.х.н. Левченко Л.М., к.т.н. Галицкий А.А.

Техническое редактирование и верстка
Миронова Г.Н., Маслакова С.М.

Подписано к печати и в свет 3.09.2015.
Формат 60×84/8.
Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 52,4. Уч.-изд. л. 52,6.
Тираж 200 экз. Заказ № 158.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090