

Янин Е.П. Особенности закрепления ртути в техногенных речных илах и оценка ее геохимической подвижности // Экологическая экспертиза, 2014, № 3, с. 81–90.

Ртуть является типоморфным элементом техногенных геохимических аномалий, формирующихся в реках промышленно-урбанизированных районов, поскольку поступает в окружающую среду с выбросами, сточными водами и отходами самых разнообразных производств и видов человеческой деятельности. Особенно интенсивно ртуть накапливается в русловых отложениях, прежде всего, в техногенных илах, в долгосрочном прогнозе являющихся потенциальным источником вторичного загрязнения водной массы и биоты этим токсичным металлом [5, 6]. Это определяет необходимость изучения распределения не только валовых содержаний ртути, но и особенностей ее закрепления в гранулометрическом спектре, минералогеохимических форм нахождения в донных отложениях и интенсивность концентрирования в иловых водах.

В настоящем сообщении суммируются результаты исследований, выполненных на р. Нуре в зоне влияния г. Темиртау (Карагандинская область, Казахстан), где расположен химический завод «Карбид» [3–5, 7–9]. Общая техногенная эмиссия в окружающую среду ртути, используемой на указанном заводе в качестве катализатора при производстве ацетальдегида, оценивается в 1200 т, причем заметная часть металла в составе сточных вод, сбрасываемых по так называемой Главной канаве стоков (ГКС), поступило в р. Нуру. Это обусловило формирование в реке протяженной и интенсивной зоны загрязнения этим металлом, основными аккумуляторами которого являются техногенные илы, 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 ртути в различных гранулометрических фракциях техногенных илов и фонового аллювия р. Нуры. Результаты по фоновым отложениям подтверждают хорошо известный факт – закономерное и существенное (в десятки раз) увеличение удельных концентраций ртути от грубых к более тонким фракциям. Основным концентратом ртути в фоновом аллювии является фракция глины, основным носителем – фракция среднего песка, с которой связано более 40% валового содержания металла в отложениях, что обусловлено, в первую очередь, ее высокой долей в общем балансе гранулометрических фракций. Заметное количество ртути (до 25–30%) связано с глинистой фракцией, что в большей степени обусловлено высокими удельными концентрациями металла в данной фракции.

Таблица 1

Ртуть в различных гранулометрических фракциях донных отложений р. Нуры *

Расстояние от ГКС, км	Горизонт, см	Грубозернистый песок		Крупный песок		Средний песок		Мелкий песок		Тонкий песок		Алеврит		Глина	
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
3	2–20	100	0,4	600	3,02	1000	90,10	100	1,27	100	2,62	100	0,62	100	1,97
	20–40	1000	5,44	500	3,25	1000	7,84	400	4,26	300	7,96	500	52,95	400	18,3
	40–60	300	1,47	600	3,53	600	66,90	600	9,31	300	9,37	200	1,52	400	7,90
	60–80	300	0,69	100	0,25	500	28,14	500	31,38	300	20,79	200	9,96	100	8,79
	100–120	1500	1,64	1000	1,11	1000	45,61	1000	5,21	500	39,61	500	2,61	200	4,21
	120–140	100	1,84	300	2,93	300	3,42	300	12,92	300	6,65	300	48,9	400	23,34
9	40–60	–	–	50	3,71	10	5,81	20	13,41	100	17,81	100	11,31	100	47,95
	80–100	–	–	4	1,58	3	1,35	42	23,71	50	10,88	60	5,6	200	56,88
	120–140	–	–	1,2	2,42	0,5	1,13	3	9,0	20	22,24	42	5,41	100	59,80
32	20–60	–	–	1,2	8,65	0,45	11,02	0,75	19,01	1,4	8,91	1,2	5,12	5	47,29
105	20–40	–	–	4	2,20	1,3	10,26	3,5	28,47	3,5	7,53	5	7,42	8	46,12
	90–120	–	–	0,35	25,94	0,28	27,94	0,29	20,34	0,9	5,27	1	2,27	1	18,24
Фон	0–20	0,010	0,72	0,031	20,21	0,12	41,15	0,26	5,39	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, %.

В условиях загрязнения аномалии ртути в техногенные ила проявились за счет резкого увеличения ее содержаний во всех рассматриваемых фракциях и практически на всем изученном отрезке русла р. Нуры. Однако характер распределения этого металла в гранулометрическом спектре илов принципиально иной, чем в фоновом аллювии. Прежде всего, характерным является тот факт, что вблизи источника поступления сточных вод (т. е. в зоне максимального загрязнения) основными концентраторами ртути являются, как правило, более грубые фракции отложений. Особенно четко различие между фоновым аллювием и илами фиксируется различными соотношениями (рис. 1).

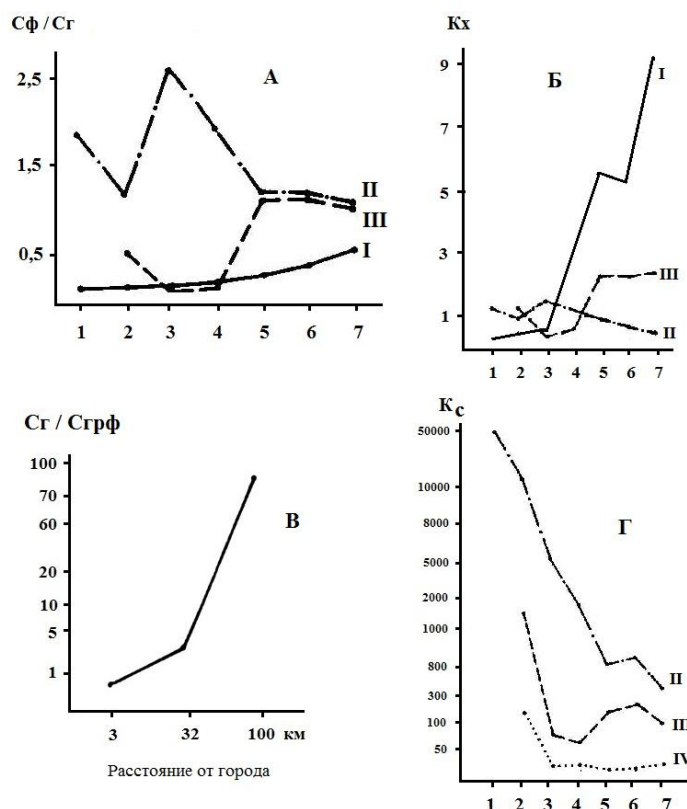


Рис. 1. Особенности распределения ртути в гранулометрическом спектре донных отложений р. Нуры: I – фон, II – Главная канава стоков, III – р. Нура, 9 км ниже ГКС, IV – р. Нура, 32 км ниже ГКС; 1–7 – фракции, мм: 1 – 2–1, 2 – 1–0,5, 3 – 0,5–0,25, 4 – 0,25–0,1, 5 – 0,1–0,063, 6 – 0,063–0,04, 7 - < 0,04; А: $S_{ф}$ – удельная концентрация во фракциях, $C_{г}$ – удельная концентрация в фракции глины; Б: $K_{х}$ – отношение удельного содержания ртути во фракции к валовому; В: $C_{г}$ – удельное содержание в фракции глины, $C_{грф}$ – удельное содержание в грубозернистом песке; Г: интенсивность концентрирования (в $K_{с}$) удельных концентраций ртути в разных фракциях относительно фонового содержания

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 ртути может быть объяснено особенностями структурно-агрегатного состава техногенных илов. В частности, в естественном состоянии на крупных частичках техногенного ила при исследовании под биноклем наблюдалось присутствие («налипание») очень тонких илисто-коллоидных частиц, что, возможно, является следствием сорбционных процессов. Не исключено, что эти тонкие частицы, обогащенные ртутью, 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 техно-

генных илов. Кроме того, часть более крупных частиц техногенных илов 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. Кроме того, верхние слои техногенных илов 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 сточных вод происходит обогащение более грубых частиц, прежде всего за счет сорбции, коагуляции, флокуляции. Эти частицы, обладающие большей гидравлической крупностью, осаждаются в первую очередь вблизи источников загрязнения. Как правило, доля таких частиц (особенно грубозернистого и крупного песка) в общей массе техногенных илов незначительна (в среднем 6%), поэтому общее количество связанной с ними ртути невелико (первые проценты от вала). Доля фракций среднего, мелкого и тонкого песка уже более существенна и, как правило, именно они являются основными носителями ртути на ближайших от источника загрязнения участках русла.

При удалении от основного источника поставки ртути в реку отмечается не только снижение валовых содержаний металла, но и изменение в характере его распределения в гранулометрическом спектре илов. Роль основных концентраторов переходит к более тонким фракциям – алевритовым и глинистым, причем последние, по сути, являются и основными (наряду с мелкими и тонкими песками) носителями ртути. По всей видимости, это связано с определенной дифференциацией русловых наносов и более дальней миграцией тонких частиц – явление хорошо известное и детально описанное в русловой геоморфологии и гидрологии. Еще более резко отмеченная тенденция проявляется в периферической части прослеженного потока рассеяния. В общем случае, можно считать, что по мере удаления от источника загрязнения характер и особенности распределения ртути в илах как бы приближаются к фоновым параметрам.

Таким образом, в техногенных илах геохимические аномалии ртути 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 техногенных илов. Основным носителем ртути (в зависимости от удаления от источника загрязнения и горизонта илов) являются фракции среднего или мелкого песка, иногда – тонкого песка или алеврита.

Для установления минералого-геохимических форм ртути в техногенных илах использовался фазовый химический анализ (табл. 2). Естественно, что при указанном последовательном извлечении различных соединений ртути геохимическая интерпретация результатов анализа носит, в определенной степени, условный характер. Однако при массовых исследованиях получаемый материал достаточно объективно отражает реальное соотношение форм нахождения ртути с позиций ее геохимической подвижности, что, в сущности, является наиболее важным при эколого-геохимической оценке ситуации. В табл. 3 приведены результаты изучения форм нахождения ртути в пробах илов, отобранных из разных частей техногенного потока рассеяния – головной, средней и периферийной. При общем чрезвычайно высоком концентрировании ртути в илах аномалии в них проявились за счет увеличения удельных концентраций во всех выделяемых формах, однако интенсивность концентрирования (степень аномальности) различна. Наиболее резко техногенные аномалии проявились в оксидной форме (коэффициенты концентрации относительно фона K_C изменяются от 345 до 11931), достаточно резко они фиксируются в прочносвязанной (до 1614) и элементарной (до 3182) формах нахождения. Степень концентрирования ртути, связанной с сульфатной формой, невелика (K_C в среднем 2–3). Выделение сульфатной формы наиболее всего условно в связи с относительно высокой ошибкой фазового анализа и незначительным количеством выхода данной фракции в ходе анализа. По-видимому, данные соединения ртути, объединяемые в эту форму (сульфатные, легкорастворимые органические и др.), являясь малоустойчивыми играют несущественную роль в общем балансе форм

нахождения этого металла. Однако следует отметить, что несмотря на незначительную долю в общем балансе, они по удельным концентрациям в несколько раз превышают валовую фоновую концентрацию в донных отложениях. Более того, по мере удаления от источника загрязнения отмечается тенденция к росту как их удельных концентраций, так и относительного содержания, что явно указывает на идущие в илах процессы трансформации более устойчивых форм в легкоподвижные.

Таблица 2

Схема фазового анализа техногенных илов

Последовательная обработка растворителями	Условное название формы нахождения	Минералого-геохимическая интерпретация форм	Геохимическое поведение
0,1 N HCl	Сульфатная	Сульфат ртути, легкорастворимые органические соединения, хлорид ртути (II)	Неустойчивы, легкоподвижны
6N HCl	Оксидная	Оксиды, гидроксиды, оксихлориды ртути; ртуть, связанная с оксидами и гидроксидами железа, возможны сорбированные формы	Малоустойчивы, подвижны
HNO ₃ - концентрированная	Элементарная	Ртуть металлическая (атомарная)	Относительно подвижны
Остаток	Прочносвязанные	Сульфидные соединения ртути, хлорид ртути (I)	Стабильны, но есть данные о их неустойчивости, в частности, возможно окисление сульфидов при наличии ряда окислительных агентов

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.

Оксидные формы ртути, являющиеся в целом малоустойчивыми, особенно формы, связанные (адсорбированные и соосажденные) с оксидами и гидроксидами железа и марганца, преобладают в общем балансе форм, составляя в среднем в ближней зоне ~58%. Однако фикси-

руется достаточно выраженная неоднородность распределения как относительных (от 25% до 75%), так и удельных (от 15,2 до 525 мг/кг) содержаний данной формы в разрезе илов. По мере удаления от источника загрязнения как в средней, так и в периферической части потока рассеяния ртути отмечается определенное относительное увеличение (в среднем до 70% и 63% соответственно) доли оксидных форм, резко преобладающих над другими формами.

Элементарная форма (представленная атомарной ртутью) в ближней зоне воздействия составляет в среднем около 19% от валового содержания. В разрезе илов ее доля, как и удельные концентрации, также закономерно изменяются. По мере удаления от города и удельные содержания, и относительная доля элементарной ртути в общем балансе форм заметно снижаются. В частности, доля данной формы в средней и периферийной части потока рассеяния составляют в среднем соответственно около 10 и 13%, что, безусловно, является следствием различных процессов трансформации соединений ртути.

Прочносвязанные формы, представленные, по всей видимости, сульфидными соединениями ртути, а также каломельной ртутью, в среднем для разных зон потока составляют 19–22%. Как и в случае с другими формами нахождения фиксируются закономерные изменения как относительного, так и удельного содержания данных форм в разрезе техногенных илов.

Важно отметить, что фиксируется довольно неплохая схожесть в структуре баланса основных выделяемых групп форм нахождения ртути в техногенных илах и взвеси (рис. 2). Это свидетельствует о ведущей роли, особенно в прошлые годы, взвешенных веществ в формировании интенсивных аномалий ртути в донных отложениях. Наблюдаемые различия являются следствием трансформационных процессов, происходящих как в илах, так и во взвеси.

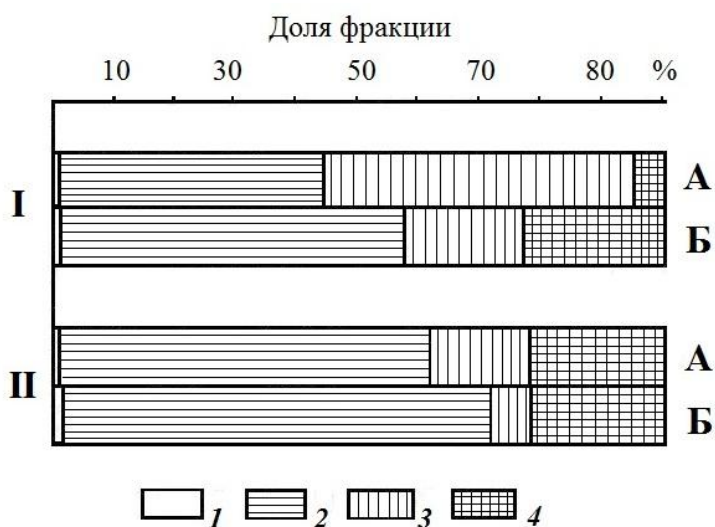


Рис. 2. Соотношение форм нахождения ртути во взвеси (А) и техногенных илах (Б): I – Главная канава сточных вод, II – р. Нура, 16 км ниже; формы нахождения: 1 – сульфатная, 2 – оксидная, 3 – элементарная, 4 – прочносвязанные.

Таким образом, значительная часть техногенной составляющей ртути в илах накапливается в относительно подвижных формах. По мере удаления от источника загрязнения отмечается снижение как валовых содержаний, так и удельных концентраций различных форм ртути. Отмечается достаточно выраженное закономерное изменение в соотношении различных форм вниз по потоку, проявляющееся в определенном, порой значимом увеличении относительной доли оксидных форм, в меньшей степени сульфатных, а также в снижении доли атомарной ртути. Это указывает на геохимическую трансформацию форм в процессе миграции, которая сопровождается ее выделением в водную массу. Доля прочносвязанных форм, как правило, не превышает 25–30%. В целом коэффициенты подвижности (соотношение подвижных и прочно-

связанных форм) для всей массы илов достаточно велико. В любом случае очень высокие валовые содержания ртути в техногенных илах априори определяют их эколого-токсикологическую опасность.

Результаты исследования распределения ртути в иловых водах, выделяемых из техногенных илов центрифугированием, показали их заметную обогащенность этим металлом, причем его концентрации стабильно выше, нежели в речных водах (табл. 4, рис. 3). По всей видимости, в пределах слоя на границе раздела вода/илы существует постоянный градиент концентрации растворенных форм ртути, направленный из отложений в воду. При этом фиксируется прямая зависимость уровня содержания ртути в иловой воде от ее концентрации в илах.

Таблица 4

Ртуть в техногенных илах, иловых и поверхностных водах р. Нуры

Место отбора проб (ниже г. Темиртау)	Вода, мкг/л		Ил, 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

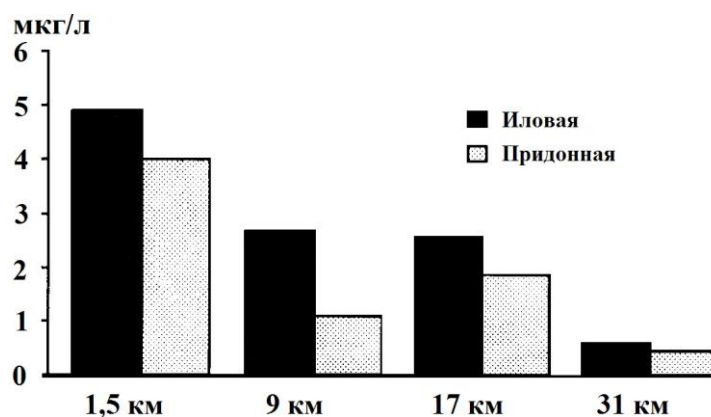


Рис. 3. Ртуть в иловых и придонных водах р. Нуры на различном удалении от г. Темиртау.

Ртуть, входящая в состав растворимых соединений, прежде всего связанная с сульфатными и оксидными формами, является геохимически активной и может интенсивно включаться в миграцию. Хорошо известно, что в восстановительных условиях и при рН 6–8 происходит активное восстановление гидроксидов железа и марганца с образованием соединений этих элементов низкой валентности, обладающих гораздо более высокой миграционной способностью. Одновременно в раствор переходит и связанная с ними ртуть. Этот процесс активизируется при взмучивании. В частности, на отдельных участках русла р. Нуры фиксировалось одновременное повышение содержаний растворенных форм железа, марганца и ртути. Присутствие в илах элементарной ртути также вполне закономерно, поскольку ртуть способна восстанавливаться до элементарного состояния из многих ее соединений; имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о вероятности достаточно активной трансформации металлической ртути в водной среде, главным образом в результате окислительно-восстановительных реакций [1]. Окислению металлической ртути в значительной мере способствует и присутствие в водной среде органических веществ, что характерно для загрязненных водных объектов. Сульфидные соединения ртути, отличаясь высокой стабильностью, могут постепенно окисляться под действием ряда окислительных агентов. В частности, в присутствии кислорода нерастворимый сульфид ртути может окисляться в растворимые соли – сульфит и сульфат ртути, что приводит к ионизации металла и его последующему участию в различных химических реакциях [2].

Одним из факторов, способствующих переходу ртути из техногенных илов в воду, является изменение гидродинамических условий. Так, при увеличении скорости течения (а также в результате деятельности бентосных организмов) происходит взмучивание верхнего слоя илов, их переход во взвешенное состояние, что может приводить (из-за более тесного контакта с водой) к десорбции ртути. Возможен также переход из иловых вод, заключенных в объеме взмученных осадков. Преимущественная связь ртути с тонкими частицами техногенных илов на большей части изученного участка реки свидетельствует о ее потенциальной миграционной способности. Эти отложения гидродинамически достаточно подвижны, особенно в паводки, половодья, при попусках воды из водохранилищ, при механическом воздействии на них. Все это способствует их взмучиванию и перемещению по руслу, что интенсифицирует процессы выделения ртути в водную фазу. Хорошо известно, что в речном потоке постоянно происходит обмен частицами между дном и основной толщей водного потока. Повышенная мутность природной воды увеличивает способность потока переносить и более крупные, обогащенные ртутью, частицы, которые могут перемещаться также качением и сальтацией. Изменения вязкости воды за счет появления даже незначительного положительного градиента температуры, что характерно для загрязненных участков рек вследствие поступления более теплых сточных вод (особенно в холодный период), может приводить к увеличению транспортирующей способности потока. В итоге, все эти процессы будут способствовать распространению ртутьсодержащих наносов вниз по реке и выделению ртути в водную толщу, а также ее поступлению с оросительными водами и при разливах на пойму.

Вне гидродинамического фактора миграционный поток ртути из донных отложений в воду определяется в значительной мере концентрационной диффузией. Молекулярная диффузия растворенных соединений многих элементов является универсальным процессом их удаления из отложений в воду, существует практически в любом водном объекте и поддерживается за счет градиента концентрации веществ вблизи границы вода / дно. Для большинства компонентов этот градиент фиксируется даже в природных водоемах при незначительных содержаниях ртути в донных отложениях и водах, что наблюдалось нами в натуральных условиях для широкой группы химических элементов, включая ртуть [10].

Нельзя исключить также определенное влияние на удаление ртути из донных отложений и процессов газовой выделения, которые в реке, особенно в ближней зоне воздействия, могут быть значимыми из-за высокого содержания органического вещества в илах. Выделение ртути в водную фазу может осуществляться также при деструкции органического вещества, находящегося на непрерывно обновляющейся поверхности речного дна; при конвективном переносе; ртуть может вовлекаться в круговорот при случайном попадании в организм гидробионтов с частичками ила, при поедании ила и т. п. Водная растительность в течение вегетационного периода извлекает ртуть из донных отложений. Осенью, после отмирания макрофитов, часть этой ртути возвращается в донные отложения с продуктами распада, часть выделяется в воду. Кроме того, в период вегетации в воду может поступать определенное количество соединений ртути с жизненными выделениями высшей водной растительности.

Таким образом, результаты изучения особенностей закрепления и форм нахождения ртути в техногенных илах указывают на потенциальную значимость последних как долгосрочного источника вторичного загрязнения воды и биоты.

Литература

1. Разенкова Н.И., Самойлова Ю.С. Ртуть в зоне окисления. – М.: Недра, 1975. – 73 с.
2. Ртуть. Критерии санитарно-гигиенического состояния окружающей среды. – М.: Медицина, 1979. – 149 с.

3. Янин Е.П. Экогеохимическая оценка загрязнения реки Нуры ртутью. – М.: ИМГРЭ, 1989. – 43 с.
4. Янин Е.П. Особенности поступления и распределения ртути в воде р. Нуры (Центральный Казахстан) // Геоэкологические исследования и охрана недр, 1993, вып. 3, с. 15–24.
5. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 1992. – 169 с.
6. Янин Е.П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 52 с.
7. Янин Е.П. Химический состав и минералогические особенности техногенных илов реки Нуры. – М.: ИМГРЭ, 2004. – 22 с.
8. Янин Е.П. Петрохимический состав и минералогические особенности техногенных илов р. Нуры // Доклады III Междунар. научн.-практ. конф. «Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде» (7–9 октября 2004 г.). Т. 1. – Семипалатинск, 2004, с. 211–217.
9. Yanin E.P. Mercury in surroundings of the city of Temirtau, Central Kazakhstan. – М.: IMGRE, 1997. – 30 p.
10. Yanin E.P., Sayet Y.E., Kashina L.I. Hydrochemistry of Lake Glubokoe // Hydrobiologia, 1986, 141, № 1–2, p. 11–23.