

**Янин Е.П. Ртуть в техногенных речных илах: особенности распределения, формы нахождения, геохимическая подвижность // Сборник трудов Второго международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2015, с. 401–406.**

Ртуть поступает в окружающую среду с выбросами, сточными водами и отходами самых разнообразных производств и видов человеческой деятельности. Особенно интенсивно она накапливается в техногенных илах (ТИ), являющихся потенциальным источником вторичного загрязнения водной массы и биоты. Это определяет необходимость изучения содержания в ТИ не только валовых содержаний ртути, но и особенностей ее закрепления в их гранулометрическом спектре, минералого-геохимических форм нахождения, интенсивности концентрирования в иловых водах. В настоящем сообщении суммируются результаты исследований, выполненных на р. Нуре в зоне влияния г. Темиртау (Центр. Казахстан), где расположен завод «Карбид» [1–4]. Общая техногенная эмиссия в окружающую среду ртути, использованной на указанном заводе в качестве катализатора при производстве ацетальдегида, оценивается в 1200 т, причем заметная часть металла в составе сточных вод, сбрасываемых по Главной канаве стоков (ГКС), поступило в р. Нуру. Это обусловило формирование в реке интенсивной зоны загрязнения этим металлом, основными аккумуляторами которого являются ТИ, прослеживаемые в речном русле на расстояние до 100 км ниже города. Мощность илов, выстилающих значительную площадь русла реки, колеблется от 0,2–0,3 до 2–3 м.

В табл. 1 приведены данные о распределении Hg в различных гранулометрических фракциях ТИ и фонового аллювия (ФА) р. Нуры. Результаты по ФА подтверждают известный факт – закономерное увеличение удельных концентраций Hg от грубых к более тонким фракциям. Основным концентратом 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 концентратом 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 концентратов 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 биноклем) наблюдалось присутствие («налипание») тонких частиц, что, возможно, является следствием сорбционных процессов. Не исключено, что эти тонкие частицы, обогащенные Hg, и дают отмеченный эффект. Отметим, что гранулометрический (точнее, структурно-агрегатный) анализ осуществлялся так, чтобы не было резкого воздействия на образец в целом, поскольку ставилась цель выяснить реальную структуру ТИ. Кроме того, часть более крупных частиц ТИ может формироваться при процессах коагуляции и флокуляции, столь характерных для ближних зон воздействия источников загрязнения. Это способствует образованию более крупных взвешенных частиц, обогащенных ртутью, последующая седиментация которых приводит к отмеченному эффекту.

Таблица 1. Ртуть в различных гранулометрических фракциях донных отложений р. Нуры \*

Расстояние от ГКС, км	Горизонт, см	Грубый песок		Крупный песок		Средний песок		Мелкий песок	
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
3	2–20	100	0,4	600	3,02	1000	90,10	100	1,27
	20–40	1000	5,44	500	3,25	1000	7,84	400	4,26
	40–60	300	1,47	600	3,53	600	66,90	600	9,31
	60–80	300	0,69	100	0,25	500	28,14	500	31,38
	100–120	1500	1,64	1000	1,11	1000	45,61	1000	5,21
	120–140	100	1,84	300	2,93	300	3,42	300	12,92
9	40–60	–	–	50	3,71	10	5,81	20	13,41
	80–100	–	–	4	1,58	3	1,35	42	23,71
	120–140	–	–	1,2	2,42	0,5	1,13	3	9,0
32	20–60	–	–	1,2	8,65	0,45	11,02	0,75	19,01
105	20–40	–	–	4	2,20	1,3	10,26	3,5	28,47
	90–120	–	–	0,35	25,94	0,28	27,94	0,29	20,34
Фон	0–20	0,010	0,72	0,031	20,21	0,12	41,15	0,26	5,39

\* мг/кг – удельная концентрация ртути в фракции; % – доля ртути от вала, приходящаяся на фракцию, %.

Окончание табл. 1

Расстояние от ГКС, км	Горизонт, см	Тонкий песок		Алеврит		Глина	
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
3	2–20	100	2,62	100	0,62	100	1,97
	20–40	300	7,96	500	52,95	400	18,3
	40–60	300	9,37	200	1,52	400	7,90
	60–80	300	20,79	200	9,96	100	8,79
	100–120	500	39,61	500	2,61	200	4,21
	120–140	300	6,65	300	48,9	400	23,34
9	40–60	100	17,81	100	11,31	100	47,95
	80–100	50	10,88	60	5,6	200	56,88
	120–140	20	22,24	42	5,41	100	59,80
32	20–60	1,4	8,91	1,2	5,12	5	47,29
105	20–40	3,5	7,53	5	7,42	8	46,12
	90–120	0,9	5,27	1	2,27	1	18,24
Фон	0–20	0,50	2,83	0,46	1,55	0,80	28,15

Верхние слои ТИ представляют собой сильно насыщенную суспензию, состоящую в значительной массе именно из частиц, образующихся в результате коагуляции и флокуляции. Возможно также, что при различных технологических процессах, а также при очистке стоков происходит обогащение более грубых частиц, прежде всего за счет сорбции, коагуляции, флокуляции. Эти частицы, обладающие большей гидравлической крупностью, осаждаются вблизи источников загрязнения. Как правило, доля таких частиц в общей массе ТИ незначительна (~ 6%), поэтому общее количество связанной с ними Hg невелико (первые проценты от вала). Доля фракций среднего, мелкого и тонкого песка более существенна; обычно именно они являются основными носителями Hg в ближней к источнику загрязнения зоне. При удалении от него отмечается не только снижение валовых содержаний Hg, но и изменение в характере ее распределения в гранулометрическом спектре. Роль основных концентраторов переходит к алевритовым и глинистым фракциям, причем последние являются и основными (наряду с мелкими и тонкими песками) носителями ртути. Очевидно, это связано с определенной дифференциацией русловых наносов и более дальней миграцией тонких частиц. Еще более резко отмеченная тенденция проявляется в периферической части прослеженного потока рассеяния, т. е. при удалении от источника загрязнения характер и особенности распределения ртути в илах приближаются к фоновым параметрам. Таким образом, в ТИ аномалии Hg проявились за счет увеличения ее удельной концентрации во всех выделяемых фракциях. Основными фракциями-концентраторами ртути являются мелкий или средний песок, что обусловлено особенностями структурно-агрегатного состава ТИ. Основным носителем ртути (в зависимости от удаления от источника загрязнения и горизонта ТИ) являются фракции среднего или мелкого песка, иногда – тонкого песка или алеврита.

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

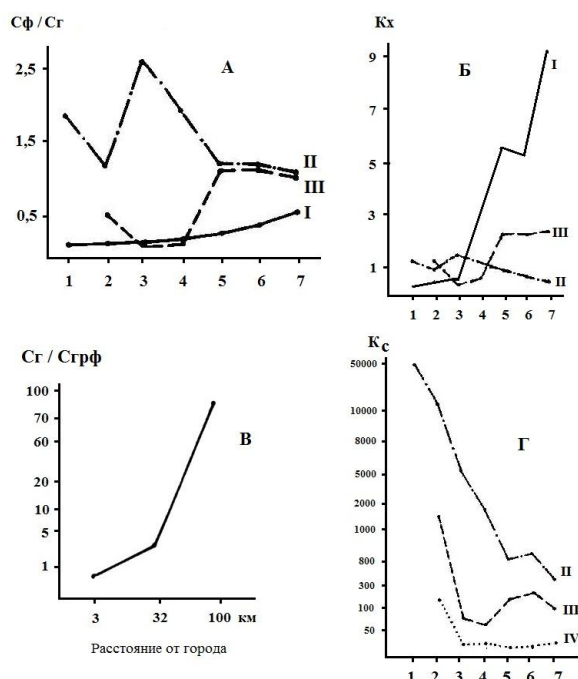


Рис. 1. Распределение ртути в гранулометрическом спектре отложений р. Нуры: I – фон, II – ГКС, III – р. Нура, 9 км ниже ГКС, IV – р. Нура, 32 км ниже ГКС; I–7 – фракции, мм: 1 – 2–1, 2 – 1–0,5, 3 – 0,5–0,25, 4 – 0,25–0,1, 5 – 0,1–0,063, 6 – 0,063–0,04, 7 – < 0,04; А: Сф – удельная концентрация во фракциях, Сг – удельная концентрация в фракции глины; Б: Кх – отношение удельного содержания Hg во фракции к валовому; В: Сг – удельное содержание в фракции глины, Сгрф – удельное содержание в грубозернистом песке; Г: интенсивность концентрирования (в  $K_c$ ) удельных концентраций Hg в разных фракциях относительно фонового содержания

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

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

и периферийной части потока рассеяния составляет в среднем соответственно около 10 и 13%, что также является следствием процессов трансформации соединений ртути. Прочносвязанные формы, представленные, по всей видимости, сульфидными соединениями Hg и каломельной Hg, составляют 19–22%. Как и в случае с другими формами нахождения фиксируются незакономерные изменения как относительного, так и удельного их содержания в толще ТИ. Важно отметить, что отмечается неплохая схожесть в структуре баланса основных выделяемых групп форм нахождения ртути в ТИ и речной взвеси (рис. 2). Это свидетельствует о ведущей роли, особенно в прошлые годы, техногенной взвеси в формировании аномалий ртути в отложениях. Наблюдаемые различия являются следствием трансформационных процессов, происходящих в илах и во взвеси.

Таблица 2. Схема фазового анализа техногенных илов

Последовательная обработка рас-творителями	Форма на-хождения	Минералого-геохимическая интерпретация форм	Геохимическое поведение
0,1 N HCl	Сульфатная	Сульфат Hg, легкорастворимые органические соединения, хлорид Hg (II)	Неустойчивы, легкопод-вижны
6N HCl	Оксидная	Оксиды, гидроксиды, оксихлориды Hg; ртуть, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, возможны сорбированные формы	Малоустойчивы, подвиж-ны
HNO <sub>3</sub> – концен-трированная	Элементар-ная	Ртуть металлическая (атомарная)	Относительно подвижны
Остаток	Прочносвя-занные	Сульфидные соединения Hg, хлорид Hg (I)	Стабильны; есть данные о возможном их окислении при наличии ряда окисли-тельных агентов

Таблица 3. Формы нахождения ртути в техногенных илах р. Нуры \*

Место от-бора проб	Гори-зонт, см	Вал, мг/к г	Сульфатная		Оксидная		Элементарная		Остаток (прочно-связанные)	
			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.

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.

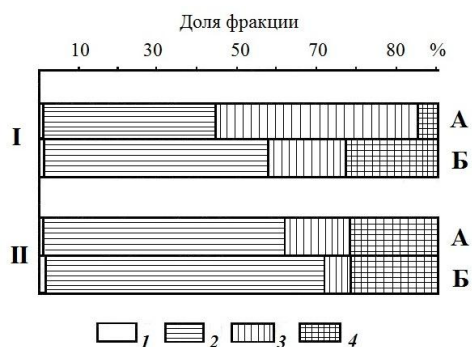


Рис. 2. Соотношение форм нахождения ртути во взвеси (А) и ТИ (Б): I – ГКС, II – р. Нура, 16 км ниже; формы нахождения: 1 – сульфатная, 2 – оксидная, 3 – элементарная, 4 – прочносвязанные.

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

Таблица 4. Ртуть в ТИ, иловых и поверхностных водах р. Нуры

Место отбора проб (ниже г. Темиртау)	Вода, мкг/л		ТИ, мг/кг
	ило-вая	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

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.

#### Литература

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.

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

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