

34

*Обсужден*

На правах рукописи



003056965

**ОВСЕПЯН Ася Эмильевна**

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ, МИГРАЦИЯ И ТРАНСФОРМАЦИЯ  
РТУТИ В УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ  
р. СЕВЕРНАЯ ДВИНА**

Специальность 25 00 36 – «Геоэкология»

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени кандидата  
географических наук

Ростов-на-Дону

2007

Работа выполнена на кафедре физической географии, экологии и охраны природы геолого-географического факультета Южного федерального университета

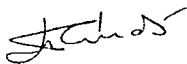
Научный руководитель	доктор географических наук, профессор <b>Федоров Юрий Александрович</b>
Официальные оппоненты	доктор географических наук <b>Коробов Владимир Борисович</b>
Ведущая организация	кандидат химических наук <b>Назарова Адэлла Андреевна</b> Ростовский-на-Дону филиал Российского государственного гидрометеорологического университета

Защита состоится *«18» апреля 2007 г* в *«14»* часов на заседании диссертационного совета Д 212 208 12 при ФГОУ ВПО «Южный федеральный университет» по адресу **344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 40, геолого-географический факультет, ауд 210.**

С диссертацией можно ознакомиться в зональной научной библиотеке Южного федерального университета по адресу г Ростов-на-Дону, ул Пушкинская, 148

Автореферат разослан *«16» марта 2007 г*

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат географических наук, доцент



**Смагина Татьяна Андреевна**

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ.** Элементарная ртуть и ее соединения являются неотъемлемым компонентом окружающей среды, где они, как правило, находятся в следовых концентрациях. Попадая в водотоки и водоемы различными путями ртуть, благодаря своей высокой миграционной способности, которая в свою очередь обусловлена ее физико-химическими и биохимическими свойствами, проходит различные этапы превращения. В настоящее время для поверхностных вод ртуть является одним из приоритетных загрязняющих веществ, вследствие ее высокой токсичности, способности к биоаккумуляции и накоплению по трофической цепи. Токсическое воздействие на биоценозы может меняться в зависимости от формы нахождения металла в природных водах. Исследования подтверждают, что Арктика служит своего рода отстойником для тяжелых металлов, которые попадают в северные районы из местных и расположенных за ее пределами источников. Исследования показывают, что в Арктике в тех районах, где особенно значительны выбросы тяжелых металлов, воздействие на экосистемы ощущается весьма очевидным образом. В работах Arctic Monitoring and Assessment Program (AMAP) отмечается «Ртуть, свинец и кадмий – наиболее опасные тяжелые металлы, загрязненность которыми природной среды Арктики представляет серьезную угрозу». Исследования озерных отложений, почв и тканей организмов показали, что современные концентрации ртути в Арктике в среднем втрое выше, чем в доиндустриальную эпоху (AMAP Assessment, 2002). Согласно существующим моделям переноса ртути, большая ее часть достигает Арктики по воздуху. Однако наибольшее влияние на гидробиоту оказывает именно ртуть, выносимая впадающими в Северный Ледовитый океан реками. Высокая обводненность рек региона обеспечивает концентрации, которые существенно меньше средних глобальных уровней. Тем не менее, суммарный вынос реками Евразии составляет около 10 тонн ртути в год (AMAP Assessment, 2002). Актуальность поднимаемой темы подтверждается ее признанием на международном уровне. Это свидетельствует о необходимости изучения закономерностей распределения, накопления и переноса ртути в сопредельных средах, а также исследования процессов трансформации и миграции ртути, поступающей в море с речным стоком.

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ** состоит в исследовании закономерностей поведения элементарной ртути и ее соединений в воде и донных отложениях устьевой области р Северная Двина.

**ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ** заключаются в следующем

- ◆ Изучить физико-химические показатели поверхностных вод устьевой области Северной Двины, в условиях которых происходит миграция ртути
- ◆ Определить содержание ртути в поверхностных водах, атмосферных осадках, донных отложениях и почвах устьевой области р Северная Двина
- ◆ Выявить доминирующие формы миграции и нахождения ртути в воде и донных отложениях района исследований

- ◆ Определить факторы, влияющие на трансформацию форм миграции и нахождения ртути в условиях изучаемого водного объекта
- ◆ Оценить поступление ртути в речную систему Северной Двины с плоскостным смывом, атмосферными осадками, сточными водами и оценить вынос ртути в Двинскую губу Белого моря

#### **НАУЧНАЯ НОВИЗНА** работы состоит в следующем.

- ◆ Изучены взаимосвязи содержания ртути с физико-химическими параметрами водного объекта, а именно с рН, Eh, температурой, соленостью, содержанием кислорода и органических веществ
- ◆ Определены закономерности поведения и пространственной изменчивости концентраций ртути в воде и донных отложениях устьевой области р Северной Двина
- ◆ Выявлены уровни содержания ртути в различных компонентах водных экосистем дельты Северной Двины
- ◆ Исследованы закономерности трансформации форм нахождения и миграции ртути в воде комплексной биогеохимической барьерной зоны р Северная Двина – Двинский залив Белого моря
- ◆ Проведена оценка количества ртути, поступающей на устьевое взморье с водным стоком р Северная Двина

**ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА.** В основу работы положен фактический материал, собранный автором в период обучения в аспирантуре Ростовского госуниверситета (ЮФУ) Отбор проб проводился в летний период 2004-2006 гг с борта научно-исследовательского судна «Айсберг-2» и при осуществлении наземных маршрутов Автор также выполняла подготовку проб к анализам При ее непосредственном участии производилось определение растворенного в воде кислорода, солености, измерение рН и Eh вод и донных осадков Диссертантом выполнялся анализ, математическая и картографическая обработка, интерпретация и обобщение материалов

**ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ.** Полученные результаты могут быть использованы при усовершенствовании сети мониторинга речных и эстуарных вод, а также разработке территориальных мер по охране природы и научных основ водоохранных мероприятий Результаты исследований применяются при подготовке и чтении курса лекций по предметам «Учение о гидросфере», «Экология мирового океана»

#### **НА ЗАЩИТУ ВЫНОСЯТСЯ СЛЕДУЮЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ:**

- ◆ Концентрации ртути в воде и донных отложениях устьевой области Северной Двины повышены по сравнению с фоновыми северными районами Содержание общей растворенной ртути по стволу р Северная Двина изменяется скачкообразно Максимальные концентрации ртути в воде реки приурочены к тем районам, где она протекает в черте г Архангельск, минимальные – к верховью приустьевому участку и ст о Мудьюгский
- ◆ В исследуемой системе 75 % ртути мигрирует в растворенной форме, при этом доминирующей формой нахождения являются органические

комплексы ртути с фульвокислотами Природные условия региона способствуют повышению миграционной активности ртути

- ◆ Содержание ртути в донных отложениях устьевой области определяется их литологическим типом, расстоянием от возможного источника загрязнения и наличием способствующих осадконакоплению барьеров Максимальные концентрации приурочены к акватории, подверженной влиянию сточных вод различных производств, минимальные – к верховью устьевой области Относительно высоко содержание ртути в донных отложениях пр Кузнечиха и приустьевого взморья
- ◆ В барьерной зоне река Северная Двина – Двинская губа Белого моря в интервале солёности 4 – 19 ‰ происходит перераспределение форм нахождения и миграции ртути разрушение органокомплексов ртути с фульвокислотами, образование флоккул, сорбция на взвешенном веществе с дальнейшим осаждением Гидрокомплексы неорганической растворенной ртути замещаются на тетра- и димеркурхлориды
- ◆ В составе донных отложений выделяются формирующиеся в условиях повышенного антропогенного воздействия осадки, которые по комплексу показателей отнесены к техногенным образованиям Они являются потенциальным источником «вторичного загрязнения» вод ртутью

**АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ.** Основные результаты работы доложены и обсуждены на VI Всероссийском гидрологическом съезде (Санкт-Петербург, 2004 г), XVI Международной школе морской геологии (Москва, 2005 г), XIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006», на первой, второй и третьей научно-практических конференциях «Экологические проблемы Взгляд в будущее» (Ростов-на-Дону, СОЛ Лиманчик, 2004, 2005, 2006 гг), Международной научной конференции «Экология и биология почв проблемы диагностики и индикации» (Ростов-на-Дону, 2006 г) На конкурсе научных работ организованной МАНЭБ межвузовской конференции имени академика В И Вернадского «Экология-Безопасность-Жизнь» (Ростов-на-Дону, 2005 г), а также в секции «Геоэкология и природопользование» на конференции «Ломоносов-2006» (Москва, 2006 г), авторские доклады удостоились первых мест

**ПУБЛИКАЦИИ** По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 2 статьи в научном журнале, рекомендуемом ВАК Российской Федерации

**СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы, содержащего 214 наименований Объем основного текста диссертации составляет 178 страниц, включая 41 рисунок и 18 таблиц

Автор выражает глубокую искреннюю благодарность за постановку научной проблемы, внимание к выполнению и руководство работой над диссертацией своему научному руководителю, доктору географических наук, профессору Федорову Ю А Диссертант признательна за поддержку и конструктивную

критику работы коллегам по кафедре физической географии, экологии и охраны природы. Важными и полезными были консультации ведущего научного сотрудника ГХИ, к х н Предеиной ЛМ Автор выражает благодарность начальнику Северного Управления Гидрометслужбы, к г н Васильеву ЛЮ, а также коллективу Северо-Двинской устьевой станции во главе с начальником Седелковой В Б и экипажу НИС «Айсберг-2» за сотрудничество и содействие в проведении экспедиций

Работа по теме диссертации выполнялась при финансовой поддержке проектов РФФИ № 03-05-65187 «Ртуть распределение, миграция, трансформация и вынос реками Европейской территории России в океан», № 06-05-64504, грантов Министерства образования и науки РФ «Ведущие научные школы России» №№ НШ-1967 2003 5, НШ-4717.2006 5

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы, указывается важность изучения процессов миграции и трансформации ртути в устьевых областях рек Арктического бассейна, формулируется цель и задачи исследования, описывается научная новизна, приводится оценка теоретической значимости и прикладной ценности полученных результатов, а также обозначаются выносимые на защиту положения и структура работы

### **ГЛАВА 1. РТУТЬ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ**

Характеризуются физические, химические и токсикологические свойства ртути На основе анализа литературных источников приводится описание форм нахождения, особенностей трансформации и миграции металла в водной среде Рассмотрены природные и антропогенные источники поступления и основные потребители ртути Около 55% ртути потребляют химическая и электротехническая промышленность Основными антропогенными поставщиками металла являются сжигание всех видов топлива, бытовые и медицинские отходы, высокотемпературные процессы плавки, обжига и получения металлов, цемента и извести, химическая и золотодобывающая промышленность Природными источниками ртути являются дегазация мантии, вулканическая деятельность, лесные пожары, горные породы Проведенный литературный обзор позволяет сделать вывод, что по имеющимся на настоящий момент данным литогенная основа исследуемого района не относится к ртутнорудным аномалиям и поясам планеты и не может служить причиной повышенных концентраций ртути в компонентах окружающей среды устьевой области р Северная Двина (Варшал и др, 1999, Дорожукова и др, 2000, Лапердина, 2000, Машьянов, 1999, Мур, Рамамурти, 1987, Озерова, 1986; Прокофьев, 1981, Ртуть Критерии, 1978, Рудные минеральные ресурсы, 2005, Трахтенберг, Коршун, 1988, Федоров и др, 2006, Beijer, Jernellow, 1979, Craig, 1986, Driscoll, 1994, Fitzgerald, Gill, 1985, Fitzgerald, 1996, Johansson, 1991, Jonasson, Boyle, 1972, Mantoura et al, 1978, Nagase, Ose, 1982 и др )

### **ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЙ**

Приводится физико-географическая характеристика устьевой области Северной Двины Рассмотрены рельеф и полезные ископаемые, морфология и морфометрия приустьевого участка, дельты реки и устьевого взморья Приводятся

сведения о климате и гидрометеорологическом режиме, особенностях почвенного и растительного покрова как важных факторах формирования микрокомпонентного состава вод изучаемого объекта. Характеризуются гидрохимические особенности устья Северной Двины, описываются донные отложения, дается характеристика уровня экономического развития и хозяйственной деятельности в регионе.

### **ГЛАВА 3. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

**3.1 Источники загрязнения устьевой области Северной Двины.** В устье реки расположен крупный промышленный центр – г. Архангельск (площадь около 313 км<sup>2</sup>, 355,5 тыс. жителей) (Архангельская область, 2006). Основными источниками загрязнения речной системы здесь являются целлюлозно-бумажные комбинаты, гидролизный завод, предприятия теплоэнергетики, строительства, пищевой и легкой промышленности, транспорт. Наиболее крупные предприятия расположены в северной части города и к юго-востоку от городской черты – в г. Новодвинске. Неудовлетворительная очистка выбросов загрязняющих веществ на Соломбальском и Архангельском ЦБК, отсутствие очистки выбросов на предприятиях теплоэнергетики являются основными причинами загрязнения речной системы и атмосферного воздуха. Как отмечают авторы ранее проведенных исследований, в связи с нестабильной и неэффективной работой очистных сооружений в течение года периодически возникают условия, при которых концентрация отдельных веществ в сточных водах резко возрастает, и сильно загрязненные воды поступают в реки бассейна. Существенную опасность представляют залповые сбросы загрязняющих веществ при авариях (Бреховских и др., 2003; Брызгалов, 2006; Оленичева, 1997; Скибинский, 2005).

**3.2 Состояние окружающей среды г. Архангельска и прилегающих территорий относительно ртутного загрязнения.** При изучении вопроса ртутного загрязнения устьевой области Северной Двины обращают на себя довольно часто проходящие в прессе сообщения об обнаружении разлитой металлической ртути и отравлении населения ее парами в различных районах г. Архангельска и области. В период с 2004 по 2006 гг. отмечено более 30 подобных случаев. По данным Северного УГМС, ртуть присутствует в списке характерных загрязняющих веществ для 7 расположенных в устьевой области реки пунктов контроля. В устьевой области Северной Двины ранее отмечались случаи экстремально высоких загрязнений воды и донных отложений ртутью (Оленичева, 1997; Бреховских, 2003). Концентрации растворенной формы ртути в воде составили 6,4 – 7,4 мкг/л, в донных отложениях были на уровне 1,54 мкг/л. Проведенная тогда Архангельским комитетом по охране природы проверка предполагаемого источника загрязнения – ОАО «Архангельский ЦБК» установила факт сброса хлорным заводом ЦБК ртутьсодержащих сточных вод (Оленичева, 1997). Случаи залповых сбросов неочищенных сточных вод не всегда могут быть зафиксированы органами мониторинга, поскольку контроль производится лишь несколько раз в месяц, а пятно загрязненных вод за несколько суток достигает Двинской губы Белого моря.

**3.3 Расположение станций наблюдения, отбор проб.** Район исследований охватывал устьевую область р. Северная Двина. Расположение станций

наблюдений и отбора проб определялось задачей наиболее полного изучения динамики пространственной миграции и трансформации форм ртути в устьевой области реки и переходной зоне река-море. Расстояние от вершины приустьевого участка устья р Пинега до расположенного в пределах устьевого взморья о Мудьюгский составило порядка 135 км. Исследования проводились на 27 станциях. Опробовались приповерхностный и придонный слои воды и донные отложения. Съемки проводились в устье р Пинеги, в черте с Усть-Пинега, выше и ниже городов Новодвинск, Архангельск, протоках Маймакса, Кузнечиха, а также на водотоках, пересекающих г Архангельск – Юрас, Соломбалка, в рукавах (Никольский, Мурманский, Корабельный) пробы отбирались в их верховьях. С целью изучения содержания и распределения ртути в почвах г Архангельска и окрестностей, а также выяснения степени влияния почвенного покрова на формы миграции и поступление ртути в поверхностные воды и донные отложения производился отбор образцов почв. Отбирались также пробы атмосферных осадков. Для изучения поведения ртути в различные фазы гидрологического режима и выявления влияния приливно-отливных колебаний на ее трансформацию и миграцию осуществлялся отбор проб по продольному разрезу протоки Маймакса в фазы большой и малой воды. Во всех водных пробах проводилось определение содержания валовой, взвешенной и общей растворенной форм ртути. Попутно определялись содержание кислорода, соленость, температура воды, pH, Eh.

**3.4 Методика исследований.** При проведении экспедиции большое внимание было уделено процедуре отбора и подготовки проб, поскольку мировой опыт и личные наблюдения свидетельствуют о большой вероятности их неумышленного загрязнения или, наоборот, потере части ртути во время транспортировки и хранения. Ранее на различных водных объектах территории ЕТР применялась модифицированная методика отбора, подготовки проб и определения в них содержания ртути. Детально она описана в работах (Зелюкова и др., 1984, Федоров и др., 2002, 2003, 2004). Пробы воды для определения ртути отбирались специализированными батометрами в стеклянную посуду. Для подготовки посуды она предварительно заполнялась разбавленной 1 л азотной кислотой, по истечении суток отмывалась от кислоты и ополаскивалась бидистиллированной водой. При отборе проб воды склянки вначале ополаскивались небольшим количеством отбираемой воды, затем в них приливалось 100-150 мл пробы. Консервировались пробы воды добавлением 20 %-ного раствора  $K_2Cr_2O_7$  в азотной кислоте марки «осч», разбавленной 1 л бидистиллированной водой. Консервант приливался в пробы из расчета 5 мл на 1 л воды. Для определения ртути во взвешенном веществе тщательно взбалтывалось и фильтровалось через подготовленные заранее мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм 400 мл пробы. Взвесь смывалась с фильтра 10 мл бидистиллированной воды и консервировалась. Донные отложения не консервировались и хранились при низкой температуре в холодильнике. В фильтрованной воде определялась общая растворенная ртуть ( $Hg_p^f$  или  $Hg_p^{общ}$ ). Во взвешенном веществе прямым путем определялось абсолютное содержание ртути ( $Hg_{взв}$  в мкг/г с м). Анализ на содержание ртути производился аналитиком

Аникановым А М с применением атомно-абсорбционной спектроскопии методом холодного пара Точность полученных данных подтверждена результатами интеркалибрации определений ртути в стандартных пробах воды, проводившейся лабораторией AMOS-Proficiency Test, Water Analysis Параллельно в 30 % проб анализ на содержание ртути в воде осуществлялся в региональном лабораторном центре Федерального государственного унитарного геологического предприятия «Южгеология»

**3 5 Характеристика физико-химических параметров воды исследуемого района во время проведения экспедиций.** Изучение распределения и трансформации ртути в процессе миграции в водных экосистемах имеет большое значение для понимания геохимического цикла токсиканта в окружающей среде Интенсивность биоаккумуляции, доступность и токсичность ртути для гидробионтов в значительной степени определяется формой ее присутствия в водной среде В свою очередь, распределение форм нахождения и миграции ртути в водной среде зависят от гидролого-гидрохимических особенностей водного объекта В период проведения экспедиций вода р Северная Двина на ст «с Усть-Пинега» характеризовалась гидрокарбонатно-кальциевым составом Температура воды в продольном разрезе реки за исследуемый период значительно варьировалась Общая закономерность пространственного распределения температуры – это уменьшение значений при приближении к морскому краю дельты В вертикальном разрезе температура поверхностного слоя воды превысила температуру придонного горизонта в среднем на 3°C в фазу «малой воды» и на 2°C в фазу «большой воды» Вертикальный градиент распределения температуры составил 0,18°C/м в отлив и 0,14°C/м во время прилива Существенные различия наблюдались и для таких параметров, как значения Eh, pH, соленость, содержание кислорода Соленость значительно варьировалась по длине реки, возрастая по мере приближения к морскому краю дельты Минимальные значения были приурочены к участку реки от станции «Усть-Пинега» до «Порта Экономия» и колебались от 0,05 - 0,09 ‰, до 1,24 ‰, максимальные – к зоне смешения с морскими водами, ст «о Мудьюгский» (до 21,80 ‰) Распределение солености по глубине и гидрологическим фазам выражено достаточно четко Наибольшие значения определены для придонного слоя воды в зоне смешения во время прилива Соответственно наименьшие, приуроченные к морскому краю дельты выявлены для поверхностного слоя во время «малой воды» По вертикали соленость увеличивается от поверхности к придонному слою примерно на 0,6 ‰ в фазу малой воды и 0,4 ‰ на метр во время большой воды Для расчета концентрации хлоридных ионов и последующего определения форм нахождения ртути по многолетним данным о величине минерализации и содержании хлоридов, предоставленных СУГМС, выведена формула  $y=518,11x - 99,566$  ( $r=0,99$ ), (1), где  $y$  – содержание ионов хлора, мг/л,  $x$  – соленость, ‰ Эта формула действует для интервала солености 0,05-15,0 ‰ Амплитуда колебаний содержания  $O_2$  составила 5,62-8,26 мг/л По длине реки было распределено относительно равномерно Отмечается тенденция к увеличению концентраций  $O_2$  по мере приближения к морскому краю дельты Повышение значений содержания кислорода отмечено в зоне смешения морских и

речных вод (с 7,3 до 7,7 мг/л на 2-х километровом участке) Минимальные концентрации определены в придонном слое воды во время прилива Наибольшая однородность распределения кислорода отмечена для малой воды (меньший разброс значений, минимум отличий между придонным и поверхностным слоем) В поверхностном и придонном горизонтах воды рН значительно варьировало по длине реки, изменяясь в интервале 7,42-8,12 Минимальные значения выявлены на ст «о Соломбала» и «о Мудьюгский» Максимальные как в придонном, так и в поверхностном горизонтах – на участке между станциями «Нижние повракульские створы» и «Порт Экономия» В фазу малой воды значения рН в среднем были меньше, чем в фазу большой воды Вертикальный градиент распределения значений составил 0,003/м в отлив и 0,008/м в прилив Значения Eh по длине реки варьировались в большом диапазоне Минимальные значения определены в придонном слое воды на станции «Вершина дельты» и составили -5 мВ, максимальные составили 140 мВ на станции «Старая Ижма» в зоне смешения речных и морских вод В поверхностном слое значения Eh в среднем выше, чем в придонном, во время малой воды выше, чем в фазу большой воды Бихроматная и перманганатная окисляемость, а также цветность вод были повышены Содержание фульвокислот пересчитывалось по показателю цветности В пространственном отношении содержание фульвокислот значительно варьировалось (Федоров и др , 2005, Федоров, Овсепян, 2006)

#### **ГЛАВА 4. ПОЧВЫ КАК ИСТОЧНИК ПОСТУПЛЕНИЯ РТУТИ В ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОДЫ АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ**

**4.1 Особенности поведения ртути в почвах района исследований.** Важная роль в формировании микрокомпонентного состава природных вод принадлежит почвенному покрову водосборной территории Наиболее высокие концентрации ртути свойственны, независимо от географического расположения станций мониторинга, почвам, обогащенным органическим веществом Рядом исследователей (Аношин и др , 1995, Варшал и др , 1999, Дорожуква и др , 2000) обнаружена обратная зависимость содержания ртути от величины их рН С повышением кислотности почв увеличивается и подвижность тяжелых металлов, вместе с тем растет их биодоступность Почвы Архангельской области имеют обогащенный фульвокислотами состав гумуса и относительно низкие значения рН, что должно способствовать повышению миграционной активности ртути (Жилина, 2005, Федоров, Овсепян, Доценко, 2006)

**4.2 Распределение ртути по почвенным горизонтам г. Архангельска и окрестностей.** Содержание ртути изменялось в горизонте 0-5 см в пределах 0,009 – 0,158 мкг/г с м, в горизонте 5-15 см – от 0,007 до 0,150 мкг/г с м В поверхностном горизонте максимальное значение определено в образце центральной части города, минимальное – в образце, отобранном на правом берегу Северной Двины, в 100 м выше впадения р Юрас Высокие содержания ртути характерны для почв центра города и сельскохозяйственных районов Низкие значения – для почв окраинных участков города В верхнем горизонте ОА концентрации ртути выше средних значений (0,06-0,09 мкг/г с м) приурочены в основном к центру города – к району Набережной Северной Двины и южной части о Соломбала Наименьшие концентрации (0,015 – 0,03 мкг/г с м)

отмечаются в юго-восточной части города и окраинных районах В горизонте 5-15 см картина пространственного распределения концентраций в общих чертах повторяет особенности, обнаруженные в поверхностном горизонте Так, содержание ртути максимально в почвах центральной части города, и минимально – в почвах его восточной и юго-восточной окраин Вместе с тем, к особенностям следует отнести увеличение концентраций к северо-западу от г. Архангельска, а также в районе г. Новодвинск (0,05-0,07 мкг/г с м) (Федоров, Овсепян, Доценко, 2006) Распределение ртути по профилю почв имеет следующие особенности в промышленной и транспортной зонах Архангельска концентрации ртути выше в горизонте 0-5 см, в селитебной и рекреационной зонах, а также в районе музея-заповедника «Малые Корелы» – в горизонте 5-15 см Это свидетельствует о том, что основной поток ртути в почвы в районе исследований обеспечивается ее техногенными выпадениями из атмосферы В дальнейшем, под воздействием природных факторов, ртуть мигрирует вглубь почвы Именно этот процесс обуславливает более значительные концентрации ртути в подповерхностном горизонте почв фонового участка и городских территорий, отличающихся незначительной антропогенной нагрузкой Для почв, преобразованных в значительной степени, характер распределения противоположный Объяснением этому служит преобладание атмосферного привноса ртути При этом интенсивность поступления ртути из воздушной среды выше, чем возможности почвы к самоочищению

**4.3 Пространственное распределение ртути в почвах Архангельска и прилегающих территорий.** Существующая картина распределения свидетельствует о значительном антропогенном влиянии, прежде всего транспорта, на накопление ртути в почвах центральной части города Также заметно некоторое увеличение концентраций ртути к северо-западу от г. Архангельска по сравнению с южными и юго-восточными районами города Очевидно, этому способствует естественный уклон территории с юго-востока на северо-запад, который может оказывать влияние на перераспределении ртути в почвах под влиянием ливневых стоков путем переноса в составе вовлекаемых в поток частиц Относительно высокие концентрации ртути приурочены к территории «Малых Корел» Главным образом это объясняется незначительной трансформированностью почв, отличающихся повышенной кислотностью и сохранивших относительно высокое содержание гумусовых веществ по сравнению, например, с городскими почвами, в частности, фульвокислот, способных к образованию прочных высокомолекулярных фульватных комплексов с ртутью Вторая причина заключается в непосредственной близости возможного источника загрязнения, которым является Архангельский ЦБК Не так давно ртуть входила в технологический цикл производства хлора, применявшегося при отбеливании бумаги на ЦБК и входившего в состав производственных отходов Характерно, что здесь содержание металла и его соединений в подповерхностном горизонте почвы (0,08 мкг/г с м) в 2 раза выше, чем в поверхностном (0,046 мкг/г с м) Это косвенно свидетельствуют об антропогенном источнике поступления ртути из атмосферы, существовавшем ранее Однако не исключается также возможность существования антропогенных источников ртутного загрязнения в

районе «Малых Корел» и в настоящее время Пространственное распределение содержания ртути в почвах обнаруживает тесную зависимость от ряда факторов – близости источника загрязнения, рельефа, типа почвы, и как следствие содержания в ней органического вещества, рН, а также гранулометрического состава. Обнаружено, что максимальные концентрации ртути в исследуемых почвенных горизонтах характерны для центральной части Архангельска с тенденцией уменьшения к востоку и юго-востоку. За пределами города содержание ртути в почвах еще более низкое, за исключением территории, прилегающей к Новодвинску.

**4.4 Частота встречаемости различных концентраций ртути в почвах г. Архангельска.** При оценке ртутного загрязнения почв практический интерес вызывает частота встречаемости различных концентраций. В почвенных образцах г. Архангельска в горизонте 0-5 см концентрации ртути не превышали 0,05 мкг/г с м в 79 % случаев, в 21 % определений содержание металла и его соединений превысило 0,05 мкг/г с м, в 7 % проб концентрации ртути были выше 0,1 мкг/г с м. В горизонте 5-15 см доля высоких концентраций больше – в 56 % случаев концентрации превысили 0,05 мкг/г с м и в 14 % - 0,1 мкг/г с м. Средние концентрации ртути в горизонте 5-15 см несколько выше, чем в 0-5 см горизонте почв. По имеющимся данным содержание ртути как в значительно преобразованных городских почвах, так и в слаботрансформированных не превышает ПДК, а средние концентрации практически равны фоновым.

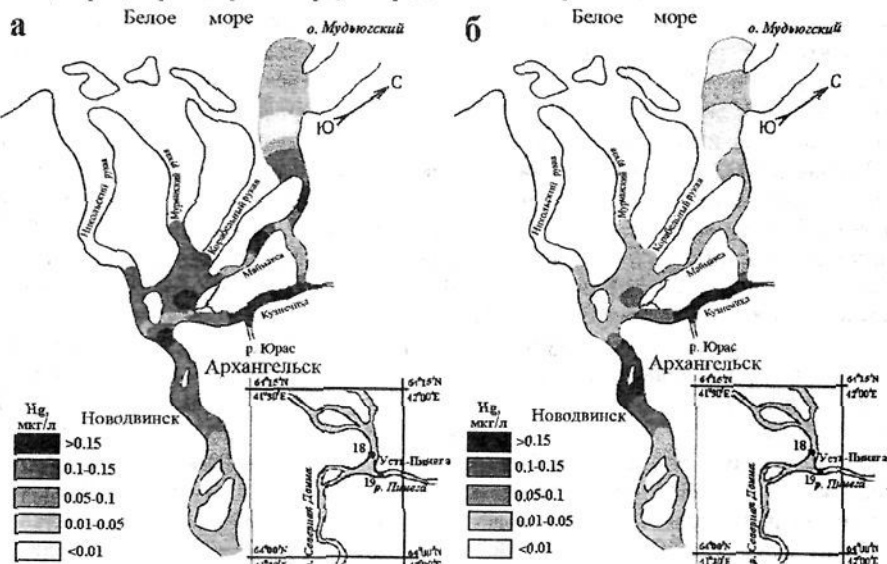
**4.5 Оценка выноса и поступления ртути из почв в водные экосистемы.** В расчетах выноса ртути с почвенными частицами применялась усредненная величина смыва почвенного покрова, показанная в работе (Проблемы экологии, 2002) и равная 15-16 тоннам с 1 км<sup>2</sup> в год. Было определено, что с каждого 1 км<sup>2</sup> площади города вынос ртути с почвенным материалом составляет 1,2 г/год. Эта величина несколько ниже, чем смыв с сельскохозяйственных угодий области (1,9 г/год), на которых длительное время применялись ядохимикаты и пестициды, в том числе, ртутьсодержащие. Вместе с тем, средние для всей области значения не превышают 0,8 г/км<sup>2</sup>/год (Федоров, Овсепян, Доценко, 2006). Полученные результаты сопоставимы с данными других исследователей, например для Швеции эта величина равна 3 г/км<sup>2</sup>/год (Driscoll, 1994). Значительный научный и практический интерес представляет оценка поступления ртути из почвенного покрова Архангельской области в р. Северная Двина, которая является местообитанием многих гидробионтов, в том числе ценных промысловых видов рыб. В пересчете на площадь водосборного бассейна р. Северная Двина в среднем вынос ртути из почв составит 0,280 т/год (Федоров, Овсепян, Доценко, 2006).

## **ГЛАВА 5. ПОВЕДЕНИЕ РТУТИ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ р. СЕВЕРНАЯ ДВИНА**

**5.1 Ртуть в водах различных регионов земного шара.** Анализ мировых литературных данных позволяет сделать вывод, что северным областям морских и речных вод соответствуют более низкие концентрации ртути (колеблются в пределах 0,0007 - 0,07 мкг/л). Что, очевидно, связано с относительно меньшей антропогенной нагрузкой и удаленностью от «ртутных поясов» планеты, в то

время как в большей степени освоенных промышленных районах России и мира концентрации ртути в воде заметно выше (0,04 – 6,1 мкг/л).

**5.2 Содержание ртути в водах исследуемой акватории.** *Содержание общей растворенной формы ртути в поверхностном слое* изменялось от 0,005 до 0,18 мкг/л, в среднем составило 0,065 мкг/л. Пространственное распределение концентраций растворенной ртути представлено на рис. 1.



**Рис. 1** Распределение растворенной ртути в поверхностном (а) и придонном (б) горизонтах вод

В разрезе по судоходной протоке Маймакса до о. Мудьюгский концентрации общей растворенной ртути изменялись от 0,007 мкг/л до 0,14 мкг/л. Максимальная величина выявлена в створе «Лесозавод №24», минимальная – у «д. Лапоминка». В протоке Кузнечиха максимальное для поверхностного слоя содержание ртути 0,18 мкг/л выявлено в створе «Лесозавод №29» (пункт расположен ниже по течению от СЦБК и ТЭЦ, ниже впадения р. Юрас). Наименьшее содержание ртути в протоке Кузнечиха обнаружено в её верховье – выше СЦБК, ТЭЦ, СДК (0,06 мкг/л). В верховьях рукавов дельты реки содержание ртути в поверхностном слое находилось на уровне 0,06 (Корабельный, Никольский) – 0,07 мкг/л (Мурманский). Высокие концентрации ртути выявлены в реке Соломбалка – 0,14 мкг/л. Таким образом, в поверхностном слое р. Северная Двина наименьшие значения обнаружены в зоне смешения – от «д. Лапоминка» до «о. Мудьюгский», в р. Пинега (фоновый створ для устьевой части), протоке Маймакса – ст. «Гидролизный завод». Наибольшие значения выявлены в створах «пр. Кузнечиха, Лесозавод №29», «пр. Маймакса, Лесозавод №24», пр. Соломбалка (Федоров, Овсепян, 2006). Среднее содержание составило 0,065 мкг/л, что в 6,5 раз выше рыбохозяйственной ПДК. *Содержание общей растворенной*

*формы ртути в придонном горизонте* изменялось от 0,005 мкг/л до 0,12 мкг/л, в среднем составило 0,04 мкг/л. В целом динамика ртути повторяет ее ход в поверхностном слое. Наблюдалось некоторое смещение экстремумов (максимальных и минимальных концентраций) в пространстве. В придонном слое минимальные значения обнаружены на ст «о Мудьюгский» и «д Лапоминка» (0,005 мкг/л). Наиболее высокие значения – в створах «Лесозавод № 29», «Порт Бакарица», «пр Кузнечиха, ниже ЦБК» (>0,11 мкг/л). Характеризуя ход концентраций растворенной ртути в целом, следует отметить, что среднее содержание (0,055 мкг/л) здесь на 0,01 мкг/л ниже, чем в поверхностном слое. Максимальное значение также ниже в придонном горизонте (0,12 мкг/л). Как в придонном, так и в поверхностном слое максимальное значение выявлено в створе «Лесозавод №29, протока Кузнечиха». Резкое изменение содержания ртути в воде приурочено также к ст «д Лапоминка», где происходит снижение концентраций с 0,09 мкг/л до 0,005 мкг/л. Градиент изменения концентраций ртути составляет 0,03 мкг/л на км. По собственным наблюдениям и данным других исследователей (Бреховских и др., 2003, Скибинский, 2005, Федоров и др., 2005, 2006) именно в пределах этой зоны мигрирует гидрофронт.

**5.3 Распределение ртути по формам миграции.** В большинстве отобранных проб воды содержание растворенной ртути превышало содержание ртути во взвеси. В целом от 50 до 93 % ртути мигрирует в растворенной форме. В пр Маймакса и рукавах это значение изменяется от 70 % до 93 %, в районе города Архангельска оно составляет 55-70 %. В придонном горизонте вод относительное содержание растворенной ртути ниже, чем в поверхностном – здесь 40 - 50% ртути мигрирует во взвешенном веществе. Наиболее высокие относительные концентрации растворенной ртути приурочены к станциям «о Лебедин», «Устьянские поворотные створь». Необходимо отметить влияние барьерной зоны. В работе (Скибинский, 2005) отмечается, что в процессе осаждения гуминовых и фульвокислот в донные отложения зоны смешения Северной Двины переходит 34, 83, 80 % растворенных форм Al, Fe, Zn соответственно (Малютин, Лапин, 1991). В ходе настоящего исследования получен уникальный материал, позволивший описать поведение ртути на этом участке. При прохождении барьерной зоны река Северная Двина – Двинская губа Белого моря из водной толщи выводится 95 % ртути во взвеси и 90 % растворенной формы ртути. Однако в процентном соотношении превалирование растворенной формы миграции возрастает в среднем с 75 до 85 %. Таким образом, трансформация форм миграции ртути в зоне смешения речных и морских вод происходит в сторону увеличения ее относительного содержания в растворенной фазе. Итак, миграция ртути в устьевой области р Северная Двина происходит преимущественно в растворенной форме, причем при выходе в Двинскую губу эта форма еще больше превалирует над взвешенной. С глубиной увеличивается роль миграции ртути во взвешенном веществе – в придонном горизонте порядка 40 % ртути мигрирует подобным образом. Интересно, что в южных районах ЕТР во многих случаях наблюдается обратная картина распределения и превалирующей формой миграции ртути является взвешенная (Федоров и др., 2002, 2004, Овсепян, 2004).

**5.4 Распределение концентраций ртути по частоте встречаемости.** В течение всего периода исследований превалировали концентрации общей растворенной ртути, превышающие ПДК для пресноводных водоемов рыбохозяйственного назначения (0,01 мкг/л). В 93 % определений концентрации общей растворенной ртути превысили ПДК в поверхностном горизонте воды, и в 84 % в придонном. Полученные результаты вполне сопоставимы с содержанием растворенной ртути в других регионах земного шара. Важно отметить, что средние концентрации ртути в водах изучаемого объекта несколько превышают характерные для вод Севера Европейской территории России содержания и находятся на уровне, сравнимом с водами р. Дон.

**5.5 Исследование взаимосвязи концентраций растворенной ртути с различными параметрами воды.** Были рассчитаны уравнения регрессии между содержанием ртути с одной стороны и такими параметрами, как расход воды, минерализация, pH, Eh, температура, цветность, содержание кислорода – с другой (Федоров, Овсепян, 2005, 2006). Не было отмечено какой-либо корреляции между расходом воды реки и содержанием всех миграционных форм ртути. Отсутствовала также статистически значимая связь между содержанием взвешенного вещества и концентрацией ртути. Между концентрацией валовой и растворенной форм ртути и содержанием кислорода наблюдалась слабая отрицательная корреляция. В придонном слое воды эта связь более тесная, в то время как в поверхностном зависимость между концентрацией кислорода и ртути проявлялась или весьма слабо, или отсутствовала вообще. Отрицательная связь между содержанием кислорода и ртути, вероятно, связана с существованием в придонном слое более восстановительной обстановки, которая в условиях отлива, благодаря, прежде всего, повышенному содержанию здесь пула бактерий - сульфатредукторов и метаногенов стимулирует образование и эмиссию метилртути из донных отложений в воду. Связь между всем массивом данных по содержанию различных форм ртути и значениями pH не проявляется. Отрицательная корреляция обнаруживается только для зависимости pH – Hg<sub>вал.</sub>, Hg<sub>р.</sub> в поверхностном слое ( $r=-0,63$ ), в то время как в придонном слое воды она становится положительной ( $r=0,36$ ). В поверхностном слое воды значения Eh и содержания валовой ртути и ее растворенной формы имеют положительную корреляцию ( $r=0,36$ ), в то время как в придонном слое она отрицательна ( $r=-0,69$ ). Обращает на себя внимание более тесная связь содержания ртути в придонном слое воды со значениями окислительно-восстановительного потенциала. Это еще раз подтверждает предположение (Федоров, 2002) об активизации процессов перехода ртути из донных отложений в воду при понижении значений Eh. В верхнем слое донных отложений, где обнаружены высокие содержания ртути и присутствовал запах сероводорода, как правило, значения Eh были отрицательными. Достаточно высокие коэффициенты корреляции выявлены между температурой воды и содержанием растворенной ртути ( $r=0,65$ ). Температура могла способствовать биогенной и абиогенной трансформации органических веществ в донных отложениях и, как следствие, активизации процессов, способствующих переходу ртути из них в водную толщу. Это подтверждается более ранними (Федоров и др., 2002, 2003, 2004) и современными

исследованиями, продемонстрировавшими прямо пропорциональную связь между концентрациями ртути и температурой воды для разных водных объектов (Федоров, Овсепян, 2005, 2006) Между содержанием фульвокислот в воде и растворенной ртутью наблюдалась тесная корреляция ( $r=0,71$ ) Это, а также прямо пропорциональная зависимость между отношением перманганатной окисляемости к бихроматной и содержанием растворенной формы миграции ртути ( $r=0,61$ ) свидетельствует о том, что последняя мигрирует в виде органических комплексов Однако при смешении речных вод с водами Двинского залива и увеличении солености, фульватные комплексы разрушаются, формы нахождения ртути определяют другие процессы Так, между содержанием общей растворенной формой ртути и соленостью выявлены значимые коэффициенты отрицательной корреляции В придонном слое воды связь более тесная ( $r=-0,72$ ) Применяя формулу (1), появилась возможность рассчитать содержание ионов хлора и рассмотреть распределение неорганических форм ртути в условиях устьевой области Северной Двины Было получено, что в устьевой области Северной Двины при изменении солености от 1,0‰ до 1,24‰ растворенная в воде неорганическая ртуть присутствует, главным образом, в виде малотоксичной  $Hg(OH)_2$  В интервале солености 1,24-12,46‰ растворенная ртуть представлена преимущественно в виде  $HgCl_2$  Соленость, при которой доминантной формой становится тетрамеркурхлорид, находится в пределах 12,46 и более ‰ Таким образом, для исследуемого объекта соленость как фактор, влияющий на распределение форм нахождения неорганической растворенной ртути, играет большую роль, чем pH вод На одной и той же станции одновременно возможно присутствие в воде как малотоксичных, так и токсичных форм ртути В летний период для устьевой области Северной Двины характерно следующее распределение неорганических соединений ртути преобладание формы  $HgCl_2$ , в виде гидросокомплекса ртуть мигрирует в основном в поверхностном горизонте в дельте реки и полностью трансформируется при продвижении к устьевому взморью Содержание  $Hg(OH)_2$  уменьшается от ст «д Чижовка» до ст «д Лапоминка», ниже по течению от которой данная форма полностью заменяется димеркурхлоридом, в придонном горизонте появляется тетрамеркурхлорид Итак, неорганическая растворенная ртуть в устьевой области р Северная Двина мигрирует в основном в токсичной для живых организмов форме – в виде димеркурхлорида При прохождении гидрофронта, формирующегося в районе ст «д Чижовка» - «д Лапоминка», из процесса миграции полностью выводятся характерные для вод небольшой минерализации гидросокомплексы ртути

**5.6 Влияние приливно-отливной деятельности на содержание, трансформацию и распределение ртути по формам миграции.** Концентрации отличались незначительно, однако среднее содержание растворенной формы ртути несколько выше в фазу малой воды В фазу малой воды концентрации ртути в большей степени варьировались по руслу реки, чем в фазу большой воды Данное явление может быть объяснено воздействием большего количества факторов на содержание металла и его соединений в воде, в то время как в фазу большой воды преобладающим процессом является разбавление речных вод водами большей солености и отличного химического состава В фазу большой

воды концентрации растворенной ртути на участке ст «Гидролизный завод» - ст «д Чижовка» выше, чем в фазу малой. Также следует отметить, что в фазу большой воды на отрезке ст «д Лапоминка» – «о Мудьюгский», концентрации соединений металла ниже по сравнению с фазой малой воды. Это объясняется как эффектом разбавления относительно загрязненных по сравнению с водами Двинского залива речных вод, так и происходящими в данной барьерной зоне процессами. Мигрирующая преимущественно в составе органокомплексов ртути под воздействием вод большей минерализации, разрушающих ее соединения с фульво- и гуминовыми кислотами, трансформируется и образует простые неорганические комплексы с хлором, о чем свидетельствуют также расчеты, показывающие увеличение процента димеркур- и тетрамеркурхлорида в данной зоне, переходит в  $Hg^0$ , адсорбируется на неорганических и органических коллоидах, которые в дальнейшем осаждаются на дно, часть ртути испаряется через слои воды. Прослеживается миграция в пространстве границ зоны резкого понижения концентраций ртути в фазу малой и большой воды – а именно – во время прилива она находится в районе ст «д Чижовка», в отлив смещается на 2,5 км ближе к краю дельты и находится в районе ст «д Лапоминка». Динамика изменения ртути как в фазу малой, так и большой воды демонстрирует достаточно высокий уровень содержания металла и его соединений на участке реки в судоходной протоке по сравнению с акваторией устьевого взморья. Это свидетельствует не только об имеющем месте эффекте разбавления, влиянии комплексной барьерной зоны, но и о наличии определенного стабильного уровня загрязнения данного участка.

**5.7 Ртуть в атмосферных осадках устьевого области Северной Двины.** Содержание ртути варьировалось от 0,005 до 0,2 мкг/л, в среднем составило 0,02 мкг/л. Минимальные концентрации определены в атмосферных осадках «с Усть-Пинега» – 0,005 мкг/л, дождевые осадки г. Архангельска содержали наибольшие концентрации ртути 0,01-0,2 мкг/л, в среднем 0,06 мкг/л. Относительно низкое содержание было выявлено в осадках ст «о Мудьюгский» 0,008-0,011 мкг/л. Вариации концентраций и средние содержания ртути в различных компонентах природной среды района исследований и в атмосферных осадках в частности, представлены на рис. 2. Концентрации ртути в дождевых осадках устьевого области Северной Двины находятся на уровне, сравнимом с мировыми значениями и в среднем не превышают содержания, характерные для районов с высокой антропогенной нагрузкой. В частности, для устьев рек Дунай и Дон, таких регионов, как Северная Америка, Азия, Европейская территория России и Зарубежная Европа, средние уровни содержания ртути в дождевых водах превышают 0,1 мкг/л, а максимальные в некоторых случаях выше 1 мкг/л (Козлова, 1990, Кот, 1993, Петрухин, 1986, Федоров и др., 2002, Downs et al., 1998, Leermakers et al., 1997). Рассчитано, что содержание ртути, выпадающей в составе жидких осадков в г. Архангельск в среднем составляет 30 г/км<sup>2</sup>, для промышленных районов увеличивается до 55 г/км<sup>2</sup>, для дельты и устьевого взморья уменьшается – 10 г/км<sup>2</sup> в год. При пересчете с учетом площади города, выпадение ртути с дождевыми осадками в зависимости от уровня антропогенной

нагрузки будет колебаться от 0,094 т до 0,17 т в год. В целом для дельты и устьевого взморья эта величина будет колебаться в пределах 0,06 - 0,12 т/год.

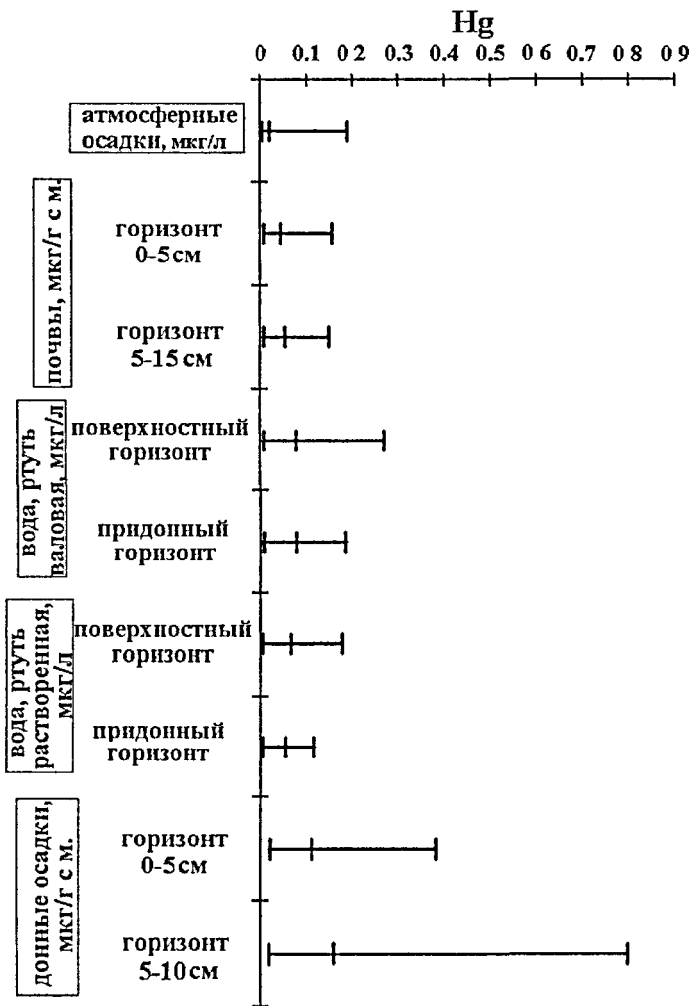


Рис. 2 Вариации концентраций и средние содержания ртути в различных компонентах природной среды устьевой области р. Северная Двина

Следует уточнить, что отбор проб производился в летний сезон, когда влияние такого поставщика ртути, как сжигание различных видов топлива было минимальным. Таким образом, в зимний период содержание ртути в осадках должно увеличиваться. Так, для Ростовской области отмечалось более высокое содержание ртути в осадках после начала отопительного сезона и резкое снижение по его окончании (Федоров и др., 2002). Кроме того, ртуть из атмосферы может

попадать в почву в процессе сухой седиментации путем поглощения ее газообразных и аэрозольных форм нахождения (Rea, 2001) Повышенные концентрации ртути в атмосферных осадках устьевой области приурочены к районам г Архангельск, более всего подверженным влиянию промышленных производств В тех же районах города, где пробы отбирались в относительно удаленных от предприятий и автомобильных дорог местах, содержание ртути было несколько ниже, однако также повышено по сравнению с фоновым участком (с Усть-Пинега) и дождевыми осадками устьевого взморья (о Мудьюгский) Следует отметить, что содержание ртути в осадках о Мудьюгский, несмотря на относительно низкие значения, все же в 2 раза превышали ее концентрации в осадках фонового участка, что косвенно указывает на ощутимое влияние Архангельской агломерации

**5 8 Оценка стока ртути** Сток ртути определялся для р Северная Двина в меженьный период времени Применялся прямой метод расчета выноса, поскольку в распоряжении были результаты непосредственного определения этого элемента Он производился по формуле  $R_{рт} = w \cdot c$ , где  $w$  – объем водного стока за расчетный период времени, км<sup>3</sup>,  $c$  – средняя концентрация химического элемента за расчетный период времени Сток ртути  $R_{рт}$  выражался в тоннах за расчетный период Итак, по проведенным расчетам, сток ртути распределился следующим образом Валовая форма ртути ст «Усть-Пинега» – 0,386 т, ст «Вершина дельты» – 0,484 т Растворенная форма миграции ртути ст «Усть-Пинега» – 0,347 т, ст «Вершина дельты» – 0,445 т Взвешенная форма миграции ртути ст «Усть-Пинега» – 0,049 т, ст «Вершина дельты» – 0,039 т Соотношение растворенной и взвешенной форм с их суммарным содержанием по створам распределилось следующим образом ст «Усть-Пинега» – 87,5% растворенная форма, 12,5% взвешенная форма, ст «Вершина дельты» – 92,0% растворенная форма, 8,0% взвешенная форма Таким образом, структура стока ртути в р Северная Двина сдвинута в сторону ее миграции в растворенной форме, тогда как в южных районах ЕТР во многих случаях наблюдается обратная картина распределения (Овсеян, 2004, Федоров и др , 2002, 2004)

## ГЛАВА 6 РТУТЬ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

**6 1 Обобщение и анализ распределения ртути в донных отложениях водных объектов земного шара.** Донные отложения водоемов и водотоков являются одними из самых уязвимых компонентов окружающей среды по отношению к загрязнению токсичными металлами, в то же время это один из наименее изученных компонентов аквальных ландшафтов Анализ обобщенных мною мировых данных показал, что в целом в морских и речных водах Арктического бассейна концентрации ртути в донных отложениях относительно невысоки и колеблются в пределах 0,01 - 0,09 мкг/г с м В других районах мира и России они несколько выше (0,036 – 0,7 мкг/г с м), а в донных осадках, подверженных техногенному воздействию предприятий, для которых ртуть является характерным загрязняющим веществом, существенно возрастают (2,44 – 54,2 и более мкг/г с м)

**6 2 Содержание ртути в различных горизонтах донных отложений.** Содержание ртути в донных отложениях изменялось в основном в пределах 0,02-

0,8 мкг/г с м Среднее содержание составило 0,135 мкг/г с м В единичных пробах концентрации ртути достигали экстремально высоких значений – до 4 мкг/г с м В пространственном отношении содержание металла и его соединений в донных отложениях значительно изменялось В верховьях устьевой области р Северная Двина оно варьировало в узком интервале и приближалось к минимальным значениям - 0,04 – 0,05 мкг/г с м. Данный участок реки можно отнести к разряду относительно незагрязненных вод и считать его фоновым для устьевой области На ст «Порт Бакарица» содержание ртути достигает экстремально высокого значения – 0,37 мкг/г с м На следующей вниз по течению станции «Вершина дельты» оно снижается в 10 раз и составляет 0,03 мкг/г с м Ниже по течению оно несколько возрастает и у станции «о Соломбала» составляет 0,2 мкг/г с м Следуя по разрезу в протоке Маймакса к Двинской губе наблюдается повышение концентраций от ст «Порт Экономия» до ст «о Мудьюгский» с 0,5 до 0,18 мкг/г с м Относительно высокое содержание ртути у о Мудьюгский может свидетельствовать об активном осаждении ртути со взвешенным веществом при прохождении геохимического барьера в зоне смешения речных и морских вод (здесь происходит сорбция растворенной ртути на взвешенном веществе и его дальнейшее осаждение в донные отложения) Протока Кузнечиха, на левом берегу которой стоит СЦБК, а напротив – на правом берегу ТЭЦ, исследовалась особо детально Содержание металла и его соединений в донных отложениях пр Кузнечиха варьировалось от 0,04 до 0,21 мкг/г с м На протяжении всего периода исследований отмечалось следующее Наименьшие концентрации были выявлены для станций «Усть-Пинега» (0,04 – 0,05 мкг/г с м), «Вершина дельты» (0,02 – 0,07 мкг/г с м) Относительно высокие уровни определены на ст «Порт Бакарица» (0,29 - 0,37 мкг/г с м), «Порт Экономия» (0,09 – 0,48), пр Кузнечиха, «Лесозавод № 29» (0,19-0,21 мкг/г с м), «о Мудьюгский» (0,02 - 0,24 мкг/г с м) Экстремально высокие значения выявлены для протоки Соломбалка (они составили 4 мкг/г с м в слое 0-5 см и 1,48 мкг/г с м в слое 5-10 см) Соломбалка является мелководной протокой, пересекающей один из районов г. Архангельска, используется местным населением для стоянки маломерных судов, имеет невысокую скорость течения Изменение концентраций ртути по горизонтам представляло следующую картину В горизонте 0-5 см содержание ртути варьировалось от 0,02 до 0,48 мкг/г с м, в среднем составило 0,11 мкг/г с м, в горизонте 5-10 см минимальное содержание 0,02 мкг/г с м, максимальное – 0,8, среднее 0,16 мкг/г с м Градиент концентрации ртути в среднем составил 0,005 мкг/см В горизонте 5-10 см максимальные и средние значения выше, чем в верхнем горизонте Это свидетельствует о благоприятных условиях к накоплению в них ртути

**6.3 Взаимосвязь содержания ртути в донных осадках и придонном горизонте воды.** Анализ изменения валового содержания ртути в донных отложениях и всех миграционных форм ртути в придонном горизонте воды выявил общие тенденции варьирования концентраций в разрезе ст «Усть-Пинега» - «Порт Экономия»), что говорит об отмечавшейся ранее (Федоров и др, 2004, 2005, 2006) возможности поступления ртути в воду из донных отложений В разрезе по протоке Кузнечиха, однако, подобной закономерности не выявлено, что

косвенно свидетельствует о превалировании на данном участке поступления ртути со стоком. Необходимо отметить, что данный участок является зоной влияния Соломбальского ЦБК. На расположенной в зоне смешения речных и морских вод ст. «о Мудьюгский» зависимости между содержанием ртути в донных отложениях и придонном горизонте воды не обнаружено, что говорит о неоднозначном поведении ртути в данных условиях.

**6.4 Частота встречаемости различных концентраций ртути.** В 76 % случаев концентрации ртути не превышали 0,2 мкг/г с.м. Повышенные концентрации ( $> 0,4$  мкг/г с.м.) встречались в единичных пробах. В общем массиве данных в 52,5% определений концентрации ртути превысили 0,1 мкг/г с.м. Процент высоких концентраций значительно выше в горизонте 5-10 см (56% и 50% в горизонте 0-5 см). На данный момент ПДК ртути для донных отложений в мире не разработано. Рекомендуемый по оценкам бразильских экспертов безопасный уровень содержания ртути составляет 0,1 мкг/г с.м. (Ртуть. Критерии, 1979). В устьевой области Северной Двины этот уровень превышен в 52,5%. Среднее фоновое содержание ртути в донных отложениях рек ЕТР составляет 0,08 мкг/г с.м. Эта величина хорошо согласуется с нашими данными и сведениями по Белому морю, в частности для района Штокмановского месторождения, расположенного на его шельфе (Tsibulski, 2001).

**6.5 Пространственное распределение ртути в донных осадках.** По итогам исследований были построены схемы, которые позволили выделить зоны распространения повышенных содержаний металла и его соединений в донных отложениях (рис. 3). Наиболее загрязненным является район г. Новодвинска и расположенного ниже по течению Порта Бакарица. Концентрации ртути в донных отложениях превышают здесь 0,25 мкг/г с.м. Следующий участок русла реки, наиболее загрязненный ртутью – пр. Кузнечиха ниже впадения р. Юрас и причал о. Соломбала (содержание ртути  $>0,18$  мкг/г с.м.). Высокие концентрации ртути определены в осадках пр. Маймакса – в районе ст. «Порт Экономия» и «Лесозавод №24». Область повышенных концентраций ртути в донных отложениях выявлена также в зоне смешения. От Устьянских Поворотных створов содержание ртути в донных отложениях возрастает по мере продвижения к о. Мудьюгский с 0,14 до 0,22 мкг/г с.м. Как отмечалось ранее, при прохождении геохимического барьера, формирующегося в зоне смешения речных и морских вод, происходит активное выведение ртути из водного раствора путем ее сорбции на взвешенном веществе и дальнейшего осаждения со взвесью. Подобное поведение ртути хорошо объяснимо с точки зрения теории маргинальных фильтров (Лисицын, 1994, 2002), к которым относится эстуарий Северной Двины. Рассматриваемый участок относится к области солоноватых вод, в пределах которого происходит интенсивное перераспределение форм миграции и нахождения ртути в воде. Остров Мудьюгский является барьером на пути речных вод. Здесь происходит уменьшение скоростей потока и осаждение тонкодисперсного взвешенного материала, который, как известно из литературных источников, вследствие высокой сорбционной емкости, наиболее обогащен ртутью. Подобный механизм может способствовать также накоплению соединений металла в донных отложениях в районе влияния г. Новодвинска. На данном участке русла реки

расположены многочисленные островки и отмели, выполняющие роль механического барьера. Таким образом, природные условия в совокупности с антропогенным фактором, способствуют формированию здесь участка донных отложений с максимальными концентрациями металла и его соединений. В целом в исследованной области реки наименее загрязненными являются небольшой по площади участок русла в районе ст. «с. Усть-Пинега», а также акватория, прилегающая к верховьям Никольского и Мурманского рукавов дельты. В общем соотношении области с содержанием ртути  $< 0,1$  мкг/г с.м. не превышают 45-50 % общей площади исследованных донных отложений.

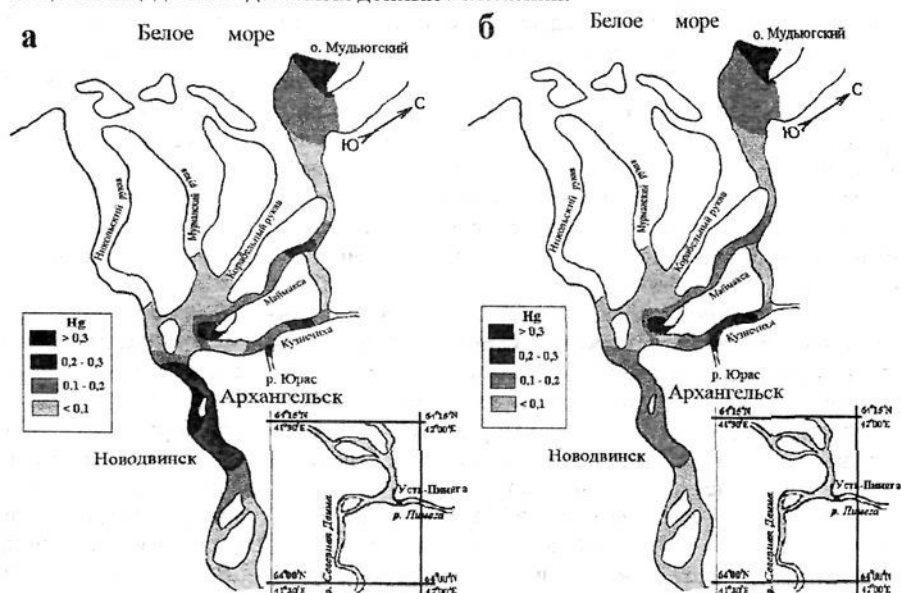
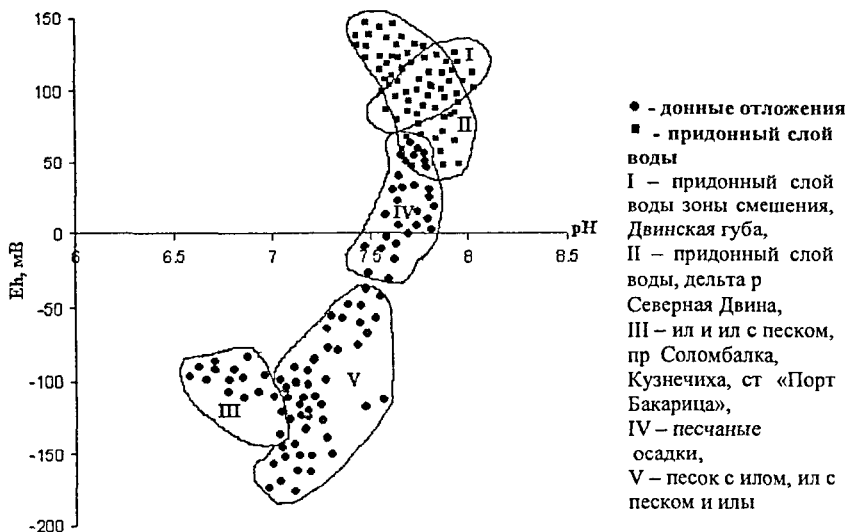


Рис. 3 Распределение ртути в донных отложениях горизонта 0-5 см (а) и 0-10 см (б) устьевой области р. Северная Двина

**6.6 Распределение ртути по различным гранулометрическим фракциям донных отложений.** Гранулометрический состав донных осадков играет важную роль в процессах накопления – рассеивания ртути. Проанализируем в данном аспекте акваторию донных отложений устья Северной Двины. Максимальные концентрации ртути приурочены к донным отложениям илистого и илисто-песчаного состава. Необходимо отметить, что в 90 % донных осадков с преобладанием илистой фракции присутствовал запах сероводорода (а именно – в донных отложениях ст. «о. Мудьюгский», р. Соломбалка, пр. Кузнечиха). Относительно невысокие концентрации металла и его соединений отмечены для песчаных фракций. Глинистые фракции по сравнению с песчаными в 4-7 раз обогащены ртутью. Следует отметить, что донные отложения также подвержены трансформации.

**6.7 Окислительно-восстановительная обстановка и pH среды как фактор миграции и трансформации ртути в донных отложениях.** Важнейшими факторами, влияющими на распределение форм ртути и её трансформацию в донных отложениях, являются процессы метилирования, деметилирования и восстановления ртути, значения окислительно-восстановительного потенциала и pH, температура, кислородный режим, соленость. Донные отложения Северной Двины характеризовались преимущественно нейтральной реакцией, восстановительными условиями (6,58-7,71, -176 +73). Среди них выделяются осадки, формирующиеся в условиях повышенного антропогенного воздействия (илы и заиленный песок проток Соломбалка и Кузнечиха), которые по комплексу показателей следует отнести к техногенным образованиям (Опекунов, 2005). Такие осадки характеризуются близкими к слабокислым условиям среды, относительно низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала (рис 4), присутствием запаха сероводорода, высокими концентрациями ртути и метана, а также наличием включений, характерных для техногенных илов. Состав техногенного материала в значительной степени влияет на величины pH и Eh.



**Рис. 4** Диаграмма pH-Eh донных отложений и придонного слоя воды устьевой области р. Северная Двина

Песок, загрязненный отходами целлюлозно-бумажного производства, имеет более низкие значения этих показателей, а концентрации метана более высокие, чем песок, содержащий консервативный по отношению к биохимической деградации техногенный материал. При переходе от придонного слоя воды к верхнему горизонту донных отложений отчетливо видно резкое изменение значений pH и Eh (рис 4). Донные осадки характеризуются нейтральной до слабокислой реакцией среды, преимущественно низкими – до -200 мВ значениями

окислительно-восстановительного потенциала, для придонного горизонта вод характерны окислительная обстановка, нейтральная и слабощелочная реакция среды. При смене аэробных условий на анаэробные, и, соответственно, изменении на границе раздела вода – донные отложения значений pH и Eh, возможен переход гидроксидов железа и марганца в воду, который будет сопровождаться мобилизацией ртути. Непосредственное влияние на активность бактерий, содержащихся в придонном слое воды и донных отложениях, оказывает температура. В связи с этим, повышение температуры, вызванное причинами природного или антропогенного характера, приведет к ускорению процессов биодegradации органического вещества и усилению эмиссии ртути из донных отложений в воду. Исследования показали, что скорость процесса метилирования в аэробных условиях выше, чем в анаэробных, процесс метилирования замедляется либо прекращается в присутствии сульфидов. При значениях Eh от –100 до +150 мВ основным продуктом метилирования является метилртуть. Ниже –100 мВ преобладает сульфидная ртуть. С увеличением концентрации сульфидов содержание метилртути снижается вследствие образования  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  и  $\text{HgS}$ . Можно предположить, что в донных отложениях проток Соломбалка, Кузнечиха, станций «Порт Бакарица», «о Мудьюгский», «о Соломбала», представленных илами, значительное количество ртути находится в виде сульфида, присутствует также метилртуть, возможно образование  $\text{Hg}^0$ . В песчаных отложениях дельты преобладают процессы метилирования, основным продуктом которых является метилртуть. В придонном горизонте воды зоны смешения – а именно на отрезке ст «д. Лапоминка» - ст «о Мудьюгский» все большую роль начинают играть процессы деметилирования, продуктом которых является  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{CH}_4$  либо  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , которая испаряется через слои воды с образованием  $\text{Hg}^0$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Концентрации общей растворенной ртути в воде устьевой области Северной Двины характеризуются значительной пространственной изменчивостью и варьируются в пределах 0,005 – 0,18 мкг/л, составляя в среднем 0,06 мкг/л. Максимальные значения приурочены к району г Архангельск, минимальные – к вершине приустьевого участка, а именно – с Усть-Пинега, и участку д Лапоминка – о Мудьюгский.

2 Распределение содержания ртути в донных отложениях неравномерно и изменяется в диапазоне 0,02 – 0,8 мкг/г с м, в среднем составляя 0,13 мкг/г с м. Максимальные концентрации приурочены к участку акватории г Новодвинск – Порт Бакарица. Относительно низкие концентрации ртути отмечены для донных отложений вершины приустьевого участка, а также верховьев рукавов.

3 Миграционная активность ртути в природных условиях региона повышена. В почвенном покрове ртуть мобилизуется низкими значениями pH, а ее интенсивный перенос в компонентах ландшафта осуществляется благодаря соединению с фульво- и гуминовыми кислотами, имеющими высокие концентрации, как в почвах, так и поверхностных водах.

4 Изменение концентраций и форм нахождения ртути в воде во времени и пространстве в значительной степени определяются такими физико-химическими параметрами, как соленость, температура, содержание фульвокислот и хлоридов.

Обнаружена значимая обратно пропорциональная связь между содержанием ртути в воде и соленостью, более тесная в придонном горизонте, положительная корреляционная связь выявлена между содержанием ртути и температурой вод

5 Значительный вклад в загрязнение ртутью Северной Двины вносят сточные воды промышленных предприятий и бытовых стоков. Вынос ртути с почвенным материалом составляет  $\approx 0,28$  т/год. С атмосферными осадками на площадь бассейна поступает ежегодно около 3,6 т ртути.

6 В устьевой области р. Северная Двина порядка 75 % от общего содержания ртути мигрирует в растворенной форме, и 25 % - во взвешенной. Доминирующими формами нахождения являются органокомплексы ртути. Обнаружена прямолинейная связь между содержанием растворенной ртути и фульвокислот в воде. Среди неорганических форм нахождения преобладающей является димеркурхлорид. Неорганическая ртуть мигрирует также в виде гидросокомплекса и тетрамеркурхлорида, доля которого увеличивается по мере продвижения к морскому краю дельты.

7 В составе донных отложений устьевой области выделяются формирующиеся в условиях повышенного антропогенного воздействия осадки, которые по комплексу показателей нейтральная и слабкокислая реакция среды, низкие значения окислительно-восстановительного потенциала, высокие концентрации ртути и метана, присутствие  $H_2S$ , загрязненность отходами целлюлозно-бумажного производства, отнесены к техногенным. Донные отложения акватории являются источником «вторичного загрязнения» вод, что подтверждается наличием положительных корреляционных связей между содержанием ртути в поверхностном горизонте донных отложений и содержанием валовой, взвешенной и растворенной форм ртути в придонном горизонте вод.

8 Влияние литологической принадлежности донных отложений на распределение ртути выражается в приуроченности минимальных концентраций к песчаным осадкам. По мере увеличения содержания в донных отложениях глинистого материала концентрации ртути в них возрастают. Илы по сравнению с песчаными осадками содержат в 4-7 раз больше ртути. Донные отложения содержат в среднем в 2,6 раз больше ртути по сравнению с почвенным покровом.

9 Влияние комплексной барьерной зоны река-море сказывается следующим образом: 90 % растворенной и до 95 % ртути во взвеси не достигает устьевого взморья, активно выводится из водной толщи при прохождении ст. д. Лапоминка. При выходе в Двинскую губу превалирование растворенной формы миграции увеличивается, относительное содержание растворенной ртути возрастает до 85 %.

#### **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ** статьи в ведущих рецензируемых научных изданиях:

1. Федоров Ю.А., Гарькуша Д.Н., Овсепян А.Э., Кузнецов А.Н. Основные результаты экспедиционных исследований на Северной Двине и Двинской губе Белого моря // Известия вузов Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2005. № 3. С. 95-100.

2. Федоров Ю.А., Овсепян А.Э. Ртуть и ее связь с физико-химическими параметрами воды (на примере рек Севера ЕТР) // Известия вузов Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2006. № 2. С. 82-89.

**прочие публикации:**

3 Федоров Ю А., Гарькуша Д Н, **Овсебян А.Э.** Ртуть в зоне смешения «река – эстуарий – море» ЕТР // VI Всероссийский гидрологический съезд Тезисы докладов Секция 4 Экологическое состояние водных объектов Качество вод и научные основы их охраны Санкт-Петербург Гидрометеоздат, 2004, С 119-121

4 Федоров Ю А, Рылов Г В, Гарькуша Д Н, Чумаченко Ф А, **Овсебян А.Э.** Метаново-ртутная эмиссия и ее влияние на окружающую среду // Сборник трудов I научно-практической конференции «Лиманчик Экологические проблемы Взгляд в будущее» Ростов-на-Дону, 2004 С 152-154

5 **Овсебян А.Э.**, Предеин М Н, Андреев Ю А Распределение и соотношение различных форм ртути в нижнем течении реки Дон // Материалы первой международной научно-практической конференции молодых ученых «Комплексные исследования биологических ресурсов южных морей и рек» (7-9 июля 2004 г) Астрахань, 2004. С 142-144

6 Федоров Ю А, **Овсебян А.Э.** О взаимосвязи концентраций ртути с физико-химическими параметрами воды (на примере р Северной Двины и Двинской губы Белого моря) // XVI Международная школа морской геологии Тезисы докладов Том II Геология морей и океанов М Геос, 2005 С 253-254

7 Федоров Ю А, **Овсебян А.Э.** О влиянии природных и антропогенных органических веществ на распределение ртути по формам миграции в воде рек Севера ЕТР. // Сборник трудов II научно-практической конференции «Экологические проблемы Взгляд в будущее» Ростов-на-Дону, 2005 С 130-133

8 Федоров Ю А, Гарькуша Д Н, **Овсебян А.Э.** Ртуть в водных экосистемах Севера ЕТР и ее биогеохимические особенности распределения, миграции и трансформации // Сборник трудов II научно-практической конференции «Экологические проблемы Взгляд в будущее» Ростов-на-Дону, 2005 С 121-124

9 **Овсебян А.Э.** Некоторые особенности поведения ртути в реках Севера ЕТР // Материалы XIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006» Секция География М, 2006, С 91

10 Федоров Ю А, **Овсебян А.Э.**, Доценко И В Почвы и их роль в поставке ртути в поверхностные воды суши (на примере Севера ЕТР) // Материалы Международной научной конференции «Экология и биология почв проблемы диагностики и индикации» Ростов-на-Дону, 2006 С 511-515

11 Федоров Ю А, **Овсебян А.Э.** Ртуть в донных отложениях р Северная Двина и Двинской губе Белого моря // Сборник трудов III научно-практической конференции «Экологические проблемы Взгляд в будущее» Ростов-на-Дону, 2006 С 228-233

12 **Овсебян А.Э.**, Федоров Ю А О некоторых особенностях распределения ртути в донных отложениях устьевой области р Северная Двина // Материалы XVII конференции молодых ученых, посвященной памяти члена-корр АН СССР К О Кратца Апатиты Геологический ин-т КНЦ РАН, 2006

Подписано в печать **12 03 07**  
Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>, Бумага офсетная Печать офсетная  
Объем **1,0** физ печ л Тираж **100** экз Заказ № **76**

ИПО РГПУ  
344082, г Ростов-на-Дону, ул Большая Садовая, 33