

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

Е.П. Янин

РТУТЬ
в окружающей
среде
промышленного
города



МОСКВА—1992



*Mens
agitat
molem*

Из книги
Е.П. Янина

УДК 550.4:546.49:550.4.02

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

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

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

Ответственный редактор

Б.А.К о л о т о в

Рецензент

В.М.Р о г о в о й

С

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

В В Е Д Е Н И Е

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Г л а в а I

ПРОИЗВОДСТВО, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И ПОСТУПЛЕНИЕ РТУТИ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

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

I. Краткая характеристика основных свойств ртути

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

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

Ртуть может находиться в большом разнообразии физических и хи-

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2. Распространенность в окружающей среде

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 4. Фоновые параметры распределения ртути в атмосфере

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

Таблица 5. Ориентировочные средние фоновые параметры распределения ртути в почвах

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3. Производство и использование ртути

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

^I С учетом США.

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

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

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

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

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

4. Поступление ртути в окружающую среду

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

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

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

Примечание; Прочерки (-) - нет данных.

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

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

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

