

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ  
ГЕОЛОГИЯ И ГЕОФИЗИКА

Геология и геофизика, 2000, том 41, № 7, с. 1074-1077.

РТУТЬ В ЭПИФИТОВЗВЕСИ РЕКИ НУРЫ (*Казахстан*)  
КАК ИНДИКАТОР ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Е.П. Янин

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких  
элементов, 121357, Москва, ул. Вересаева, 15, Россия

Для оценки уровня и масштабов техногенного загрязнения рек ртутью предлагается использовать эпифитовзвесь, т. е. взвесь, осажденную на макрофитах. Эпифитовзвесь, интенсивно концентрируя ртуть, отражает влияние различных источников поставки этого металла в водотоки и фиксирует протяженность зон загрязнения. В эпифитовзвеси и техногенных илах в ходе миграции и перераспределения ртути происходит трансформация ее форм нахождения. Наблюдаются два противоположных с геохимической точки зрения процесса – более выраженное увеличение относительного содержания очень мобильных соединений и менее проявленное возрастание доли очень устойчивых форм ртути.

MERCURY IN EPIPHYTE-RETAINED SUSPENSION OF THE NURA RIVER  
(*Kazakhstan*) AS AN INDICATOR OF TECHNOGENIC POLLUTION

E.P. Yanin

We used an epiphyte-retained suspension, i.e., a suspension precipitated on macrophytes, for estimating the scale of technogenic pollution of rivers by mercury. Epiphyte-retained suspension, an active concentrator of mercury, reflects the influence of various supplying this metal to water streams and indicates the extension of polluted zones. In epiphyte-retained suspension and technogenic silts the species of mercury transform during its migration and redistribution. Two geochemically opposite processes are revealed – a more pronounced increase in the relative content of very mobile compounds and a less marked increase in the share of very stable species of mercury.

*Ключевые слова (Keywords):* Ртуть (Mercury), загрязнение (Pollution), эпифитовзвесь (Epiphyte-retained suspensates), техногенные илы (Technogenic silt), формы нахождения ртути (Mercury speciation).

Введение

Основной информацией, используемой для оценки техногенного загрязнения рек ртутью, являются данные о распределении ее в воде, взвесах, донных отложениях и гидробионтах, получение которых, как правило, сопряжено с определенными организационно-техническими и химико-аналитическими трудностями. Возникает необходимость выбора такого компонента речной среды, отбор и химико-аналитические исследования которого позволили бы достаточно бы-

стро и эффективно оценить уровень и масштабы загрязнения водотоков указанным металлом. Для этих целей может использоваться речная эпифитовзвесь, т. е. взвесь, осажденная на макрофитах [1].

### Район работ и методика исследований

Работы проводились на р. Нуру в зоне влияния г. Темиртау (Карагандинская область, Казахстан), где расположен химический завод. Общая техногенная эмиссия ртути в окружающую среду, используемой в 1951-1996 гг. на указанном заводе при производстве ацетальдегида, оценивается в 1200 т. Это обусловило формирование в реке протяженной и интенсивной зоны загрязнения ртутью, основными аккумуляторами которой являются техногенные илы, прослеживаемые в речном русле на расстояние до 100 км ниже города. Мощность илов колеблется в пределах от 0,2-0,3 до 2-3 м [2]. В исследуемый период (летняя межень 1997 г.) ацетальдегидное производство химического завода практически не функционировало. Основными источниками поставки ртути в водную среду являлись сточные воды, сбрасываемые в р. Нуру с очистных сооружений, где металл присутствует в шламах отстойников и осадках сточных вод, находящихся на иловых картах и в отвалах, а также техногенные илы и загрязненные почвы.

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

Для определения валового содержания и изучения форм нахождения ртути в эпифитовзвеси и илах использовался метод, основанный на непрерывном линейно-ступенчатом температурном сканировании образца с детектированием образовавшейся атомарной ртути на анализаторе ИМГРЭ-900 [3]. В основу анализатора положен дифференциальный атомно-абсорбционный способ измерения концентраций металла с применением модифицированной схемы эффекта Зеемана.

### Результаты исследований и их обсуждение

В пределах изученного отрезка русла Нуры в техногенных илах и эпифитовзвеси фиксируются очень высокие концентрации ртути, многократно (в десятки и сотни раз) превышающие ее фоновые уровни в природном аллювии, что свидетельствует об интенсивном техногенном загрязнении реки (см. таблицу). При этом наиболее контрастно ртуть накапливается в техногенных илах. Наблюдается также несколько различная пространственная картина распределения зоны ртутного загрязнения в реке, регистрируемая илами и эпифитовзвесью. В частности, максимальные валовые концентрации ртути в эпифитовзвеси фиксируются вблизи места сброса сточных вод, в техно-

генных илах – на удалении примерно в 6-10 км. Отмеченные явления закономерны и объясняются различными условиями отложения илов в русле реки и осаждения взвеси на макрофитах.

Техногенные илы, концентрируя ртуть, суммируют эффект длительного техногенного воздействия и отражают пространственную структуру загрязнения, сложившуюся в пределах изученного отрезка реки за много лет, в том числе за тот период, когда поставка металла в реку была очень велика (1960-1980-е гг.). Кроме того, особенности накопления илов в значительной мере зависят от гидравлических условий, специфики проявления русловых процессов и геоморфологического строения русла. В частности, участок реки, где наблюдается наиболее интенсивное накопление ртути в илах, характеризуется благоприятными для осадконакопления условиями (наличие меандр, затонин и т. п.), в том числе для осаждения тонких фракций речных наносов, как правило, обогащенных ртутью. Например, если вблизи города доля фракций менее 0,04 мм в речных отложениях (слой 0-60 см) составляет не более 5-7%, то на удалении в 9 км она достигает 22% [2].

Время существования эпифитовзвеси, особенно присутствующей на листьях растений, обычно ограничено вегетационным периодом. Таким образом, особенности пространственного распределения металла в речной эпифитовзвеси являются следствием процессов, непосредственно характерных для периода (сезона) наблюдения, а повышенные концентрации ртути в ней отражают современный (сезонный) уровень техногенного загрязнения водной массы реки. Приуроченность максимальных концентраций ртути в эпифитовзвеси к месту сброса сточных вод свидетельствует о продолжающемся поступлении поллютанта с очистных сооружений. К тому же, в силу высокой динамичности речного потока и значительной скорости течения, что типично для зон смешения сточных и речных вод, здесь не наблюдается интенсивного осадконакопления, прежде всего, активного осаждения тонкой взвеси. Уруть колосистая, обладающая своеобразными листьями, разделенными на многочисленные нитевидные доли, является хорошим сорбентом для твердого взвешенного материала, поступающего со сточными водами и обогащенного ртутью.

Макрофиты, временно депонируя содержащую в значительных количествах ртуть речную взвесь, участвуют в процессах перераспределения этого металла в водной среде. В свою очередь, эпифитовзвесь является своеобразным источником поступления ртути в водную массу и донные отложения (после отмирания растений), а также непосредственно в водные растения. Известно, что макрофиты занимают особое место в структуре существующих в водных системах пищевых цепей. Так, уруть колосистая имеет важное кормовое значение для водоплавающих птиц, а заросли ее служат зонами концентрации различных беспозвоночных и нереста рыб [4]. Все это указывает на вероятность включения ртути, содержащейся в эпифитовзвеси, в пищевые цепи и на возможность прямого токсического воздействия ее на живые организмы.

В связи с этим возникает необходимость выявления форм закрепления ртути в эпифитовзвеси. Используемый для этих целей метод термического разложения, как правило, не дает прямой информации о формах нахождения металла в исследуемых образцах, а минералого-

геохимическая интерпретация получаемых результатов в определенной мере условна, поскольку нельзя однозначно каждый температурный максимум выхода поллютанта связывать с тем или иным его соединением. Не существует и единого мнения в интерпретации выделяемых при различных температурных интервалах форм ртути [3, 5-7]. Общим, пожалуй, является тот факт, что большинство исследователей отождествляет с низкотемпературными (температура нагрева образца до 150-200°C) фракциями ртути ее наиболее подвижные (с геохимической точки зрения) формы (элементарная ртуть [5], «свободная» ртуть [6] и, видимо, легкорастворимые органические соединения), а с высокотемпературными (> 350-400°C) – прочносвязанные формы (сульфидную и изоморфную ртуть [5-7]). Промежуточное положение занимают физически сорбированная и хемосорбированная формы ртути [6]. Установлено также, что значимое выделение ртути из природных образцов (минералы, горные породы, естественные почвы, аллювий) при температуре ниже 100°C наблюдается чрезвычайно редко [3, 6], тогда как для загрязненных почв, речных илов, шламов, осадков сточных вод практически всегда фиксируется выход существенной доли подобной фракции ртути.

Тем не менее с позиций экспрессности оценки потенциальной миграционной способности ртути в условиях техногенного загрязнения указанный метод имеет определенные достоинства. В общем случае можно, видимо, условно различать пять групп соединений (форм, состояний, фракций) ртути, отвечающих соответствующим температурным интервалам: очень мобильные (температура выхода < 100°C), мобильные (100-200°C), относительно устойчивые (200-300°C), устойчивые (300-400°C), очень устойчивые (> 400°C) формы. Как следует из данных, приведенных в таблице, вблизи города (на первых 6-7 км) ртуть в эпифитовзвеси находится преимущественно в мобильных формах. Вниз по руслу (при закономерном снижении валовых концентраций) отмечается существенное увеличение относительного содержания очень мобильных форм (соответствующих температурной фракции < 100°C) и, в значительно меньшей степени, очень устойчивых форм металла. Практически аналогичное соотношение различных температурных фракций ртути фиксируется в верхних (0-60 см) слоях техногенных илов, в которых по мере удаления от города также происходит увеличение доли ее очень мобильных форм. Различия с эпифитовзвесью проявляются в том, что в верхних горизонтах техногенных илов (наиболее динамичной их части) отмечается менее значимое возрастание доли более устойчивых форм металла, тогда как в глубоких слоях илов в результате диагенетических процессов наблюдается выраженная трансформация мобильных форм ртути в ее более устойчивые (видимо, сульфидные) соединения.

Таким образом, в ходе миграции и перераспределения ртути в речной системе происходит трансформация ее форм нахождения как в эпифитовзвеси, так и в техногенных илах. Наиболее четко проявлены два противоположных с геохимической точки зрения процесса – более выраженное увеличение относительного содержания очень мобильных соединений и менее проявленное увеличение доли очень устойчивых форм ртути. Это свидетельствует, с одной стороны, о возрастании экологической опасности металла, о возможности его перехода из илов и эпифитовзвеси в раствор речных вод и включения в

водные пищевые цепи, с другой – о формировании в руслах рек относительно устойчивых во времени и пространстве зон ртутного загрязнения, фиксируемых техногенными илами.

### Заключение

Речная эпифитовзвесь, интенсивно концентрируя ртуть, играет определенную роль в процессах перераспределения и трансформации ее соединений в речной среде. Трансформация форм нахождения ртути в эпифитовзвеси по мере удаления от места сброса сточных вод происходит, главным образом, за счет увеличения относительного содержания наиболее подвижных с геохимической точки зрения соединений, а также, в меньшей степени, в результате увеличения доли очень устойчивых форм. Возможность накопления в эпифитовзвеси ртути следует учитывать при оценках путей поступления ее в водные растения и при изучении распределения поллютанта в пищевых цепях. После отмирания растений эпифитовзвесь служит вторичным источником загрязнения водной массы и участвует в формировании химического состава донных отложений. Эпифитовзвесь может использоваться в качестве монитора для выявления и оценки зон ртутного загрязнения в водотоках. При отборе эпифитовзвеси в принципе не имеет значение вид растения, поскольку она интенсивно осаждается на различных представителях макрофитов. Опыт свидетельствует, что наиболее эффективен отбор эпифитовзвеси, фиксируемой погруженными растениями (уруть колосистая, рдесты, роголистник погруженный и др.), встречающихся в речных биотопах даже на твердых субстратах, где движение воды препятствует усиленному накоплению илестых отложений. В конечном счете исследуется твердый материал, идентичный речной взвеси и донным отложениям. Современные химико-аналитические методы позволяют достаточно надежно определять в таких материалах ртуть и исследовать ее формы нахождения.

### Литература

1. Янин Е.П. Тяжелые металлы в эпифитовзвеси - индикаторы техногенного загрязнения рек // Разведка и охрана недр, 1995, № 6, с. 27-28.
2. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. М., ИМГРЭ, 1992, 169 с.
3. Волох А.А., Колесов А.А., Чернова А.Е. Определение термоморф ртуты методом атомной абсорбции // Геохимические исследования городских агломераций. М., ИМГРЭ, 1998, с.126-132.
4. Пашкевич В.Ю., Юдин Б.С. Водные растения и жизнь животных. Новосибирск, Наука, 1978, 128 с.
5. Карасик М.А., Кирикилица С.И., Герасимова Л.И. Атмогеохимические методы поисков рудных месторождений. М., Недра, 1986, 247 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. Фурсов В.З., Степанов И.И. О возможности определения формы нахождения ртути в горных породах и рудах путем возгонки при разных температурах // Изв. АН КазССР, сер. геол., 1967, № 2, с. 90-92.

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

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

*Примечание:* для илов приведены данные по верхнему 0-60 см слою; значком \* отмечен слой илов 120-170 см; ГКС – Главная канава стоков, по которой осуществляется сброс сточных вод в реку; Кс – коэффициент концентрации относительно фонового уровня ртути в донных отложениях р. Нуры, равного 0,044 мг/кг [2].