

**РТУТЬ В ПРИРОДЕ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ**

Ртуть — редкий элемент побочной подгруппы второй группы шестого периода периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева с атомным номером 80. Обозначается символом Hg. Простое вещество ртуть — переходный металл, при комнатной температуре представляющий собой тяжелую серебристо-белую жидкость, пары которой чрезвычайно ядовиты. Ее средние содержания в земной коре и основных типах горных пород оцениваются в 0,03–0,09 мг/кг, т.е. в 1 кг породы содержится 0,03–0,09 мг ртути, или 0,000003–0,000009% от общей массы (для сравнения — одна ртутная лампа в зависимости от конструкции может содержать от 20 до 560 мг ртути, или от 0,01 до 0,50% от массы). Масса ртути, сосредоточенная в поверхностном слое земной коры мощностью в 1 км, составляет 100 000 000 000 т (сто миллиардов тонн), из которых в ее собственных месторождениях находится только 0,02%. Оставшаяся часть ртути существует в состоянии крайнего рассеяния, по преимуществу в горных породах (в водах Мирового океана рассеяно 41,1 млн т ртути, что определяет невысокую среднюю концентрацию ртути — 0,03 мкг/л). Именно эта рассеянная ртуть создает природный геохимический фон, на который накладывается ртутное загрязнение, обусловленное деятельностью человека и приводящее к формированию в окружающей среде зон техногенного загрязнения. Известно более 100 ртутных и ртутьсодержащих минералов. Основным минералом, определяющим промышленную значимость ртутных месторождений, является киноварь. Самородная ртуть, метациннабарит, ливингстонит и ртутьсодержащие блеклые руды имеют резко подчиненное значение и добываются попутно с киноварью. Всего в мире обнаружено около 5 000 ртутных месторождений, рудных участков и рудопроявлений, получивших самостоятельное название; из них в разное время разрабатывались около 500 [Сауков, 1966]. По оценкам специалистов, человеком было произведено порядка 700 000 т ртути, существенная часть из которой рассеяна на земной поверхности. Количество ртути, которое поступило в среду обитания в ходе других видов человеческой деятельности (при добыче различных полезных ископаемых, выплавке металлов, производстве цемента, сжигании ископаемого топлива и т.д.), также велико. Согласно Докладу «Оценка поступлений ртути в окружающую среду с территории Российской Федерации», подготовленному в 2005 г. для Совета стран Арктики по проблемам предотвращения загрязнения Арктики (АСАР),

на территории России хранится 1,1 млн т ртутьсодержащих отходов. 58% всей массы отходов характеризуется содержанием ртути в 10–30 мг/кг, около 12% содержат ртуть от 100 до 5000 мг/кг, и 30% содержат ртуть более 5000 мг/кг. Количество ртути в грунтах и отвалах промышленных предприятий оценивается в 3000 т, в отвалах, хвостах обогащения, шламонакопителях золотодобывающей промышленности накоплено до 6000 т ртути, что представляет реальную угрозу национальной безопасности России. По опубликованным данным, ежегодно из мест хранения отходов промышленных предприятий в почвогрунты поступает до 50 т, а в воздух — до 3,5 т ртути [Доклад..., 2005].

Гипергенная геохимия ртути, ранее почти не изученная, в середине XX в. стала интенсивно изучаться в связи с резко обострившимися экологическими проблемами, в особенности вследствие той грозной опасности, которую представляют собой хорошо растворимые в воде соединения монометилртути  $\text{Hg}(\text{CH}_3)^+$ . Легкая испаряемость ртути ведет к тому, что элемент, поступающий на поверхность Земли из природных или антропогенных источников, в значительной мере уходит в атмосферный воздух. Фоновое содержание Hg в атмосферном воздухе Северного полушария составляет около 3 нг/м<sup>3</sup> (над Европой и Сев. Америкой) и около 2 нг/м<sup>3</sup> — над Атлантикой. В Южном полушарии атмосферный фон ртути заметно ниже — 1,3 нг/м<sup>3</sup>, что явно отражает влияние антропогенных потоков ртути. 90% атмосферной ртути представлено парами Hg, а остальное, по-видимому, Hg(II) и метилртутью. Фоновое содержание метилртути в атмосфере колеблется в диапазоне трех порядков — от 0,005 до 1,3 нг/м<sup>3</sup>. Содержание взвешенной (в составе пыли) атмосферной ртути на порядки ниже, чем паробразной, и измеряется пикограммами на грамм. От 60 до 100% всей этой ртути приходится на тонкую фракцию с диаметром частиц меньше 2 мкм. Соответственно концентрациям изменяется и процентный вклад взвешенной ртути в валовое ее содержание в атмосфере: в удалении от промзон он составляет  $4,48 \pm 1\%$ , а поблизости от мест эмиссии (ТЭС и сжигание бытовых отходов) — втрое больше,  $15,3 \pm 3,3\%$  [Юдович, Кетрис, 2004]. Современные данные свидетельствуют о высоком содержании ртути в мантии, в результате дегазации которой, а также естественного процесса испарения ртути из земной коры (горных пород, почв, вод), наблюдается явление, получившее название «ртутного дыхания Земли». Процессы эти идут постоянно, но активизируются

при извержениях вулканов, землетрясениях, геотермальных явлениях и т.п. Поставка ртути в окружающую среду в результате «ртутного дыхания Земли» (природная эмиссия) составляет около 3000 т в год. Поставка ртути в атмосферу, обусловленная промышленной деятельностью человека (техногенная эмиссия), оценивается в 3600–4500 т в год. Скорость испарения ртути, как и других жидкостей, зависит от площади поверхности, т.е. мелкие шарики будут испаряться быстрее. Особенно быстро испаряется ртуть, находящаяся в мелкодисперсном состоянии. Испарение ртути в неподвижном воздухе за счет диффузии происходит значительно медленнее, чем при наличии конвективных воздушных потоков. Скорость испарения металлической ртути в воздухе при температуре окружающей среды 20°C составляет 0,002 мг с 1 см в час, а при 35–40°C на солнечном свете она увеличивается в 15–18 раз, достигая 0,036 мг/см в час. При разбивании ртутной лампы, содержащей 80 мг металла, покрываемая им поверхность составит 3,53 см при диаметре шарика 0,01 см. Если вся ртуть полностью испарится, то она загрязнит помещение площадью 3 тыс. м<sup>2</sup> до уровня 100 ПДК. В природных условиях ртуть обычно мигрирует в трех наиболее распространенных состояниях — Hg (элементарная ртуть), Hg(II) (ион двухвалентной ртути), Hg(CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> (ион метилртути). Химические соединения Hg(II) встречаются в природе значительно чаще, нежели Hg(I) [Захаров, 1991].

Как было отмечено выше, одним из главных источников эмиссии ртути в природную среду является горнорудное производство — добыча и переработка рудного сырья. Наиболее высокие содержания данного элемента характерны для гидротермального процесса, что связано с халькофильными свойствами ртути. В этом отношении она проявляет близость с другими халькофильными элементами, вместе с которыми и концентрируется в гидротермальных месторождениях. Содержания ртути растут от гипотермальных условий к эпитептермальным. Колчеданные месторождения Южного Урала образовались в результате гидротермальных процессов, в связи с этим проблема ртутного загрязнения весьма актуальна для данного региона. Известен широкий комплекс месторождений, в рудах которых ртуть представлена в собственно минеральной форме (например, медно-серебряные месторождения), входит в состав сложных минералов (тип платиноидных месторождений) или же находится в рассеянном состоянии (медноколчеданные, медноникелевые, серноколчеданные, полиметаллические месторождения и др.). Основными концентратами минералов ртути на Южном Урале являются блеклые руды, сфалерит, галенит, в меньшей степени —

халькопирит и пирит, куда минералы ртути входят в виде примесей. Присутствующие минералы ртути — колорадоит (HgTe), блеклая руда — шватцит ((Hg,Cu)<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>) и, редко, киноварь (HgS). Содержания ртути в рудах месторождений различны, но часто достигают существенных величин, например (г/т): Узельгинское — 800, Учалинское — 560, Новоучалинское — 88. В породах зоны окисления медноколчеданных месторождений также повышены содержания ртути, которая содержится в виде метациннабарита и амальгамы золота: минеральная фаза, по составу близкая к эталону ASTM Au<sub>0,81</sub>Hg<sub>0,19</sub> [Ахметов, 2001]. В результате добычи и обогащения сырья часть ртути переходит в конечный продукт — концентрат, а часть в отходы: отвалы пустых пород и некондиционных руд, хвосты флотации, сточные воды. Например, в материале Северного отвала Сибайского месторождения содержится до 7 г/т ртути. Шахтные воды Сибайского и Октябрьского месторождений содержат 0,02 мг/дм<sup>3</sup> и 0,013 мг/дм<sup>3</sup> ртути соответственно, вода хвостохранилища Бурибайского месторождения — 0,0007 мг/дм<sup>3</sup>, в оборотном водохранилище Семеновской золотоизвлекательной фабрики — 0,03 мг/дм<sup>3</sup> [Мустафин и др., 2002]. Все это приводит к загрязнению ртутью природной среды: атмосферы, почв, природных вод, донных осадков и т.д. В марте 2001 г. институтом БЖД РБ была проведена снеговая съемка территории района воздействия Учалинского горно-обогатительного комбината. Концентрация ртути в пробах снега превышала ПДК от 1,1 до 11 раз (в одной пробе на территории обогатительной фабрики до 118 раз) [Зайнуллин и др., 2005].

Попадая в воду и взаимодействуя с растворенным органическим веществом (ОВ), ртуть образует прочные растворимые комплексы. В водах с низкой минерализацией основным соединением Hg с ОВ считают ион метилртути HgCH<sub>3</sub><sup>+</sup>, обладающий высокой подвижностью, а также гидроксиметилртуть CH<sub>3</sub>HgOH. Свойства метилпроизводных ртути существенно различаются. Диметилртуть при pH >7 легко испаряется из воды, тогда как монометилртуть при pH <7 остается в растворе и, вследствие своей способности проникать через клеточные мембраны и блокировать ферменты, оказывается главным токсикантом [Юдович, Кетрис, 2004].

По современным оценкам кларк Hg в осадочных породах (0,03–0,06 г/т) существенно выше, чем в изверженных породах. Этот избыток Hg в стратиферии почти в точности равен ее избытку в гидросфере и, согласно А.А. Саукову [1966], есть результат мощного поглощения Hg дисперсными фазами, в основном глинистым веществом осадков. Из других природных сорбентов, сильно концентрирующих Hg, в первую очередь следует выделить гид-

роксиды железа и гумусовое ОВ. Сорбция Hg на гидроксидах железа эффективна в области pH 7–8, при которых большая часть ртути находится в форме  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ .

Hg(II) среди всех двухвалентных ионов выделяется самым мощным средством к гумусовому ОВ. Даже при концентрациях Hg(II)  $0,5 \cdot 10^{-5}$  М в сильно кислой среде происходит 85%-ное извлечение ртути на геле гуминовых кислот (ГК), тогда как в аналогичных условиях извлечение Cu(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II) не достигает и 10%. Подщелачивание среды уже при pH=4,7 приводит к полному извлечению Hg(II) из раствора даже при концентрации ее на порядок более высокой ( $0,5 \cdot 10^{-4}$  М). Исключительное сродство Hg к гумусовому ОВ выражается и в том, что при одновременном присутствии в растворе ионов Hg(II) и девяти других металлов ртуть выигрывала конкуренцию за активные места на поверхности геля ГК: концентрации Hg в ГК нарастали, а других металлов — снижались. Как показано в работах московских геохимиков, геохимические функции фульвокислот (ФК) и ГК в отношении ртути противоположны: ФК реализуют транспортную функцию, а ГК — барьерную. К сожалению, иммобилизация ртути путем прочного комплексования Hg(II) с ГК не полностью избавляет биосферу от опасности ртутного отравления. Дело в том, что ГК способна восстанавливать Hg(II) до элементарной Hg, что ведет к десорбции ртути из гумусового ОВ и к возвращению ее в почвенные и другие растворы. Так, было экспериментально показано, что почвенная ГК медленно восстанавливает Hg(II) из раствора до элементарной формы Hg: за 290 час опыта при pH=6,5 было восстановлено почти 33% ртути. Еще более активным восстановителем ртути является почвенная ФК, которая имеет стандартный потенциал 0,5 В. При pH=2, в растворе ФК ртуть на 100% представлена элементарной формой Hg, а при pH 5,5–8 в такой форме находится около 30% всей ртути [Юдович, Кетрис, 2004].

В поверхностных водах ртуть мигрирует в двух основных фазовых состояниях — в растворе вод (растворенные формы) и в составе взвеси (взвешенные формы). В свою очередь, в растворе вод она может находиться в виде двухвалентного иона, гидроксида ртути, комплексных соединений (с хлором, органическим веществом и др.). Среди соединений Hg(II) по своему экологическому и токсикологическому значению особая роль принадлежит ртуть-органическим соединениям. Важнейшими аккумуляторами ртути, особенно в условиях загрязнения, являются взвесь и донные отложения водных объектов. Наиболее высокими концентрациями ртути характеризуются техногенные илы, активно накап-

ливающиеся в реках и водоемах, куда поступают сточные воды промышленности. Уровни содержания ртути в них достигают 100–300 мг/кг и больше (при фоне до 0,1 мг/кг). При изменении физико-химических условий эта ртуть может обратно переходить в растворы. Например, в донных отложениях пруда Тубинской золотоизвлекательной фабрики в 1996 г. было зафиксировано до 26,6 мг/кг ртути, а в 2000 г. это значение снизилось до 1,72 мг/кг [Зайнуллин и др., 2005], что, видимо, свидетельствует о естественной демеркуризации техногенных отложений. Диметилртуть, отличаясь высокой растворимостью и испаряемостью, улетучивается из воды в атмосферу, где может превращаться в монометилртуть, удаляться с дождевыми осадками и возвращаться в водоемы и в почву, завершая таким образом локальный круговорот ртути. В связи с распространением ртути в природных водах известны массовые случаи отравления населения мышьяком и ртутью (на Урале и в некоторых рудных районах западных штатов США) [Крайнов и др., 2004].

Таким образом, изучение геохимии ртути (особенно форм ее нахождения в природе) является одной из первостепенных задач в деле охраны окружающей среды.

#### *Литература:*

**Ахметов Р.М.** Самородные медь и золото зоны окисления медно-колчеданного месторождения Бакр-Узяк (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов—2001: Матер. Всеросс. научной школы. — Миасс: ИМин УрО РАН, 2001. — С. 168–171.

**Доклад** «Оценка поступлений ртути в окружающую среду с территории Российской Федерации» / Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. — Датское агентство по охране окружающей среды, 2005. — 312 с.

**Зайнуллин Х.Н., Абдрахманов Р.Ф., Ибатуллин У.Г. и др.** Обращение с отходами производства и потребления. — Уфа: Диалог, 2005. — 292 с.

**Захаров Л.Н.** Техника безопасности в химических лабораториях. — Л.: Химия, 1991. — 336 с.

**Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М.** Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. — М.: Наука, 2004. — 677 с.

**Мустафин С.К., Абдрахманов Р.Ф., Ахметов Р.М.** Техногенная трансформация геологической среды районов деятельности предприятий горнодобывающей промышленности Республики Башкортостан // Техногенная трансформация геологической среды: Матер. Междун. научно-практ. конф. — Екатеринбург, 2002. — С. 153–156.

**Сауков А.А.** Геохимия. — М.: Наука, 1966. — 487 с.

**Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Проблема ртути в углях // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. — 2004. — № 10. — С. 6–12.