

П. В. Питуримов

РТУТЬ В ПОЧВАХ НА ТЕРРИТОРИИ ИСТОРИЧЕСКОЙ ЧАСТИ СПБГУ

Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, Российская Федерация

В настоящее время при оценке загрязнённости ртутью рыхлых отложений ориентируются на валовое содержание, что не является объективным показателем, поскольку её токсичность зависит от формы нахождения. В качестве исследуемых рыхлых отложений были выбраны почвы газонов Санкт-Петербургского Государственного Университета. При площадном опробовании были выявлены концентрации от 100 до 17000 ppb. Метод термосканирования показал увеличение доли слабо сорбированной металлической ртути при увеличении валовой концентрации ртути в пробе. Применение комбинации методов термосканирования и селективного химического извлечения позволило сделать предположение о преимущественном нахождении ртути в сорбированном на поверхности частиц, связанном с оксидами и гидроксидами железа, а также заключённом в кислоторастворимых вторичных минералах состояниях. Библиогр. 3 назв. Ил. 4.

Ключевые слова: ртуть, загрязнение, почвы, термоформы, термодеструкция проб, атомно-абсорбционный анализ.

MERCURY IN SOILS OF THE HISTORICAL PART OF ST. PETERSBURG STATE UNIVERSITY

P. V. Pitirimov

St. Petersburg State University, 7/9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

Currently, the assessment of mercury contamination of unconsolidated sediments is guided by total concentration, which is not an objective measure, because mercury toxicity depends on the compound form. Areal sampling revealed concentrations of 100 to 17000 ppb. The method of thermal-desorption curves revealed an increase in the proportion of weakly adsorbed metallic mercury with an increase in the gross concentration of mercury in the sample. Combination of thermal-desorption curves and selective chemical extraction methods allowed to make an assumption on the preferential finding of mercury in adsorbed on the surface of the particles associated with the oxides and hydroxides of iron and enclosed in acid-soluble secondary minerals states. Refs 3. Figs 4.

Keywords: mercury, pollution, soil, thermo-desorption curves, thermal decomposition, atomic absorption analysis.

Ртуть является одним из самых опасных загрязнителей окружающей среды. Широкое использование ртути обуславливает интенсивное антропогенное рассеяние данного элемента. Первоочередной задачей для минимизации воздействия ртути на окружающую среду является своевременное обнаружение загрязнений и их источников. Современное аналитическое оборудование позволяет оперативно определять концентрацию ртути в любых депонирующих средах. Однако, важно знать не только валовое содержание ртути, но формы её нахождения, поскольку различные формы ртути отличаются как по миграционной способности, так и по токсичности. Информация о формах нахождения ртути является основополагающей при выборе эффективных методов ликвидации загрязнения.

На урбанизированных территориях основной депонирующей средой для ртутных загрязнений являются почвогрунты. В качестве исследуемых рыхлых отложений были выбраны почвы газонов Санкт-Петербургского Государственного

Университета, заражённые ртутью в результате деятельности физических лабораторий в 70–80-х годах XX в.

Пробоотбор проводился методом «конверта» с участка 1×1 м; глубина отбора проб составляла 1–3 см. Все отобранные пробы почв (88 шт.) высушивались в свободном от ртутного загрязнения помещении без нагрева, чтобы исключить адсорбцию и испарение ртути, перемешивались с удалением корней и камней и просеивались для отбора фракции менее 0,25 мм. Валовое содержание ртути в пробах почвы определялось методом термодеструкции с использованием анализатора ртути РА-915+.

Ртуть в поверхностном слое почв. В результате исследований было установлено, что содержание ртути колеблется в пределах от 100 до 17000 ppb и в 70% проб превышает региональное фоновое значение 300 ppb.

На карте распределения ртути на территории исторической части СПбГУ выделяется три аномалии (рис. 1). Первая аномалия расположена на месте свалки у гаража (в западной части Ботанического сада), появление которой обусловлено сжиганием ртутьсодержащих отходов вследствие уничтожения люминесцентных ламп.

Максимальное содержание ртути составляет 17000 ppb, что соответствует 8-кратному превышению с/х ПДК для почв (2100 ppb). Около здания НИФИ выявлена вторая аномалия в радиусе до 50 м и интенсивностью до 4–5 ПДК, которая связана с общим загрязнением ртутью этого здания и грунтов. Третья аномалия с интенсивностью 2–3 ПДК занимает часть газона перед главным зданием, прилегающего к Университетской набережной и вызвана интенсивным движением автотранспорта.

Распределение ртути в почвах в зависимости от размера зёрен. Вторая часть исследований заключалась в изучении распределения ртути в зависимости от granulометрического спектра проб. Для 7 эталонных проб с помощью вибросепаратора в течение 5 минут были выделены следующие размерные фракции: 0–50, 50–100 и 100–250 мкм. В дальнейшем фракции проб взвешивались и анализировались на ртуть с применением метода термодеструкции. В итоге выявлена тенденция увеличения содержаний ртути с уменьшением размера зёрен. На графике (рис. 2) представлены отношения концентраций в отдельных фракциях к общему содержанию в пробе.

Формы нахождения ртути. Определение форм нахождения ртути в почвах было выполнено методом термосканирования, в основе которого лежит разница в температурах разложения различных соединений ртути [1]. Для получения термоформ ртути необходим нагрев проб, который возможно осуществить двумя путями: постепенно или ступенчато. При первом появляется возможность выделить максимумы эмиссии ртути из пробы, при втором — посчитать соотношения фаз с различными степенями связанности с матрицей пробы.

Используемая пироприставка ПИРО-915 с блоком управления позволяет регулировать динамику нагрева проб и тем самым регулировать температуру в испарителе [2]. При использовании ступенчатого нагрева использовались 2 режима, соответствующих возгонам из наиболее вероятных форм нахождения ртути: металлической (до 200 °С) и сорбированной (300–500 °С).

Первая ступень соответствовала нагреву от комнатной температуры до 270 °С, вторая ступень (дожиг) соответственно — с 270 °С до 590 °С. Результаты представлены на рис. 3.

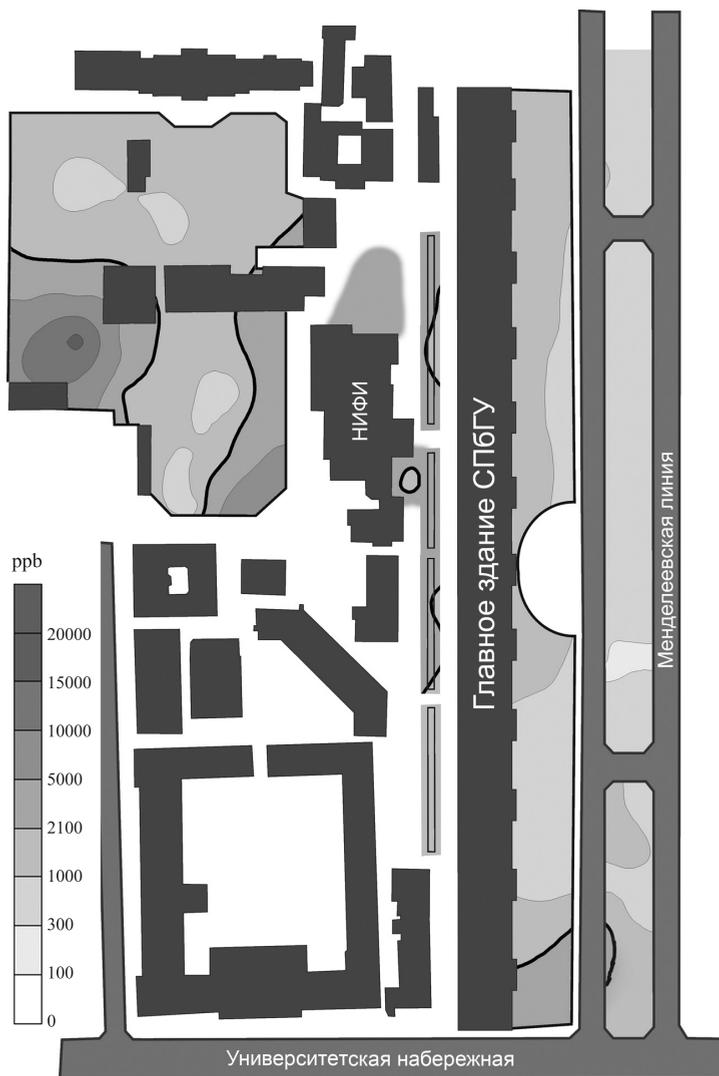


Рис. 1. Распределение ртути в почвах СПбГУ

Исследования выявили преобладание в пробах легколетучей фазы, представленной металлической ртутью.

Реализации нагрева с постоянным градиентом на аппаратном уровне пока не предусмотрено, однако существует возможность создать условия нагрева, близкие к постепенному. Это достигается подбором режимов, при быстром переключении которых температура поднимается практически равномерно (около 30 °С/мин). Этот метод использовался в совокупности с методом селективного химического извлечения.

Определение форм ртути методом селективного химического извлечения Методика селективного извлечения основана на химическом извлечении форм ртути с различной миграционной способностью, переходом их в раствор и последующим

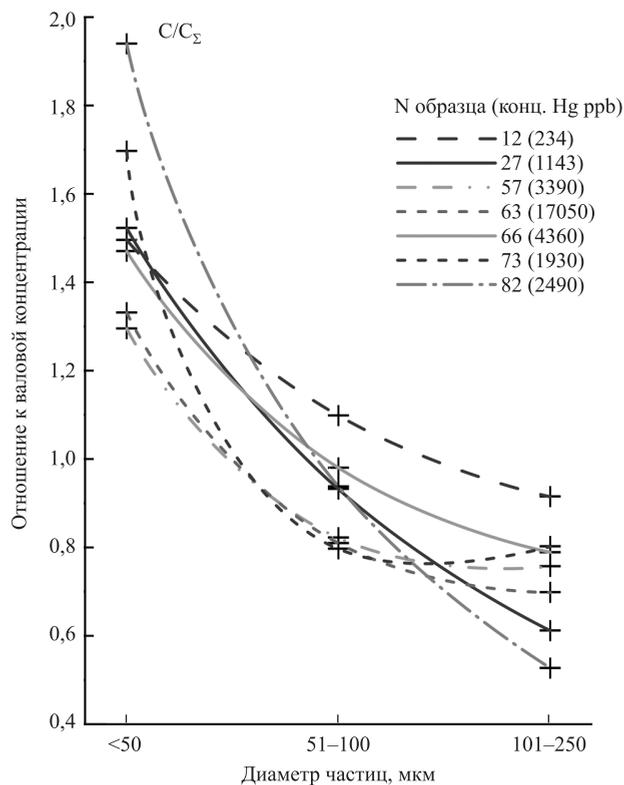


Рис. 2. Содержание ртути в различных фракциях почвы

анализом раствора [3]. Извлечение легкорастворимых (в основном органических) соединений ртути производилось дистиллированной водой. Сорбированная на поверхности минеральных частиц, связанная с оксидами и гидроксидами железа, а также заключённая в кислоторастворимых вторичных минералах грунтов ртуть извлекалась солянокислой вытяжкой при соотношении $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ равном 1 : 1 и концентрированной HNO_3 . Каждый этап растворения длился 1 час с дальнейшей фильтрацией. Полученные растворы анализировались методом атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией методом холодного пара, сухой остаток анализировался методом термосканирования с постоянным градиентом нагрева.

Для селективного извлечения была выбрана проба почвы с содержанием ртути 4300 ppb. В результате эксперимента в водную вытяжку не перешло заметных количеств ртути (рис. 4).

В солянокислую вытяжку перешло около 80% содержащейся в пробе ртути. Растворение в азотной кислоте практически полностью удалило оставшуюся ртуть, однако при нагреве пробы обнаружился слабый пик при 300–400 °С, который, вероятно, соответствует ртути, находящейся в трещинах минеральных частиц.

Выводы. В почвах на территории исторической части СПбГУ зафиксированы аномалии с 60-кратным превышением фоновых концентраций.

Загрязнение почвенного слоя связано главным образом с металлической ртутью, поступавшей в почвы в течение многих лет в результате свалки ртутьсодержа-

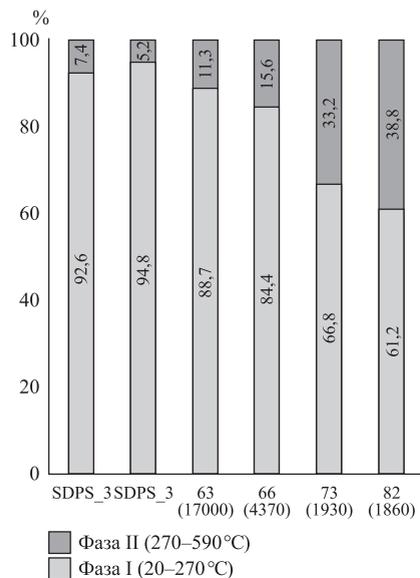


Рис. 3. Соотношение фаз ртути в пробах почв. SDPS_3 — государственный стандартный образец почвы с содержанием ртути 290 ppb

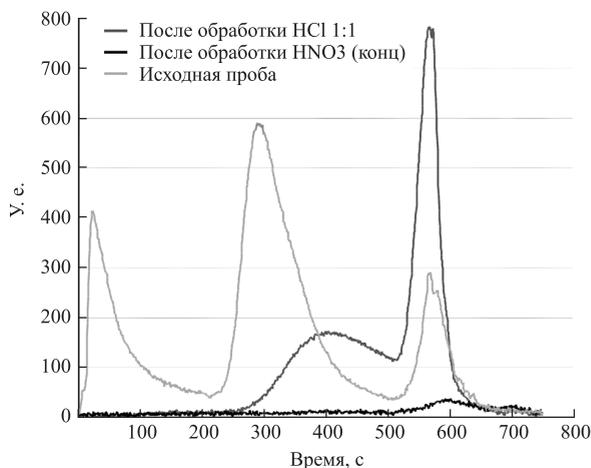


Рис. 4. Динамика выхода ртути из образца почвы после обработки кислотами при ступенчатом нагреве

щих приборов и оборудования, разливов металлической ртути и вторичного атмосферного переноса.

Содержание ртути во фракции линейно зависит от суммарной площади поверхности зёрен. Наиболее высокие содержания ртути характерны для фракции менее 50 мкм.

Термофазовый анализ в совокупности с методом селективного химического извлечения показывают наличие форм ртути с различной степенью связанности, а значит и различной миграционной способностью, что позволяет более объективно оценивать опасность загрязнения и выбирать эффективные методы его ликвидации.

Литература

1. Biester H., Miller G., Scholer H. F. Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants // The Science of Total Environment. 2002. Vol. 284. P. 191–203.
2. МВИ массовой доли общей ртути в пробах почв, грунтов и донных отложений на анализаторе РА-915+ с приставкой ПИРО-915, ПНДФ 16.1.2.23-2000, издание 2005 г. URL: <http://www.lumex.ru> (дата обращения: 14.06.2013).
3. Разенкова Н. И., Самойлова Ю. С. Ртуть в зоне окисления. М.: Недра, 1975. 72 с.

Статья поступила в редакцию 26 сентября 2013 г.

Контактная информация

Питиримов Павел Владимирович — аспирант; e-mail: p.p@list.ru

Pitirimov P. V. — Post-graduate student; e-mail: p.p@list.ru